

# Ce<sup>3+</sup> 掺杂纳米 ZnO 的制备及其可见光光催化性能研究

陈 林<sup>1,2\*</sup> 彭国良<sup>2</sup> 宋杰光<sup>1,2</sup> 刘 悦<sup>1,2</sup> 张西岭<sup>1,2</sup> 向 芸<sup>1,2</sup>

(1.江西省工业陶瓷重点实验室,萍乡 337000;2.萍乡学院材料与化学工程学院,萍乡 337000)

**摘 要** 采用凝胶-燃烧法合成了铈(Ce)掺杂纳米氧化锌(ZnO)(Zn<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O)可见光光催化剂,通过 X 射线衍射分析(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、傅里叶变换红外(FT-IR)和综合热分析(TG-DSC)对样品的结构、形貌、光催化性能等进行了分析表征。结果表明:所得样品为具有纤锌矿结构的 Zn<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O 纯相,平均粒径 50nm;在 Ce<sup>3+</sup> 掺入量为  $x=0.010$ mol 条件下,光催化降解甲基橙的效率为 90.69%,降解甲基橙的速率常数为 0.1223/min;点火温度和保温时间对光催化效率有较大影响,在点火温度为 500℃、保温时间为 5min 条件下,光催化效率最高;循环使用 5 次后降解效率为 74.31%,具有良好的再生性能。

**关键词** 光催化剂,可见光,凝胶-燃烧法,Ce<sup>3+</sup> 掺杂纳米 ZnO

## Study on preparation and visible photocatalytic performance of Zn<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O

Chen Lin<sup>1,2</sup> Peng Guoliang<sup>2</sup> Song Jieguang<sup>1,2</sup> Liu Yue<sup>1,2</sup> Zhang Xiling<sup>1,2</sup> Xiang Yun<sup>1,2</sup>

(1.Key laboratory of Industrial Ceramics of Jiangxi Province, Pingxiang 337000;

2.Department of Material and Chemistry Engineering, Pingxiang University, Pingxiang 337000)

**Abstract** The visible photocatalyst Ce<sup>3+</sup> doped nano ZnO (Zn<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O) was synthesized by gel-combustion method, and the crystal structure, morphology and photocatalytic performance of Zn<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O was characterized by phase analysis of X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TG-DSC) etc. The results showed that the synthesized Zn<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O sample had wurtzite structure with the average size of 50nm. And the photocatalytic degradation rate of methyl orange was 90.69%, when the doping amount of Ce<sup>3+</sup> was  $x=0.010$ mol, and the degradation rate constant of methyl orange was 0.1223/min. The ignition temperature and holding time light had a great influence on the catalytic efficiency, when the ignition temperature was 500℃ and the holding time was 5min, the photocatalytic efficiency was highest. The Zn<sub>0.990</sub>Ce<sub>0.010</sub>O photocatalyst had good regeneration performance, and its degradation efficiency was 74.31% after cycle used for five times.

**Key words** photocatalyst, visible light, gel-combustion method, Ce<sup>3+</sup> doped nano ZnO

半导体光催化技术因其具有降解速度快、设备简单、操作简便、能耗低、氧化能力强以及几乎能降解水中所有有机污染物而且不会产生二次污染等诸多优势,在降解有机污染物、废水处理等方面从而迅速成为研究热点<sup>[1-4]</sup>。近年来,研究与应用比较多的半导体光催化剂有纳米二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)、氧化锌(ZnO)、氧化亚锡(SnO)、硫化锌(ZnS)、硫化镉(CdS)和氧化钨(WO<sub>3</sub>)等<sup>[5-8]</sup>。其中,纳米 ZnO 来源丰富,价格低廉,形貌多样、可调控,导电性、导热性和化学稳定性良好,是一种环境友好型的宽禁带

(3.37eV)半导体光催化剂<sup>[9-10]</sup>。大量研究显示,稀土元素掺杂是提高 ZnO 光催化性能的一种简单可行的方法,其中掺杂镧离子(La<sup>3+</sup>)、铈离子(Ce<sup>3+</sup>)、钇离子(Sm<sup>3+</sup>)等稀土离子的研究报道最多<sup>[11-15]</sup>。田志茗等<sup>[13]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 La 掺杂 ZnO 催化剂,采用 300W 汞灯照射 2h,对孔雀石绿的降解率可达 98.8%,300W 氙灯照射 2h 降解率达 90.4%,比 ZnO 的降解率提高了 51.2%。惠爱平等<sup>[14]</sup>采用微波辅助水热法制备了 Sm 掺杂 ZnO 微晶,在模拟可见光下(500W 氙灯)照射 160min 后,

基金项目:江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ151266)

作者简介:陈林(1981-),男,硕士,副教授,主要从事光催化及稀土发光材料研究。

光催化降解罗丹明 B 的脱色率为 75.9%, 总有机碳 (TOC) 去除率为 66.3%。刘俊莉等<sup>[16]</sup> 采用微波辅助水热法成功制备了“蝉蛹状”Ce 掺杂 ZnO 光催化剂, 在 150W 紫外光下光照 80min, 对罗丹明 B 溶液 (10mg/L) 的降解率达到 98.92%。陈沾<sup>[11]</sup> 采用高分子网络凝胶法制备了钇离子 (Y<sup>3+</sup>)、La<sup>3+</sup> 分别掺杂的纳米 ZnO 光催化剂, 在 La<sup>3+</sup> 的掺杂量为 0.2% 条件下, 对甲基橙的 1h 色度去除率高达 96.5%, 在 Y<sup>3+</sup> 的掺杂量为 0.23% 条件下, 对甲基橙的 1h 色度去除率为 94.5%, 二者相比于纯 ZnO 对甲基橙的光催化降解效果分别提高了 11.5% 和 9.5%。报道的纳米 ZnO 粉体的合成方法主要有沉淀法<sup>[17-18]</sup>、水热法<sup>[14, 19-20]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[21-22]</sup>、微乳液法<sup>[23]</sup>、热分解法<sup>[24]</sup> 和燃烧法<sup>[25]</sup> 等, 其中, 燃烧法具有合成温度低、合成时间短、颗粒细和成分均匀等优点, 是一种备受关注的纳米氧化物粉体的合成方法。而关于凝胶-燃烧法制备稀土掺杂纳米 ZnO 光催化剂的报道很少。

本研究采用凝胶-燃烧法合成 Ce<sup>3+</sup> 掺杂纳米 ZnO 光催化剂, 研究 Ce<sup>3+</sup> 的掺杂量、点火温度、保温时间以及循环使用次数对光催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

六水合硝酸锌 [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 分析纯], 赣州鑫正新材料有限公司; 六水合硝酸铈 [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 分析纯], 天津市科密欧化学试剂有限公司; 甲基橙 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 柠檬酸 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O, 分析纯), 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 无水乙醇 (分析纯), 西陇科学股份有限公司。

电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9123A 型), 上海精宏实验设备有限公司; 马弗炉 (XL-100 型), 上海意丰电炉有限公司; 多通道光催化反应系统 (PCW-50B 型), 北京泊菲莱科技有限公司; 低速台式大容量离心机 (TDL-5C 型), 上海安亭科学仪器厂; 超声波清洗机 (QT2060 型), 科导超声仪器有限公司; 恒温磁力搅拌器 (85-2B 型), 金坛市医疗仪器厂; X 射线衍射仪 (XRD, D8-Advance 型), 德国布鲁克公司; 场发射扫描电子显微镜 (FESEM, SU-8010 型), 日本日立公司; 紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, UV-1750 型), 岛津仪器 (苏州) 有限公司; 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, TENSOR 27 型), 德国布鲁克公司; 综合热分析仪 (TG-DSC, STA 449 F3 型), 德国耐驰

公司。

### 1.2 样品的制备

(1) 按照 Zn<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O ( $x$  分别为 0.000、0.002、0.004、0.006、0.008、0.010、0.012、0.014) 的化学计量比准确称取一定量的 [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] 和 [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]; (2) 按照柠檬酸与 Zn<sup>2+</sup> 的摩尔配合比 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>:Zn<sup>2+</sup>) = 3:4 称取柠檬酸, 加入去离子水, 采用恒温磁力搅拌器 (85-2B 型, 金坛市医疗仪器厂) 溶解搅拌至澄清; (3) 将所得澄清溶液采用电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9123A 型, 上海精宏实验设备有限公司) 60℃ 恒温干燥, 直至变为凝胶; (4) 将盛有凝胶的瓷坩埚迅速放入预热至一定温度 (分别为 450℃、500℃、550℃、600℃、650℃) 的马弗炉 (XL-100 型, 上海意丰电炉有限公司) 中, 凝胶发生鼓泡、冒烟起火迅速燃烧, 火焰自行维持 3~5min, 保温 5~60min, 随炉冷却, 得到白色疏松多孔状的固体生成物——纳米 Zn<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O 可见光光催化剂粉体。

### 1.3 样品的测试

采用多通道光催化反应系统 (PCW-50B 型, 北京泊菲莱科技有限公司) 对样品进行可见光光催化活性测试, 光源为 5W 白光 LED 灯。

样品的吸光度和甲基橙的降解率测试。称取 0.0500g Zn<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O 样品加入到 10mL 浓度为 20mg/L 的甲基橙溶液中, 采用超声波清洗机 (QT2060 型, 科导超声仪器有限公司) 超声波震荡 5min 后, 将溶液转移至 50mL 石英瓶中, 打开仪器上盖将石英瓶放入仪器的样品槽中, 接通电源后调节 LED 灯电流至 0.8A, 搅拌器转速为 200r/min, 可见光照射时间为 3~24h, 采用紫外-可见分光光度计 [UV-Vis, UV-1750 型, 岛津仪器 (苏州) 有限公司] 在 462nm 波长处测定降解前后甲基橙溶液的吸光度。根据吸光度的数值计算甲基橙的降解率, 计算公式见式 (1)

$$\text{降解率} = [(A_0 - A) \div A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $A_0$  为未降解溶液的吸光度;  $A$  为降解后溶液的吸光度<sup>[26-27]</sup>。根据朗伯-比尔定律, 吸光度 ( $A$ ) =  $kbc$  ( $k$  为摩尔吸收系数;  $c$  为吸光物质的浓度, mol/L;  $b$  为吸收层厚度, cm, 描述浓度与吸光度之间的关系。根据一级反应动力学方程计算光催化降解速率常数<sup>[26-27]</sup>, 见式 (2)。

$$\ln(c/c_0) = -kt \quad (2)$$

式中,  $t$  为光照时间, s;  $c$  为光照时刻  $t$  时溶液中甲基橙的浓度, mol/L;  $c_0$  为甲基橙溶液的初始浓

度, mol/L;  $k$  为反应速率常数。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8-Advance 型, 德国布鲁克公司) 对样品进行物相分析, Cu 靶,  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 。采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, SU-8010 型, 日本日立公司) 对样品的形貌进行分析。采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, TENSOR 27 型, 德国布鲁克公司) 对样品的红外吸收光谱进行测试。采用综合热分析仪 (TG-DSC, STA 449 F3 型, 德国耐驰公司) 对样品进行 TG-DSC 测试。采用紫外-可见分光光度计 [UV-Vis, UV-1750 型, 岛津仪器 (苏州) 有限公司] 在 462 nm 波长处, 测定降解前后甲基橙溶液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ce}^{3+}$ 掺杂量对光催化性能的影响

在点火温度  $500^\circ\text{C}$ , 保温时间 15 min, 可见光照射 20 h 后条件下, 掺入不同量的  $\text{Ce}^{3+}$  所得  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  ( $x = 0.000, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.010, 0.012, 0.014$ , 下同) 对甲基橙的光催化降解率曲线见图 1。从图可以看出, 在点火温度  $500^\circ\text{C}$ , 保温时间 15 min, 可见光照射 20 h 后条件下, 随着  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量的增加,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  的可见光光催化降解甲基橙的降解率呈先上升后下降态势, 在 Zn 掺杂量为  $x = 0.000 \text{ mol}$  条件下, 光催化效率不到 30%; 掺入  $\text{Ce}^{3+}$  后光催化效率显著上升, 在  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量为  $x = 0.002 \text{ mol}$  (即掺杂量为 0.2%) 条件下, 光催化效率超过了 60%; 在  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量为  $x = 0.010 \text{ mol}$  (即掺杂量为 1.0%) 条件下, 光催化降解效果最佳, 对甲基橙的光催化降解率达到了 90.69%, 在  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量超过 1.0% (即掺杂量  $x > 0.010 \text{ mol}$ ) 条件下, 光催化效率下降。这说明, 未掺杂的 ZnO 在可见光照射下也具有光催化降解甲基橙的作用, 但降解效率较低, 而  $\text{Ce}^{3+}$  的掺入能显著提升 ZnO 的可见光光催化效率, 其光催化效率是未掺入  $\text{Ce}^{3+}$  的 2 倍以上。

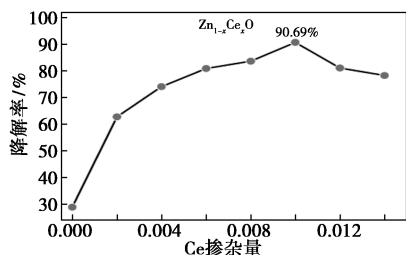


图 1  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  对甲基橙的光催化降解率曲线图

在点火温度  $500^\circ\text{C}$ , 保温时间 15 min, 可见光照射 20 h 后条件下,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  的 XRD 谱图见图 2。

从图 2(a) 可以看出, 所得样品的衍射峰较少, 峰形明显宽化, 随着  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量的增加衍射峰的位置和强度分布变化不明显, 各衍射峰强度呈先降低后增加态势, 在  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量  $x = 0.010 \text{ mol}$  (即掺杂量为 1.0%) 条件下, 衍射峰强度最低, 宽化最明显, 通过与具有纤锌矿结构的 ZnO 标准 PDF 卡 (NO. 089—7102) 比对, 所得  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  的衍射峰位置及强度分布与标准 PDF 卡相吻合, 没有发现其他杂质的衍射峰, 说明所得产物具有闪锌矿结构的纯相,  $\text{Ce}^{3+}$  的掺杂没有改变 ZnO 的晶体结构,  $\text{Ce}^{3+}$  进入 ZnO 晶格取代  $\text{Zn}^{2+}$  形成了固溶体—— $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}$ ; 同时,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  的结晶度呈先下降后上升态势, 在  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量  $x = 0.010 \text{ mol}$  条件下, 结晶度最差,  $x > 0.010 \text{ mol}$  后结晶度上升较缓慢。

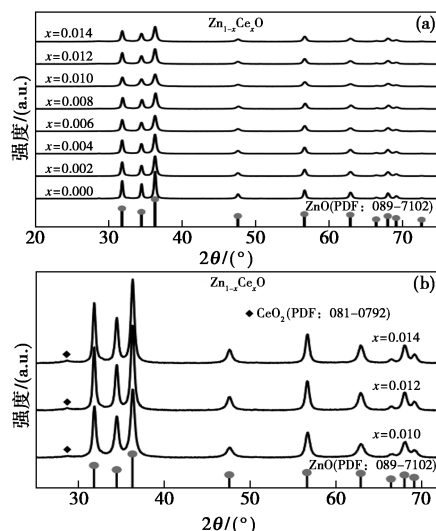


图 2  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  的 XRD 谱图

图 2(b) 是从图 2(a) 中选取的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  ( $x = 0.010, 0.012, 0.014$ ) 样品的 XRD 谱图, 从图 2(b) 可以看出, 在  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量  $x > 0.010 \text{ mol}$  (即掺杂量大于 1.0%) 条件下, 在  $2\theta = 28.63^\circ$  处出现了 1 个强度很低的杂峰, 通过比 PDF 卡发现与  $\text{CeO}_2$  的标准 PDF 卡 (NO. 081—0792) 吻合, 这说明  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量  $x > 0.010 \text{ mol}$  条件下, 出现了  $\text{CeO}_2$  的结晶相。所以我们认为, 随着  $\text{Ce}^{3+}$  的掺杂量的增加,  $\text{Ce}^{3+}$  取代  $\text{Zn}^{2+}$  的位置越来越多, 晶格畸变越严重, 结晶度下降, 引起衍射峰的宽化; 在  $\text{Ce}^{3+}$  的掺杂量  $x > 0.010 \text{ mol}$  后,  $\text{Ce}^{3+}$  的掺杂量达到饱和, 多余的  $\text{Ce}^{3+}$  形成了  $\text{CeO}_2$  结晶相导致结晶度又上升了<sup>[15]</sup>。  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  结晶度随  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量的变化规律与图 1 中随  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量增加  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  的可见光光催化降解甲基橙的效率变化规律相吻合。这是因为结

晶度差的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  样品其比表面积大, 有利于提高  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  对可见光的利用率, 使得光催化活性提高、光催化降解效率提升。所以, 采用凝胶-燃烧法合成的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  可见光光催化剂, 最佳  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量为  $x=0.010\text{mol}$  (即掺杂量为 1.0%)。

## 2.2 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 光催化动力学研究

在点火温度  $500^\circ\text{C}$ , 保温时间 15min 条件下, 可见光照射时间不同,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  对甲基橙的降解率曲线见图 3。从图可以看出, 在点火温度  $500^\circ\text{C}$ , 保温时间 15min, 在可见光照射条件下,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  降解甲基橙的效率随着光照时间  $t$  的增加而增加, 可见光照射 18h 后,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  对甲基橙的降解率已经超过 90%, 在可见光照射 20h 后条件下,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  对甲基橙的光催化降解率达到了 90.69%, 且光照 18h 后降解效率趋于平缓上升态势。

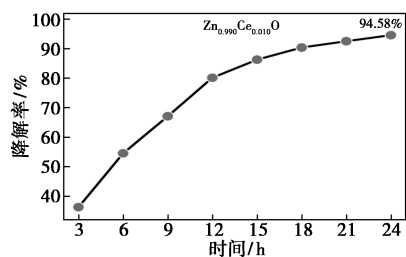


图3  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  对甲基橙的降解率曲线图

$\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  对甲基橙的催化降解一级动力学曲线见图 4。从图可以看出,  $\ln(c/c_0)$  与光照时间  $t$  的线性关系良好, 表明  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  对甲基橙的光催化降解速率方程符合一级反应动力学方程<sup>[26-27]</sup>,  $\ln(c/c_0) = -kt - b = -0.1223t - 0.05436$ ,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  降解甲基橙的速率常数为 0.1223/min。

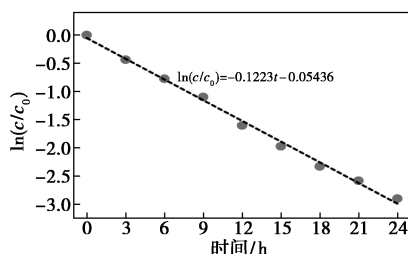


图4  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  对甲基橙的催化降解一级动力学曲线图

## 2.3 点火温度对光催化性能的影响

在点火温度不同 ( $450^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $550^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $650^\circ\text{C}$ ), 保温时间 15min, 可见光照射 20h 条件下,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  对甲基橙的降解率曲线见图 5。从

图可以看出, 随着点火温度的升高,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  光催化降解甲基橙的效率呈先上升后下降态势, 在点火温度为  $500^\circ\text{C}$  条件下的降解效率略高于点火温度为  $450^\circ\text{C}$  时的降解效率, 在点火温度超过  $500^\circ\text{C}$  后, 降解效率下降较快, 在点火温度为  $500^\circ\text{C}$  条件下所得  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  的光催化降解效率最高达到 86.16%。

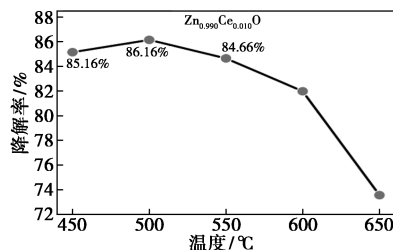


图5 不同点火温度所得  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  对甲基橙的降解率曲线图

不同点火温度所得  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  的 XRD 谱图见图 6。从图可以看出, 随着点火温度的升高,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  的衍射峰位置和强度分布没有发生改变, 与  $\text{ZnO}$  标准 PDF 卡 (NO. 089—7102) 吻合, 没有其他物质的衍射峰出现, 但随着点火温度的升高,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  的各衍射峰强度逐渐增强。这说明点火温度升高没有导致杂相的产生, 但  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  的结晶度随着点火温度的升高而变好, 所以在点火温度高于  $500^\circ\text{C}$  以后,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  结晶度增加导致比表面积减小, 不利于  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  对可见光的利用, 使得光催化降解效率降低。

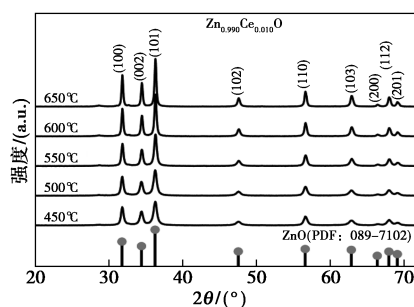


图6 不同点火温度所得  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  的 XRD 谱图

由于在图 5 中的降解效率曲线显示, 点火温度为  $450^\circ\text{C}$  条件下,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  对甲基橙的降解率略低于点火温度为  $500^\circ\text{C}$  条件下的降解率, 这与图 6 中所得两者的结晶度分析结果及结晶度对降解效率的影响分析结果相违背。为了对此进行解释, 对不同点火温度 ( $450^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $550^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $650^\circ\text{C}$ ), 保温 15min 条件下所得样品进行了 TG 分析,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  的 TG 曲线见图 7。从图可以看

出,随点火温度升高, $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 在室温至 $800^{\circ}\text{C}$ 范围内的失重率逐渐减少,且点火温度为 $450^{\circ}\text{C}$ 条件下所得样品的失重率明显高于 $500^{\circ}\text{C}$ 条件下的样品,在点火温度高于 $500^{\circ}\text{C}$ 条件下所得样品的失重率在2%以内且变化不大。这说明,点火温度高于 $500^{\circ}\text{C}$ 后,样品的燃烧反应完全程度明显高于点火温度为 $450^{\circ}\text{C}$ 。虽然点火温度为 $450^{\circ}\text{C}$ 条件下所得样品的结晶度比点火温度为 $500^{\circ}\text{C}$ 所得样品的差,会有更好的可见光的利用率,但由于其点火温度低,导致燃烧反应不完全,所得样品表面覆盖了未完全燃烧的产物,使其可见光的利用率较低,导致降解率低于点火温度为 $500^{\circ}\text{C}$ 所得样品。所以,采用凝胶-燃烧法合成 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 可见光光催化剂的最佳点火温度为 $500^{\circ}\text{C}$ 。

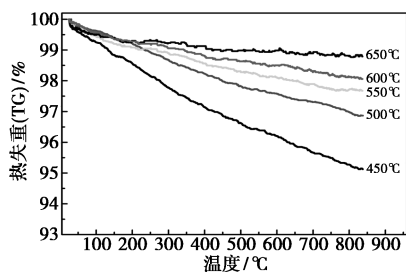


图7 不同点火温度所得 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 的TG曲线图

## 2.4 保温时间对光催化性能的影响

在点火温度为 $500^{\circ}\text{C}$ ,可见光下照射20h条件下,不同保温时间(5min、15min、30min、45min、60min)所得 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 对甲基橙的降解率曲线见图8。从图可以看出, $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 对甲基橙的降解率随着保温时间增加而呈下降态势,保温时间为5min条件下, $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 对甲基橙的降解率最高,达到90%左右,而保温时间为60min的降解率下降比较明显,降至80%左右。

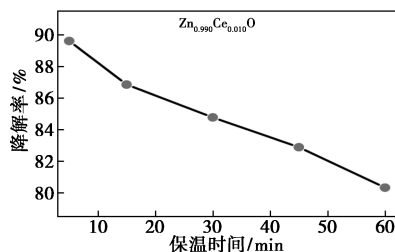


图8 不同保温时间所得 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 对甲基橙的降解率曲线图

在点火温度为 $500^{\circ}\text{C}$ ,可见光下照射20h条件下,不同保温时间(5min、15min、30min、45min、60min)所得 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 的XRD谱图见图9。从图可以看出,所得样品的衍射峰较少,峰形明显宽

化,随着保温时间的增加衍射峰的位置和强度分布没有明显差异,通过与具有纤锌矿结构的ZnO标准PDF卡(NO. 089—7102)比对,所得 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 的衍射峰位置及强度分布与标准PDF卡相吻合,说明所得产物具有闪锌矿结构的纯相。虽然所得 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 的衍射峰的位置和强度分布随着保温时间增加没有明显变化,但随着保温时间增加各衍射峰强度逐渐增加。这说明随着保温时间增加所得 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 的结晶度逐渐增加,这一变化规律与 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 的可见光光催化降解甲基橙的效率变化规律相吻合。这是因为结晶度增加,导致 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 的比表面积减小,不利于 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 对可见光的利用,使得光催化活性降低、光催化降解效率变差。所以,采用凝胶-燃烧法合成的 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 可见光光催化剂最佳的保温时间为5min。

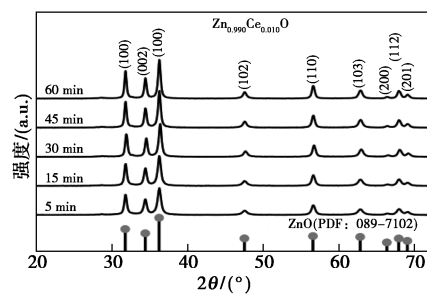


图9 不同保温时间所得 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 的XRD谱图

## 2.5 循环使用次数对光催化性能的影响

在点火温度 $500^{\circ}\text{C}$ ,保温时间5min,可见光照射20h条件下, $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 循环使用对甲基橙的降解率曲线见图10。从图可以看出,在点火温度 $500^{\circ}\text{C}$ ,保温时间5min,可见光照射20h条件下, $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 对甲基橙的降解率,随着循环使用次数的增加,呈下降趋势,循环使用5次后样品的降解率还能达到74.31%,说明 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 样品具有良好的再生性能。

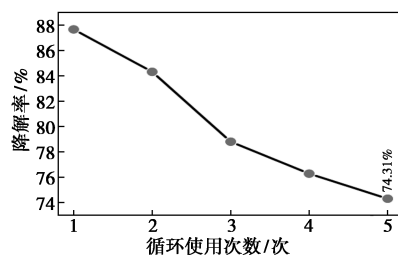


图10  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 循环使用对甲基橙的降解率曲线图

在点火温度 $500^{\circ}\text{C}$ ,保温时间5min,可见光照射20h条件下, $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 的FT-IR谱图见图

11. 从图可以看出,未循环使用的  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  有  $342\text{cm}^{-1}$ 、 $1626\text{cm}^{-1}$ 、 $1385\text{cm}^{-1}$  和  $483\text{cm}^{-1}$  等 4 个特征吸收峰,其中  $483\text{cm}^{-1}$  是  $\text{Zn}-\text{O}$  键的特征吸收峰, $3420\text{cm}^{-1}$ 、 $1626\text{cm}^{-1}$  和  $1385\text{cm}^{-1}$  的特征吸收峰应归属于  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  表面羟基或桥联羟基的伸缩和弯曲振动吸收峰<sup>[28]</sup>;循环使用 5 次后,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  除了  $3420\text{cm}^{-1}$ 、 $1626\text{cm}^{-1}$ 、 $1385\text{cm}^{-1}$  和  $483\text{cm}^{-1}$  等 4 个特征吸收峰外还多出了  $1371\text{cm}^{-1}$ 、 $1230\text{cm}^{-1}$  和  $749\text{cm}^{-1}$  特征吸收峰,这 3 个特征吸收峰应该归属于甲基橙  $\text{C}-\text{H}$  的特征吸收峰,这说明循环使用后,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  的表面吸附有甲基橙,表面被污染导致降解效率降低;此外,  $3420\text{cm}^{-1}$ 、 $1626\text{cm}^{-1}$ 、 $1385\text{cm}^{-1}$  和  $483\text{cm}^{-1}$  等 4 个特征吸收峰的吸收强度要大于未循环使用样品,这是由于循环使用后,样品表面吸附空气中的水导致羟基增多<sup>[28]</sup>。因此,随着循环使用次数增加,样品表面被污染更严重,光催化降解效率逐渐降低。

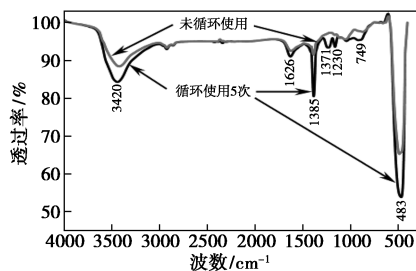


图 11  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  的 FT-IR 谱图

## 2.6 $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ 的 FE-SEM 分析

在点火温度  $500^\circ\text{C}$ ,保温时间 5min 条件下,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  的 FE-SEM 图见图 12。从图可以看出,采用凝胶-燃烧法合成的  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$ ,形貌不规则,粒径分布比较均匀,最小的颗粒 20nm 左右,最大颗粒 100nm 左右,平均粒径 50nm。

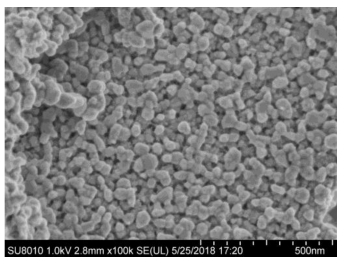


图 12  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  的 FE-SEM 图

## 3 结论

(1)以凝胶-燃烧法合成了  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  可见光光催化剂,  $\text{Ce}^{3+}$  最佳掺入量为  $x=0.010$ ,最佳点火温度为  $500^\circ\text{C}$ ,最佳保温时间为 5min,所得样品的

平均粒径 50nm,降解甲基橙的速率常数为  $0.1223/\text{min}$ ,循环使用 5 次后  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  样品的降解效率为 74.31%,具有良好的再生性能。

(2)掺入  $\text{Ce}^{3+}$  能显著地提高 ZnO 的可见光光催化降解甲基橙的效率,其光催化效率是未掺入  $\text{Ce}^{3+}$  的 2 倍以上。未掺杂的 ZnO 在可见光照射 20h 后光催化降解效率不到 30%,在  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂量为  $x=0.010\text{mol}$  条件下,对甲基橙的光催化降解率达到 90.69%。

(3)点火温度和保温时间对  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  的光催化效率影响较大。随着点火温度和保温时间的上升,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  的结晶程度上升,比表面积减小,不利于  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  对可见光的利用,使得光催化活性降低、光催化降解效率变差。最佳制备工艺条件是点火温度为  $500^\circ\text{C}$ ,保温时间为 5min。

(4)循环使用次数对光催化降解效率有一定的影响,随着循环使用次数的增加,  $\text{Zn}_{0.990}\text{Ce}_{0.010}\text{O}$  表面吸附有甲基橙以及空气中的水,使得样品表面被污染导致光催化降解效率降低。

## 参考文献

- [1] 唐兴兴,袁军,江学良,等.不同形貌 ZnO 的制备及其光催化性能研究[J].化工新型材料,2018,46(2):197-200.
- [2] 黄慧玲,潘明珠.三维分级结构纳米 ZnO 光催化功能材料的研究进展[J].化工新型材料,2018,46(4):27-31.
- [3] Zhang X Y, Deng Y J, Liu J K, et al. Mass preparation and novel visible light photocatalytic activity of C and Ag Co-modified ZnO nanocrystals[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 459: 1-9.
- [4] Yu W L, Zhang J F, Peng T Y. New insight into the enhanced photocatalytic activity of N-, C- and S-doped ZnO photocatalysts[J]. Appl Catal B Environ, 2016, 181(12): 220-227.
- [5] 孙连志,赵圣哲,高志伶,等. Ag/ZnO 纳米纤维的制备及光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(6): 907-914.
- [6] 张丽,王倩,赵谦. CdS/ZnO 复合光催化剂降解亚甲基蓝的研究[J]. 化学研究与应用, 2018, 30(1): 137-142.
- [7] 于艳,姚秉华,杨帆,等.  $\text{TiO}_2$ -ZnO 复合中空微球的制备及其光催化性能[J]. 复合材料学报, 2018(S2): 1-6.
- [8] Mohammadyari P, Nezamzadeh-Ejchieh A. Supporting of mixed ZnS-NiS semiconductors onto clinoptilolite nano-particles to improve its activity in photodegradation of 2-nitrotoluene[J]. RSC Advances, 2015(57): 75300-75310.
- [9] 姜建辉,梁鹏举,刘速,等. Cu、Ni 共掺杂 ZnO 光催化性能及机理[J]. 无机化学学报, 2018, 34(3): 499-506.
- [10] 张学伟,张学亮,王鑫,等. 类石墨碳修饰提高 ZnO 纳米棒阵列光催化活性和光稳定性的研究[J]. 催化学报, 2018, 39(5): 973-981.

- [11] 陈洁.稀土掺杂氧化锌纳米材料的制备及其光催化性能研究[D].武汉:武汉科技大学,2016.
- [12] 殷巧巧,乔儒,童国秀.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.
- [13] 田志茗,王鑫月.La 掺杂 ZnO 的制备及其光催化降解孔雀石绿[J].过程工程学报,2018,18(4):1-6.
- [14] 惠爱平,马建中,刘俊莉.微波辅助水热法合成的可见光响应型 Sm 掺杂 ZnO 微晶的光催化性能和抗菌活性[J].材料导报,2017,31(2):13-19.
- [15] 惠爱平.Ce<sup>3+</sup>,Sm<sup>3+</sup>,Fe<sup>3+</sup> 掺杂纳米 ZnO 的制备及其光催化和抗菌性能研究[D].西安:陕西科技大学,2016.
- [16] 刘俊莉,惠爱平,李妍,等.“蝉蛹状”Ce 掺杂纳米 ZnO 的制备及光催化性能研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(5):60-64,76.
- [17] 郎集会,李天顺,张思琪,等.化学沉淀法合成稀土 Er 掺杂 ZnO 纳米颗粒的研究[J].吉林师范大学学报(自然科学版),2016,37(4):29-33.
- [18] 孟庆明,王鉴.并流沉淀法合成 Fe 掺杂 ZnO 及其光催化脱氮性能[J].化工学报,2017,68(1):437-443.
- [19] 汪海伦,王瑶,朱维菊,等.水热合成 ZnO 及其光催化性能研究[J].化工新型材料,2017,45(7):194-196.
- [20] Lian S Y, Huang H, Zhang J M, et al. One-step solvothermal synthesis of ZnO-carbon composite spheres containing different amounts of carbon and their use as visible light photocatalysts[J]. Solid State Communications, 2013, 155: 53-56.
- [21] 樊英鸽.溶胶-凝胶法制备一维 ZnO 纳米棒及其光学性能研究[J].化工新型材料,2018,46(4):189-192.
- [22] Fu M, Li Y, Wu S, et al. Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(4): 1587-1591.
- [23] 耿涛,蔡红.ZnO 及其掺杂 Mn 纳米粒子的微乳液法合成[J].光谱实验室,2013,30(4):1893-1896.
- [24] 张宏,赵俊峰,张锡兰,等.ZnO/CNTs 复合材料吸附脱除 H<sub>2</sub>S 的性能研究[J].化学研究,2017,28(5):612-616.
- [25] 陈林,何爱红,刘悦,等.凝胶-燃烧法制备掺铝氧化锌(ZAO)纳米粉体[J].化工新型材料,2015,43(7):54-56.
- [26] 向芸,李石庚,陈林,等.凝胶-燃烧法制备 LaNiO<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>NiFeO<sub>6</sub> 光催化剂的比较研究[J].材料导报,2016,30(S1):252-255.
- [27] 张忠铭,钟福新,莫德清,等.氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及其光催化性能[J].化工新型材料,2014,42(7):156-158,162.
- [28] 武志富,李素娟.氢氧化锌和氧化锌的红外光谱特征[J].光谱实验室,2012,29(4):2172-2175.

收稿日期:2018-07-31

修稿日期:2019-10-23

(上接第 199 页)

具有较强的吸附能力,在紫外-可见光照射 2h 对罗丹明 B 溶液的降解率达到 95.6%。而且在可见光和紫外光的照射条件下有近乎相同的催化能力,这在氧化锌光催化过程中提高太阳光能利用率方面的发展具有重大的意义。

### 参考文献

- [1] 黄文艺,魏慧丹,史智鹏,等.ZnO@SiO<sub>2</sub> 核壳量子点的制备及其荧光性能的研究[J].光学学报,2015,35(8):209-217.
- [2] 田会娟,郭强强,郝斌,等.表面活性剂对纳米氧化锌形貌和发光性能的影响[J].材料导报,2016,30(4):69-72.
- [3] 赵晓晓,高志华,郝树宏,等.不同形貌纳米氧化锌的制备及其对有机催化反应活性的影响研究进展[J].化工进展,2014,33(S1):210-215.
- [4] Qu X, Yang R, Zhao Y, et al. A controllable hydrothermal fabrication of hierarchical ZnO microstructures and its gas sensing properties[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2018, 29(6): 5143-5149.
- [5] Cao M, Wang F, Zhu J, et al. Shape-controlled synthesis of flower-like ZnO microstructures and their enhanced photocatalytic properties[J]. Materials Letters, 2017, 192: 1-4.
- [6] Saha R, Karthik S, Balu K S, et al. Influence of the various synthesis methods on the ZnO nanoparticles property made using the bark extract of terminalia arjuna[J]. Materials Chemistry & Physics, 2018, 209: 208-216.
- [7] Thongam D D, Gupta J, Sahu N K, et al. Investigating the role of different reducing agents, molar ratios, and synthesis medium over the formation of ZnO nanostructures and their photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(2): 1110-1122.
- [8] Montero-Muñoz M, Ramos-Ibarra J E, Rodríguez-Páez J E, et al. Role of defects on the enhancement of the photocatalytic response of ZnO nanostructures[J]. Applied Surface Science, 2018, 448: 646-654.
- [9] Yi Z, Wang J, Jiang T, et al. Photocatalytic degradation of sulfamethazine in aqueous solution using ZnO with different morphologies[J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(4): 171457-171466.
- [10] Núñez M Y N, Cruz A M L. Nitric oxide removal by action of ZnO photocatalyst hydrothermally synthesized in presence of EDTA[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018, 81: 94-101.

收稿日期:2018-08-08

修稿日期:2019-10-19