

文章编号: 1000-5862(2018)03-0226-05

太阳光活性的 Ce/ZnO 复合材料的制备及其表征

简绍菊^{1,2}, 杨为森^{1*,3}, 林维晟^{1,3}

(1. 武夷学院生态与资源工程学院 福建 武夷山 354300; 2. 江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022;

3. 闽北竹产业公共技术创新服务平台 福建 武夷山 354300)

摘要: 以竹纤维为模板 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用模板法制备了一系列不同 Ce 掺杂量的 Ce/ZnO 复合材料. 通过 SEM、TG、FT-IR、XRD 等方法对该复合材料的形貌和结构进行了表征. 采取太阳光光照, 以罗丹明 B(Rhodamine B) 的脱色降解率为指示模型, 考察了浸泡时间和 Ce 掺杂量对该催化剂催化活性的影响. 实验结果表明: 浸泡 3 h 获得的前驱体在 600 °C 下煅烧 2 h 制备的含 Ce 质量分数为 1.0% 的 Ce/ZnO 复合材料催化性能最佳, 太阳光照射 390 min 时 Rhodamine B 降解率为 92.61%.

关键词: Ce; ZnO; 太阳光; 罗丹明 B

中图分类号: O 643; TB 383 文献标志码: A DOI:10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.03.02

0 引言

水是人类的生命源泉, 是工农业与城市发展的重要资源. 随着工业的飞速崛起和人口数量的急剧增加, 有机污染物特别是染料废水的不达标排放带来了环境的恶化, 导致水源生态系统遭到破坏, 严重危害了人类的身体健康. 因此, 对水污染的防治已迫在眉睫. 光催化降解作为一种新型的处理环境污染技术, 具有环保、绿色、高效的特点, 得到广泛的应用^[1-3]. 纳米 ZnO 是一种环境兼容、价格低廉且性能稳定的半导体材料, 但 ZnO 中的价带电子只有在紫外光照射下才能被激发到导带中生成电子-空穴对, 而使其具有的一定光催化活性, 从而限制了其在可见光催化中的应用^[4-6]. 近年来, 研究开发新型环境友好型的可见光光催化剂受到国内外研究者的广泛关注^[7-12]. 稀土 Ce 元素的基态能量与激发态相近, 能吸收部分可见光, 且 Ce 具有未填满的 4f 和 5d 轨道, 容易产生多电子组态, 从而有效地抑制光生电子-空穴的复合, 是一种较为理想的掺杂元素^[13-15]. 李长全等^[14]采用模板法制备了 ZnO 纳米管, 再将纳米 CeO_2 与 ZnO 纳米管进行复合, 结果表明 CeO_2 /

ZnO 复合纳米管具有良好的太阳光活性. 模板法可利用模板物的空间限域作用来调控合成材料的形貌和结构, 具有易操作、工艺简单等优点^[8].

本文以竹材加工废弃物竹纤维为模板制备了片状 Ce/ZnO 复合材料, 探讨了不同浸泡时间与不同 Ce 掺杂量时该材料在太阳光下对罗丹明 B 的催化降解活性的影响, 并考察了该催化剂的循环使用性能.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

硝酸铈六水合物, 二水合乙酸锌, 无水乙醇均为分析纯; 水为 2 次蒸馏水.

KSL-1200X 高温箱马弗炉; UV-4100 紫外可见分光光度计; AUY-120 分析天平; AVATAR330 傅里叶变换红外光谱分析仪; VEGA300U 扫描电子显微镜(SEM); SDT Q600 热失重仪器; D5000 X-ray 衍射仪.

1.2 Ce 掺杂 ZnO 复合材料的制备

称取一定量的二水合乙酸锌加入到无水乙醇

收稿日期: 2017-12-01

基金项目: 国家自然科学基金(51406141), 福建省中青年骨干教师教育科研课题(JAT170592), 福建省大学生创新创业训练计划(201710397063)和福建省生态产业绿色技术重点实验室开放基金(WYKF2017-13)资助项目.

通信作者: 杨为森(1983-), 男, 福建三明人, 讲师, 博士, 主要从事纳米材料及金属有机催化研究. E-mail: yangweisen@126.

com

中,磁力搅拌使其完全溶解,再加入一定量的六水合硝酸铈(Ce与ZnO的摩尔比分别为0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%),搅拌至完全溶解,得到均匀的混合盐溶液.称取1.5 g干燥而又疏松的竹纤维加入到上述盐溶液中,浸泡一定时间后自然风干,得到不同Ce掺杂量的ZnO前驱物($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{竹纤维}$).将上述前驱物放入马弗炉中以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率从室温升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 后恒温煅烧2 h,制得不同Ce掺杂量的ZnO复合材料.

1.3 太阳光催化降解

通过罗丹明B溶液的脱色降解率来表征Ce/ZnO复合材料的光催化性能.取20 mg Ce/ZnO复合材料加入到100 mL浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明B溶液中,避光搅拌1 h后,每隔30 min取样,离心分离后测定上层清液的 A_{ps} 值,通过工作曲线计算该时刻罗丹明B的浓度.根据 $D_t = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$ 计算降解率,其中 D_t 为罗丹明B溶液的降解率(%); C_0 为罗丹明B溶液初始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_t 为 t 时刻剩余罗丹明溶液的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 前驱物的热稳定性分析

图1是含Ce掺杂质量为2.0%的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{竹纤维}$ 的热失重曲线图.由图1可见,样品在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 之前的失重主要是前驱物中残留的水和乙醇挥发所引起的;在 $200\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的失重主要是由于醋酸锌和硝酸铈受热分解所引起的;在 $350\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的失重主要是由于竹纤维的进一步分解造成的; $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以后趋于稳定,说明竹纤维模板中的无机盐解分解完全,剩下的物质为纯的Ce/ZnO复合物.

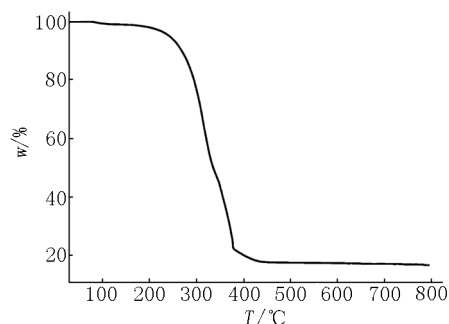


图1 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{竹纤维}$ 的TG曲线

2.2 XRD 分析

图2为不同Ce掺杂量的Ce/ZnO的XRD曲线图.由图2可知,在 $2\theta = 31.6^\circ(100)$ 、 $34.4^\circ(002)$ 、 $36.2^\circ(101)$ 、 $47.7^\circ(102)$ 、 $56.7^\circ(110)$ 、 $62.8^\circ(103)$ 、 $66.5^\circ(200)$ 、 $67.9^\circ(112)$ 、 $69.2^\circ(201)$ 处出现了六方晶系纤锌矿氧化锌的9个结晶峰,这与标准卡片(No. 36-1451)的衍射峰完全相同.纯ZnO的特征吸收峰尖锐,未出现其他杂质峰,具有较高的纯度和很好的结晶度.Ce/ZnO复合材料除了出现了纤锌矿的氧化锌9大衍射峰外,同时还在 $2\theta = 28.5^\circ(111)$ 处出现了面心立方结构 CeO_2 的特征衍射峰,且该衍射峰强度随着铈掺杂量的提高而逐渐增强,而ZnO的特征吸收峰强度则明显降低,这是因为包覆在ZnO晶粒表面的 CeO_2 抑制了ZnO晶粒的生长^[15-16].

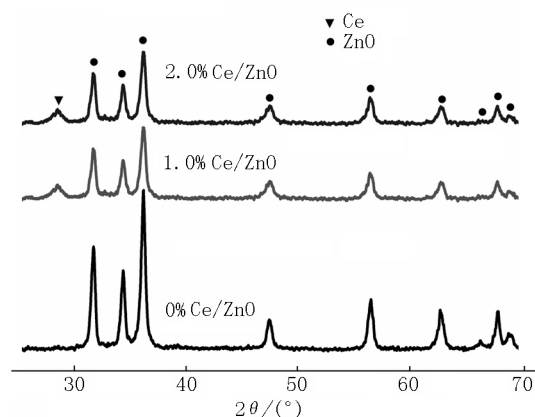


图2 不同Ce掺杂量的Ce/ZnO复合材料的XRD图

2.3 FT-IR 分析

图3为不同浸泡时间制备的前驱物经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧2 h制得的Ce/ZnO复合材料的红外光谱图.由图3可见,在 $3\,300\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为Ce/ZnO复合材料表面吸附的水形成的羟基特征吸收峰;在 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为样品中游离水的H—O—H弯曲振动吸收峰; 460 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于ZnO的Zn—O键,随着吸附时间的延长,该吸收峰的强度逐渐增强.

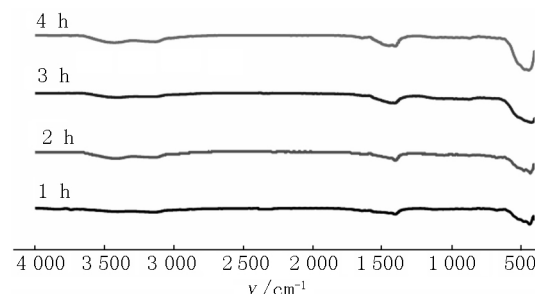


图3 Ce/ZnO复合材料的红外光谱图

2.4 SEM 分析

图 4 为在 600 °C 下煅烧制得的纯 ZnO 和含 Ce 质量分数为 1.0% 的 Ce/ZnO 复合材料的 SEM 图. 由图 4 可知, 煅烧后得到的样品均保持了模板物的

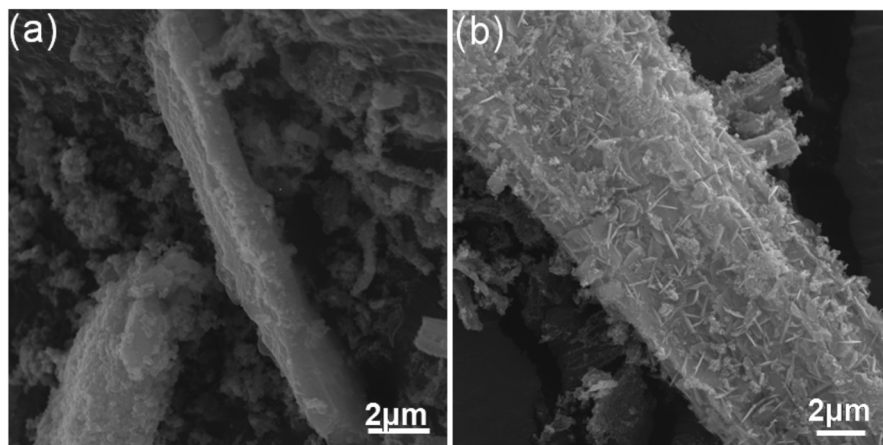


图 4 600 °C 煅烧制得的纯 ZnO (a) 和 1.0% Ce/ZnO (b) 复合材料的 SEM 图

2.5 太阳光光催化性能分析

2.5.1 对照实验 图 5 为对照实验图, 由图 5 可知, 经太阳光照射 390 min 后, 在无催化剂时, 罗丹明 B 溶液的降解率非常低, 趋于 0, 这说明罗丹明 B 在太阳光下是比较稳定的; ZnO 对罗丹明 B 的降解率只有 78.26%, 主要是由于 ZnO 只能吸收波长较短的紫外光, 对太阳光的利用低.

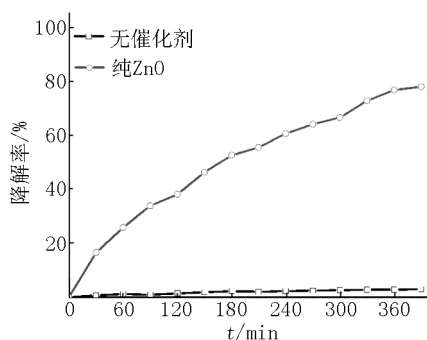


图 5 对照实验图

2.5.2 最佳浸泡时间 图 6 是竹纤维在盐溶液中分别浸泡 1、2、3、4 h 后经 600 °C 煅烧 2 h 制得的 Ce 掺杂质量为 1.0% 的 Ce/ZnO 复合材料对罗丹明 B 的降解曲线图. 由图 6 可知, 浸泡时间对复合材料的光催化性能有一定的影响. 浸泡 3 h 制得的催化剂的光催化活性最高, 催化速率最快, 在太阳光照射 390 min 后罗丹明的降解率可达到 92.61%. 分别浸泡 1、2、4 h 制得的催化剂, 在太阳光照射 390 min 后对罗丹明 B 的降解率分别为 84.19%、88.12%、85.16%. 这可能是因为浸泡时间过短时, 硝酸铈和醋酸锌盐在竹纤维表面的吸附还没达到饱和, 导致 Ce 掺杂量过低而未能起到良好的分离电子-空穴的

纤维形貌, 纯 ZnO 由大量的纳米颗粒堆积而成, 较为致密, 材料的比表面积相对较低; 1.0% Ce/ZnO 复合材料表面呈片状结构, 提高了催化剂和染料分子的接触面积, 这对光催化反应是非常有利的.

作用, 因此光催化活性不高; 浸泡时间过长时, 吸附在模板上的铈离子达到过饱和甚至沉淀, 晶体中过多的 Ce 演变为电子和空穴的复合中心, 在 ZnO 中达到饱和并形成新相, 减小了 ZnO 晶体的有效表面面积, 从而降低了光催化活性.

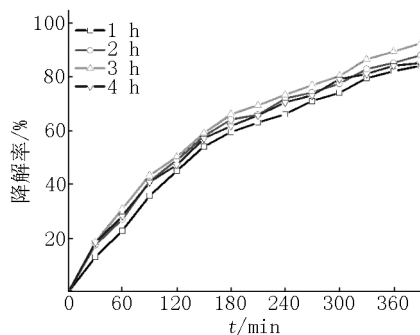


图 6 不同浸泡时间制得的 Ce 掺杂同量为 1.0% 的 Ce/ZnO 的复合材料对罗丹明 B 的降解曲线图

2.5.3 Ce 掺杂量对光催化的影响 图 7 为纯 ZnO 和 Ce 掺杂质量为 0.5% ~ 2.0% 的 Ce/ZnO 对罗丹明 B 光照 390 min 后的降解曲线图, 由图 7 可知, 纯 ZnO 对罗丹明 B 的降解率为 78.26%, 当 Ce 掺杂质量为 1.0% 时的降解率最高, 为 92.61%, 而 Ce 掺杂质量分别为 0.5%、1.5% 和 2.0% 的 Ce/ZnO 复合材料对罗丹明 B 的降解率分别为 88.76%、90.99% 和 90.86%, 均高于纯 ZnO 的降解率. 可见掺杂后的复合材料的光催化性能均优于纯 ZnO 的光催化性能, Ce 的掺入可有效改善 ZnO 的光催化活性.

在光催化前 90 min, 降解速率较快, 罗丹明 B 溶液浓度的减少并未明显降低 ZnO 的光催化速率, 90 min 之后降解速率降低, 趋于平缓, 因此对复合

材料前 90 min 的光催化实验结果用准一级动力学方程进行拟合,如图 8 所示,拟合结果见表 1。

准一级动力学方程 $\ln(C_0/C_t) = kt$,其中 C_0 为初始染料溶液的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_t 为 t 时刻染料溶液的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); k 为光催化反应速率常数 (min^{-1}); t 为光催化反应时间 (min)。

由表 1 可知,Ce 掺杂质量分别为 0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 的 Ce/ZnO 复合材料对罗丹明 B 的光催化反应速率常数 (k) 分别为 0.004 55、0.005 38、0.006 26、0.005 30、0.004 88 min^{-1} ,可见,当 Ce 掺杂质量小于 1.0% 时 k 随着其含量的增加而提高;当 Ce 掺杂质量为 1.0% 时 k 最大,而后随着 Ce 掺杂质量的提高 k 值逐渐降低,但均高于纯 ZnO 的 k 。这是因为 Ce 存在未填满的 4f 和 5d 电子层,能够促进界面电荷的转移,从而抑制光生电子-空穴的复合^[17]。另外,Ce 本身的能级结构复杂,掺杂后能降低 ZnO 的洁净度,减少 ZnO 的禁带宽度,降低带隙能,拓宽 ZnO 的光谱相应范围,提高对太阳光的利用率,从而提高 ZnO 的光催化活性^[18]。但是当 Ce 的质量分数超过 1.0% 时,ZnO 的表面被过多的 Ce 占据,阻碍了 ZnO 对染料分子吸附,减少了反应接触面积,同时过多的 Ce 还会成为光生电子-空穴对的复合中心,从而降低 ZnO 的光催化活性^[19]。

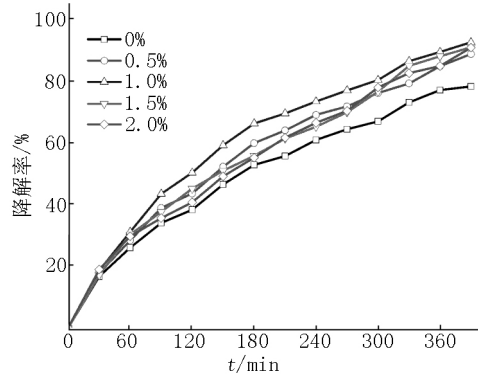


图 7 Ce/ZnO 复合材料对罗丹明 B 的降解曲线图

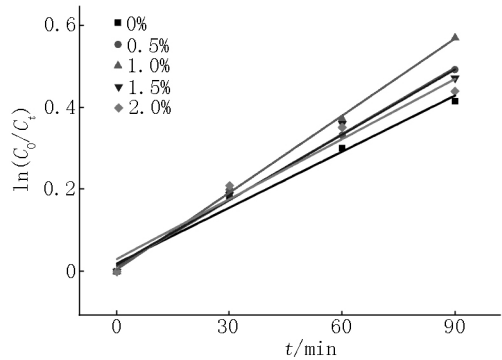


图 8 准一级动力学拟合曲线

表 1 光催化反应动力学参数及降解效率

样品 / %	动力学方程	R^2	降解率 / %
0	$0.004\ 55t + 0.019\ 9$	0.978 87	78.26
0.5	$0.005\ 38t + 0.013\ 1$	0.992 40	88.76
1.0	$0.006\ 26t + 0.005\ 3$	0.997 91	92.61
1.5	$0.005\ 30t + 0.016\ 7$	0.981 62	90.99
2.0	$0.004\ 88t + 0.031\ 1$	0.949 67	90.86

2.5.4 光催化剂的回收实验 图 9 为浸泡 3 h 得到的前驱物经 600 ℃ 煅烧 2 h 制得的 Ce 掺杂质量为 1.0% 的 Ce/ZnO 催化剂的光催化重复使用柱状图。从图 9 可知,该催化剂在经过 4 次使用后对罗丹明 B 的催化降解仍在 90% 以上,说明该催化剂具有很好的重复利用性能。

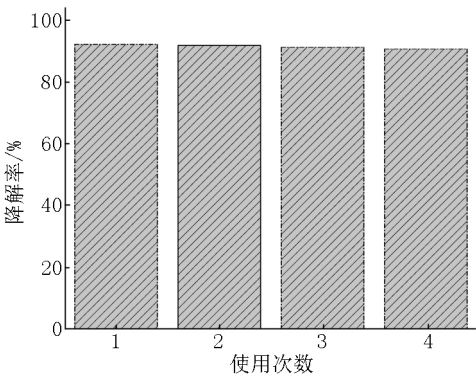


图 9 催化剂的重复使用性能

3 结论

以竹纤维为模板制备了具有太阳光活性的片状结构的 Ce/ZnO 复合材料,考察了浸泡时间和 Ce 掺杂质量对复合材料催化性能的影响。结果表明,浸泡时间和 Ce 掺杂质量对光催化剂性能均有不同程度的影响;当 Ce 掺杂质量分数为 1.0% 时,浸泡时间 3 h 得到的前驱物经 600 ℃ 煅烧 3 h 得到的复合材料对罗丹明 B 催化降解性能最好。该光催化剂使用 4 次以后对罗丹明 B 催化降解率仍保持在 90% 以上,具有重复使用性。

4 参考文献

[1] Yu Changlin ,Fan Caifeng ,Yu J C ,et al. Preparation of bismuth oxyiodides and oxides and their photooxidation characteristic under visible/UV light irradiation [J]. Materials Research Bulletin 2011 ,46(1) :140-146.

[2] Yu Changlin ,Yu J C ,Zhou Wangqin ,et al. WO₃ coupled P-TiO₂ photocatalysts with mesoporous structure [J]. Catalysis Letters 2010 ,140(3/4) :172-183.

[3] 弓莹 ,刘慧瑾 ,高雯雯 ,等. 纳米 Fe-ZnO 晶体光催化降

- 解染料废水 [J]. 应用化工 2016 45(11):2115-2117.
- [4] 简绍菊, 杨为森, 林维晟, 等. Ag 掺杂 ZnO 纳米纤维的制备及其光催化性能 [J]. 现代化工 2015 35(10):84-86.
- [5] 简绍菊, 左甜, 杨为森, 等. 静电纺丝制备 Ag/ZnO 复合材料及其光催化性能研究 [J]. 江西师范大学学报:自然科学版 2017 41(3):225-228.
- [6] Dong Zhenghong, Lai Xiaoyong, Halpert J E, et al. Accurate control of multishelled ZnO hollow microspheres for dye-sensitized solar cells with high efficiency [J]. Advanced Materials 2012 24(8):1046-1049.
- [7] 杨娟, 李建通, 缪娟. Bi₂O₃/TiO₂ 复合纳米颗粒的可见光光催化性能 [J]. 无机化学学报 2011 27(3):547-555.
- [8] 田泽, 郑焘, 许晶晶, 等. SnO₂/ZnO 复合中空纤维材料的制备及其光催化性能 [J]. 化学试剂 2012 34(5):444-448.
- [9] 龙腾发, 李磊, 颜昌琪, 等. 可见光响应型 ZnO/Bi₂O₃ 复相光催化剂的制备及其性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2011 40(6):1607-1611.
- [10] Yi Shasha, Yue Xinzhen, Xu Dandan, et al. Study on photogenerated charge transfer properties and enhanced visible-light photocatalytic activity of p-type Bi₂O₃/n-type ZnO heterojunctions [J]. New J Chem 2015 39(4):2917-2924.
- [11] Wetchakun N, Chaiwichain S, Inceesungvorn B, et al. BiVO₄/CeO₂ nanocomposites with high visible-light-induced photocatalytic activity [J]. ACS Applied Materials and Interfaces 2012 4(7):3718-3723.
- [12] 郑焘, 田泽, 孙佳星, 等. Sn⁴⁺ 掺杂 TiO₂ 中空纤维材料的制备及光催化性能 [J]. 化学研究与应用 2012 24(1):79-83.
- [13] Karunakaran C, Gomathisankar P, Manikandan G. Preparation and characterization of antimicrobial Ce-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic detoxification of cyanide [J]. Materials Chemistry & Physics 2010 123(2/3):585-594.
- [14] 李长全, 罗来涛, 熊光伟. CeO₂/ZnO 复合纳米管的制备及其光催化性能的研究 [J]. 化学学报 2010 68(10):1023-1026.
- [15] 汪应灵, 谢友海, 薛载坤, 等. Ce 掺杂 ZnO 纳米晶的光催化性能研究 [J]. 人工晶体学报 2011 40(4):917-920.
- [16] Du Fangli, Wang Ning, Zhang Dongmei, et al. Preparation, characterization and infrared emissivity study of Ce-doped ZnO films [J]. Journal of Rare Earths 2010 28(3):391-395.
- [17] Tong Tianzhong, Zhang Jinlong, Tian Baozhu, et al. Preparation of Ce-TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity [J]. Journal of Colloid and Interface Science 2007 315(1):328-388.
- [18] Ahmad M, Ahmed E, Zafar F, et al. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanopowders synthesized by combustion method [J]. Journal of Rare Earths 2015 33(3):255-262.
- [19] 于翔鹏, 傅佳佳, 王鸿博. 碱沉淀法制备 Ce 掺杂 ZnO 及其光催化性能 [J]. 材料科学与工程学报 2015 33(4):591-594.

The Fabrication and Characterization of Sunlight-Active Ce/ZnO Composites

JIAN Shaoju^{1,2}, YANG Weisen^{1*,3}, LIN Weisheng^{1,3}

(1. School of Ecology and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan Fujian 354300, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;

3. Science and Technology Innovation Public Service Center of Minbei Bamboo Industry, Wuyishan Fujian 354300, China)

Abstract: A series of sunlight-active ZnO doped with different amounts of Ce are prepared by template method using Zn(OAc)₂ · 2H₂O · Ce(NO₃)₃ · 6H₂O as materials and bamboo as the template and characterized by SEM, FT-IR, XRD, TG. The effects of dipping time and Ce doped amounts on the photocatalytic performance of Ce/ZnO composites are studied by using the degradation of Rhodamine B as the model reaction under sunlight condition. The experimental results show that the 1.0% Ce/ZnO composites prepared by calcining the precursor which is dipped for 3 h at 600 °C for 2 h makes degradation rate of Rhodamine B solution 92.61% under sunlight illuminating 390 min.

Key words: Ce; ZnO; sunlight; Rhodamine B

(责任编辑: 刘显亮)