

文章编号: 1000-5862(2021)03-0221-05

静电纺丝制备太阳光活性空心 Ce/ZnO 复合纳米纤维

杨为森^{1,2,3}, 李路平¹, 孙守严¹, 简绍菊^{1,2,3*}

(1. 武夷学院生态与资源工程学院, 福建 武夷山 354300; 2. 闽北竹产业公共技术创新服务平台, 福建 武夷山 354300; 3. 武夷学院福建省生态产业绿色技术重点实验室, 福建 武夷山 354300)

摘要:以 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 为铈源、 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 为锌源、聚丙烯腈为载体, 运用静电纺丝技术结合高温焙烧制备了 Ce 掺杂的 ZnO (Ce/ZnO) 纳米催化剂。采用扫描电镜、热重分析仪、X-射线衍射对制得的复合纳米材料的结构进行分析, 并对其光催化降解孔雀石绿的性能进行研究。研究结果表明: 在制得的催化剂样品中 Ce 掺杂摩尔分数和焙烧温度对样品的催化性能影响显著, 用在 700 °C 时焙烧制备的含 Ce 摩尔分数为 1.00% 的 Ce/ZnO 催化剂样品处理孔雀石绿废水, 经太阳光照 200 min 后, 孔雀石绿溶液的降解率高达 98.60%, 催化降解过程符合复合 1 级动力学, 且催化剂可重复使用。

关键词: 静电纺丝; 复合材料; 光催化; 掺杂; ZnO

中图分类号: O 643; TB 383 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2021.03.01

0 引言

全球工业化进程的不断加快使得人们的生活越来越便利, 但与此同时生态环境也遭到了严重的破坏, 其中被排放到水中的纺织染料已成为全球最重要的水污染源之一^[1]。在纺织染料中含有稳定的芳香环结构, 因而具有较强的抗降解性。孔雀石绿是一种毒性较强的染料, 含孔雀石绿的染料废水对水生生物和人类都具有潜在的致畸性和致癌性。因此, 对孔雀石绿染料废水的治理已迫在眉睫^[2-3]。光催化降解技术具有绿色环保、高效、成本低和可重复使用的优点, 在染料废水治理领域中具有良好的应用前景, 该技术可以充分利用最丰富清洁的太阳能, 已成为保护环境和节约能源的重要手段^[4]。纳米级 ZnO 是一种高效、无毒、生产成本低且光催化活性高的半导体材料。然而, 纯 ZnO 存在比表面积小、光响应范围窄、量子产率低等缺点, 从而阻碍了 ZnO 催化剂的大规模推广应用。研究人员进行了大量的研究来提高 ZnO 的光催化活性, 如在 ZnO 中掺杂特定的阳离子会产生晶格缺陷或晶格局部变形, 这些缺陷会

变成陷阱位点, 从而抑制电子-空穴对的复合并增强 ZnO 的光催化性能^[5-7]。具有未配对的 4f 层电子结构的稀土金属离子(如 La、Ce、Ta、Pd、Co 和 Nd 等)是一类重要的掺杂剂, 可有效地捕获光生电子, 阻止电子-空穴复合, 实现调节和增强 ZnO 光催化性能的作用^[8-14]。A. M. Saad 等^[15]采用微波辐射合成了具有太阳光活性的壳聚糖负载的 ZnO (CH/ZnO) 和 Ce-ZnO (CH/Ce-ZnO) 纳米花, 与纯 ZnO 相比, CH/ZnO 和 CH/Ce-ZnO 对含孔雀石绿 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的染料废水的降解率分别提高了 54% 和 87%。采用高压静电纺丝技术制备的纳米材料具有比表面积高、长径比大等优点, 已在光催化、电负极材料、能源存储和组织工程等领域中得到了应用^[16]。Ouyang Wen 等^[17]以电纺纳米纤维(预氧化 PAN)为模板, 通过溶胶-凝胶法制备了管径约为 100 nm 的 TiO_2 纳米管, 该 TiO_2 纳米管对亚甲基蓝有良好的催化降解效果。

本文以聚丙烯腈为载体, 通过静电纺丝和高温焙烧技术制备了具有中空结构的 Ce/ZnO 复合纳米纤维, 考察了 Ce 掺杂摩尔分数和焙烧温度对复合纳米纤维在太阳光下光催化降解孔雀石绿性能的影响。Ce 掺杂能提高 ZnO 对太阳能的利用率, 对发展循环经济、改善生态环境具有重要意义。

收稿日期: 2020-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(51406141), 福建省自然科学基金(2020J05220, 2020J01419), 福建省中青年骨干教师教育科研课题(JT180551), 福建省大学生创新创业训练(201910397056, 201910397021) 和福建省生态产业绿色技术重点实验室开放基金(WYKF2019-41)资助项目。

作者简介: 杨为森(1983—), 男, 福建尤溪人, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料和有机催化研究。E-mail: yangweisen@126.com

通信作者: 简绍菊(1985—), 女, 江西新余人, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料和光催化材料研究。E-mail: jianshaoju@126.com

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:聚丙烯腈(PAN)、六水合硝酸铈、孔雀石绿和二水合乙酸锌均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司产品。

仪器:高压直流电源,天津东文高压电源有限公司;10 mL型注射泵,湖南纳仪仪器有限公司;紫外-可见分光光度计,南京菲勒仪器有限公司;马弗炉,合肥科晶材料技术有限公司。

1.2 空心 Ce/ZnO 复合纳米纤维的制备

称取 1.5 g PAN 溶解于 10 mL DMF 中,得到 PAN/DMF 溶液。取适量六水合硝酸铈和 0.798 0 g 二水合乙酸锌按 $n(\text{Ce}):n(\text{Zn})=0\% \sim 1.5\%$ 的比例溶解于少量的 DMF 中,并将该溶液与 PAN/DMF 溶液混匀,得 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{PAN}$ 前驱物纺丝溶液。将该纺丝溶液置于一定的电场下进行纺丝制备前驱物纳米纤维膜。将纳米纤维膜在 80°C 下真空干燥 8 h 后装入坩埚中,按一定的升温程序在马弗炉中煅烧 3 h,然后自然冷却得到掺杂不同摩尔分数 Ce 的 $x\text{Ce}/\text{ZnO}$ 复合材料($x=0.25、0.50、0.75、1.00$ 和 1.50)。

1.3 光催化活性测试

利用紫外-可见分光光度计测定一定浓度的孔雀石绿标准溶液的吸光度,通过线性拟合得到标准曲线的回归方程为 $y=0.158x-0.058$, $R^2=0.9998$ 。将 15 mg Ce/ZnO 加入 100 mL 孔雀石绿标准溶液中,于暗处搅拌吸附 60 min,以太阳光为光源进行光催化活性测试,间隔取样,测定上层清液的吸光度,通过回归方程计算孔雀石绿的质量浓度,利用 $D_t=(1-C_t/C_0) \times 100\%$ 计算染料的降解率,其中 D_t 为染料的降解率(%), C_0 和 C_t 分别为染料的初始质量浓度和 t 时刻的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 热失重分析

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{PAN}$ 前驱物的 TG-DTG 曲线如图 1 所示。由图 1 可知,在 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 范围内的质量损失主要是前驱体中 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 分解^[18]及 PAN 发生预氧化所致;在 $350 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内的质量损失是预氧化 PAN 分解导致的。在 600°C 以上前驱体质量基本保持不变,这说明此时在前驱体中的硝酸盐、醋酸盐和模板纤维都已分解完全。

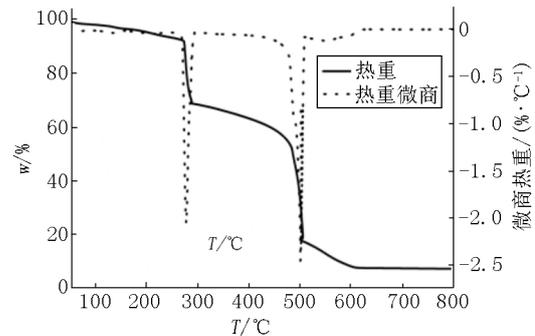


图 1 $2.0\% \text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{PAN}$ 的 TG-DTG 曲线

2.2 扫描电镜分析

图 2(a) ~ 图 2(c) 是 $1.00\% \text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{PAN}$ 前驱体纤维经不同温度焙烧制备的 $1.00\text{Ce}/\text{ZnO}$ 的扫描电镜图。从图 2 可以看出,聚丙烯腈电纺纳米纤维模板物经高温去除后,Ce/ZnO 承袭了纳米纤维的形貌且纤维的直径均在 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 之间。另外,煅烧温度对 $1.00\text{Ce}/\text{ZnO}$ 复合材料的表面形貌有较大影响。在 500°C 时制备的产物基本是实心的纤维,这可能是当温度过低时模板物有部分残留;在 600°C 时制备的复合材料有部分呈中空状;而在 700°C 时制备的 $1.00\text{Ce}/\text{ZnO}$ 复合材料基本呈中空结构,中空结构有利于孔雀石绿和复合材料充分接触,从而改善催化剂的光催化性能。

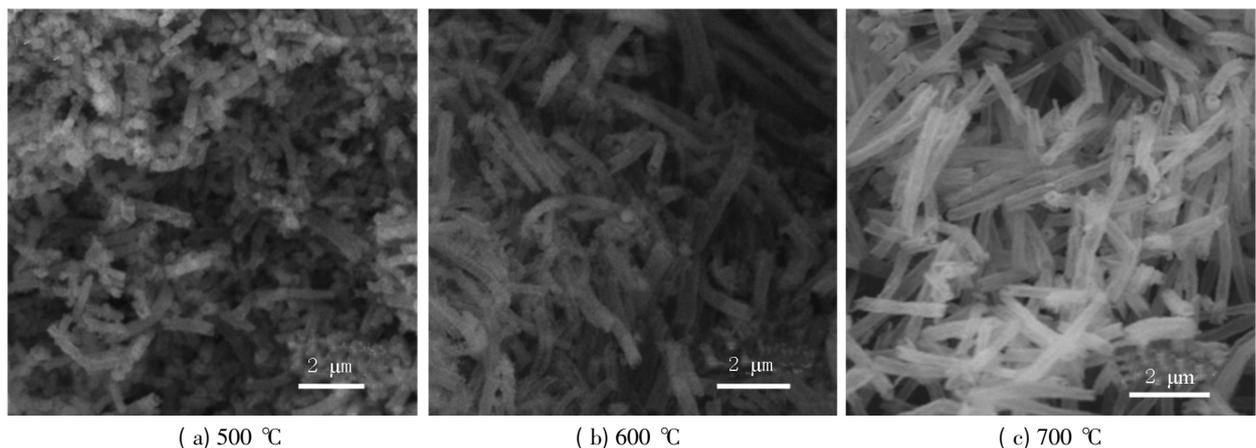


图 2 在不同焙烧温度下制备的 $1.00\text{Ce}/\text{ZnO}$ 的 SEM 图

2.3 X-射线衍射分析

图 3 是在 700 °C 时焙烧制备的 ZnO 和 1.00Ce/ZnO 样品的 XRD 谱图。由图 3 可知, ZnO 样品在 (102)、(101)、(002)、(100) 等晶面的特征峰与六方晶系结构 ZnO 的衍射峰一致(标准卡片 No. 36-1451), 这表明所制得的催化剂纯度较高^[19]。而在 1.00Ce/ZnO 样品的衍射曲线上, 于 28.5° 处出现了微弱的 CeO₂(111) 特征衍射峰, 这说明面心立方结构的 CeO₂ 成功地掺入到 ZnO 中。

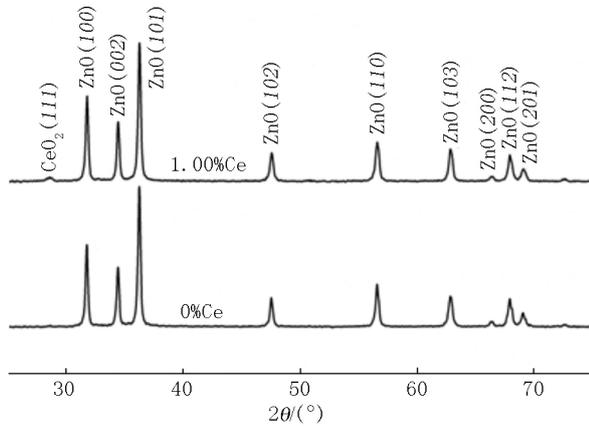


图 3 在 700 °C 时焙烧得到的 ZnO 和 1.00Ce/ZnO 的催化剂 XRD 曲线

2.4 光催化测试分析

2.4.1 焙烧温度的影响 在太阳光照射下, 以 100 mL 含孔雀石绿 15 mg · L⁻¹ 的废水为降解物, 分别经 500 °C、600 °C、700 °C 焙烧 3 h 后得到的 1.00Ce/ZnO 样品降解孔雀石绿废水的光催化活性图谱见图 4。从图 4 可看出, 在 500 °C、600 °C 和 700 °C 时焙烧制得的 1.00Ce/ZnO 样品经太阳光照射 200 min 对孔雀石绿的降解效率分别为 80.36%、88.83% 和 98.60%。可见, 在 700 °C 时焙烧制备的样品的光催化活性最高, 这可能是因为 700 °C 时焙烧制备的样品晶体生长得较为完善, 且具有明显的中空结构, 有利于样品吸附染料分子并发生反应^[20], 从而

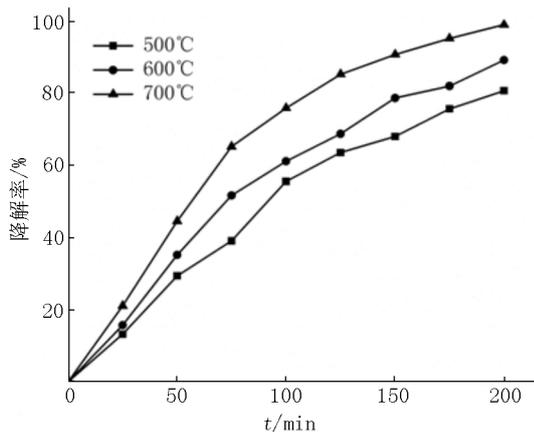


图 4 在太阳光下不同焙烧温度制得的 1.00Ce/ZnO 降解孔雀石绿的光催化活性

表现出良好的光催化活性; 而在 500 °C 和 600 °C 时焙烧制备的复合材料的光催化活性相对更低, 这可能是因为当温度较低时复合材料结晶不够完善, 且材料没有或只有部分呈中空状态, 使得其光催化活性较低。

2.4.2 Ce 掺杂摩尔分数的影响 以 100 mL 含孔雀石绿 15 mg · L⁻¹ 的废水为指示模型, 在太阳光照射下, Ce/ZnO 系列复合材料光催化活性的实验结果如图 5 所示。

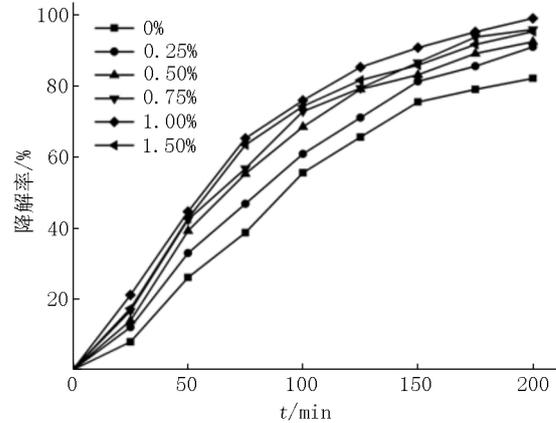
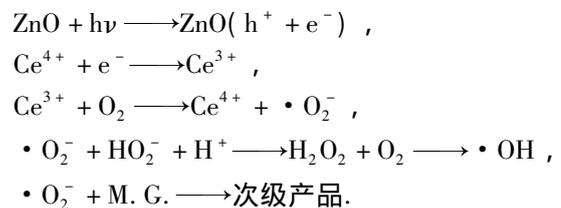


图 5 在太阳光下 Ce/ZnO 系列复合材料降解孔雀石绿的光催化活性

由图 5 可知, 在太阳光照射下, 纯 ZnO 经 200 min 光催化对孔雀石绿的降解效率仅为 81.77%。0.25Ce/ZnO、0.50Ce/ZnO、0.75Ce/ZnO、1.00Ce/ZnO 和 1.50Ce/ZnO 样品在 200 min 内对孔雀石绿的降解效率分别为 90.60%、92.05%、95.46%、98.60% 和 94.90%。可见 Ce 掺杂后的 ZnO 光催化活性得到了提高, 且随着 Ce 掺杂摩尔分数的增大, Ce/ZnO 的光催化性能呈先增后降的趋势, 其中以 1.00Ce/ZnO 样品的光催化性能最佳。其原因是能级结构复杂的 Ce 掺入后引入了杂质能级, 降低带隙能, 从而提高了光生量子的利用率。另外, Ce⁴⁺ 被 ZnO 导带激发的光生电子还原为捕获电子能力更强的 Ce³⁺, 成为捕获电子的陷阱, 增强了光生电子-空穴对的分离效率^[21-22]。但当 Ce 的掺杂摩尔分数过高时会生成 CeO₂ 覆盖在部分纳米 ZnO 的表面上, 从而导致 ZnO 对光的吸收降低^[23], 且捕获阱的间距变小, 导致光催化性能下降^[24]。Ce/ZnO 光催化降解孔雀石绿可能的反应机理为



采用 1 级动力学方程 $\ln(C_t/C_0) = -kt$ 对光催

化降解进行描述,其中 C_0 和 C_t 分别是在吸附平衡时和在太阳光照射 t 时刻时染料的质量浓度, k 是表观速率常数. 不同 Ce 掺杂量的复合材料对孔雀石绿的 1 级反应动力学线性关系如图 6 所示,其动力学方程及相关系数列于表 1 中. 由表 1 可知,纯 ZnO 的降解速率常数为 $0.008\ 04\ \text{min}^{-1}$. 当 Ce 掺杂的摩尔分数为 $0\% \sim 1.50\%$ 时, Ce/ZnO 复合材料的光催化降解速率常数随 Ce 掺杂摩尔分数的增加呈先增加后减小的趋势,且以 $1.00\text{Ce}/\text{ZnO}$ 复合材料对孔雀石绿的降解速率常数为最高.

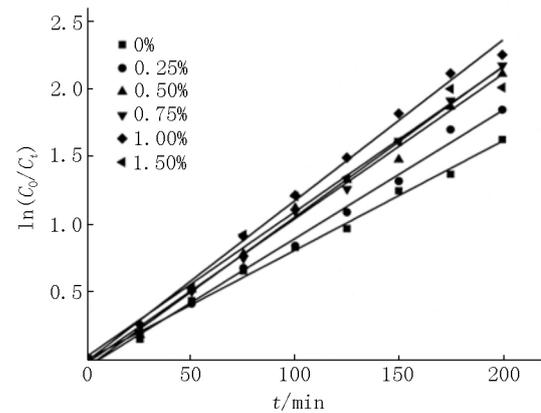


图6 1级动力学拟合曲线

表1 Ce/ZnO 在太阳光下光催化1级反应动力学参数及降解率

样品	动力学拟合方程	k/min^{-1}	R^2	降解率/%
ZnO	$0.008\ 04t - 0.001\ 30$	0.008 04	0.994 6	81.77
0.25Ce/ZnO	$0.009\ 44t - 0.053\ 96$	0.009 44	0.993 4	90.60
0.50Ce/ZnO	$0.010\ 63t - 0.026\ 02$	0.010 63	0.994 3	92.05
0.75Ce/ZnO	$0.011\ 30t - 0.093\ 14$	0.011 30	0.996 7	95.46
1.00Ce/ZnO	$0.011\ 81t - 0.010\ 48$	0.011 81	0.994 8	98.60
1.50Ce/ZnO	$0.010\ 64t + 0.023\ 39$	0.010 64	0.982 9	94.90

2.4.3 回收利用性 将光催化性能最佳的 $1.00\text{Ce}/\text{ZnO}$ 在太阳光下进行循环使用性能测试,结果如图7所示.由图7可知,光催化剂在重复使用4次后其对孔雀石绿的光催化降解率有所下降,但仍能达90%以上.可见 Ce/ZnO 催化剂性能较稳定,能够被循环使用.

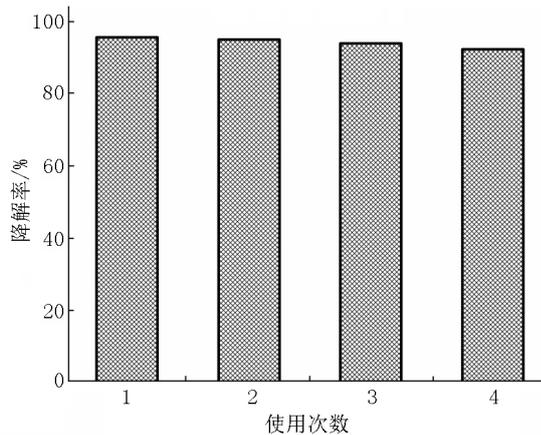


图7 在太阳光照射下 $1.00\text{Ce}/\text{ZnO}$ 光催化降解孔雀石绿的回收实验降解曲线

3 结论

以聚丙烯腈为载体,通过简单的电纺技术和高温焙烧制备了 Ce 掺杂摩尔分数为 $0\% \sim 1.50\%$ 的 Ce/ZnO 复合纳米纤维.研究了焙烧温度和 Ce 掺杂摩尔分数对 Ce/ZnO 复合纳米纤维太阳光催化降解孔雀石绿活性的影响.研究表明:在 $700\ ^\circ\text{C}$ 时焙烧制备的 Ce/ZnO 复合纳米纤维具有中空结构; Ce 掺杂可以提高 ZnO 的太阳光催化速率和降解率; Ce 掺杂摩尔分数为 1.00% 经 $700\ ^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 制备的 Ce/ZnO 复合纳

米纤维在太阳光下对质量浓度为 $15\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的孔雀石绿溶液的降解率为 98.60% ; Ce/ZnO 降解孔雀石绿反应遵循 1 级反应动力学方程;在循环使用 4 次后, Ce/ZnO 对孔雀石绿仍具有良好的降解性能.

4 参考文献

- [1] Rajendran Sa, Khan M M, Gracia F, et al. Ce^{3+} -ion-induced visible-light photocatalytic degradation and electrochemical activity of ZnO/CeO₂ nanocomposite [J]. Scientific Reports, 2016(6): 31641.
- [2] Srivastava S, Sinha R, Roy D. Toxicological effects of malachite green [J]. Aquatic Toxicology 2004 66(3): 319-329.
- [3] Markandeya S, Shukla P, Mohan D, et al. Toxicity of disperse dyes and its removal from wastewater using various adsorbents: a review [J]. Research Journal of Environmental Toxicology 2017, 11: 72-89.
- [4] Sun Qing, Hu Xiaolong, Zheng Shuilin, et al. Effect of calcination on structure and photocatalytic property of N-TiO₂/g-C₃N₄@ diatomite hybrid photocatalyst for improving reduction of Cr(VI) [J]. Environmental Pollution 2019 245(2): 53-62.
- [5] Torres-Hernández J R, Ramírez-Morales E, Rojas-Blanco L, et al. Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles modified with Cu [J]. Materials Science in Semiconductor Processing 2015 37: 87-92.
- [6] Raza W, Faisal S M, Owais M, et al. Facile fabrication of highly efficient modified ZnO photocatalyst with enhanced photocatalytic, antibacterial and anticancer activity [J]. RSC Advances 2016 6(82): 78335-78350.
- [7] Pia-Pérez Y, Tzompantzi-Morales F, Pérez-Hernández R,

- et al. Photocatalytic activity of Al_2O_3 improved by the addition of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ synthesized by the sol-gel method. Photodegradation of phenolic compounds using UV light [J]. Fuel 2017, 198: 11-21.
- [8] Khatamian M, Khandar A A, Divband B, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by $\text{Ln}(\text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+} \text{ or } \text{Sm}^{3+})$ doped ZnO nanoparticles [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, 365: 120-127.
- [9] Yayapao O, Thongtem T, Phuruangrat A, et al. Ultrasonic-assisted synthesis of Nd-doped ZnO for photocatalysis [J]. Materials Letters 2013, 90: 83-86.
- [10] Prakash, Labhane K, Gunvant, et al. Influence of rare-earth metal on the zinc oxide nanostructures: application in the photocatalytic degradation of methylene blue and *p*-nitro phenol [J]. Green Processing and Synthesis 2018, 7(4): 360-371.
- [11] 黄礼丽, 赵深茂, 邓跃全. 稀土钕掺杂氧化锌纳米材料的制备及对罗丹明 B 的降解研究 [J]. 无机盐工业, 2019, 51(8): 88-92.
- [12] Mattia C, Luca C, Maria C P, et al. Combining the highest degradation efficiency with the lowest environmental impact in zinc oxide based photocatalytic systems [J]. Journal of Cleaner Production 2020, 252(4): 119762.
- [13] 简绍菊, 郭凯云, 杨为森, 等. 生物模板法制备高性能 Co/ZnO 太阳光催化剂 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2020, 44(1): 51-55.
- [14] Ameer S B, Belhadjtaief H, Duponchel B, et al. Enhanced photocatalytic activity against crystal violet dye of Co and In doped ZnO thin films grown on PEI flexible substrate under UV and sunlight irradiations [J]. Heliyon 2019, 5(6): 1-8.
- [15] Saad A M, Abukhadra M R, Ahmed A K, et al. Photocatalytic degradation of malachite green dye using chitosan supported ZnO and Ce-ZnO nano-flowers under visible light [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 258: 110043.
- [16] 侯豪情, 许文慧, 丁义纯. 高性能聚合物电纺纳米纤维最新进展 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2018, 42(6): 551-564.
- [17] Ouyang Wen, Liu Shuwu, Yao Kaiqing, et al. Ultrafine hollow TiO_2 nanofibers from core-shell composite fibers and their photocatalytic properties [J]. Composites Communications 2018(9): 76-80.
- [18] 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): 84-88.
- [19] 余长林, 杨凯, 余济美, 等. 稀土掺杂对 ZnO 材料结构及光催化性能的影响研究 [J]. 物理化学学报, 2011, 27(2): 505-512.
- [20] 周兴海. 气电纺制备中空 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 超细纤维及其染料吸附性能研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2016.
- [21] 陈奕桦, 胡俊俊, 丁同悦, 等. CeO_2/ZnO 复合光催化剂制备及其可见光催化性能 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(1): 1-8.
- [22] 王古平, 彭萍萍, 赵森, 等. Ce 掺杂 ZnO 的晶体结构、发光和光催化性能的不同机理 [J]. 化学工程师, 2019, 33(4): 17-21, 30.
- [23] 金伟星, 王从洁, 朱璐莎, 等. 基于 ZIF 的 Ce 掺杂 ZnO 光催化剂催化降解亚甲基蓝废水研究 [J]. 浙江化工, 2019, 50(6): 33-38.
- [24] 王儒杰, 余锡孟, 王芳芳, 等. 竹炭基铈掺杂氧化锌制备及催化降解亚甲基蓝 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(6): 1896-1910.

The Preparation of Hollow Cerium-Doped ZnO Composite Nanofibers with Sunlight Active by Electrospinning

YANG Weisen^{1,2,3}, LI Luping¹, SUN Shouyan¹, JIAN Shaoju^{1,2,3*}

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

2. Science and Technology Innovation Public Service Center, Minbei Bamboo Industry, Wuyishan Fujian 354300, China;

3. Fujian Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, Wuyi University, Wuyishan Fujian 354300, China)

Abstract: The cerium-doped ZnO (Ce/ZnO) is prepared using $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as cerium source, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as zinc source, PAN as carrier template by electrospinning technology combined with high temperature calcination. The nanocomposite material are characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric analyzer (TGA), X-ray diffraction (XRD), and its photocatalytic degradation of malachite green performance is studied. The results show that the Ce content in the sample and calcination temperature have a significant effect on the catalytic performance of Ce/ZnO. When the Ce/ZnO with 1.00% Ce doping amount prepared by calcination at 700 °C is 15 mg, the degradation rate of malachite green solution after 200 min under sunlight can be up to 98.60% and the catalytic degradation of malachite green by Ce/ZnO follows the first-order kinetics, the catalyst has good repeated use performance.

Key words: electrospinning; composite material; photocatalysis; doping; ZnO

(责任编辑: 刘显亮)