

doi:10.3969/j.issn.1001-4616.2019.02.015

# Ce<sup>4+</sup> 掺杂 ZnO 纳米材料的制备 及其光催化性能研究

刘国清, 金 懿, 吕延文, 洪辉泉, 李贞攸

(衢州学院化学与材料工程学院, 浙江 衢州 324000)

[摘要] 采用水热法通过构建具有 MOFs 结构的 Ce<sup>4+</sup> 掺杂沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-8 前驱体,再高温热解制备了 Ce/ZnO 光催化纳米材料,利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)、比表面积测定(BET)对样品结构进行表征。以罗丹明 B(RhB)染料为目标降解物,考察了不同的 Ce 掺杂量及煅烧温度对 Ce/ZnO 的结构形貌和光催化性能的影响。实验结果表明,适量 Ce 掺杂后,Ce/ZnO 粒径均一性与分散性更好,且颗粒更小,比表面积增大,可显著提高其光催化活性和光催化稳定性,煅烧温度过高会出现烧结现象促使光催化性能降低。Ce 掺杂量为 2%(质量分数),煅烧温度为 600 °C 条件下制得的 Ce/ZnO 光催化性能最佳,对 RhB 光照降解 1 h 后降解率超过 99%,4 次循环催化后降解率仍达 97.89%。

[关键词] Ce 掺杂,ZnO,光催化,罗丹明 B

[中图分类号]O643 [文献标志码]A [文章编号]1001-4616(2019)02-0093-06

## Preparation and Photocatalytic Properties of Ce<sup>4+</sup>-doped ZnO Nano Materials

Liu Guoqing, Jin Yi, Lü Yanwen, Hong Huiquan, Li Zhenyou

(College of Chemical and Material Engineering, Quzhou University, Quzhou 324000, China)

**Abstract:** Ce/ZnO photocatalytic nanomaterials were prepared by constructing Ce<sup>4+</sup>-doped zeolite imidazolate skeleton materials ZIF-8 with MOFs structure through hydrothermal method and then high-temperature pyrolysis. The structures of the obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy disperse spectroscopy (EDS) and specific surface area determination (BET). Using RhB dye as the degradation object, the effects of Ce-doping amounts and calcining temperature on the structure morphology and photocatalytic performance of Ce/ZnO was investigated. The experimental results showed that the photocatalytic activity and stability of Ce/ZnO with uniform particle size and better dispersion, smaller particle size and bigger specific surface area, was improved significantly after Ce-doping while too high calcination temperature could cause the photocatalytic performance to be reduced. When the Ce-doping amount is 2%wt and calcination temperature is 600 °C, the Ce/ZnO with best photocatalytic performance can degrade RhB more than 99% through 1 h lighting and the degradation rate is still up to 97.89% after four cyclic catalysis.

**Key words:** Ce-doping, ZnO, photocatalysis, RhB

光催化氧化降解法是当前有望解决日益严重的染料废水污染问题的新型方法之一,是利用光能进行物质转化的方式,即在光和光催化剂协同作用下进行化学反应,具有良好的应用前景<sup>[1-3]</sup>。

ZnO 作为典型的 II-VI 族直接带隙 n 型半导体材料,是一种常见的光催化剂,其室温禁带宽度为 3.37 eV,在波长小于 387 nm 的紫外光照射下,可激发产生光生电子-空穴对,生成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )等具有强氧化能力的活性自由基,可应用于光催化氧化降解法处理有机染料废水<sup>[2,4]</sup>。但是,

收稿日期:2018-09-11.

基金项目:国家自然科学基金(21476128).

通讯联系人:刘国清,工程师,研究方向:纳米半导体光催化材料和“三废”的综合处理研究. E-mail:582873911@qq.com

ZnO 受禁带宽度的限制只能吸收太阳光中占极少数的紫外光,致使其对太阳光的利用率较低;此外,其在光照下产生的光生电子-空穴对易发生复合,且光腐蚀现象比较严重,从而限制其光催化活性<sup>[5-6]</sup>. 因此,提高 ZnO 对光的吸收范围,降低光生电子-空穴对的复合率,提高它的光催化性能和稳定性是关键.

掺杂稀土元素是改善 ZnO 光催化性能的有效方法之一,稀土元素具有特殊的 4f 电子层结构,掺杂后能够有效地调控其电子能态结构,产生较多的电子能级来捕获光生电子,从而减少光生电子-空穴对的复合,使其表面产生更多的·OH 和·O<sub>2</sub> 等活性自由基,提高其光催化活性<sup>[5-9]</sup>. 此外,稀土元素可吸收紫外和可见光区的电磁辐射,有利于提高其对光能的利用率.

金属有机骨架结构材料(MOFs)是由金属离子和有机配体构筑得到的新型复合材料,具有高比表面积、高孔隙率和规则的尺寸分布等优势,在催化、气体吸附等领域具有很好的应用效果,其中催化性能是目前研究热点之一<sup>[10-13]</sup>. 而沸石咪唑骨架材料(ZIFs)是一类具有沸石拓扑结构的 MOFs,结合了 MOFs 和沸石的双重优点,即具有高比表面积、高孔隙率和规则的尺寸分布,又具有沸石的高稳定性,其中 ZIF-8 就是一种典型的 ZIFs 材料<sup>[14-16]</sup>,可作为制备 ZnO 纳米材料的前驱体.

本文通过构建具有光催化功能的金属有机骨架微纳米材料(MOFs),采用聚氧乙烯辛基苯酚醚-10(OP-10)作为辅助试剂,以六水合硝酸锌、2-甲基咪唑、硝酸铈铵、氢氧化钠为原料,采用水热法合成由 2-甲基咪唑和锌离子构筑的 Ce<sup>4+</sup> 掺杂的沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-8 前驱体,再通过高温热解法制得粒径均一、分散性好、光催化活性高、稳定性优良的 Ce<sup>4+</sup> 掺杂 ZnO 纳米材料(简称:Ce/ZnO),考察不同的 Ce 掺杂量及煅烧温度对其光催化性能的影响.

## 1 实验方法

### 1.1 仪器与试剂

主要实验仪器:离心机(TDL-60B,上海安亭科学仪器厂),电热鼓风干燥箱(101A-1E,上海实验仪器有限公司),马弗炉(AR224CN,奥豪斯仪器有限公司),紫外-可见分光光度计(752N,上海仪电分析仪器有限公司),X-射线衍射仪(D-76181,德国 Bruker 公司),场发射扫描电子显微镜(配备能谱探测器,SU8010,日本 HITACHI 有限公司),高性能全自动气体吸附仪(Autosorb iQ A0002,美国康塔仪器公司),光化学反应仪(YZ-GHX-A,岩征仪器公司).

主要实验试剂:六水合硝酸锌(AR),2-甲基咪唑(AR),硝酸铈铵(AR),氢氧化钠(AR),辛基酚聚氧乙烯醚 10(工业级,99%),实验用水为去离子水.

### 1.2 Ce/ZnO 的制备

称取一定量的六水合硝酸锌、2-甲基咪唑、氢氧化钠和辛基酚聚氧乙烯醚 10,并根据不同质量分数掺杂铈(0%、0.5%、1%、2%、3%、4%),即按化学计量比称取硝酸铈铵,加入至一定量的去离子水中,超声分散 30 min,再移入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 130 °C 烘箱中反应 10 h. 反应结束后,自然冷却到室温,将反应液离心分离出白色沉淀,并先后用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次. 洗涤后置于 90 °C 鼓风干燥箱中干燥 4 h,得到前驱体 Ce/ZIF-8. 然后将 Ce/ZIF-8 于马弗炉中在不同煅烧温度(400 °C、500 °C、600 °C、700 °C、800 °C)煅烧 3 h,得到产物 Ce/ZnO.

### 1.3 光催化性能测试

选用罗丹明 B(RhB)染料为目标降解物,通过检测其水溶液在混合光照射下吸光度的变化来评价 Ce/ZnO 样品的光催化性能. 用 460 W 氙灯作为光源,在光化学反应仪中进行光催化反应. 具体实验步骤如下:取 6 支石英试管,分别称取 10 mg Ce/ZnO 样品加入到各个试管中,再分别加入 10 mL RhB 溶液(20 mg/L)中,加入磁子后将石英试管置于光化学反应仪中,暗处磁力搅拌 30 min 达到催化剂与染料之间的吸附-脱附平衡后,开启光源,光催化反应开始,每隔 10 min 取出一支试管置于暗处,待试管全部取出后离心取上层清液,用紫外可见分光光度计在 553 nm 处测定上层清液的吸光度. 根据吸光度的变化求得 RhB 染料的降解率,即降解率  $\eta = ((A_0 - A) / A_0) \times 100\%$  (其中,  $A_0$  为染料初始吸光度值,  $A$  为降解后的染料吸光度值).

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征分析

#### 2.1.1 X 射线衍射光谱(XRD)分析

XRD 是一种研究物质物相结构的有效手段,根据衍射图谱中的特征峰可以确定样品的结晶度和相态,图 1(a)为 ZIF-8、2%Ce/ZIF-8 的 XRD 图谱,(b)为 ZnO、2%Ce/ZnO 的 XRD 图谱.从图中可以看出,图谱中的特征峰峰型尖锐,且半峰宽较窄,说明样品均具有很高的结晶度.前驱体 ZIF-8 和 2%Ce/ZIF-8 的图谱与根据 ZIF-8 理论结构模拟的图谱相比较,特征峰一一对应,未出现其他衍射峰,表明合成的样品为单相的 ZIF-8 晶体骨架结构.由前驱体煅烧后制得的 ZnO 和 2% Ce/ZnO 样品在(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)和(201)晶面上出现的衍射峰与 JCPDS card no.36-1451 一致,无其他杂质峰,表明样品为单相六方晶系纤锌矿结构 ZnO.在掺杂 Ce 的 ZIF-8 和 ZnO 的图谱中均未有 Ce 的特征峰和其它衍射峰,可能是因为 Ce 掺杂量过少且均匀地替代了样品晶格中的间隙位置.

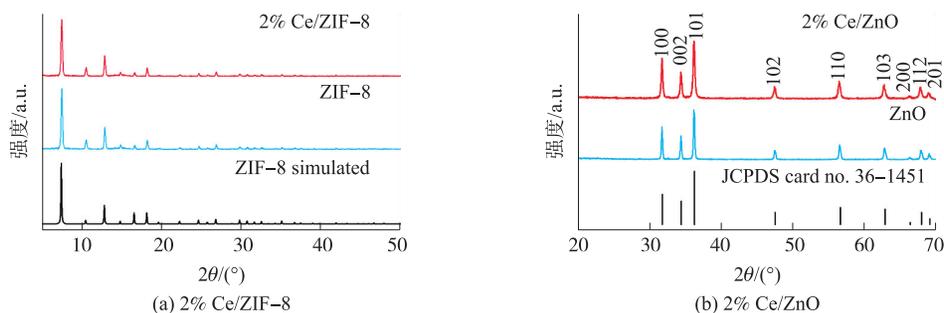


图 1 ZIF-8、2%Ce/ZIF-8 和 ZnO、2%Ce/ZnO(均在 600 °C煅烧)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of ZIF-8, 2%Ce/ZIF-8 and ZnO, 2%Ce/ZnO(both calcined at 600 °C)

#### 2.1.2 扫描电镜(SEM)及能谱(EDS)分析

选用场发射扫描电子显微镜对样品进行表面微观结构形貌观察,图 2(a)、(b)为 ZIF-8 SEM 照片,(c)、(d)为 2%Ce/ZIF-8 SEM 照片.从图中可以看出,ZIF-8 具有规则的十二面体结构,晶型完整,分布较均匀,分散性良好,晶体尺寸分布范围为 2 μm~4 μm,平均晶粒尺寸约为 3 μm,进一步观察可发现有少量

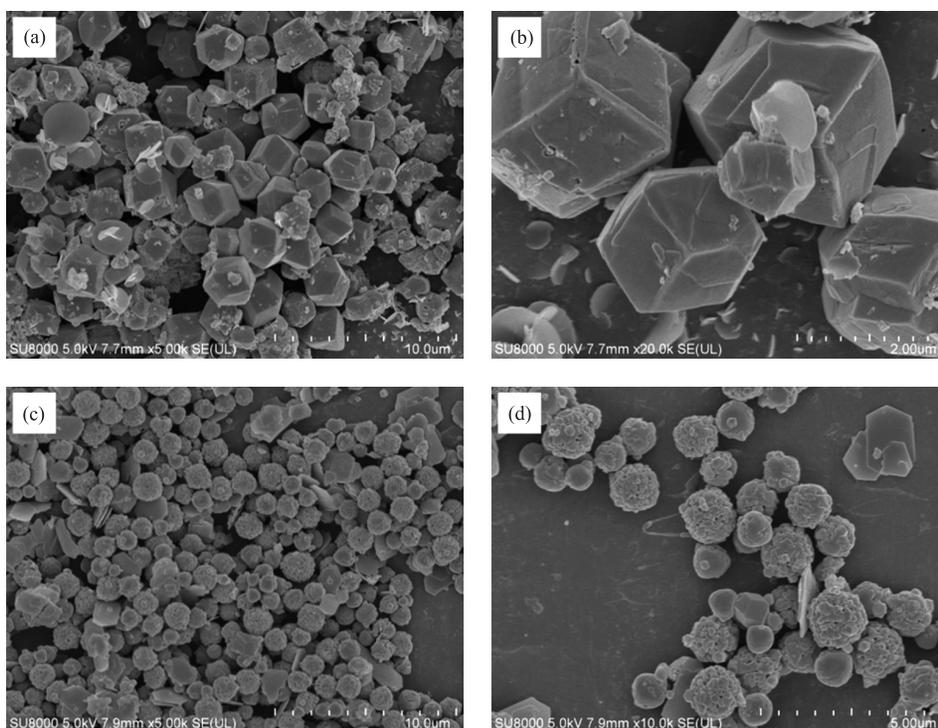


图 2 (a)(b)ZIF-8 SEM 照片和(c)(d)2% Ce/ZIF-8 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of (a) (b) ZIF-8 and (c) (d) 2%Ce/ZIF-8

片状样品未完全成型. 2% Ce/ZIF-8 结构为由纳米片和纳米粒构筑而成的微米球, 晶型完整且分布均匀, 分散性好, 晶体尺寸分布范围为 1  $\mu\text{m}$ ~1.5  $\mu\text{m}$ , 平均晶粒尺寸约为 1.25  $\mu\text{m}$ . 由此可见, Ce 掺杂后 ZIF-8 形貌发生改变, 且颗粒更小, 由规则的十二面体结构变为纳米片和纳米粒构筑而成的微米球.

图 3(a)为 ZnO SEM 照片, (b)为 2% Ce/ZnO SEM 照片, (c)为 2% Ce/ZnO EDS 图谱. 从图中可以看出, ZnO 呈棒状、片状和颗粒状不规则形貌, 均一性较差, 表面仅有少量的纳米颗粒, 颗粒间缝隙较小, 有轻微的团聚现象; 2% Ce/ZnO 为均匀的纳米颗粒, 颗粒间缝隙较大, 比表面积大且分散性好, 晶体尺寸分布范围为 50 nm~150 nm, 平均晶粒尺寸约为 100 nm. 这一现象主要是由于 Ce 的掺杂影响了纳米 ZnO 的成核过程, 有部分 Ce 进入了 ZnO 晶格中, 形成了一定程度的阻止晶粒团聚和结晶生长的能垒, 从而使晶粒尺寸减小, 抑制了颗粒的团聚现象. 因此, Ce 掺杂后可以提高样品的均一性和分散性, 降低颗粒大小, 增加比表面积, 从而提高样品的光催化性能. 为证实 Ce 掺杂后样品的元素组成, 作了能谱 EDS 分析. 从 EDS 图谱可以看出, 2% Ce/ZnO 具有 Ce、Zn、O 特征峰, 无其他杂峰, 表明制得的 2% Ce/ZnO 样品仅由 Ce、Zn、O 3 种元素组成.

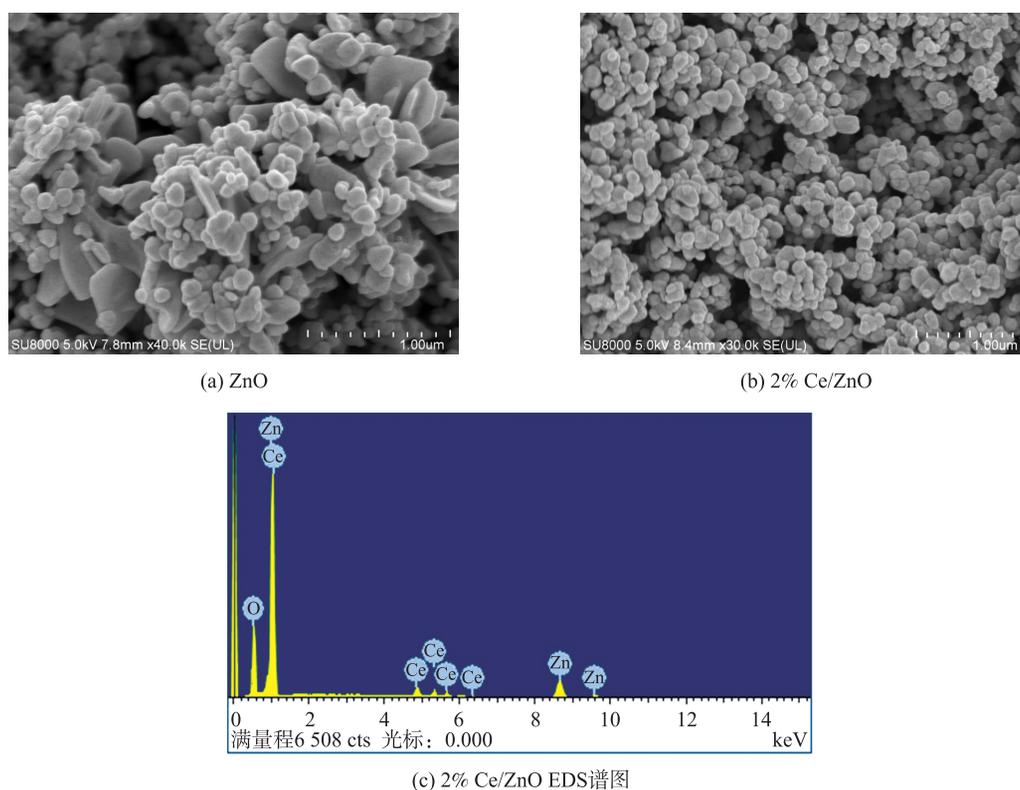


图 3 ZnO 和 2% Ce/ZnO(均在 600  $^{\circ}\text{C}$ 煅烧)的 SEM 照片以及 2% Ce/ZnO EDS 谱图  
 Fig. 3 SEM images of ZnO and 2% Ce/ZnO(both calcined at 600  $^{\circ}\text{C}$ ), EDS of 2% Ce/ZnO

### 2.1.3 比表面积(BET)分析

测定样品的吸脱附曲线, 根据 BET 方程计算各样品的比表面积, 结果见表 1. 从表 1 可见, Ce/ZnO 的比表面积比 ZnO 有一定的增大, 在一定范围内随着 Ce 掺杂量的增大, Ce/ZnO 的比表面积逐渐增大, 2% Ce/ZnO 的比表面积最大, 然而再增加 Ce 掺杂量, Ce/ZnO 的比表面积反而有所下降. 这主要是由于适量 Ce 的掺杂影响了纳米 ZnO 的成核过程, 部分 Ce 进入 ZnO 晶格中形成阻碍晶粒团聚和生长的能垒, 从而使晶粒尺寸减小, 比表面积增大, 而过量 Ce 的掺杂会堵塞催化剂孔隙, 产生团聚, 进而导致比表面积减小. 以上的实验结果表明, 通过本文的方法掺杂适量的 Ce 制得的 Ce/ZnO 具有高比表面积.

表 1 样品的比表面积(600  $^{\circ}\text{C}$ 煅烧)

Table 1 Specific surface area of samples( calcined at 600  $^{\circ}\text{C}$ )

样品	ZnO	0.5% Ce/ZnO	1% Ce/ZnO	2% Ce/ZnO	3% Ce/ZnO	4% Ce/ZnO
比表面积/( $\text{m}^2/\text{g}$ )	77.621	108.132	140.287	163.179	142.025	104.822

## 2.2 光催化性能分析

### 2.2.1 不同 Ce 掺杂量对光催化性能的影响

取不同 Ce 掺杂量(0%、0.5%、1%、2%、3%、4%(质量分数)),按照实验方法 1.2 制得 Ce/ZnO 样品后,按实验方法 1.3 测试每个样品的光催化性能,考察了不同 Ce 掺杂量对其光催化性能的影响,结果见图 4。从图 4 可以看出,随着 Ce 掺杂量增加,RhB 的降解率先增加后降低,Ce/ZnO 光催化活性先增加后降低,Ce 的最佳掺杂量为 2%(质量分数)。纯的 ZnO 光催化降解 1 h 后,RhB 的降解率为 82.03%;0.5% Ce/ZnO 光催化降解 1 h 后,降解率为 91.58%,这说明 Ce 掺杂 ZnO 后,RhB 的降解率有明显的提高。2% Ce/ZnO 光催化性能最好,1 h 后降解了 99.32%的 RhB;当 Ce 掺杂量继续增加时,RhB 的降解率反而降低,其中 3% Ce/ZnO 光催化降解率为 97.68%,4% Ce/ZnO 光催化降解率降至 90.08%。这一结果主要是由于掺杂适量的 Ce 后,纳米晶粒的氧空位和锌缺陷位增加,一方面氧空位成为可见光活性的中心,Ce/ZnO 的光电性质增强,提高了对光能的吸收和利用率<sup>[17]</sup>;另一方面,氧空位和锌缺陷位成为捕获光生电子的中心,从而有效地减少了其光生电子与空穴对的复合几率,加剧了其表面的配位不足而导致电荷不平衡,从而产生更多的·OH 和·O<sub>2</sub> 等染料光催化降解的活性自由基,进而提高了其光催化活性<sup>[2,17]</sup>。而掺杂过量的 Ce,会覆盖在催化剂表面,过多地增加表面缺陷,其中部分会演变成光生电子与空穴对的复合中心,从而导致其光催化活性降低。

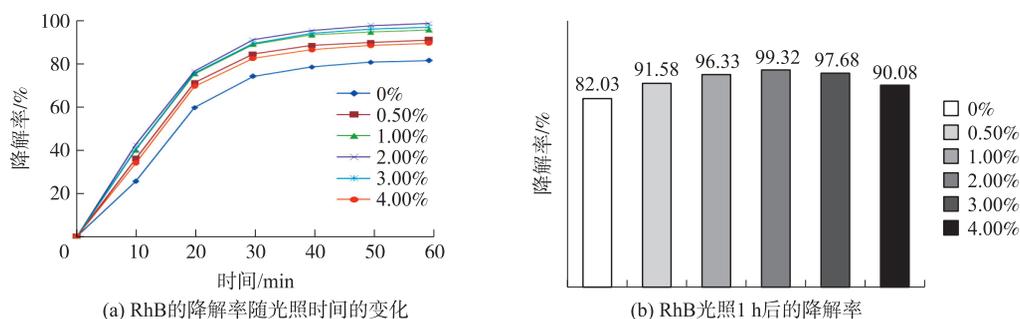


图 4 不同含量 Ce 掺杂 ZnO 光催化性能的比较

Fig. 4 Comparison of photocatalytic performance of ZnO with different Ce contents

### 2.2.2 不同煅烧温度对光催化性能的影响

取 Ce 掺杂量 2%(质量分数),按照实验方法 1.2 在不同煅烧温度(400 °C、500 °C、600 °C、700 °C、800 °C)下制得 2% Ce/ZnO 样品后,按实验方法 1.3 测试每个样品的光催化性能,考察了不同煅烧温度对其光催化性能的影响,结果见图 5。从图中可以看出,随着煅烧温度的提高,RhB 的降解率先逐渐增加后降低,2% Ce/ZnO 光催化活性先增加后降低,600 °C 煅烧制得的 2% Ce/ZnO 光催化性能最佳。400 °C、500 °C、600 °C、700 °C、800 °C 煅烧制得的 2% Ce/ZnO 光催化降解 1 h 后,RhB 的降解率分别为 90.27%、95.38%、99.32%、83.17%、71.46%。这一结果主要是由于在一定范围内提高煅烧温度,2% Ce/ZnO 的结晶度提高<sup>[2]</sup>,减少了其表面光生电子与空穴对的复合中心,产生了更多的·OH 活性自由基,从而提高了其光催化活性。而煅烧温度过高,一方面会产生烧结现象,导致分散性能下降,比表面积减小;另一方面过高温度会导致晶格中的氧和锌原子离开原来位置,产生过多的氧空位和锌缺陷位,部分演变成光生电子与空穴对的复合中心<sup>[2]</sup>,同时表面会发生脱·OH 活性自由基,从而导致其光催化活性降低。

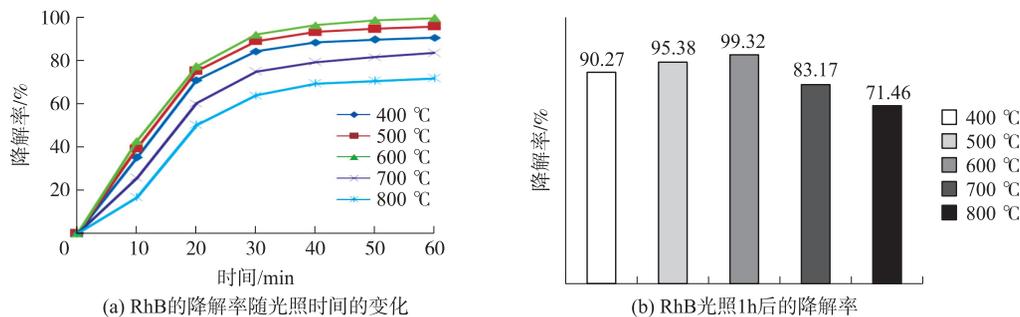


图 5 不同煅烧温度下 2% Ce/ZnO 光催化性能的比较

Fig. 5 Comparison of photocatalytic performance of 2% Ce/ZnO calcined at different temperature

### 2.2.3 光催化稳定性能分析

选取煅烧温度 600 °C 下制得的 2% Ce/ZnO 考察是否发生光腐蚀及其光催化稳定性能。4 次循环回收催化降解 RhB 溶液后的 Ce/ZnO 样品,按实验方法 1.3 测试其光催化性能,结果见图 6。从图中可以看出,4 次循环催化后,RhB 光照 1 h 后的降解率为 97.89%,与一次催化的降解率 99.32%相比,仅下降了 1.43%,仍然具有很高的光催化活性。这说明此条件下制备的 Ce/ZnO 没有被光腐蚀,可以循环使用,具有很高的光催化稳定性能。

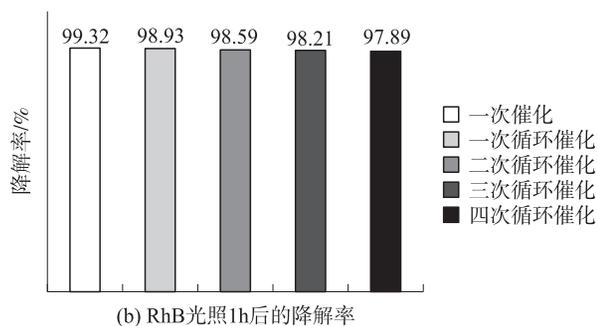


图 6 多次循环催化后 RhB 光照 1 h 的降解率

Fig. 6 Degradation rate of RhB with cyclic catalysis through 1 h lighting

## 3 结论

采用水热法构建具有 MOFs 结构的 Ce<sup>4+</sup> 掺杂沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-8,再通过高温热解法制得 Ce/ZnO 光催化纳米材料,其中 Ce 掺杂量为 2%(质量分数),煅烧温度为 600 °C 条件下制得的 Ce/ZnO 光催化性能最佳。适量 Ce 的掺杂有利于提高光催化活性和光催化稳定性能,2% Ce/ZnO 对 RhB 光照降解 1 h 后降解率超过 99%,4 次循环催化后降解率仅有略微的降低。Ce 掺杂后制得的 Ce/ZnO 粒径均一性与分散性更好,且颗粒更小,比表面积增大;煅烧温度过高会导致催化剂烧结及其表面脱·OH 活性自由基,使光催化活性降低。

### [参考文献]

- [1] KURIAKOSE S, BHARDWAJ N, SINGH J, et al. Structural, optical and photocatalytic properties of flower-like ZnO nanostructures prepared by a facile wet chemical method[J]. J nanotechnol, 2013, 4: 763-770.
- [2] 余长林, 杨凯, 余济美. 稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2011, 27(2): 505-512.
- [3] 李长全, 罗来涛, 熊光伟. CeO<sub>2</sub>/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.
- [4] REN X L, YING P Z, YANG Z B, et al. Foaming-assisted electrospinning of large-pore mesoporous ZnO nanofibers with tailored structures and enhanced photocatalytic activity[J]. RSC Adv, 2015, 5(21): 16361-16367.
- [5] ERIK C, CHIARA G, IARIA B, et al. Rare earth ions doped ZnO: synthesis, characterization and preliminary photoactivity assessment[J]. Journal of solid state chemistry, 2018, 264: 42-47.
- [6] WANG L, JI Z Y, LIN J J, et al. Preparation and optical and photocatalytic properties of Ce-doped ZnO microstructures by simple solution method[J]. Materials science in semiconductor processing, 2017, 71: 401-408.
- [7] ANANDAN S, VINU A, Sheeja K L P, et al. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension[J]. J Mol Catal, 2007, 266(1): 149-157.
- [8] KHATAMIAN M, KHANDAR A, DIVBAND B, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of 4-Nitrophenol in aqueous suspension by Ln(La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> or Sm<sup>3+</sup>) doped ZnO nanoparticles[J]. J Mol Catal, 2012, 365: 120-127.
- [9] SUBASH B, KRISHNAKUMAR B, VELMURUGAN R, et al. Synthesis of Ce Co-doped Ag-ZnO photocatalyst with excellent performance for NBB Dye degradation under natural sunlight illumination[J]. Catal Sci Technol, 2012, 2(11): 2319-2326.
- [10] XUAN W M, ZHU C F, LIU Y, et al. Mesoporous metal-organic framework materials[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41: 1677-1695.
- [11] ZHOU H C, LONG J R, YAGHI O M, et al. Introduction to metal-organic frameworks[J]. Chem Rev, 2012, 112: 673-674.
- [12] 穆翠, 枝徐峰, 雷威. 功能金属有机骨架材料的应用[J]. 化学进展, 2007, 9: 1345-1356.
- [13] 张所瀛, 刘红, 刘朋飞, 等. 金属有机骨架材料在 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 吸附分离中的研究进展[J]. 化工学报, 2014(5): 1563-1570.
- [14] XU L, YIN Z, CAO S, et al. Rational synthesis of triangular Au-Ag<sub>2</sub>S hybrid nanoframes with effective photoresponses[J]. J chemistry, 2014, 20(10): 2742-2745.
- [15] WU Y N, ZHOU M, ZHANG B, et al. Amino acid assisted templating synthesis of hierarchical zeolitic imidazolate framework-8 for efficient arsenate removal[J]. Nanoscale, 2014, 6(2): 1105-1112.
- [16] JASON G, JAEYUB C, SANKAR N, et al. Adsorption and diffusion of small alcohols in zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-90[J]. J Phys Chem, 2013, 117(6): 3169-3176.
- [17] 薛涛, 曾舒, 毛键, 等. 稀土铈掺杂纳米锌的结构及光催化性能研究[J]. 功能材料, 2006, 37(增): 27-30.

[责任编辑: 顾晓天]