

Ce 掺杂 ZnO 分级结构微球的制备 及其光催化性能研究

刘新梅 刘 瑶 张文康 姚士博

(广西科技大学生物与化学工程学院,柳州 545006)

摘 要 以硝酸锌、氢氧化钠、硝酸铈为原料,采用沉淀法制备了一系列 Ce 掺杂的 Ce/ZnO 分级结构微球。采用 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、能量色散谱仪和紫外-可见漫反射光谱仪等对样品进行表征。以甲基橙的光催化降解为模拟反应,考察了 Ce 掺杂量对 Ce/ZnO 分级结构微球光催化性能的影响。结果表明:Ce/ZnO 分级结构微球由 ZnO 微纳米片相互交错构建而成,Ce 的掺杂提高了 Ce/ZnO 分级结构微球的光催化活性,其中 Ce 摩尔分数为 1.5% 的 Ce/ZnO 对甲基橙的光催化降解效果最好,紫外光照射 60min 甲基橙降解率为 98.3%,循环使用 4 次,其催化活性未明显下降。

关键词 氧化锌,Ce 掺杂,分级结构微球,光催化

Preparation of hierarchical Ce/ZnO microsphere and their photocatalytic performance

Liu Xinmei Liu Yao Zhang Wenkang Yao Shibao

(College of Biological and Chemical Engineering,Guangxi University of Science and
Technology,Liuzhou 545006)

Abstract A series of hierarchical Ce-doped ZnO (named as Ce/ZnO) microspheres were prepared by a precipitation method using zinc nitrate, sodium hydroxide and cerium nitrate as raw materials. The X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FESEM) equipped with energy dispersive spectrometer (EDS), and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis-DRS) were used to characterize the structure, morphology and absorption spectra of Ce/ZnO. The effect of the doping amount of Ce on the photocatalytic activity was investigated by the degradation of methylene orange (MO) aqueous solution. The results showed that the microspheres were constructed with some ZnO microplatelets staggered on each other. Ce doping improved the photocatalytic activity. The degradation of MO reached up to 98.3% after 60min of illumination over Ce/ZnO with Ce/ZnO molar ratio of 1.5%, which exhibited the optimal photocatalytic performance and showed no significant decrease of photocatalytic activity after repeatedly used for 4 times.

Key words zinc oxide, Ce doping, hierarchical microsphere, photocatalysis

半导体光催化技术因效率高、能耗低、稳定性好、无二次污染等特点,被誉为“当今世界最理想的环境净化技术”。纳米 ZnO 半导体是被广泛研究的光催化剂,具有催化效率高、成本低、无毒等优点^[1]。但 ZnO 禁带宽度为 3.27eV,仅能吸收紫外光,其光生电子和空穴易于复合,光催化活性较低^[2];而纳米粒子、纳米棒、纳米片等低维 ZnO 纳米粉体在制备和催化过程中因易团聚,大大降低了其光催化活性。目前,形貌调控、掺杂和复合是改善 ZnO 纳米材料

光催化性能的常用方法^[3-5]。

多层次结构协同是实现半导体纳米材料多功能化与高效化的有效途径之一。若将纳米带、纳米片、纳米棒等低维 ZnO 纳米结构进行组装,形成微、纳米三维 ZnO 分级结构,不仅可构筑大量作为散射中心的大尺寸孔洞,增强 ZnO 纳米结构对光的散射,减少透射和反射损失,而且可以提高其对光的利用率,还能形成空间位阻效应,有效克服低微纳米材料易团聚的难题。Li 等^[6]将花状的 ZnO 分级结构用

基金项目:国家自然科学基金地区基金项目(21261003)

作者简介:刘新梅(1969-),女,博士,研究员,主要研究方向为低维纳米材料的合成及应用。

于光催化降解罗丹明 B,发现其光催化活性明显高于 ZnO 纳米颗粒、纳米碟及纳米棒。Lu 等^[7]通过溶剂热法合成的 ZnO 分级结构,在降解甲基橙时展现出比其他形貌 ZnO 材料更高的光催化活性和抗团聚稳定性。

影响光催化活性最重要的因素还是半导体的能带结构。对 ZnO 进行金属离子掺杂,可将金属离子引入 ZnO 晶格,在其晶格中引入新电荷、形成缺陷或改变晶格类型,可以改变其光响应范围,降低电子与空穴的复合几率,提高光催化活性^[8]。稀土元素具有寿命较长的激发态、独特的 4f 能级结构以及丰富的分离能级,可产生多电子组态,广泛应用于半导体光催化剂的掺杂改性^[9]。带有 f 轨道的稀土元素还易与各种路易斯碱、醛类和醇类化合物形成复合物^[10],若与 ZnO 基质相结合,则为吸收半导体表面的污染物提供了途径。

本研究以硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、氢氧化钠(NaOH)、硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 为原料,通过简单的共沉淀法制备了一系列 Ce 掺杂的 Ce/ZnO 分级结构微球。以甲基橙的光催化降解为模拟反应,考察了 Ce/ZnO 分级结构微球的光催化活性和稳定性。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,西陇化工股份有限公司;NaOH,山东西亚化学工业有限公司; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,西陇化工股份有限公司。

X 射线衍射仪(XRD,DX-1000 型),丹东方圆仪器有限公司;场发射扫描电子显微镜[FESEM,SIRION 200 型,内装能量色散谱仪(EDS)],美国 FEI;紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis-DRS,Mayo Pro2000 型),美国海洋光学;光催化反应仪(YZ-GHX-A 型),岩征仪器公司;分光光度计(WFZUV-2000 型),尤尼柯(上海)仪器有限公司。

1.2 Ce/ZnO 分级结构微球的制备

称取 4.50g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15mmol) 和 0.0978g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.23mmol) 溶于 240mL 去离子水中,再加入 3.60g NaOH 固体,室温下磁力搅拌 3h,过滤、洗涤后于 60℃干燥 12h,取出置于马弗炉中于 450℃煅烧 2h,自然冷却,得到 Ce 与 Zn 摩尔比为 1.5% 的样品,记作 1.5% Ce/ZnO。

改变 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入量,按上述步骤分别制备 Ce 与 Zn 摩尔比为 0%、1.0%、2.0%、3.0%

的样品,分别记作纯 ZnO、1.0% Ce/ZnO、2.0% Ce/ZnO、3.0% Ce/ZnO。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪测定 Ce/ZnO 分级结构微球样品的晶体结构,Cu 靶 K_α 射线(波长 $\lambda = 0.1540\text{nm}$),管电压 35kV,管电流 25mA,扫描范围 20~80°。采用场发射扫描电子显微镜观察样品形貌,能量色散谱仪用于分析样品的成分。采用紫外-可见漫反射光谱仪(配积分球)测试样品的 UV-Vis-DRS 谱图,以标准 BaSO_4 作参比。

1.4 光催化性能测试

以光催化降解甲基橙水溶液来评价 Ce/ZnO 分级结构微球的光催化性能。光催化反应在光催化反应仪中进行,光源(300W 高压汞灯,主波长 365nm)放在石英冷阱中,冷阱夹套中通冷水以保持催化反应温度。催化装置放在不透光的暗箱中。在反应器中加入 80mL 初始质量浓度为 10mg/L 的甲基橙溶液和 40mg Ce/ZnO 样品,先避光搅拌 30min 以达到吸附-脱附平衡,然后开启光源,每隔一定时间取 3mL 样品,离心,取上层清液,用分光光度计于波长 465nm 处测清液中甲基橙吸光度,用以计算甲基橙降解率。

Ce/ZnO 分级结构微球样品的光催化循环实验按上述步骤进行,共循环 4 次,每次循环 60min。每次循环后,对溶液进行离心处理得到催化剂沉淀,用去离子水彻底清洗沉淀,然后用于催化降解初始质量浓度为 10mg/L 的新鲜甲基橙溶液(80mL)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为纯 ZnO 及 Ce 掺杂量不同的 Ce/ZnO 样品的 XRD 谱图。由图可知,纯 ZnO 样品在衍射角 $2\theta = 31.84^\circ$ 、 34.48° 、 36.31° 、 47.68° 、 56.65° 处出现的衍射峰与标准 JCPDS 卡 No. 36-1451 一致,分别对应六方纤锌矿结构 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)晶面。这些峰峰型尖锐且半峰宽较窄,表明纯 ZnO 样品结晶度高。掺杂 Ce 后,Ce/ZnO 衍射峰的峰型和峰位并无明显变化,未出现 Ce 或其氧化物对应的衍射峰,表明 Ce^{3+} 可能取代 Zn^{2+} 进入 ZnO 晶格。从放大的(101)面对应的衍射峰(见插图)可知,随着 Ce 与 Zn 摩尔比的增加,Ce/ZnO 的(101)峰位逐渐向低角度偏移,进一步证明 Ce^{3+} 取代 Zn^{2+} 进入 ZnO 晶格,晶格畸变使 Ce/ZnO 衍射峰发生位移。由于 Ce^{3+} 离子的半径(0.097nm)

比 Zn^{2+} (0.074nm) 的半径大, Ce^{3+} 进入 ZnO 晶格后取代了 Zn^{2+} 离子, 使 ZnO 晶格膨胀变大^[8], 产生缺陷。Ce 掺杂形成的缺陷将成为 ZnO 捕获光生电子的陷阱, 使得电子和空穴的复合几率降低, 光生电子的利用率提高^[8]。

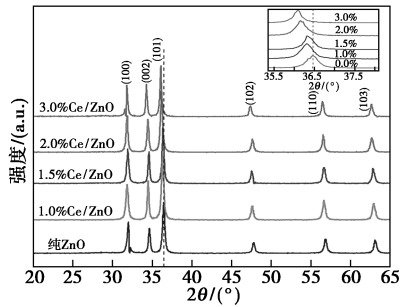


图 1 纯 ZnO 及 Ce 掺杂量不同的 Ce/ZnO 样品 XRD 谱图

2.2 FESEM 及 EDS 分析

图 2 为纯 ZnO 及 1.5% Ce/ZnO 样品的 FESEM 图。由图可知, 纯 ZnO 和 1.5% Ce/ZnO 样品均为 ZnO 微纳米片相互交错构建而成的分级结构微球, Ce 的掺杂未影响 Ce/ZnO 样品的形貌。在纯 ZnO 和 1.5% Ce/ZnO 样品中, ZnO 微球直径在 $250\text{nm} \sim 2.5\mu\text{m}$ 之间。纯 ZnO 规整度稍差, 个别微球生长不完整, 微球之间有粘连, 一级结构的 ZnO 微米片略显稀疏。相比较而言, 1.5% Ce/ZnO 的直径略微增加, 微球更规整, 微米片排列更紧凑, 构成了具有丰富孔道的网络结构, 从而具有更大的比表面积, 有利于提高样品的光催化活性。

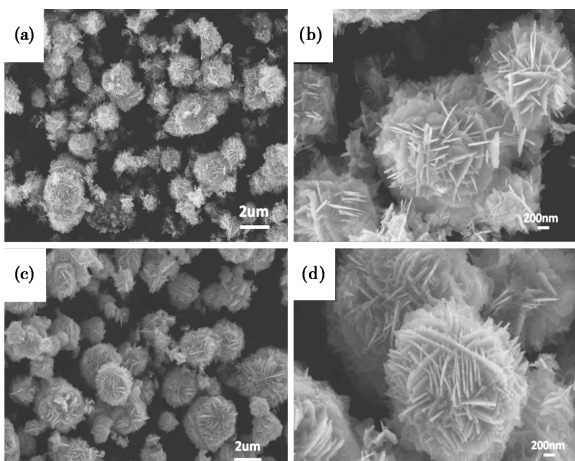


图 2 纯 ZnO(a,b) 及 1.5% Ce/ZnO(c,d) 样品的 FESEM 图

[(a) 放大 5000 倍; (b) 放大 20000 倍; (c) 放大 5000 倍; (d) 放大 20000 倍]

1.5% Ce/ZnO 样品的 EDS 谱图见图 3。由图可知, 样品中含有 Zn、O、Ce 元素, 表明样品中成功

掺杂 Ce 元素。

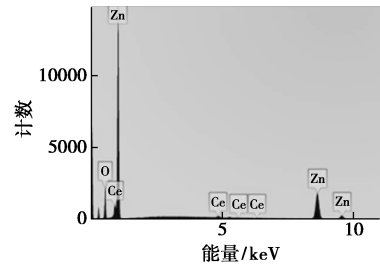


图 3 1.5% Ce/ZnO 样品的 EDS 谱图

2.3 UV-Vis-DRS 分析

图 4 为经过 450°C 焙烧处理的纯 ZnO、1.0% Ce/ZnO、1.5% Ce/ZnO、3.0% Ce/ZnO 样品的 UV-Vis-DRS 谱图。由图可知, 纯 ZnO 的吸收带边位置在 387nm 处, 在紫外区域吸收良好。Ce 的掺杂使得 Ce/ZnO 的吸收边略向长波方向移动, 说明 Ce 掺杂使 Ce/ZnO 分级结构微球对光的吸收扩展到了可见光处。同时, 由于 Ce 的掺杂略微增大了 Ce/ZnO 分级结构微球的粒径, 使光散射面积增加, 导致掺杂 Ce 的 Ce/ZnO 样品比纯 ZnO 样品在可见光区域有更大的吸收值。

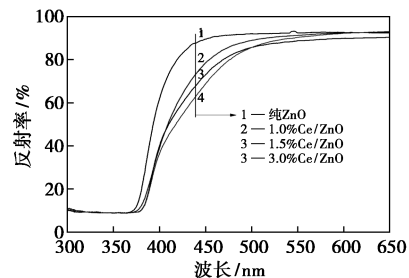


图 4 纯 ZnO 及 Ce 掺杂量不同的 Ce/ZnO 样品 UV-Vis-DRS 谱图

3 光催化性能研究

3.1 Ce 掺杂量的影响

图 5 为 Ce 掺杂量对 Ce/ZnO 样品光催化性能的影响。由图可知, 以纯 ZnO、1.0% Ce/ZnO、1.5% Ce/ZnO 及 3.0% Ce/ZnO 样品为光催化剂降解甲基橙, 紫外光照射 60min 后, 甲基橙的降解率分别为 92.9%、93.5%、98.3%、89.7%, 其中 1.5% Ce/ZnO 的光催化活性最高。掺杂适量的金属离子能够有效地调控 ZnO 的电子能态结构, 并改变其表面状态, 进而提高其光催化性能。此外, 金属离子可成为电子的有效接受体, 捕获从价带激发到导带中的光生电子。金属离子对光生电子的争夺, 可减少半导体表面光生电子与空穴对的复合, 从而

使催化剂表面产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 和 O^{2-} 等活性基团,从而提高催化剂的活性^[9]。适宜的离子掺杂量可以使空间电荷区的厚度等于光在催化剂渗透的深度。在Ce掺杂量较少时,随着Ce掺杂量的增加,表面势垒增高,空间电荷区变窄,位于电荷区的电子-空穴对能有效分离,光催化活性增强。若继续增加Ce掺杂量,空间电荷区变得很窄,光渗透进催化剂的深度超过了空间电荷区的厚度,导致电子-空穴对复合变得容易,从而降低了光催化活性^[11]。

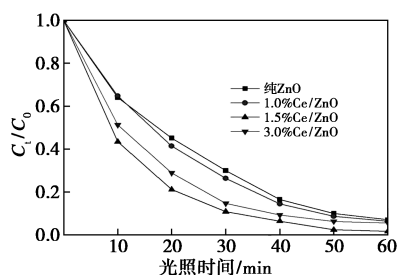


图5 Ce掺杂量对Ce/ZnO样品光催化性能的影响

注: C_t 为吸附 t 时刻甲基橙溶液的平衡浓度,mg/L; C_0 为甲基橙溶液的初始质量浓度,mg/L。

3.2 催化剂循环实验

1.5% Ce/ZnO样品的光催化循环曲线图见图6。由图可知,催化剂1.5% Ce/ZnO经4次循环后,催化活性下降不明显,紫外光照射60min后,甲基橙降解率为91.8%,表明分级结构的Ce/ZnO具有较好的光催化稳定性和优异的重复利用性。光催化活性略微下降可能是甲基橙降解过程中产生的中间产物吸附在催化剂表面,占据了部分活性位,阻碍了甲基橙分子在催化剂表面被吸附以及与羟基自由

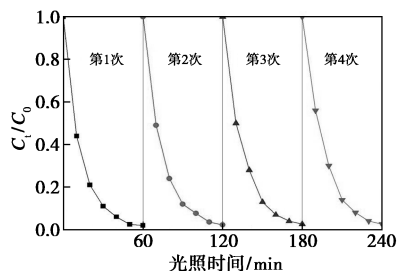


图6 1.5% Ce/ZnO样品的光催化循环曲线图

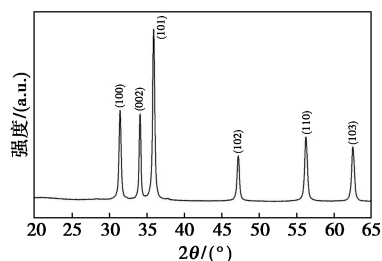


图7 循环使用4次的1.5% Ce/ZnO样品XRD谱图

基反应。图7为循环使用4次的1.5% Ce/ZnO样品XRD谱图。由图可知,循环使用并未改变Ce/ZnO的六方纤锌矿结构。

4 结论

通过沉淀法制备了一系列Ce掺杂Ce/ZnO分级结构微球,Ce掺杂量对Ce/ZnO光催化降解甲基橙的活性有较大影响。Ce摩尔分数为1.5%的Ce/ZnO样品表现出最佳的光催化活性。适量掺杂Ce有利于降低ZnO光生电子-空穴对的复合几率,提高光催化活性,改善ZnO微球结构,提高其光催化稳定性。1.5% Ce/ZnO样品循环使用4次,催化活性没有明显降低。Ce/ZnO分级结构微球具有大比表面积、多孔道的表面特性,其空间位阻效应可有效克服低维纳米材料易团聚问题,在光催化降解有机污染物应用中具有重要意义。

参考文献

- [1] Thi V H T, Lee B K. Effective photocatalytic degradation of paracetamol using La-doped ZnO photocatalyst under visible light irradiation[J]. Materials Research Bulletin, 2017, 96: 171-182.
- [2] 殷巧巧, 乔儒, 童国秀, 等. 离子掺杂氧化锌光催化纳米功能材料的制备及其应用[J]. 化学进展, 2014, 26(10): 1619-1632.
- [3] 王新娟, 肖洋, 徐斐, 等. 形貌可控 ZnO 微纳米结构的水热合成及光催化性能[J]. 无机化学学报, 2014, 30(8): 1821-1826.
- [4] Hosseini-Sarvari M, Ataee-Kachouei T, Moeini F. A novel and active catalyst Ag/ZnO for oxidant-free dehydrogenation of alcohols[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 72: 98-105.
- [5] 简绍菊, 左甜, 杨为森, 等. Ce掺杂ZnO复合中空材料的制备及其光催化性能[J]. 化工新型材料, 2017, 45(3): 58-60.
- [6] Li B X, Wang Y F. Facile synthesis and enhanced photocatalytic performance of flower-like ZnO hierarchical microstructures[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(2): 890-896.
- [7] Lu F, Cai W P, Zhang Y G. ZnO hierarchical micro/Nanoarchitectures: solvothermal synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance[J]. Adv Funct Mater, 2008, 18: 1047-1056.
- [8] Sin J C, Lam S, Satosh I, et al. Sunlight photocatalytic activity enhancement and mechanism of novel europium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres for degradation of phenol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148-149: 258-268.
- [9] 牛微, 王刚, 董颖男, 等. Ce掺杂六方相WO₃光催化剂的制备及其光解水制氢性能[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(1): 187-191.
- [10] 邝炬钊. 稀土在废水处理中的强化催化作用及其f轨道的贡献[J]. 稀土, 2010, 31(2): 97-101.
- [11] 刘畅, 暴宁钟, 杨祝红, 等. 过渡金属离子掺杂改性TiO₂的光催化性能研究进展[J]. 催化学报, 2001, 22(2): 215-218.

收稿日期: 2018-03-23

修稿日期: 2019-04-30