

氧化锌/铈纳米材料的微波合成 及其光催化性能研究

周先波 崔 晴 沈海峰 蒋 幸 王伊洁 陈嘉磊

(浙江大学宁波理工学院生物与化学工程分院, 宁波 315100)

摘 要 采用微波辐射-焙烧法合成了 ZnO/Ce 纳米光催化剂,利用 X 射线粉末衍射、扫描电镜、X-射线能谱和紫外-可见光谱等技术对 ZnO/Ce 的晶相结构、表面形貌和光催化性能等进行表征。以罗丹明 B 脱色降解为模型反应,考察不同合成条件对光催化性能的影响。结果表明:最佳条件为 2-甲基咪唑和二水合乙酸锌物质的量比为 10:1,微波辐射 12min(650W),无水乙醇为溶剂,马弗炉 550℃ 煅烧 5h,铈含量为 2%,可以得到纯度高、颗粒小、光降解效果好的 ZnO/Ce 纳米材料。该材料不仅合成时间短,45min 内太阳光下对罗丹明 B 的降解率为 97.1%,较纯 ZnO 提高了 26.6%,降解反应过程符合准一级动力学模型。

关键词 ZnO/Ce,微波辐射,光催化降解,罗丹明 B

Microwave synthesis of nano-ZnO/Ce and its photocatalytic degradation performance

Zhou Xianbo Cui Qing Shen Haifeng Jiang Xing Wang Yijie Chen Jialei

(School of Biotechnology and Chemical Engineering Ningbo Institute of Technology,
Zhejiang University, Ningbo 315100)

Abstract Nano-ZnO/Ce photocatalysts were prepared by microwave radiation-calcination process. The phase structure, morphology and photocatalytic degradation performance of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and ultraviolet visible spectrophotometry (UV-Vis). The photocatalytic activity of the samples was evaluated by rhodamine B. The effects of different synthesis conditions on photocatalytic degradation performance were investigated. The results showed that nano-ZnO/Ce with small particle sizes, high purity and excellent was prepared while Zn/2-methylimidazole molar ratio was 1:10, microwave radiation time was 12min(650W), Anhydrous ethanol was the solvent, the calcination temperature and time were 550℃ and 5h, Zn/Ce molar ratio was 50:1. The microwave irradiation greatly reduced the synthesis time, and its degradation rate could reach 97.1% within 45min in sunlight, 26.6% higher than pure ZnO. Furthermore, degradation of ZnO/2% Ce showed a good compliance with the pseudo-first-order kinetic model. The compound probability of electron and hole could be effectively restrained by doping Ce, which resulted in decreasing the crystal size, broadening the range of light response and increasing of photocatalytic properties.

Key words ZnO/Ce, microwave irradiation, photocatalytic degradation, rhodamine B

随着工业的高速发展,有毒有害污染物和有机染料废水不断排出^[1],使水污染等环境问题日益严重。传统的水处理技术,如吸附法、沉淀法、膜分离法等只对有机物进行相间转移,存在效率不高、价格高昂及二次污染等问题。半导体光催化技术利用太

阳能通过氧化还原反应将有机污染物转化为无害物质,具有高效、能耗低、操作简单和无二次污染等优点,是当前有望解决日益严重废水污染问题的新型方法之一,具有良好的应用前景。

纳米 ZnO 是一种常见的半导体光催化剂,其光

基金项目:“十二五”浙江省实验教学示范中心重点建设项目(浙教办高教[2015]101号);浙江省高校实验室工作研究项目(YB201937);浙江大学宁波理工学院校级教学研究与改革重点项目(NITJG-201917)

作者简介:周先波(1973-),女,硕士,实验师,主要研究方向为化学实验教学与管理。

催化降解机理与 TiO_2 类似^[2-4],量子效率和理论光催化效率高于 TiO_2 ^[5-6];又由于 ZnO 具有无毒性、低成本和高反应性等特点,故在光催化降解环境污染物中具有很重要的地位。但 ZnO 禁带宽度为 3.37eV ^[7],只能吸收太阳光中约 5% 的紫外光,致使其对太阳能的利用率较低;同时, ZnO 在光照下产生的光生电子-空穴对易发生复合,从而限制其光催化活性。所以, ZnO 的修饰改性^[8-13]已成为科学研究的热点。稀土元素 Ce 具有未充满电子的 4f 轨道,会发生电子转移产生激发态^[14],一方面为电子提供了转移轨道,降低空穴-电子复合的概率,提高半导体的光催化性能;另一方面,稀土离子 f 轨道上的电子能吸收部分可见光并从基态跃迁到激发态,拓展光响应范围,有利于光催化降解有机物。

本研究采用微波辐射-焙烧法合成 ZnO/Ce 纳米光催化剂,以罗丹明 B 脱色降解为模型反应,考察反应物物料比、锌源种类、加热方式、微波辐射时间、溶剂种类、煅烧温度及时间、铈源种类和掺铈量对光催化性能的影响。通过多种表征手段分析其形貌结构和元素组成,并进一步探讨 ZnO/Ce 光催化降解罗丹明 B 的机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

2-甲基咪唑、六水合硝酸锌、二水合乙酸锌、七水合硫酸锌、氯化、硝酸铈铵、六水合硝酸铈、甲醇、无水乙醇、罗丹明 B,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国布鲁克 AXS 公司;场发射扫描电镜附带 X 射线能谱仪(SEM-EDX,S-4800 型),日本日立公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nexus 470 型),尼高力公司;可见分光光度计(Vis,T22S 型),上海仪电分析仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,SP-752PC 型),上海光谱仪器有限公司;微电脑微波化学反应器(LWMC-201 型),南京陵江科技开发有限公司;紫外线高压汞灯(GGZ30 型,300W),上海亚明灯泡照明有限公司。

1.2 ZnO/Ce 纳米材料的制备

分别称取 2.20g(0.01mol)二水乙酸锌、8.21g(0.1mol)2-甲基咪唑和 0.0493g(0.2mmol)氯化铈置于 250mL 圆底烧瓶中,加入 100mL 无水乙醇,超声 5min 使其均匀分散,微波辐射 12min(650W),离心,并用去离子水和无水乙醇分别洗涤多次,得到白

色粉末状固体,烘干,马弗炉 550°C 煅烧 5h 得 ZnO/Ce 纳米材料。并对该材料进行一系列表征。其他 Ce 含量的 ZnO/Ce 纳米材料照此方法制备。

1.3 光催化性能评价实验

罗丹明 B 脱色降解实验在自制的光催化反应器中进行,使用汞灯/太阳光(300W)。在光催化反应中,分别加入 0.050g 样品于 50mL 初始浓度为 $1.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 的罗丹明 B 溶液中,黑暗反应 40min 达到吸附平衡后,取 3.5mL 反应液,离心分离,取上清液,在 554nm 下测其吸光度,记为 A_0 。将该体系转移至光化学反应器中,汞灯/太阳光照射。每隔一段时间取 3.5mL 反应液,离心分离并取上清液,测其吸光度 A 。每个样品检测 3 次,结果以其平均值计。

评价光催化剂活性的重要参数分别是有机染料的光降解率和降解反应的速率常数^[15]。光降解率采用 Lambert-Beer Law 计算,见式(1)。

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, D 为降解率,%; C_0 和 C 分别为罗丹明 B 暗平衡后浓度和光降解反应对应时间点测得的罗丹明 B 浓度,mol/L。

根据相关文献报道,光催化反应中,反应速率与反应物浓度服从朗格缪尔-伍德动力学方程,见式(2)。

$$-\ln \frac{C}{C_0} = Kt \quad (2)$$

式中, K 为反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间,min。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 及 ZnO/Ce 纳米材料的表征分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 ZnO 、 $\text{ZnO}/1\% \text{Ce}$ 、 $\text{ZnO}/2\% \text{Ce}$ 和 $\text{ZnO}/3\% \text{Ce}$ 的 XRD 谱图。由图可知,4 种纳米材料在 $2\theta=31.8^\circ$ 、 34.4° 、 36.3° 、 47.6° 、 56.7° 、 66.4° 等处均有衍射峰,分别对应 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(220)晶面的特征峰,与 ZnO 标准图谱(JCPDS 36-1451)完全一致,属于六方纤锌矿结构。衍射峰强、尖锐且没有看到其他明显的衍射峰,表明微波合成的 4 种样品纯度高且具有很好的结晶度。另外,随着 Ce 元素的掺杂, 2θ 在 28.5° 左右出现新的衍射峰,峰强度随铈元素掺杂比例增大而增强,推测可能是因为 Ce 掺入 ZnO 晶格

引起的。同时铈的掺杂引起晶胞参数的变化^[16],使衍射峰向小角度发生移动,根据 Scherrer 公式计算可知,样品的平均粒径由 49.7nm 减小到 19.3nm。

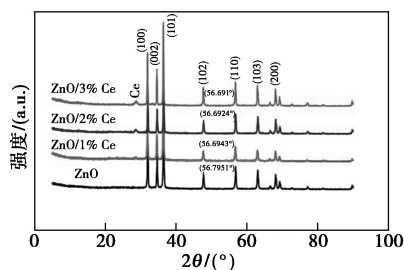


图 1 ZnO、ZnO/1% Ce、ZnO/2% Ce 和 ZnO/3% Ce 的 XRD 谱图

2.1.2 SEM 分析

ZnO、ZnO/1% Ce、ZnO/2% Ce 和 ZnO/3% Ce 的 SEM 图见图 2。由图可知,掺杂前后 4 种纳米材料均为颗粒状,外形比较蓬松且颗粒大小较均一;纯 ZnO 平均粒径约为 50~70nm,掺 Ce 后 ZnO 粒径明显减小,其中 ZnO/2% Ce 的颗粒大小均一,颗粒和孔隙都明显减小,颗粒间分散性更好,这与 XRD 结果一致;而 ZnO/3% Ce 出现团聚现象,可能是掺铈量过大以后占据晶格中的空位导致。

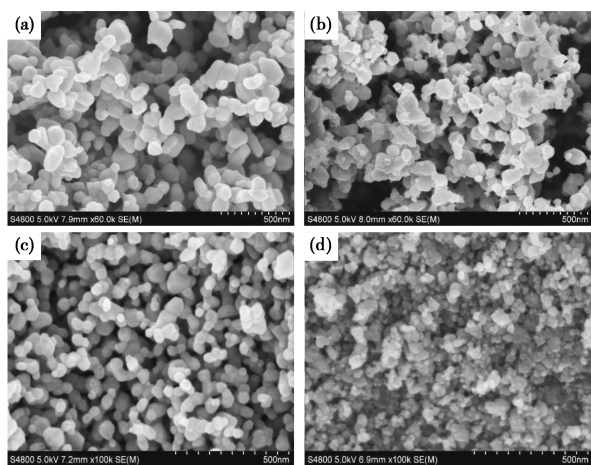


图 2 ZnO(a)、ZnO/1% Ce(b)、ZnO/2% Ce(c)和 ZnO/3% Ce(d)的 SEM 图

2.1.3 EDX 分析

ZnO、ZnO/1% Ce、ZnO/2% Ce 和 ZnO/3% Ce 的 EDX 谱图见图 3。由图可知,Ce 均成功掺入到 ZnO 晶格中,随 Ce 含量的提高,掺入 ZnO 晶格中 Ce 元素原子分数也相应增大,这与 XRD 结果吻合,而且 ZnO/Ce 中各原子分数还与理论值基本保持一致。由图还可知,微波合成的 ZnO 和 ZnO/Ce 都具有较高的锌缺陷,而氧或铈缺陷的增加,能有效

提高催化性能^[17]。

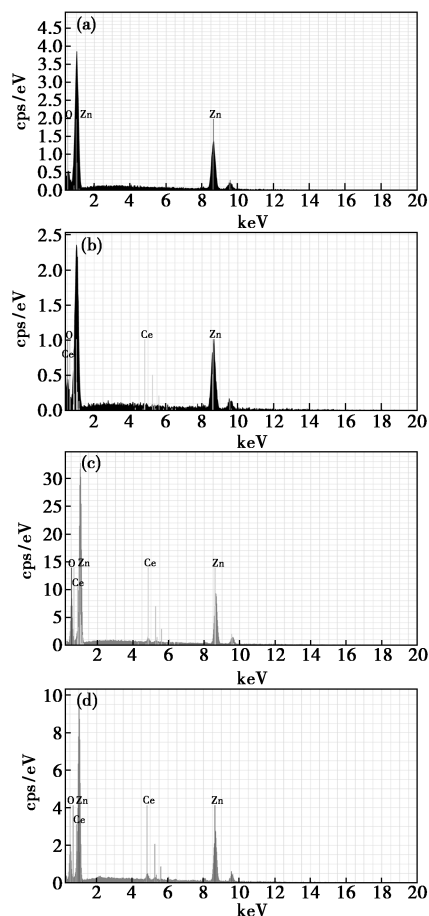


图 3 ZnO、ZnO/1% Ce、ZnO/2% Ce 和 ZnO/3% Ce 的 EDX 谱图

[(a) ZnO $n(\text{Zn}):n(\text{O})=1:1.6$;

(b) ZnO/1% Ce $n(\text{Zn}):n(\text{O}):n(\text{Ce})=1:1.7:0.009$;

(c) ZnO/2% Ce $n(\text{Zn}):n(\text{O}):n(\text{Ce})=1:2.0:0.019$;

(d) ZnO/3% Ce $n(\text{Zn}):n(\text{O}):n(\text{Ce})=1:1.5:0.026$]

2.2 ZnO 和 ZnO/Ce 纳米材料合成条件优化

合成 ZnO 和 ZnO/Ce 纳米材料的条件优化情况见表 1。采用单因素法分别考察了反应物物料比、锌源种类、加热方式、微波辐射时间、煅烧温度、煅烧时间、铈源以及掺铈量等条件合成的 ZnO 在紫外光下对罗丹明 B 光催化性能的影响。由表 1 可知,随着 2-甲基咪唑和二水合乙酸锌物料比的增大,ZnO 对罗丹明 B 溶液的降解率逐渐增大,当物质的量之比为 10:1 时趋于平稳,45min 内降解率已达 95.1%,表明该条件下合成的 ZnO 催化降解率较高。

分别考察二水乙酸锌、六水硝酸锌和七水硫酸锌作为锌源对罗丹明 B 光催化性能的影响。结果表明,二水合乙酸锌作为锌源得到的 ZnO 对罗丹明 B 溶液的降解效果好,这可能是因为不同阴离子的

表 1 ZnO 和 ZnO/Ce 合成条件的优化

优化项目	实验变量	45min 降解率/%
反应物物料比 $n(2\text{-甲基咪唑}):n(\text{Zn})$	5:1	92.7
	10:1	95.1
	15:1	94.3
	20:1	94.7
锌源种类	二水乙酸锌	95.1
	六水硝酸锌	80.0
	七水硫酸锌	72.9
溶剂种类	水	95.1
	甲醇	94.8
	乙醇	96.3
加热方式	水热合成	96.3
	油浴加热	88.1
	微波加热	96.0
微波辐射时间/min	9	86.4
	12	96.9
	18	96.0
煅烧温度/℃	450	89.0
	500	94.3
	550	96.9
	650	94.1
煅烧时间/h	4	90.6
	5	96.9
	6	94.9
铈源种类	氯化铈	94.8
	硝酸铈	83.2
	硝酸铈铵	75.5
掺铈量/%	1	97.8
	2	98.3
	3	88.5

电荷、半径、与金属的作用力及溶液 pH 等因素^[18]微小变化对成核速率和生长速率造成影响,最终影响 ZnO 的光催化性能。

分别考察不同溶剂对罗丹明 B 光催化性能的影响。结果表明,ZnO(去离子水)、ZnO(甲醇)、ZnO(无水乙醇)在 45min 内降解率分别为 95.1%、94.8%和 96.3%,这 3 种溶剂中极性最小的无水乙醇对 ZnO 光催化降解有促进作用,它可以降低介电常数、减小无机物溶解度、降低固体颗粒表面张力、减小粒子间相互作用力等^[19],有利于提高催化剂的催化活性。

采用 3 种加热方式合成 ZnO,发现微波辐射合成的 ZnO 与水热合成的 ZnO 对罗丹明 B 溶液降解率相差不大,但微波辐射合成时间短,仅需 18min 就能合成出降解效果好的 ZnO。

分别考察了煅烧温度和煅烧时间对罗丹明 B 溶液降解率的影响。结果表明,相同时间内 ZnO 对罗丹明 B 溶液的降解率随着煅烧温度的升高呈先上升后下降的趋势,当煅烧温度为 550℃时降解效果最好,当煅烧温度超过 550℃后,随着煅烧温度的上升,ZnO 催化能力反而减弱,这是因为过高温度使部分粒子堆积,发生团聚现象,引起催化面积的减少,从而使催化效果下降^[20]。同时煅烧时间为 5h 得到的 ZnO 具有良好的催化效果,45min 时降解率都达 96.9%。

不同铈源对 ZnO/Ce 的光催化效率有一定影响,以氯化铈为铈源进行掺杂得到的 ZnO/Ce 的光催化效果明显比以硝酸铈和硝酸铈铵为铈源好;不同掺铈量对 ZnO/Ce 的光催化性能也有影响,在 45min 时,ZnO/1% Ce、ZnO/2% Ce 和 ZnO/3% Ce 对罗丹明 B 光催化降解率分别为 97.8%、98.3%和 88.5%,其中以 ZnO/2% Ce 的光催化降解率最高。这可能是因为铈离子的存在减少了半导体表面光生电子与空穴的复合率,有利于提高光催化降解的活性。但随着掺铈量的增加,光催化降解率先增大后减小,这可能是因为过多铈离子存在时,一部分的铈离子转变为电子和空穴的复合中心,从而提高了光生电子-空穴对的复合率^[21-22],降低了光催化降解速率。因此,选用氯化铈为铈源,掺铈量为 2%的 ZnO/Ce 光降解性能最好。

2.3 ZnO/2% Ce 光催化降解罗丹明 B 的性能及稳定性分析

2.3.1 ZnO/2% Ce 在不同光源下光催化降解性能分析

为了考察 ZnO 和 ZnO/2% Ce 的光催化活性,进行了不同光源(紫外光/太阳光)下罗丹明 B 的降解实验研究,结果见图 4 和表 2。从图表可见,虽然掺铈后的 ZnO 在紫外光下对罗丹明 B 的降解效果优势不大,但太阳光下 ZnO/2% Ce 较纯 ZnO 的催化降解性能有较大提升,45min 内 ZnO/2% Ce 在太阳光下催化降解率为 97.1%,较纯 ZnO 提高了 26.6%;速率常数增大 3 倍多,且降解过程符合一级动力学($R^2>0.98$)。这可能是因为:一方面 Ce 掺杂降低了 ZnO 的晶体粒度,增大了表面积;另一方面 Ce 拓宽了光响应范围。因此,ZnO/2% Ce 表现

出明显优于 ZnO 的太阳光催化降解活性。

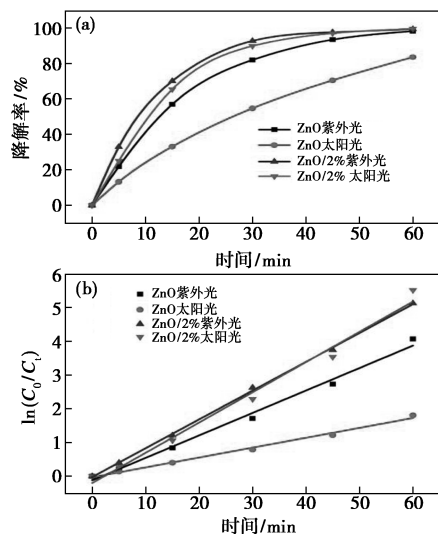


图 4 紫外光/太阳光下 ZnO 和 ZnO/Ce 降解罗丹明 B 的光催化降解图和降解动力学图

表 2 不同光源下 ZnO/Ce 光催化降解动力学参数

光照类型	参数	ZnO/2% Ce	ZnO
紫外光	速率常数 K/min^{-1}	0.0854	0.0665
	相关系数 R^2	0.999	0.989
太阳光	速率常数 K/min^{-1}	0.0896	0.0292
	相关系数 R^2	0.984	0.992

2.3.2 ZnO/2% Ce 回收与稳定性分析

按 1.3 操作步骤选择优化后的 ZnO/2% Ce 对罗丹明 B 溶液进行光催化降解实验,降解结束后,催化剂经醇洗、水洗、离心、烘干后在相同光反应过程和条件下做第二次光催化降解,并以相同过程循环重复多次实验,结果见图 5。由图可知,ZnO/2% Ce 循环使用 3 次,催化降解率基本保持不变,但由于其为纳米级颗粒,容易分散至溶液中,回收时损耗极大,致使循环 3 次后回收的 ZnO/2% Ce 量偏低,第 4 次循环时,光催化降解率降低至 19.5%。所以提高 ZnO/2% Ce 的回收利用是当今亟需解决的难题。

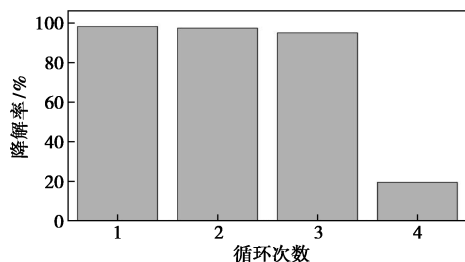


图 5 ZnO/Ce 的循环利用降解率变化图

3 结语

(1)通过微波辐射-焙烧法成功合成了高纯度 ZnO/Ce,当 2-甲基咪唑和二水合乙酸锌物质的量比为 10:1,无水乙醇为溶剂,微波辐射 12min (650W),马弗炉 550℃ 煅烧 5h,铈掺杂比为 2% 时得到降解效果较好的 ZnO/2% Ce 纳米材料。该方法合成时间短、溶剂绿色催化性能高。

(2)ZnO/2% Ce 光降解活性增强,特别是在太阳光下较纯 ZnO 的催化降解性能有较大的提升,对罗丹明 B 溶液的催化降解率 45min 就比纯 ZnO 提高 26.6%。

参考文献

- [1] Jia W, Shang Y, Gong L, et al. Synthesis of Al-ZnO nanocomposite and its potential application photocatalysis and electrochemistry[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2018, 88:51-55.
- [2] Katiyar A, Kumar N, Srivastava A. Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method using LiOH[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(3, Part 1): 9144-9147.
- [3] Dindar B, Icli S. Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight[J]. Journal of Photochemistry-Photobiology A Chemistry, 2001, 140(3):263-268.
- [4] 宋铂.季铵类羧酸盐在层状氢氧化锌及氧化锌水热合成中的研究[D].南京:东南大学,2016:23-27.
- [5] Uddinmt, Nicolas Y, Olivier C, et al. Nanostructured SnO₂-ZnO heterojunction photocatalysts showing enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic dyes[J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51(14):7764-7773.
- [6] Xie J, Wang H, Duan M, et al. Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15):6358-6363.
- [7] Basu M, Garg N, Ganguli A K. A type-II semiconductor (ZnO/CuS heterostructure) for visible light photocatalysis[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(20):7517-7525.
- [8] 毛洪凯.改性 ZnO 纳米光催化材料的制备及光催化性能研究[D].镇江:江苏大学,2016:29-30.
- [9] Luo C, Li D, Wu W, et al. Preparation of porous micro-nanostructure NiO/ZnO heterojunction and its photocatalytic property[J]. RSC Advances, 2014, 4(6):3090-3095.
- [10] Alshammari A S, Chi L, Chen X, et al. Visible-light photocatalysis on C-doped ZnO derived from polymer-assisted pyrolysis[J]. RSC Advances, 2015, 5(35):27690-27698.
- [11] Feng Y, Feng N, Wei Y, et al. An in situ gelatin-assisted hydrothermal synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic performance under ultraviolet and visible light[J]. RSC Advances, 2014, 4(16):7933.

(下转第 157 页)