

共沉淀法制备稀土 Ce 掺杂的纳米 ZnO 及其光催化降解染料的性能

钟 伟^{*1,2} 夏颖帆² 翟杭玲² 高 越² 李世慧² 吕春欣^{*2}

(¹ 南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210023)

(² 嘉兴学院生物与化学工程学院, 嘉兴 314001)

摘要: 以六水合硝酸锌和六水合硝酸铈(III)为原料, 通过共沉淀法制备了一系列稀土 Ce 掺杂的纳米 ZnO, 并采用 X 射线粉末衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(IR)、扫描电镜(SEM)、X 射线能谱分析(EDS)、紫外可见漫反射光谱对其进行了全面表征。部分样品还通过 X 射线光电子能谱(XPS)和光致荧光光谱(PL)进行了进一步分析。分别在日光和紫外光条件下, 对这一系列 Ce 掺杂的 ZnO 进行了光催化降解亚甲基蓝的性能研究, 得出当 Ce 的掺杂量为 3%(n/n)时(ZnO-3%Ce), 其光催化活性最佳, 光催化降解亚甲基蓝的效率均超过 98%。选取 ZnO-3%Ce 作为催化剂, 分别进一步考察其在日光和紫外光下对罗丹明 B 和甲基橙的光催化降解性能。研究表明, ZnO-3%Ce 在日光和紫外光下均表现出较好的光催化降解效果, 体现出良好的光降解普适性。日光下光降解效率顺序为: 亚甲基蓝 > 罗丹明 B > 甲基橙, 而紫外光下降解效率顺序为: 罗丹明 B > 亚甲基蓝 > 甲基橙。最后, 我们研究了催化剂 ZnO-3%Ce 的循环利用及稳定性性能。实验结果表明: 该催化剂循环使用 3 次之后, 光催化效率仍然稳定在 97% 以上, 并且其结构和组成保持不变, 体现出优异的稳定性和应用前景。

关键词: 纳米氧化锌; 稀土元素; 掺杂; 光催化; 降解; 染料

中图分类号: O614; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)01-0040-13

DOI: 10.11862/CJIC.2020.006

Preparation by Co-precipitation Method and Photocatalytic Performances on the Degradation of Dyes of Ce³⁺-Doped Nano-ZnO

ZHONG Wei^{*1,2} XIA Ying-Fan² ZHAI Hang-Ling² GAO Yue² LI Shi-Hui² LÜ Chun-Xin^{*2}

(¹State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

(²College of Biological, Chemical Sciences and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001, China)

Abstract: A series of nano-ZnO doped with different amounts of cerium were prepared by co-precipitation method with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as raw materials. The as-made samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). Some samples were further characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photoluminescence (PL). Photocatalytic activity of these materials toward photodegradation of methylene blue (MB) was evaluated under UV and sunlight irradiation, respectively. It was found that the sample with 3% Ce³⁺ doped ZnO, named as ZnO-3%Ce, exhibited highest photocatalytic activity among the prepared samples and its MB-degradation efficiency was over 98%. Then, the sample of ZnO-3%Ce was selected to further evaluate its photocatalytic activity toward photodegradation of rhodamine B (RhB) and methyl orange (MO) under both UV and sunlight irradiation. The results showed that the sample of ZnO-3%Ce presented good photodegradation activity under both UV and sunlight condition. The order

收稿日期: 2019-08-29。收修改稿日期: 2019-10-15。

中国博士后科学基金项目(No.2017M621697)和浙江省自然科学基金一般项目(No.LY18B010007)资助。

*通信联系人。E-mail: weizhong@mail.zjxu.edu.cn, chunxin0923@163.com

of photodegradation efficiency under sunlight irradiation was as follows: MB>RhB>MO, while the photocatalytic activity under UV irradiation was increased by the following order RhB>MB>MO. The stability of ZnO-3%Ce catalyst was studied by cyclic experiments. The results showed that the photodegradation efficiency still retained more than 97% after three cycles, suggesting that the catalyst maintained its structure and component and presented good stability and application prospect.

Keywords: nano-ZnO; rare earth element; doping; photocatalysis; degradation; dyes

0 引 言

随着当代社会经济的高速发展,环境问题,尤其是水污染问题日益突出,已成为全球亟待解决的问题。废水中含有大量的致癌性化学物质,严重破坏生态系统,危害人体健康^[1-5]。针对水污染问题,我国政府出台了一系列方针政策,例如 2013 年 11 月浙江省委十三届四次全会推出“五水共治”大政方针,强调以治污水作为首要重点任务;2015 年 4 月国务院正式出台“水十条”,在全国范围内大力开展水污染防治。

国内外科学家们通过长期的研究已发展了多种方法进行废水处理,如吸附、沉淀等物理技术以及利用臭氧氧化等化学技术。但这些技术或废水处理效率不高,或成本昂贵,均无法满足现代发展的需求^[6]。另一方面,太阳能作为最丰富的清洁能源,如何方便有效地运用它来治理水污染一直是人们研究的热点之一^[7]。在这种背景下,光催化技术应运而生。其中,应用半导体材料进行光催化降解污水中的有机污染物,特别是从废水中去除残留的染料,成为解决水污染问题的最有前途的方法之一。该方法具有高效、反应能耗低、二次污染小、运行成本低及操作简单等优点,在常温下就可以使大多数不易生物降解的有机物彻底氧化分解^[8-10]。

在众多光催化材料中,ZnO 由于具有光催化活性高、化学稳定性好、容易制备、对人体无害、廉价易得、使用安全等特性而成为一个很有应用前景的光催化材料^[11-17]。但是,ZnO 在光催化应用中也存在以下缺点:(1) 光效应范围窄,只响应紫外光,对太阳光利用率低下;(2) 电子和空穴的分离效率低等问题,从而使其应用受到限制^[13-14,18]。通过金属离子特别是稀土离子复合或掺杂的方法,可以改变 ZnO 的表面形貌,有效地调控其电子能态结构,进而拓宽 ZnO 吸收光子的范围,起到提高光催化性能的作用^[19]。此外,掺杂进来的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,从而减少半

导体表面光生电子与空穴对的复合,使催化剂表面产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 等活性基团,提高催化剂的活性^[20]。因此,如何通过金属离子掺杂的方法制备可见光响应好、催化性能高的复合光催化材料,一直是科学家和工业界关注的热门课题之一。

我们通过共沉淀的方法制备了一系列 Ce 掺杂的 ZnO 光催化材料,分别考察了这些材料在紫外光和日光下光降解亚甲基蓝(MB)、罗丹明 B(RhB)和甲基橙(MO)的光催化降解性能,并测试其催化循环及稳定性。研究表明:适量 Ce 的掺杂,可以极大地提高 ZnO 在日光和紫外光下的光催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验所用的试剂均为分析纯,所用水均为去离子水。六水合硝酸锌、六水合硝酸铈、亚甲基蓝、甲基橙和罗丹明 B 购自于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,氢氧化钠、甲醇和乙醇购自于上海麦克林生化科技有限公司。所有药品和试剂不经任何处理直接使用。

实验中使用的仪器型号如下:红外光谱仪为 NEXUS470(Thermo Nicolet,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 0.5),紫外光谱仪为 Thermo EV201(Thermo Fisher Scientific,扫描范围为 200~800 nm),扫描电子显微镜为 S-4800(日本日立,喷金测试,加压电压为 5 kV),X 射线粉末衍射仪为 DX-2000(丹东方圆仪器公司,采用 Cu $K\alpha$ 辐射源($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$),X 射线光电子能谱为 Escalab 250Xi(Thermo Fisher Scientific),荧光分光光度计为 F-4600 FL(日本日立,扫描范围为 300~700 nm),比表面积与孔隙率分析仪为 TriStar®II 3020(美国麦克公司)。

1.2 沉淀法制备棒状纳米 ZnO^[21]

将 120 mmol NaOH 溶于 30 mL 的去离子水中,

制备成 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液待用。然后将 $20 \text{ mmol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 去离子水中, 制备成 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Zn(NO}_3)_2$ 溶液, 置于 3°C 冰水浴中, 磁力搅拌 10 min , 而后将上述配好的 NaOH 溶液通过恒压漏斗逐滴加入 $\text{Zn(NO}_3)_2$ 溶液中。随后另加 50 mL 去离子水, 混合均匀, 转移至 85°C 水浴加热搅拌反应 30 min , 所形成的悬浊液溶液通过离心进行固液分离, 用去离子水和乙醇分别清洗 3 次, 将得到的白色固体放置在 70°C 烘箱中, 干燥过夜得到棒状纳米 ZnO (1.380 g , 84.7%)。

1.3 共沉淀法制备稀土 Ce 掺杂的纳米 ZnO

将 60 mmol NaOH 溶于 15 mL 的去离子水中, 配制 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液待用。然后将 $10 \text{ mmol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.5 \text{ mmol Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 去离子水中配成 $\text{Zn(NO}_3)_2$ 和 $\text{Ce(NO}_3)_3$ 的混合溶液, 置于 3°C 水浴中进行充分搅拌。将上述配好的 NaOH 溶液通过恒压漏斗逐滴加入 $\text{Zn(NO}_3)_2$ 和 $\text{Ce(NO}_3)_3$ 的混合溶液中, 剧烈搅拌。加入 25 mL 去离子水, 搅拌均匀后移至 85°C 热水浴中加热 30 min , 通过离心将形成的悬浊液固液分离。粗产品经 3 次去离子水和 3 次乙醇洗涤后, 放置 70°C 烘箱中干燥过夜, 得到 $\text{ZnO-5\%Ce}$ (0.773 g , 85.9%)。

其他不同含量 Ce 掺杂的样品制备过程与 $\text{ZnO-5\%Ce}$ 类似, 只是改变 $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的投料量。按此方法合成了一系列 Ce 掺杂的 ZnO 样品, 分别标记为 $\text{ZnO-0.5\%Ce}$ (0.754 g , 91.7%)、 $\text{ZnO-1\%Ce}$ (0.722 g , 86.9%)、 $\text{ZnO-3\%Ce}$ (0.765 g , 88.4%)、 $\text{ZnO-7\%Ce}$ (0.862 g , 92.3%)、 $\text{ZnO-10\%Ce}$ (0.905 g , 91.8%)。

1.4 光催化降解染料实验

(1) 紫外光的光催化反应在暗箱中进行, 光源为 250 W 紫外灯, 光源波长为 365 nm 左右近紫外光, 选用 MB 作为目标降解物。光催化测试时, 取 50 mg 催化剂加入到 50 mL MB 溶液中 (MB 溶液初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 避光磁力搅拌 30 min , 保证吸附达到平衡, 然后打开光源, 间隔 10 min 取样, 用一次性针头通过滤嘴分离催化剂, 取上层清液用 Thermo EV201 型紫外-可见分光光度计测定 MB 的吸收峰。

(2) 日光的光催化反应在室外能充分接触阳光的地方进行, 选用 MB 作为目标降解物。光催化测试时, 取 50 mg 催化剂加入到 50 mL MB 溶液中 (MB 溶液初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 避光磁力搅拌 30 min , 保证吸附达到平衡, 移至日光下, 间隔 10 min 取样, 用一次性针头通过滤嘴分离催化剂, 取上层清液用

紫外-可见分光光度计测定 MB 的吸收峰。

1.5 催化剂的循环利用

根据催化活性比较, 选择光催化性能最优的 $\text{ZnO-3\%Ce}$ 进行了催化剂循环使用实验。具体操作如下: 将光催化测试过的样品进行离心回收, 经过 3 次去离子水洗涤和 3 次乙醇洗涤, 再离心烘干后, 进行下一次同样的光催化实验, 测试其光降解性能及稳定性。

2 结果与讨论

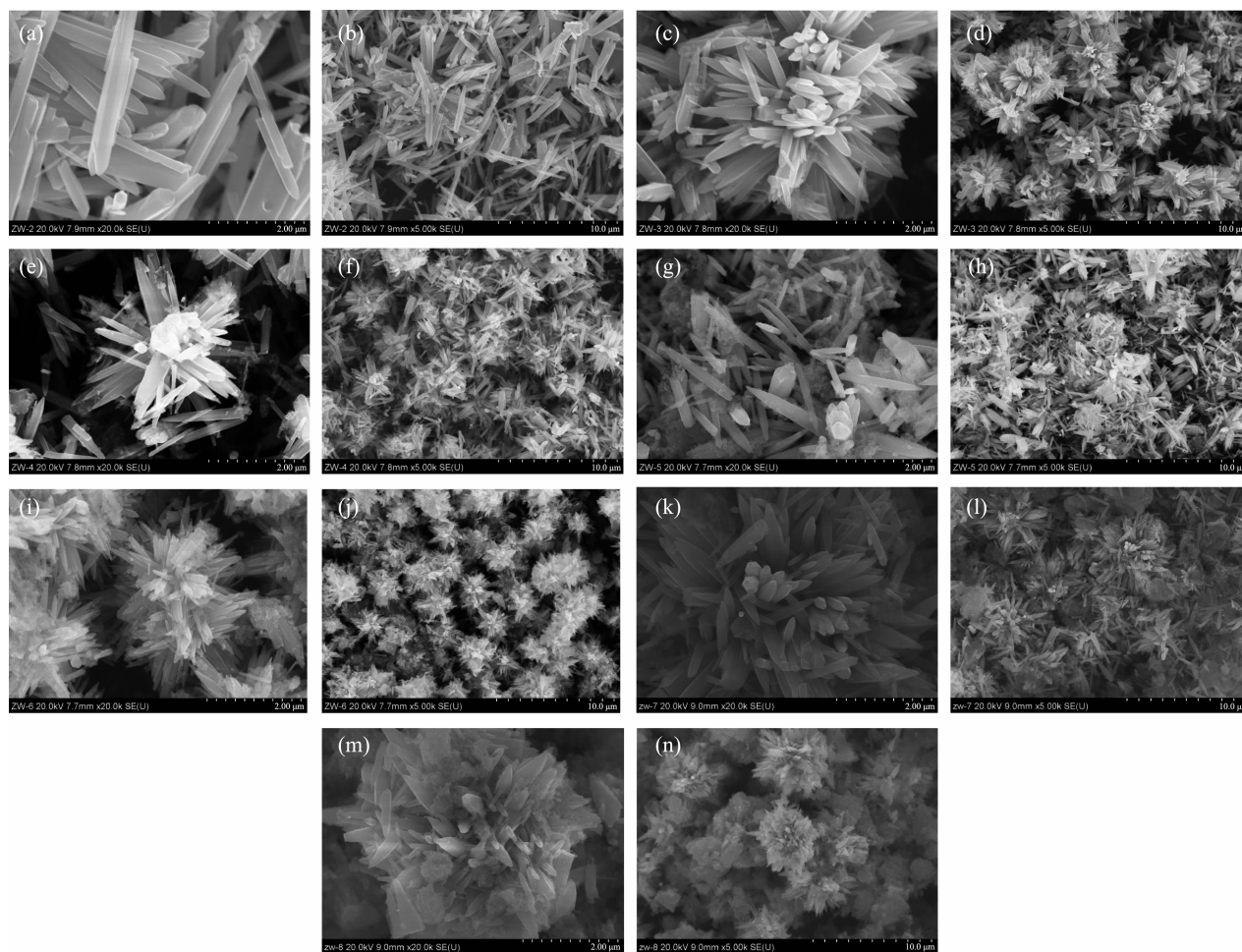
2.1 表面形貌和元素组成分析

图 1 是制备的 ZnO 和 Ce 掺杂的 ZnO 的 SEM 图。由图 1(a,b) 可以看出, 通过沉淀法合成出来的 ZnO 呈比较规则的纳米棒状, 长度为 $2\sim 3 \mu\text{m}$, 直径为 $200\sim 300 \text{ nm}$ 。对于 Ce^{3+} 掺杂的 ZnO 而言, 总体来看, Ce^{3+} 掺杂 ZnO 的形貌趋于由中心向四周发散分布的许多 ZnO 棒组装成团簇的花状结构。 Ce^{3+} 掺杂对 ZnO 纳米棒的直径和长度的影响较大, 对比 SEM 照片可以看出, Ce^{3+} 的掺杂量由 0.5% 逐渐增至 5% , ZnO 纳米棒的直径和长度逐渐减小。但是继续增加 Ce^{3+} 的掺杂量反而不利于 ZnO 的进一步掺杂, 这可能是继续增加 Ce^{3+} 掺杂量, 多余的 Ce^{3+} 形成氧化物, 降低了 ZnO 的表面能, 进而使得 ZnO 纳米棒的直径和聚集度均有增加。随着 Ce^{3+} 掺杂量的增加, ZnO 棒的尺寸有减小趋势, 当 Ce^{3+} 掺杂量为 5% 时, Ce^{3+} 掺杂 ZnO 的尺寸明显小于其它掺杂量的 Ce^{3+} 掺杂 ZnO (图 1(i,j))。继续增加 Ce^{3+} 掺杂量为 7% 和 10% 时, 可以看到 ZnO 棒的尺寸又明显地增大。该结果与 Liu 等^[22] Ce^{3+} 掺杂花状 ZnO 微晶时观察到的 Ce^{3+} 对 ZnO 棒尺寸影响的变化相一致。

此外, 我们还对样品进行了能谱扫描, 结果如表 1 所示。能谱 (EDS) 分析结果表明, 样品中 Ce 与 Zn 的原子比与反应投料理论值有点偏差, $1\%\sim 5\%$ 掺杂量的样品略低于前驱体溶液中的 Zn 与 Ce 的物质的量比值, 而 7% 和 10% 掺杂量的样品稍高于投料理论值, 这可能由于 EDS 属于半定量分析, 测试和分析过程中均存在一定的误差。

2.2 XRD 和傅里叶变换红外光谱分析

制备的 ZnO 和不同含量 Ce 掺杂的 ZnO 的 XRD 图如图 2 所示。所制备的纳米棒状 ZnO 显示出 ZnO 的特征峰, 各峰与 PDF 标准卡片 PDF No.36-1451 基本保持一致, 说明制备的 ZnO 结构均属于六角纤锌矿构型。图中无杂峰的出现, 说明制备的纳米



(a, b) ZnO; (c, d) ZnO-0.5%Ce; (e, f) ZnO-1%Ce; (g, h) ZnO-3%Ce; (i, j) ZnO-5%Ce; (k, l) ZnO-7%Ce; (m, n) ZnO-10%Ce

图 1 ZnO 和 Ce^{3+} 掺杂的 ZnO 的 SEM 图

Fig.1 SEM images of ZnO and Ce^{3+} -doped ZnO

表 1 ZnO 及 Ce^{3+} 掺杂的 ZnO 样品的能谱分析

Table 1 EDS results of ZnO and Ce^{3+} -doped ZnO samples

Photocatalyst	Atomic fraction / %		$n_{\text{Zn}}/n_{\text{Ce}}$	
	Zn	Ce	Theoretical	Actual
ZnO	31.01	0	—	—
ZnO-0.5%Ce	35.35	0	200	—
ZnO-1%Ce	31.52	0.41	100	76.9
ZnO-3%Ce	25.73	0.90	33.3	28.6
ZnO-5%Ce	6.63	0.44	20	15
ZnO-7%Ce	25.72	1.60	14.3	16.1
ZnO-10%Ce	21.45	1.98	10	10.8

ZnO 具有很高的纯度。掺杂不同比例 Ce 的 ZnO 图中各衍射峰均与 PDF 标准卡片 PDF No.36-1451 一致,说明 Ce 的掺入并没有改变 ZnO 的晶体结构,仍为六角纤锌矿构型。此外,在所有 Ce 掺杂后的 ZnO 的衍射曲线上都没有检测出 CeO_2 或 Ce_2O_3 的特征

峰和其它杂峰,其可能原因是 Ce 处于高分散状态或者 Ce 的掺入量过少,使 XRD 难于检测出,同时也表明制备的 Ce 掺杂的 ZnO 具有较高的纯度。类似的现象也在其他 Ce 或 Mn 掺杂的 ZnO 体系中有过报道^[23-24]。比较可以发现,随着 Ce 掺入量的增加,

ZnO 各衍射峰的强度逐渐减小, 衍射峰宽度有所增大, 意味着晶体的粒径有所减小而 ZnO 的含量也有所减少。

图 3 为 ZnO 及 Ce 掺杂的 ZnO 系列材料的红外光谱图。从图中可以看出, 在 $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 处出现的宽

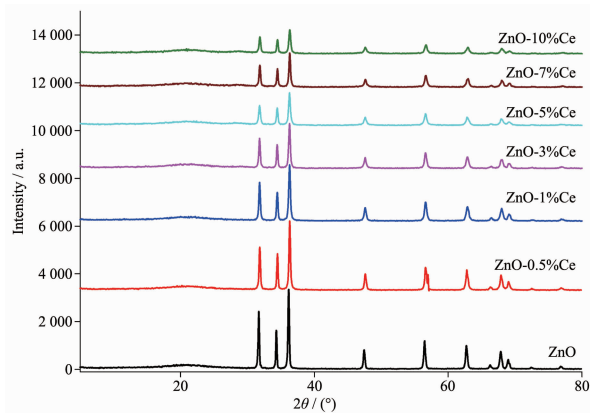


图 2 纳米棒状 ZnO 和不同含量 Ce 掺杂的 ZnO 的粉末 XRD 图

Fig.2 Powder XRD patterns of ZnO and Ce³⁺-doped ZnO samples

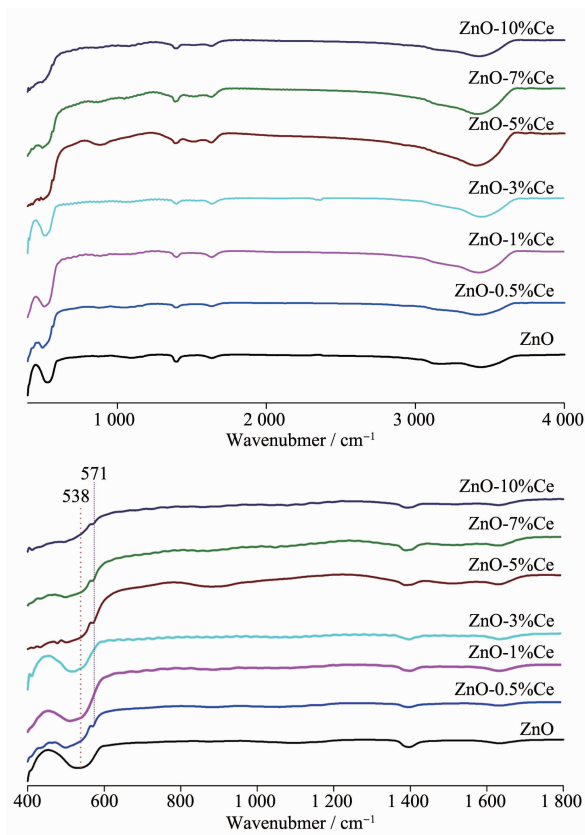


图 3 ZnO 及 Ce 掺杂的 ZnO 系列材料的红外光谱全图 (上) 和局部图 (下)

Fig.3 IR spectra of ZnO and Ce³⁺-doped ZnO samples: full image (top) and partial image (bottom)

吸收峰, 可归因为 ZnO 表面吸附水的 O-H 伸缩振动; ZnO 及 Ce 掺杂的 ZnO 系列材料在 538 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 Zn-O 键的伸缩振动, 与文献报道的发生了近 50 cm^{-1} 的红移^[25], 这可能与制备方法不一样有关。对于 Ce 掺杂的 ZnO 系列材料, 随着掺杂 Ce 含量的增加, 538 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐蓝移, 这可能由于掺杂进来的 Ce 离子取代了部分 Zn 离子, 形成了部分 Ce-O 键。这与 Ce 掺入后在 571 cm^{-1} 出现新的 Ce-O 键振动吸收峰一致。此外, 538 cm^{-1} 处的 Zn-O 吸收峰出现减弱和宽化, 这表明晶体的粒径减小, 这与前面的 XRD 分析结果相一致。

2.3 光吸收性能和带隙分析

采用紫外-可见漫反射谱对 ZnO 和不同含量 Ce 掺杂的 ZnO 进行表征, 最后利用 Kubelka-Mimk 方程进行数据转换, 将漫反射率转化成吸光度, 结果如图 4 所示。从图中可以观察到, 对于所有样品, 在低于 400 nm 区域, 均存在 1 个很强的吸收边带, 说明样品的光吸收源于能带结构的跃迁, 来自于电子从价带 $O2p$ 能级到导带 $Zn3d$ 能级跃迁的本征带隙吸收^[26], 而非来自杂质能级的跃迁。随着 Ce 掺杂量的增加, 吸收边带向长波方向发生轻微移动。此外, 还可以观察到 Ce 掺杂的 ZnO 样品较未掺杂的 ZnO 在可见光区域的光吸收有较高的增强, 这可能是由于 ZnO 价带或导带与 Ce6s 轨道之间电荷转移以及 Ce 掺杂引起的晶格缺陷对光子的吸收增强所导致的。

利用 Tauc 公式: $(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$, 我们对以上样品的带隙宽度进行了估算。其中, α 为吸收系数, C 为常数, h 为普朗克常数, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为带隙

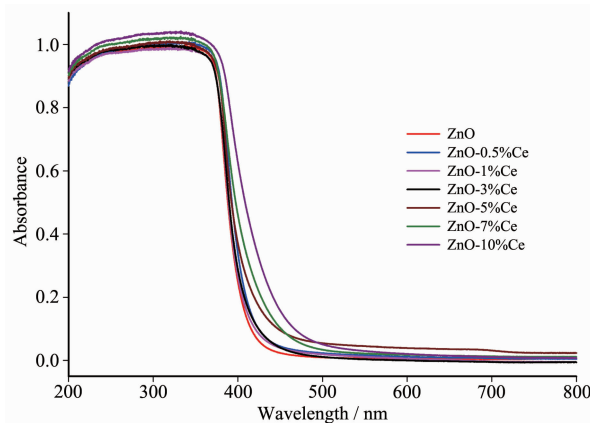
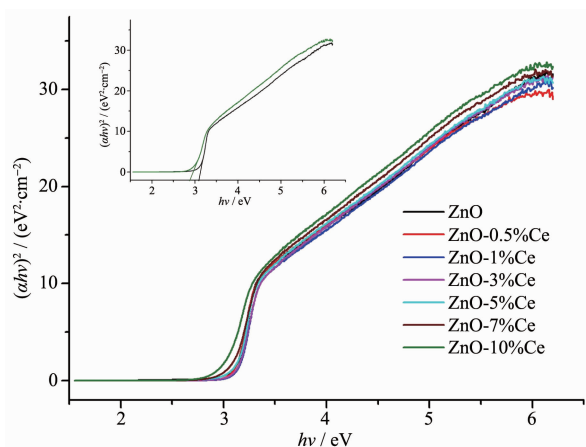


图 4 ZnO 和不同含量 Ce 掺杂的 ZnO 的紫外可见漫反射光谱图

Fig.4 UV-visible diffuse reflectance spectra of ZnO and Ce³⁺-doped ZnO samples

宽度。通过对曲线进行线性拟合,得到的拟合直线与横轴的交点即为样品的带隙宽度值。根据 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线(图 5),可得到其带隙宽度值为表 2 所示。可以看出,相对于 ZnO,随着 Ce 掺杂量的增加,所制备材料的带隙宽度呈逐渐降低趋势,原因可能是随着 Ce 掺入量的增加,Ce 离子 f 轨道上的电子通过电荷传递到 ZnO 的价带或导带的距离逐渐变小。这是金属掺杂 ZnO 材料的一个普遍现象^[24,27]。带隙宽度 E_g 值的变化趋势也与图 4 所示的样品紫外可见漫反射光谱图相一致。



Inset: Example showing how to calculate E_g of the samples

图 5 ZnO 和不同含量 Ce 掺杂的 ZnO 的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线

Fig.5 Plots of $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ for ZnO and Ce³⁺-doped ZnO samples

表 2 制备的光催化剂的带隙宽度值 E_g

Table 2 Band gap energy (E_g) of as-made photocatalysts

Photocatalyst	E_g / eV
ZnO	3.101
ZnO-0.5%Ce	3.096
ZnO-1%Ce	3.087
ZnO-3%Ce	3.077
ZnO-5%Ce	3.045
ZnO-7%Ce	2.918
ZnO-10%Ce	2.894

2.4 ZnO-3%Ce 的比表面积和 XPS 分析

我们选取了后续光催化降解有机染料最好的 ZnO-3%Ce 进行了 N₂ 吸附-脱附测试,结果如图 6 所示。图 6 显示该样品的吸附曲线的左半段缓慢上升,呈现出向上凸起的形状,曲线的右半段则急剧上升,直到相对压强接近 1 时也未呈现出吸附饱和的

现象,属于典型的 II 型吸附等温线。II 型吸附等温线的形成,是由于大孔吸附所引起的不严格的单层到多层吸附,在高压区仍有吸附是由大孔产生的,大孔吸附剂上吸附质与吸附剂间存在较强和较弱亲和力,由此说明制得的粉体中含有一定的中孔和大孔。中孔和大孔的存在使得被降解的分子易于到达孔内部,与催化剂内表面充分接触,从而提高催化剂的光催化效率。从粉体的孔径分布曲线图(图 6 内插图)可以看出,孔径分布范围比较广,主要分布在 10~80 nm 之间,平均孔径范围在 25 nm 左右,比表面积为 17 m²·g⁻¹,均验证了该材料只可能存在中孔和大孔。

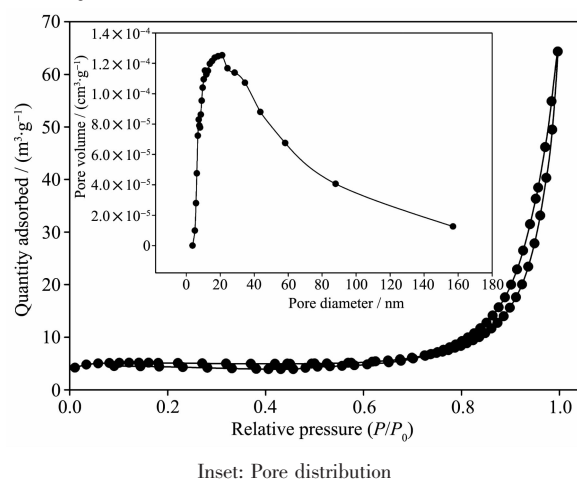


图 6 ZnO-3%Ce 的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.6 N₂ adsorption-desorption isotherms of ZnO-3%Ce

我们进一步通过 XPS 对 ZnO-3%Ce 的元素组成和化学价态进行了测试分析。图 7 分别为 ZnO-3%Ce 样品的全谱以及精细谱,谱图中的所有谱峰均以 284.6 eV 的 C1s 的结合能为基准进行了结合能校正。从图 7(a)可以看出,全谱中含有 Ce、Zn、O 和 C 元素,没有观察到其他杂质元素的谱峰。图 7(b)的 Zn2p 能谱图表明 Zn2p 的结合能为 1 021.3 eV,对比标准谱线^[28]可得出 Zn 为+2 价。图 7(c)的 O1s 能谱图拟合曲线表明该样品中的 O 含有 3 种不同的状态,530.1 eV 对应的是 ZnO 的晶格 O,531.1 eV 归属于氧空位上的氧离子,而 532.1 eV 则属于样品表面吸附的 O^[27,29]。从图 7(d)的 Ce3d 的精细能谱拟合图可知,881.6、885.5、899.9 和 903.9 eV 属于 Ce³⁺的特征峰,而 882.9、888.8、898.0、901.5、907.1 和 916.3 eV 则属于 Ce⁴⁺的典型能谱峰^[30]。因此,XPS 结果表明,掺入到 ZnO 样品中的 Ce 主要以 Ce³⁺和 Ce⁴⁺两种氧化态存在。

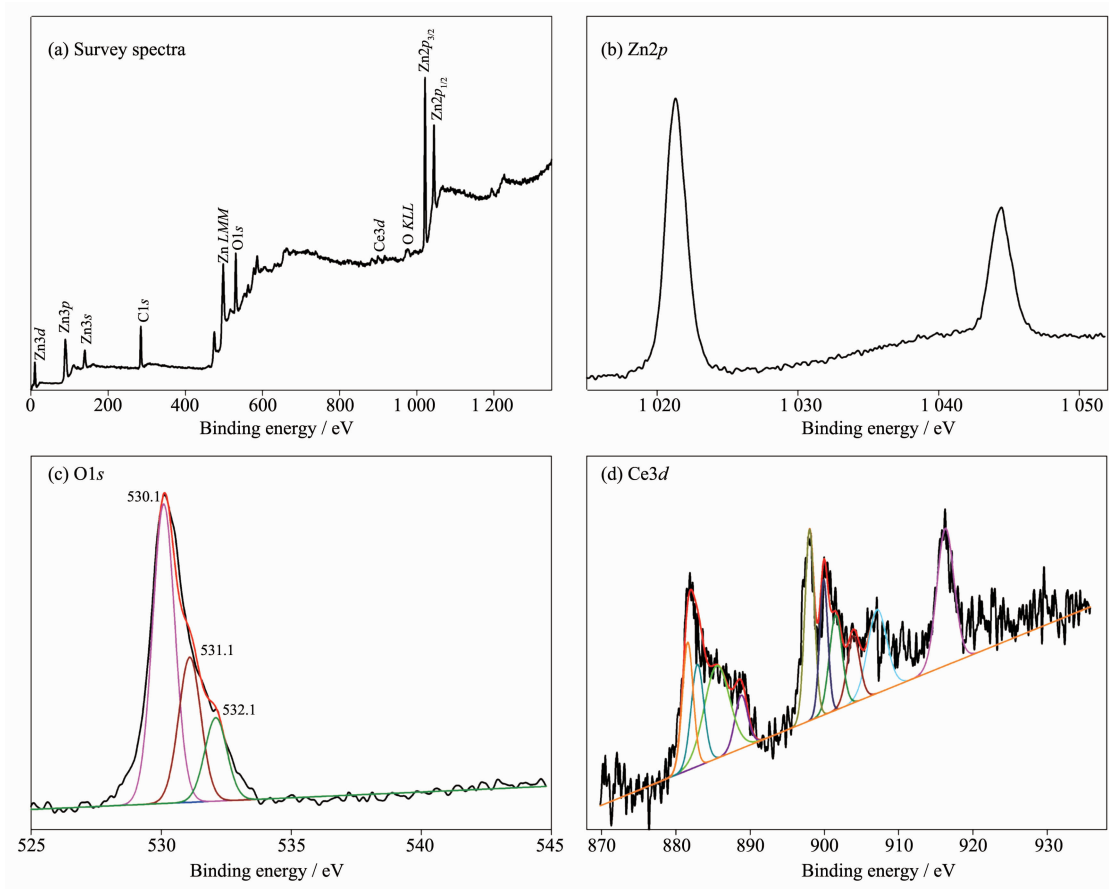


图 7 ZnO-3%Ce 的 XPS 谱图

Fig.7 XPS spectra of ZnO-3%Ce

2.5 光致荧光光谱分析

为了研究 Ce 的掺杂对纳米 ZnO 的光学性能的影响,采用室温光致荧光光谱(PL)测量了部分 Ce 掺杂 ZnO 纳米光催化材料。图 8 给出了 ZnO 及 3 种不同含量的 Ce 掺杂 ZnO 的激发光谱,激发光波长为 360 nm。从图中可以看到所有 ZnO 在 397 nm 附近呈现出较弱的紫外发光且并未因 Ce 掺杂发生移动,表明 Ce 掺杂对激子复合的带边发光并无影响。而在可见发光区,随着 Ce 掺杂含量的不同,555 nm 处的发光强度先升后降,其强度比较为:ZnO-3%Ce>ZnO-1%Ce>ZnO>ZnO-5%Ce, 其中发光最强的 ZnO-3%Ce 的发光强度比纯 ZnO 提升了 1 倍,表明 Ce 掺杂对 ZnO 纳米材料深能级发光有很大影响。一般认为 ZnO 的可见发光是由于材料的缺陷引起的,主要有氧空位机理和锌空位机理。本研究中,光致荧光光谱越强的 ZnO-3%Ce 表现出最好的光催化活性(详见后续光催化部分),即 PL 光谱强度越大,光催化活性越高,表明这类光催化剂遵从氧空位机理。在光致发光过程中,表面氧空位能够束缚光生电子,同时形

成自由激子或束缚激子,并进一步产生荧光。氧空位浓度越大,PL 光谱强度越高。而在光催化氧化反应过程中,氧空位能够成为光生电子的捕获中心,从而有效地抑制了光生电子和空穴的复合,提高光催化效率。

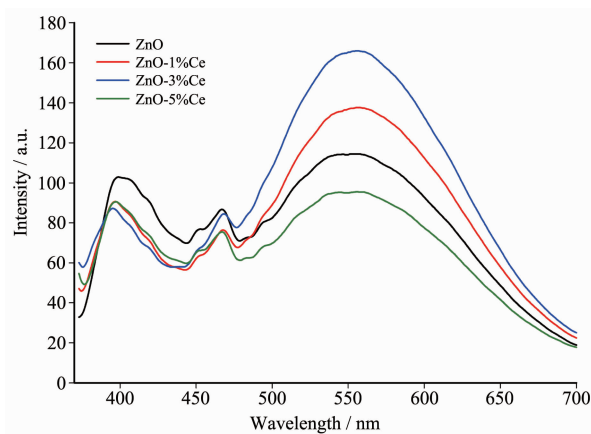


图 8 ZnO 及不同含量 Ce 掺杂的 ZnO 的 PL 光谱

Fig.8 PL spectra of ZnO and ZnO doped with different amounts of Ce

2.6 ZnO 和 Ce 掺杂的 ZnO 在日光和紫外光下光降解有机染料性能研究

MB 是印染工业中广泛使用的主要废物之一,我们以光催化降解浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 为研究目标,分别考察了 ZnO 和系列 Ce 掺杂的 ZnO 材料在日光和紫外光下的光催化活性。由这些样品的紫外图谱监测可知,在日光和紫外光下,相比于未掺杂 Ce 的 ZnO,随着 Ce 掺杂量的增加,这类 ZnO 的光催化活性均遵循先降后升、然后再降低的变化趋势。其中 3%(n/n) Ce 掺杂的样品 ZnO-3%Ce 不管在日光(图 9 右)还是在紫外光(图 10 右)下,催化活性均为最高,并且在 30 min 内降解了 98%左右的 MB。

通常情况下,催化剂光降解有机染料反应遵循一级反应动力学。为验证我们合成的 ZnO 系列催化剂也属于这种情况,利用 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 模型定量研究了 ZnO 系列催化剂降解 MB 的

光催化反应。L-H 动力学方程如下^[31]:

$$r = \frac{kKC}{1+KC}$$

其中, r 是 MB 的降解率, K 是样品表面对 MB 的吸收系数, k 是表面准一级速率常数, C 是亚甲基蓝溶液的浓度。如果样品表面的吸收系数特别小,即 $1 \gg KC$,则:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_a t$$

其中, k_a 是表观速率常数, C_0 和 C 分别代表 MB 溶液的吸附脱附平衡的初始浓度和光催化反应一段时间后的浓度。 $\ln(C_0/C)$ 与紫外光光照时间 t 的关系如图 11 右和 12 右所示,通过回归直线拟合可得到一条直线,拟合系数 R^2 均在 0.93 以上(表 3 和 4),表明合成的系列 ZnO 光降解 MB 的反应确实是一级反应。另外,所拟合直线的斜率对应光催化反应的一阶

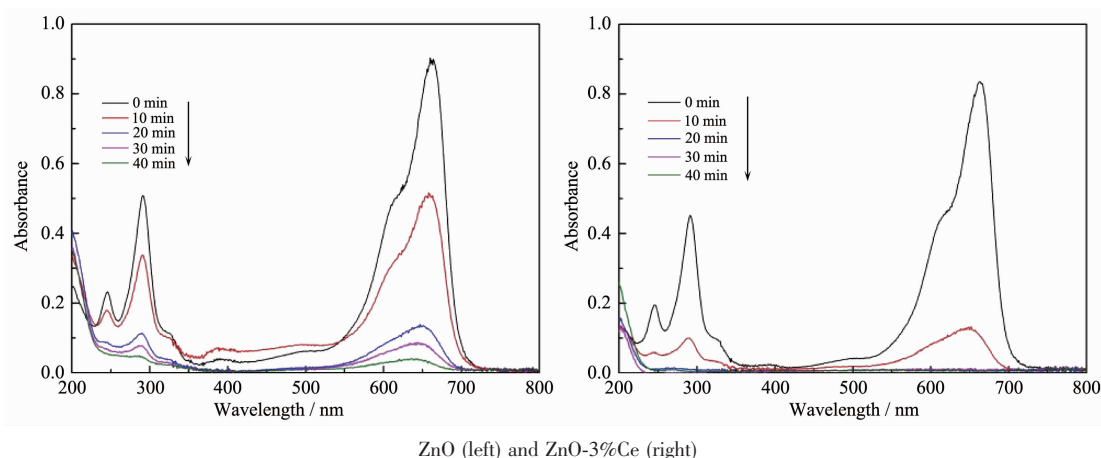


图 9 日光下降解 MB 的紫外可见吸收光谱变化

Fig.9 UV-Vis spectral changes during photodegradation of MB under sunlight irradiation

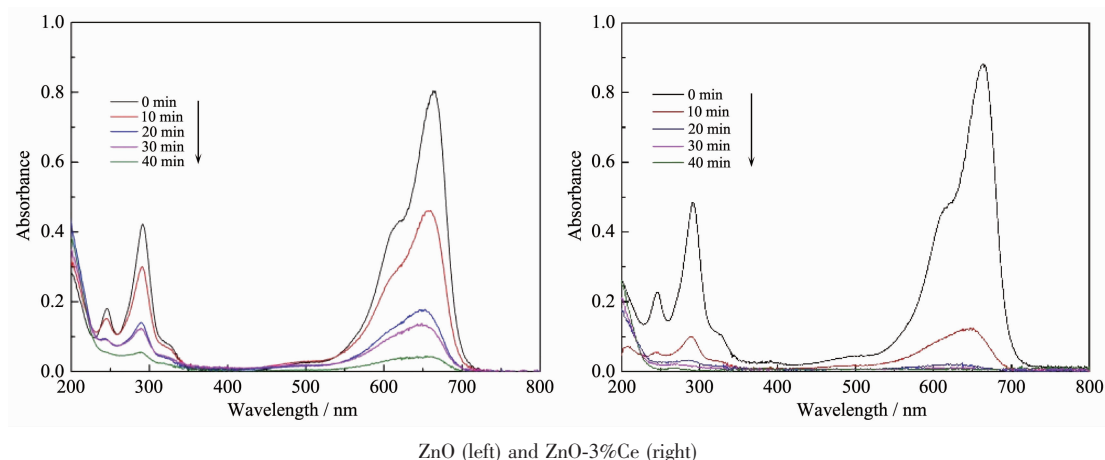


图 10 紫外光下降解 MB 的紫外可见吸收光谱变化

Fig.10 UV-Vis spectral changes during photodegradation of MB under UV irradiation

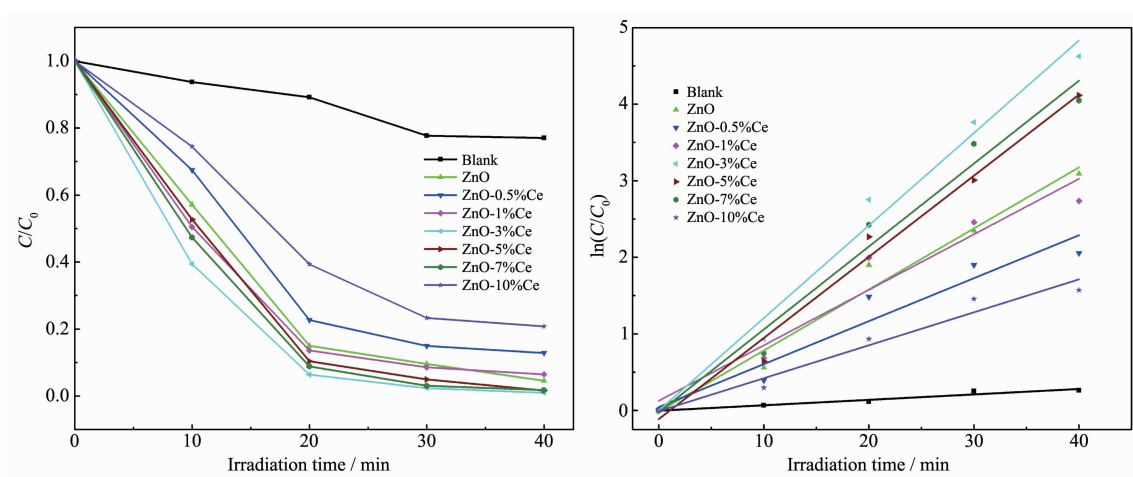


图 11 日光下 ZnO 系列样品降解 MB 的光催化活性 (左) 及反应动力学 (右)

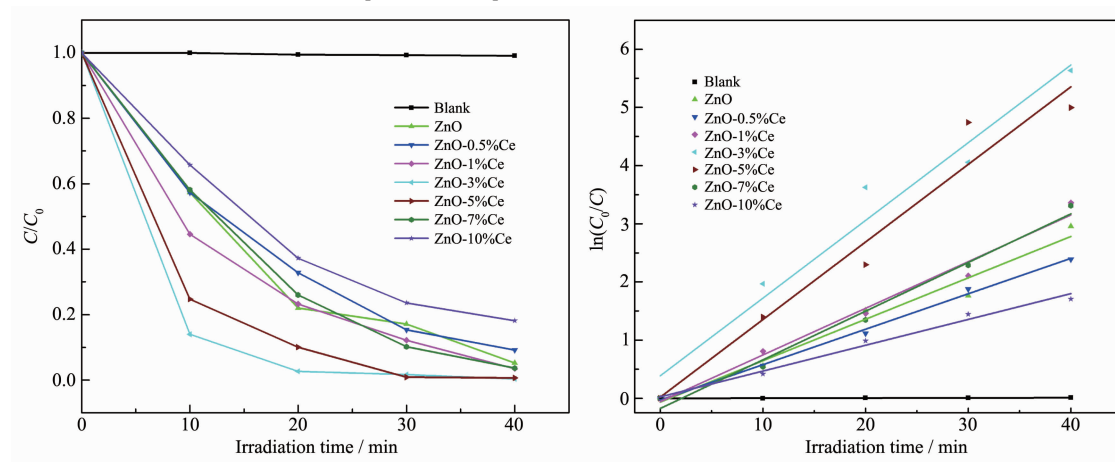
Fig.11 Photocatalytic activity (left) and kinetics (right) of MB degradation under sunlight irradiation for ZnO and Ce³⁺-doped ZnO samples

图 12 紫外光下 ZnO 系列样品降解 MB 的光催化活性比较 (左) 及反应动力学 (右)

Fig.12 Photocatalytic activity (left) and kinetics (right) of MB degradation under UV irradiation for ZnO and Ce³⁺-doped ZnO samples表 3 光催化剂在日光下的一级反应动力常数 k_a 和 R^2 Table 3 First order reaction rate constant (k_a) and R^2 of photocatalysts under sunlight irradiation

Photocatalyst	k_a / min^{-1}	R^2
ZnO	0.079 7	0.975 7
ZnO-0.5%Ce	0.056 1	0.931 3
ZnO-1%Ce	0.072 5	0.941 0
ZnO-3%Ce	0.120 9	0.983 0
ZnO-5%Ce	0.105 97	0.984 5
ZnO-7%Ce	0.108 32	0.974 1
ZnO-10%Ce	0.043 05	0.962 3

表 4 光催化剂在紫外光下的 k_a 和 R^2 Table 4 k_a and R^2 of photocatalysts under UV irradiation

Photocatalyst	k_a / min^{-1}	R^2
ZnO	0.071 2	0.969 4
ZnO-0.5%Ce	0.060 9	0.996 4
ZnO-1%Ce	0.080 2	0.982 0
ZnO-3%Ce	0.133 6	0.964 5
ZnO-5%Ce	0.133 4	0.956 8
ZnO-7%Ce	0.083 7	0.987 4
ZnO-10%Ce	0.044 4	0.987 3

动力反应速率, 可以分别求出各个催化剂的反应速率常数 k_a (表 3 和 4)。通过 k_a 值的比较可再次验证 ZnO-3%Ce 在日光和紫外光下的催化活性均是最高。

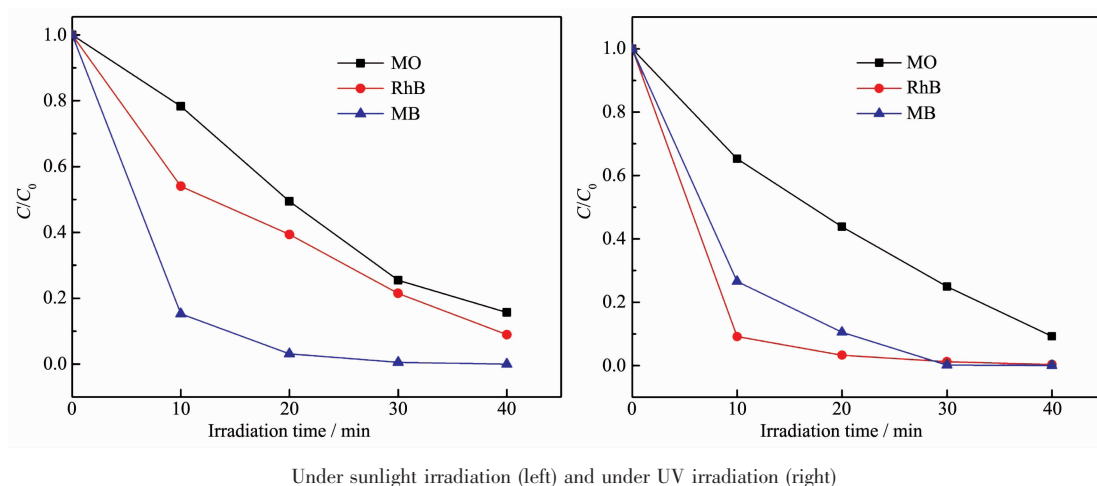
毫无疑问, 适量 Ce 的掺杂对 ZnO 光催化性能有明显的提升效果, 这可能与 Ce 掺杂导致样品的可见光区域的深能级辐射显著增强有关。在紫外光

照射下入射光子的能量能够达到或超越禁带能隙值,电子将从半导体的价带位置激发跃迁到空导带上,产生电子-空穴对,这些电子-空穴对将会和吸附物质水等发生反应,使染料降解破坏有机物的结合,从而转化为无机物质,降低染料浓度及吸光度,达到净水的效用。而掺杂过多的 Ce,活性反而下降,可能是由于过多铈的存在,导致氧或锌缺陷的增加,同时部分掺杂离子可能演变成为电子和空穴的复合中心,使得光生电子-空穴对更易复合而导致 ZnO 的光催化活性的降低^[32]。

另外,结合 SEM 和紫外可见漫反射的分析结果可知,随着 Ce 的掺杂量逐渐增加,样品的颗粒尺寸呈现先减小后增大的趋势,光催化剂的带隙宽度先增后减,光催化剂的带隙宽度增大均能提高样品光生电子和空穴的分离能力,因此有利于提高样品的

光催化活性,这也可能是 ZnO-3%Ce 的催化活性最高的原因。

确定了 ZnO-3%Ce 为最佳催化剂后,我们将其进一步应用于光降解 RhB 和 MO 的反应中(染料浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,催化剂用量为 50 mg)。图 13 给出了 ZnO-3%Ce 分别在日光和紫外光下催化降解 3 种不同有机染料的催化活性的比较。从图中可以看出,日光下 ZnO-3%Ce 光降解效率顺序为:MB>RhB>MO;而在紫外光下,光降解效率顺序为:RhB>MB>MO。日光下,RhB 和 MO 的降解速率要远远低于亚甲基蓝;而紫外光下 RhB 和 MB 的降解速率相当,均远大于 MO。综合来看,不管在日光还是紫外光下,3 种有机染料中 MO 都是最难被降解的,但光催化降解 40 min 后,降解率均能超过 80%,表明了催化剂 ZnO-3%Ce 具有良好的光降解染料普适性。



Under sunlight irradiation (left) and under UV irradiation (right)

图 13 ZnO-3%Ce 降解 MB、RhB 和 MO 的光催化活性比较

Fig.13 Comparison of photodegradation activity on MB, RhB and MO for ZnO-3%Ce

2.7 催化剂的循环利用及稳定性测试

我们选择了光催化活性最好的 ZnO-3%Ce 进行催化剂循环利用及稳定性测试实验。为了尽量减少实验误差,固定 MB 溶液的浓度均为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,光降解过程中催化剂浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,并且使用同一盏紫外灯或白天同一时间段的日光。每一次光降解结束后,将催化剂回收离心并用去离子水和无水乙醇各洗 3 次,然后于 70°C 干燥 12 h 后再重复使用。催化剂 ZnO-3%Ce 在日光和紫外光下分别循环使用 3 次的降解结果如图 14 所示。

由图 14 可以看出,催化剂 ZnO-3%Ce 在日光和紫外光下 3 次循环的光催化降解效率分别为 99.22%、99.13%、98.38% 和 99.04%、98.50%、

97.31%。光催化活性均没有明显的变化,3 次循环后仍保持在 97% 以上,日光下仅仅下降了 0.84%,紫外光下也只下降了 1.73%,表现出优异的稳定性及可循环性。细微的差别体现在光催化降解的初始阶段(约 15 min 以内),新制的催化剂可以很快的达到较高的降解率,随着循环次数的增加,降解速率逐渐减弱,这可能与催化剂回收时活化不充分有关。但随着降解时间的延长,催化剂的催化活性又能完全释放出来。

同时,我们分别测试了在日光和紫外光下经 3 次循环后的催化剂 ZnO-3%Ce 的 SEM 图(图 15)和 XRD 图(图 16)。由图可知,3 次循环后催化剂的粉末衍射峰与新制的催化剂完全吻合,而循环前后催化

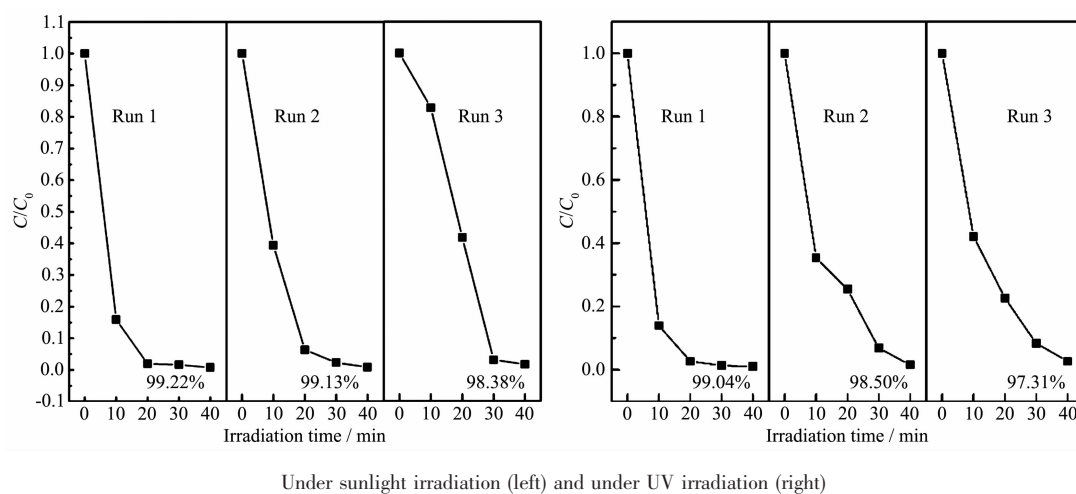


图 14 ZnO-3%Ce 循环使用 3 次的光催化降解 MB 的效果图

Fig.14 Three photocatalytic degradation cycles of MB using ZnO-3%Ce as catalyst

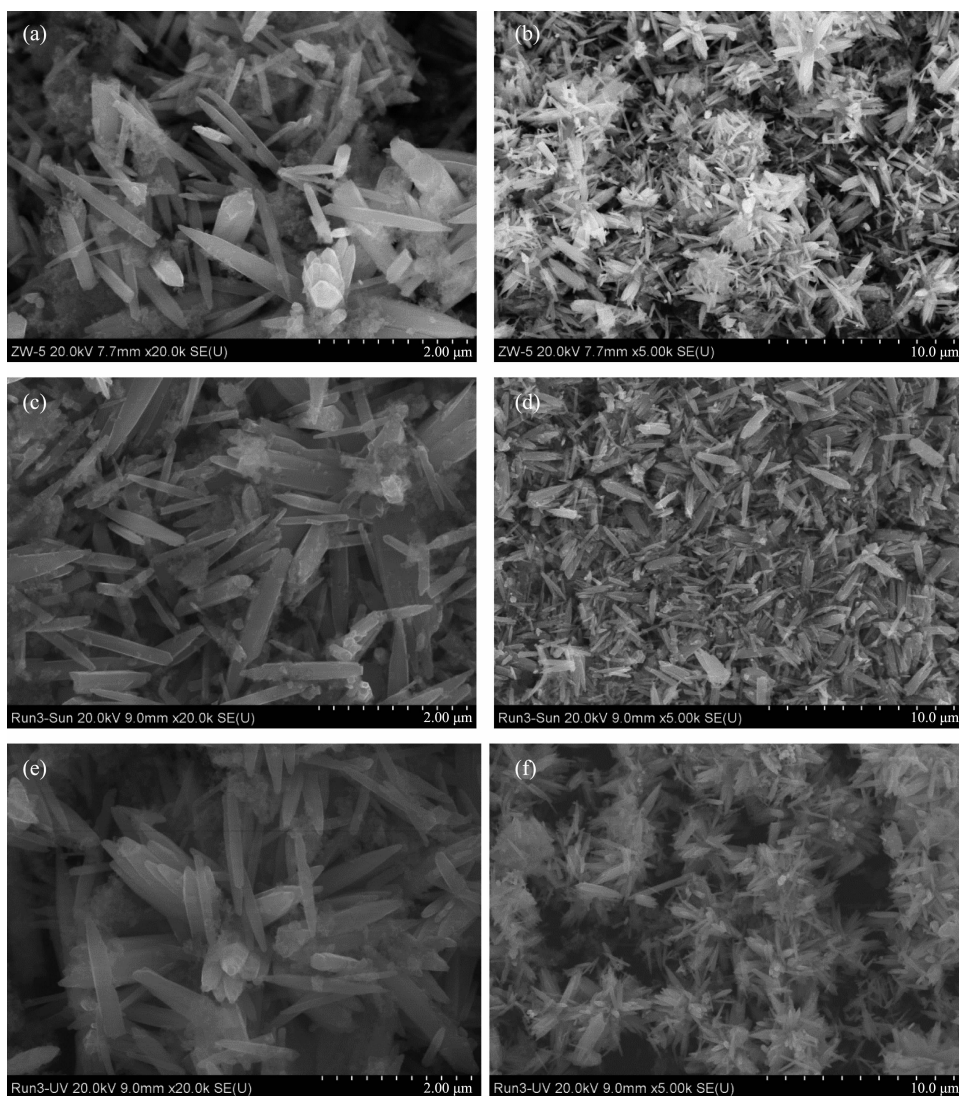


图 15 新制(a, b)及分别在日光(c, d)和紫外光(e, f)下 3 次循环使用后的 ZnO-3%Ce 的 SEM 图

Fig.15 SEM images for ZnO-3%Ce before use (a, b) and after three cycles under sunlight (c, d) and UV irradiation (e, f)

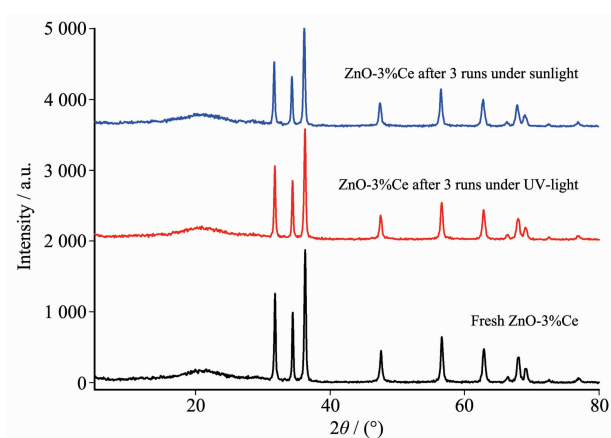


图 16 新制及分别在日光和紫外光下 3 次循环使用后的 ZnO-3%Ce 的 XRD 对比图

Fig.16 XRD patterns for ZnO-3%Ce before use and after three cycles under sunlight and UV irradiation

剂的表面形貌没有发生明显的变化,均为尺寸不均匀的纳米棒杂乱地堆积在一起,进一步证明了这类催化剂具有高度的稳定性。

3 结 论

本研究通过沉淀法合成了纳米棒状 ZnO,并在此基础上通过共沉淀法对其进行了不同含量 Ce 的掺杂,以达到拓宽 ZnO 吸收光子的范围、提高 ZnO 光催化活性的目的。采用 XRD、IR、SEM、EDS、紫外可见漫反射光谱、XPS 等对样品的组成、结构和形貌进行了表征。选取 MB 溶液作为目标降解物,研究了掺杂 Ce 后的 ZnO 的光催化性能及催化循环和稳定性。研究表明:(1) Ce 掺杂含量的不同直接影响了这类材料的形貌和光催化性能。在日光和紫外光下,对这一系列 Ce 掺杂的 ZnO 进行了光催化降解 MB 的性能研究,实验结果表明当 Ce 的掺杂量为 3%(n/n)时,所得催化剂 ZnO-3%Ce 光催化活性最佳,在日光和紫外光下光催化降解 MB 的效率均超过 98%。此外,进一步将这个最优催化剂应用于 RhB 和 MO 的催化降解中,在日光和紫外光下均表现出较好的光催化降解效果,体现出良好的光降解普适性。日光下光降解效率顺序为:MB>RhB>MO,而紫外光下降解效率顺序为:RhB>MB>MO。(2) 这类光催化剂具有良好的稳定性,循环试验表明 3 次循环后,紫外光下 MB 的降解效率下降了 1.73%,日光下降解效率仅仅下降了 0.84%,表明这类光催化剂具有优异的光催化活性和稳定性,在光催化降解有机染料方面具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Bolisetty S, Peydayesh M, Mezzenga R. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**,**48**(2):463-487
- [2] Natarajan S, Bajaj H C, Tayade R J. *J. Environ. Sci.-China*, **2018**,**65**(3):201-222
- [3] Lu F, Astruc D. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**,**356**:147-164
- [4] Basheer A. *J. Mol. Liq.*, **2018**,**261**:583-593
- [5] Santhosh C, Velmurugan V, Jacob G, et al. *Chem. Eng. J.*, **2016**,**306**:1116-1137
- [6] Gaya U I, Abdullah A H. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2008**, **9**(1):1-12
- [7] Lewis N S. *Science*, **2007**,**315**(5813):798-801
- [8] Monfort O, Plesch G. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2018**,**25**(20): 19362-19379
- [9] Regulacio M D, Han M Y. *Acc. Chem. Res.*, **2016**,**49**(3):511-519
- [10] Kumari V, Mittal A, Jindal J, et al. *Front. Mater. Sci.*, **2019**, **13**(1):1-22
- [11] Samadi M, Zirak M, Naseri A, et al. *Res. Chem. Intermed.*, **2019**,**45**(4):2197-2254
- [12] Wang X L, Ahmad M, Sun H Y. *Materials*, **2017**,**10** (11): 1304-1327
- [13] Adnan M A M, Julkapli N M, Hamid S B A. *Rev. Inorg. Chem.*, **2016**,**36**(2):77-104
- [14] Koodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T. *Materials*, **2014**, **7**(4):2833-2881
- [15] Chong M N, Jin B, Chow C W K, et al. *Water Res.*, **2010**,**44** (10):2997-3027
- [16] QUAN Wei-Lei(全微雷), ZHANG Jin-Min(张金敏), SHEN Jun-Hai(沈俊海), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(8):1626-1636
- [17] SU Bi-Tao(苏碧桃), HU Chang-Lin(胡常林), ZUO Xian-Wei (左显维), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(1):96-100
- [18] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**,**95** (3):735-758
- [19] Ismail I M I, Aslam M, Almeelbi T, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4** (31):16043-16046
- [20] YU Chang-Lin(余长林), YANG Kai(杨凯), YU Ji-Mei(余济美), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2011**,**27** (2):505-512
- [21] Su Y M, Li J B, Luo Z Z, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(9):7403-7408
- [22] Hui A P, Liu J L, Ma J Z. *Colloid. Surface. A*, **2016**,**506**: 519-525
- [23] Yayapao O, Thongtem S, Phuruangrat A, et al. *Ceram. Int.*, **2013**,**39**(S1):S563-S568

- [24]Guo Y, Cao X B, Lan X M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:8832-8838
- [25]Kadam A, Dhabbe R, Gophane A, et al. *J. Photochem. Photobiol. B*, **2016**,**154**:24-33
- [26]Yousefi R, Jamali-Sheini F, Cheraghizade M, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2015**,**32**:152-159
- [27]Liang Y M, Guo N, Li L L, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(74): 59887-59894
- [28]<http://srdata.nist.gov/xps/selectEnergyType.aspx>
- [29]Jiang J J, Zhang K, Chen X D, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**699**:907-913
- [30]Bera P, Anandan C. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(108):62935-62939
- [31]Konstantinou I K, Albanis T A. *Appl. Catal. B*, **2004**,**49**(1): 1-14
- [32]Li D, Huang J F, Cao L Y, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**(2): 2647-2653