

微波辅助法合成纳米 CeO_2/ZnO 光催化剂 及其光催化性能研究

陈子坚^{1,2} 王石语¹ 吴 限³

(1.西安电子科技大学物理与光电工程学院,西安 710071;

2.天津中德应用技术大学新能源系,天津 300350;

3.辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 采用微波辅助共沉淀法制备了纳米 CeO_2/ZnO 光催化剂。采用 X 射线粉末衍射仪、透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪以及紫外-可见吸收光谱仪对催化剂样品进行结构表征。以罗丹明 B(RhB)为目标降解物对催化剂样品进行光催化降解实验。结果表明:合成的纳米 CeO_2/ZnO 光催化剂由立方相的 CeO_2 及六方相 ZnO 组成,且 CeO_2 与 ZnO 较好地复合在一起;该催化剂在紫外区域吸收性能良好。光催化降解 RhB 实验表明,在质量浓度 0.2g/L、pH=8 条件下,催化剂光催化性能最佳。

关键词 纳米 CeO_2/ZnO ,微波辅助法,光催化,罗丹明 B

Microwave assisted synthesis of nano CeO_2/ZnO photocatalyst and its photocatalytic property

Chen Zijian^{1,2} Wang Shiyu¹ Wu Xian³

(1.School of Physics and Optoelectronic Engineering,Xidian University,Xi'an 710071;

2.New Energy Department,Tianjin Sino-German University of Applied Sciences,Tianjin 300350;

3.College of Chemistry,Chemical Engineering and Environmental Engineering,

Liaoning Shihua University,Fushun 113001)

Abstract CeO_2/ZnO nanocomposite was synthesized by a microwave-assisted coprecipitation method. The nanocomposite was characterized by XRD,TEM,FT-IR and UV-Vis spectra. The photocatalytic degradation was carried out using rhodamine (RhB) as the target degradation product. The results showed that the material synthesized by this method was composed of a cubic phase of CeO_2 and a six-square phase ZnO , and CeO_2 was well combined with ZnO . The catalyst had good absorption in the ultraviolet region. The photocatalytic degradation experiment of RhB showed that the catalyst had a good photocatalytic performance, and its optimal concentration was 0.2g/L, and the optimum pH was 8.

Key words nanocomposite CeO_2/ZnO , microwave assisted synthesis, photocatalysis, RhB

工业染料废水中含有不可生物降解的、有毒且致癌的有机染料,会导致人或其他生物感染严重的疾病甚至死亡,因此有机染料的降解引起广泛关注。罗丹明 B(RhB)是一种广泛应用于纺织、塑料、印刷和食品等领域的难降解有机染料,其对动物和人类产生致癌性、神经毒性和慢性毒性。因此,去除废水中的 RhB 具有重要意义^[1]。吸附、絮凝沉淀、膜分离等方法已被广泛用于处理染料废水,然而这些方法只是将污染物进行转移并未真正去除。高级氧化处理技术(AOPs)可以彻底去除有机污染物尤其是

难降解的污染物,因此成为前景广阔的废水处理技术。在 AOPs 中,采用 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 等半导体材料作为光催化剂,可以将有机染料降解为无害的 CO_2 和水。其中, ZnO 因热稳定性、化学稳定性高,毒性较小、成本低等优势,被广泛应用于降解有机染料^[2]。

ZnO 是电子、机械和光学性能优异的半导体氧化物,不仅具有防污和抗菌性能,而且具有良好的光催化活性^[3-6]。当光照射到 ZnO 表面时,产生光生电子空穴对。光生空穴反应产生羟基自由基,而光生电子与氧气反应生成过氧化物,最终生成氢氧自

由基将有机污染物降解为绿色化合物^[2]。因此这个过程中载流子的运输效率、电子空穴的复合、有机污染物的吸附、电子与氧气的反应、光谱响应范围均对降解效率有显著影响。采用其他金属氧化物与 ZnO 复合是提高光催化剂性能的重要途径^[7-8]。

纳米 CeO_2 具有优良的催化及储放氧能力^[9], 将其与 ZnO 复合可以有效结合两者的优点, 使纳米 CeO_2 性能得到较大的提高^[10-12], 因此受到广泛关注^[13-17]。Kaur 等^[13] 采用水热法合成纳米 CeO_2/ZnO 光催化剂, 纳米 CeO_2/ZnO 光催化剂具有良好的紫外吸收特性及光催化特性, 其光催化降解染料亚甲基蓝的能力优于单组分的纳米 CeO_2 与 ZnO 。Liu 等^[14] 采用湿化学沉淀法合成纳米 CeO_2/ZnO 光催化剂, 并指出其光催化性能优于 ZnO 是由于吸收带的红移以及 CeO_2 优异的储氧能力。

微波法具有反应快、效率高、产品纯度高、形态均一、节能、无污染等优点, 是合成纳米氧化物的有效方法。本研究采用微波辅助共沉淀法合成纳米 CeO_2/ZnO 光催化剂, 并对其光催化降解染料 RhB 性能进行评价, 确定了催化剂的最佳质量浓度及 pH。

1 实验部分

1.1 原料

四水合硫酸铈 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 分析纯; NaOH , 分析纯; 七水合硫酸锌 $(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, 分析纯, 均购自国药集团; 无水乙醇, 分析纯, 购自沈阳试剂二厂。

1.2 纳米 CeO_2/ZnO 光催化剂的制备

以 NaOH 为沉淀剂, 采用微波辅助共沉淀法制备纳米 CeO_2/ZnO 光催化剂。将 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比 1:2 配成总浓度为 0.25 mol/L 的水溶液, 然后加入圆底烧瓶放入微波合成仪。在 70℃ 和搅拌条件下, 缓慢滴加 NaOH 至 $\text{pH}=8$, 反应 20 min, 室温陈化 2 h 后将沉淀物离心分离, 并用蒸馏水和乙醇轮流洗涤 3 次至无硫酸根离子 (BaCl_2 溶液检验, 至无白色沉淀出现为止)。在 100℃ 条件下恒温干燥 2 h, 取出后于 500℃ 煅烧 2 h 制得纳米 CeO_2/ZnO 粉体。

1.3 催化剂的表征

采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, D8 DAVINCI 型, 德国布鲁克公司) 对催化剂样品的物相进行分析, 测试条件: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 初级狭缝为 0.5 mm, 次级狭缝为 5 mm。采

用透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100F 型, 日本电子株式会社) 分析催化剂样品的微观形貌; 采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, WQF-520 型, 中国北分瑞利) 催化剂对样品进行表征; 采用紫外-可见吸收光谱仪 (UV-Vis, Mini 1240 型, 日本岛津公司) 测定催化剂样品的紫外吸收光谱。

1.4 光催化性能测试

以染料 RhB 作为模拟污染物, 对纳米 CeO_2/ZnO 样品光催化性能进行研究。取一定量催化剂样品 (0.002 g、0.02 g 及 0.2 g) 超声分散于 100 mL 初始质量浓度为 10 mg/L 的 RhB 溶液, 使催化剂质量浓度分别为 0.02、0.2、2 g/L。在黑暗环境中避光搅拌 30 min, 当催化剂达到吸附平衡后用紫外光照射, 每隔 30 min 取出 5 mL 待测液离心分离后测量波长 554 nm 处的吸光度。采用 NaOH 和 HCl 调节 pH, 确定最佳 pH。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

纳米 CeO_2/ZnO 样品的 XRD 谱图见图 1。结合 PDF04-0593 (CeO_2) 卡片以及 PDF 70-2551 (ZnO) 卡片, 从图可以看出: 衍射角 $2\theta = 28.880^\circ$ 、 33.137° 、 47.520° 、 56.558° 、 59.096° 、 69.407° 、 76.736° 处为 CeO_2 的衍射峰, 分别对应 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331) 晶面; 衍射角 $2\theta = 31.230^\circ$ 、 34.250° 、 36.255° 、 47.554° 、 56.612° 、 63.159° 、 66.446° 、 68.161° 、 69.215° 、 72.561° 、 76.977° 处为 ZnO 的衍射峰, 分别对应 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(004)、(202) 晶面。由此可知, 合成的纳米 CeO_2/ZnO 样品由立方相的 CeO_2 和六方相的 ZnO 组成。其中 CeO_2 的峰较宽, 说明其晶粒较小; ZnO 峰相对较窄, 说明其晶粒略大。利用谢乐公式计算出 CeO_2 晶粒尺寸为 9.2 nm, ZnO 晶粒尺寸为 40.2 nm。

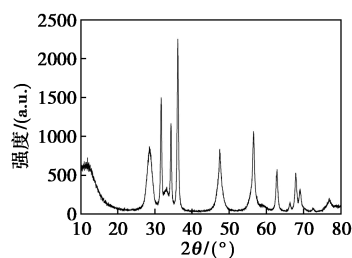


图1 纳米 CeO_2/ZnO 样品的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

图 2 为纳米 CeO_2/ZnO 样品的 FT-IR 谱图。

合成的纳米 CeO_2/ZnO 样品表面会吸附游离水分子,由图可知: 3423cm^{-1} 附近的宽吸收峰为样品表面结合水分子的羟基伸缩振动特征峰; 1619cm^{-1} 附近为 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动峰^[18]; 1400cm^{-1} 为 $\text{Ce}-\text{O}$ 的伸缩振动^[16]; 800cm^{-1} 附近为 $\text{Ce}-\text{O}$ 的弯曲振动; 655cm^{-1} 附近为 $\text{Zn}-\text{OH}$ 的振动特征峰^[19]。

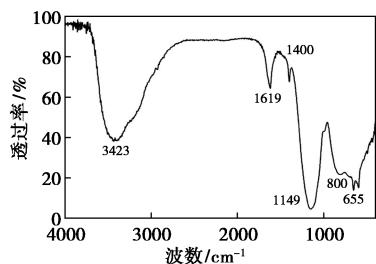


图 2 纳米 CeO_2/ZnO 样品的 FT-IR 谱图

2.3 TEM 分析

图 3 为纳米 CeO_2/ZnO 样品的 TEM 图。从图可知,样品的晶粒大小为十几纳米到几十纳米,进一步证明其为纳米材料。从图还可以看出明显的晶格条纹,说明制备的纳米 CeO_2/ZnO 结晶度较好。通过测量图中标定位置得到 CeO_2 及 ZnO 的晶面间距分别为 0.271nm 和 0.281nm ,与 CeO_2 标准样品(200)晶面的晶面间距 0.270nm 以及 ZnO 标准样品(100)晶面的晶面间距 0.282nm 基本一致,故判定标定位置分别为 CeO_2 的(200)晶面以及 ZnO 的(100)晶面,进而证明合成的样品中 CeO_2 与 ZnO 复合较好。

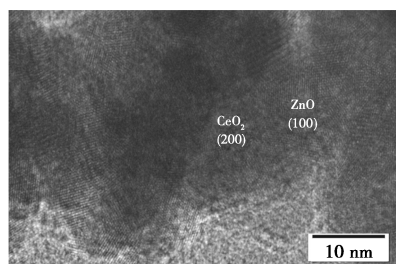


图 3 纳米 CeO_2/ZnO 样品的 TEM 图

2.4 UV-Vis 分析

光学吸收性能是评价纳米光催化剂性能的重要参数。将合成的纳米 CeO_2/ZnO 样品超声分散于无水乙醇中,离心分离后取上清液进行 UV-Vis 分析,测得样品最大吸收波长为 227nm 。

图 4 为纳米 CeO_2/ZnO 样品的 UV-Vis 谱图。由图可知:在紫外光照射下,纳米 CeO_2/ZnO 样品在波长 $200\sim350\text{nm}$ 范围内吸收性能良好,为此选用发射峰波长为 220nm 的紫外光源;而在 $350\sim575\text{nm}$ 区域的吸光度在 $0.1\sim0.75$ 之间,这是由材

料的散射引起的。

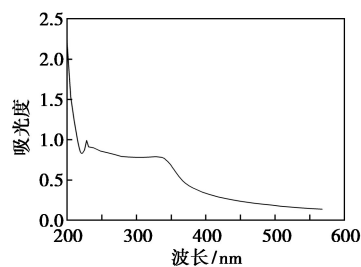


图 4 纳米 CeO_2/ZnO 样品的 UV-Vis 谱图

2.5 光催化性能分析

催化剂浓度是重要的性能参数,催化剂浓度过高或过低都会影响光催化效率。以染料 RhB 为目标降解物,考察质量浓度不同的纳米 CeO_2/ZnO 样品的光催化性能(见图 5)。由图可以看出:与未加催化剂的空白溶液相比,纳米 CeO_2/ZnO 对染料 RhB 具有很好的光催化降解性能,2h 时 RhB 基本降解完全;质量浓度为 0.2g/L 和 2g/L 的纳米 CeO_2/ZnO 光催化性能优于质量浓度为 0.02g/L 的光催化性能。质量浓度为 0.02g/L 时,由于催化剂含量过低导致光子能量未被全部吸收进而产生羟基自由基,因此纳米 CeO_2/ZnO 光催化性能较差。质量浓度为 0.2g/L 和 2g/L 时,催化剂光催化性能相差不大,质量浓度为 0.2g/L 的光催化效果略好一些。这是由于催化剂浓度过高时,催化剂的反射、散射以及吸收增强,反而限制了光催化性能。另外,催化剂浓度过高会增加染料废水的处理成本。综合考虑,确定纳米 CeO_2/ZnO 最佳质量浓度为 0.2g/L 。

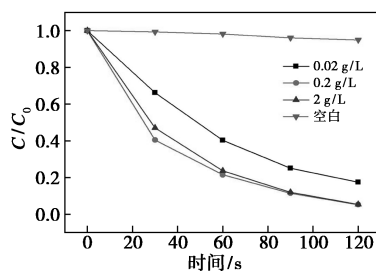


图 5 质量浓度不同的纳米 CeO_2/ZnO 样品光催化性能

(注: C 为不同时间紫外光照射后 RhB 质量浓度; C_0 为 RhB 初始质量浓度)

2.6 pH 分析

pH 不同条件下纳米 CeO_2/ZnO 样品的光催化性能见图 6。由图可以看出: $\text{pH} = 10$ 时,纳米 CeO_2/ZnO 的光催化性能较好。这是由于合成的催化剂在紫外光照射下产生大量的光生空穴,而光生空穴能与氢氧根反应生成羟基自由基,进而降解有机污染物,因此在碱性条件下光催化性能较高^[20]。

从图还可以看出, $\text{pH}=10$ 和 $\text{pH}=8$ 时, 纳米 CeO_2/ZnO 光催化性能相差不大。虽然 $\text{pH}=10$ 时光催化剂效果略好一些, 但高 pH 会增加处理染料废水的成本并造成污染。因此, 确定 $\text{pH}=8$ 。

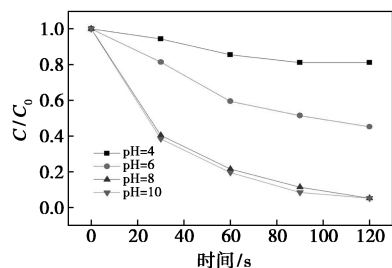


图6 pH不同条件下纳米 CeO_2/ZnO 样品的光催化性能

3 结论

采用微波辅助共沉淀法合成了纳米 CeO_2/ZnO 光催化剂。XRD分析表明, 合成的样品中 CeO_2 为立方相, 晶粒尺寸为 9.2 nm, ZnO 为六方相, 晶粒尺寸为 40.2 nm。TEM分析进一步证明合成的样品为纳米材料, 并且 CeO_2 与 ZnO 复合较好。FT-IR表征结果进一步证实纳米 CeO_2/ZnO 中存在 $\text{Ce}-\text{O}$ 及 $\text{Zn}-\text{OH}$ 结构, 且其表面吸附水分子。UV-Vis分析证明, 纳米 CeO_2/ZnO 在波长 200~350 nm 范围吸收性能良好。采用染料 RhB 为目标污染物进行光催化性能测试, 结果表明合成的纳米 CeO_2/ZnO 光催化剂具有优异的光催化活性, 其最佳质量浓度为 0.2 g/L、 $\text{pH}=8$ 。

参考文献

- [1] Steplin Paul Selvin S, Radhika N, Borang O, et al. Visible light driven photodegradation of Rhodamine B using cysteine capped ZnO/GO nanocomposite as photocatalyst[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(9): 6722-6730.
- [2] Ong C B, Ng L Y, Mohammad A W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 81(Part 1): 536-551.
- [3] Chang X, Li Z, Zhai X, et al. Efficient synthesis of sunlight-driven ZnO -based heterogeneous photocatalysts[J]. Materials & Design, 2016, 98 (Supplement C): 324-332.
- [4] Mohammadzadeh Kakhki R, Tayeb R, Ahsani F. New and highly efficient Ag doped ZnO visible nano photocatalyst for removing of methylene blue[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(8): 5941-5952.
- [5] 邓维维, 曾子彦, 洪昕林. 不同形貌 ZnO 纳米材料的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 38-40.
- [6] 杨志广, 李运林, 李艺嘉, 等. 纳米氧化锌光催化剂的制备及性

能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(5): 194-195; 199.

- [7] 王存, 王鹏, 徐柏庆. $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$ 纳米复合氧化物光催化剂催化降解对硝基苯胺[J]. 催化学报, 2004, 25(12): 967-972.
- [8] Jing L, Zhou W, Tian G, et al. Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(24): 9509-9549.
- [9] Guo M N, Guo C X, Jin L Y, et al. Nano-sized CeO_2 with extra-high surface area and its activity for CO oxidation[J]. Materials Letters, 2010, 64(14): 1638-1640.
- [10] He G, Fan H, Wang Z. Enhanced optical properties of heterostructured ZnO/CeO_2 nanocomposite fabricated by one-pot hydrothermal method: fluorescence and ultraviolet absorption and visible light transparency[J]. Optical Materials, 2014, 38(1): 145-153.
- [11] Rezaei M, Habibi-Yangjeh A. Simple and large scale refluxing method for preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as highly efficient photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2013, 265(Supplement C): 591-596.
- [12] Yayapao O, Thongtem S, Phuruangrat A, et al. Sonochemical synthesis, photocatalysis and photonic properties of 3% Ce-doped ZnO nanoneedles[J]. Ceramics International, 2013, 39 (Supplement 1): 563-568.
- [13] Kaur J, Bhukal S, Gupta K, et al. Nanocomposite of CeO_2 and ZnO : an active material for the treatment of contaminated water[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, 177(1): 512-520.
- [14] Liu I T, Hon M H, Teoh L G. The preparation, characterization and photocatalytic activity of radical-shaped CeO_2/ZnO microstructures[J]. Ceramics International, 2014, 40(3): 4019-4024.
- [15] Cao S, Ravikumar B, Hussain S, et al. Synthesis and characterization of CeO_2 and ZnCeO_2 nanomaterials and exposure to photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 27(2): 1-8.
- [16] Faisal M, Khan S B, Rahman M M, et al. Role of $\text{ZnO}-\text{CeO}_2$ nanostructures as a photo-catalyst and chemi-sensor[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(7): 594-600.
- [17] 李秀萍, 翟玉春, 马培华, 等. 纳米 ZnO/CeO_2 复合氧化物的制备及其改性[J]. 化工学报, 2013, 64(8): 3054-3061.
- [18] Subhan M A, Uddin N, Sarker P, et al. Photoluminescence, photocatalytic and antibacterial activities of $\text{CeO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{ZnO}$ nanocomposite fabricated by co-precipitation method[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 149(1): 839-850.
- [19] Subhan M A, Ahmed T, Uddin N, et al. Synthesis, characterization, PL properties, photocatalytic and antibacterial activities of nano multi-metal oxide $\text{NiO}-\text{CeO}_2-\text{ZnO}$ [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 136(1): 824-831.
- [20] Rajamanickam D, Shanthi M. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide-solar process[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9(Supplement 2): 1858-1868.

收稿日期: 2018-02-15

修稿日期: 2019-03-07