

Preparation and Photocatalytic Properties of Fe₂O₃/N-Doped Nano-ZnO

Ping Cao, Zhenyu Wang, Zhixiang Zhang, Yanpeng Li, Yan Su, Meiting Song

Changchun Institute of Technology, Changchun Jilin
Email: pingshuicao@126.com

Received: Apr. 28th, 2018; accepted: May 13th, 2018; published: May 22nd, 2018

Abstract

The Fe₂O₃/N-doped nano-ZnO has been successfully grown. Composites were studied by testing the photocatalytic degradation of aniline degradation efficiency. The degradation of aniline solution within the 18 min rate can reach 92%. The photocatalytic degradation rate increases with the increase of photocatalytic reaction time. Aniline initial concentration increases, the photocatalytic degradation rate of aniline solution decreases. The acidic environment is conducive to the photocatalytic degradation of aniline, with the increase of pH value; the degradation rate of aniline is smaller. The results show that the composite of PVC reduces the electron and hole, broadens the spectral response range, and improves the light photocatalytic efficiency.

Keywords

Doping, ZnO, Photocatalyst

Fe₂O₃/N掺杂纳米氧化锌复合材料的制备及其光催化性能的研究

曹 萍, 王振宇, 张智祥, 李燕鹏, 宿 燕, 宋美婷

长春工程学院, 吉林 长春
Email: pingshuicao@126.com

收稿日期: 2018年4月28日; 录用日期: 2018年5月13日; 发布日期: 2018年5月22日

摘 要

利用化学方法制备了Fe₂O₃/N掺杂纳米氧化锌复合材料并研究了其光催化性能。复合材料具有很高的光

文章引用: 曹萍, 王振宇, 张智祥, 李燕鹏, 宿燕, 宋美婷. Fe₂O₃/N 掺杂纳米氧化锌复合材料的制备及其光催化性能的研究[J]. 材料科学, 2018, 8(5): 542-547. DOI: 10.12677/ms.2018.85063

催化性能, 18 min内苯胺溶液的降解率可达到92%。光催化降解速率会随着光催化反应时间的增大而减小。苯胺溶液初始浓度增大, 苯胺溶液的光催化降解速率减小。酸性环境有利于苯胺的光催化降解, 随着pH值的增大, 苯胺的降解速率变小。

关键词

掺杂, ZnO, 光催化

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前, 光催化剂主要研究都集中在 TiO_2 光催化性能及降解污染物研究上[1]-[8], 而 ZnO 作为与 TiO_2 相同禁带宽度的半导体材料, 具有与 TiO_2 相同甚至更高的活性, 且可使用电化学等方法以低成本大规模工业化生产, 因此, ZnO 作为一种新型的功能材料具有成为新型高效光催化剂的潜质[9] [10] [11] [12]。 ZnO 作为光催化剂降解有机污染物本身存在着两个主要的问题需要解决: 第一, 光催化反应效率低, 这主要是由光生载流子(电子和空穴)的高复合率造成的; 第二, 到目前为止所研究的半导体光催化剂一般只能被紫外光激发, 或者仅能利用可见光中的一小部分, 太阳光谱中紫外光(400 nm 以下)不到 5%, 因此光利用率很低, 限制了其实用。

本文将制备 Fe_2O_3 与 N 掺杂纳米氧化锌形成复合材料, 使其在有效阻止电子 - 空穴复合的同时增加可见光光催化响应范围, 极大提高其光催化性能。

2. 试验

2.1. 样品的制备

将 Fe_2O_3 和已制备好的 N 掺杂的纳米 ZnO [13]和六甲基四胺溶解到去离子水中充分搅拌 30 分钟后, 将溶液倒入高压釜中放入烘箱加热到 90°C , 保温 4 小时, 取出、室温冷却, 过滤, 将过滤物 100°C 烘干, 得到所需的 Fe_2O_3 与 N 掺杂 ZnO 复合材料。

2.2. 样品的性能与表征

样品的 X 射线衍射谱(XRD)采用日本理学公司生产的 D/Max-2400 型 X 射线双晶衍射仪表征; 光催化实验是用甲基橙溶液作为模拟污染物进行的。光源采用 15 W 普通照明用荧光灯, 与液面距离保持在 15 cm, 用分光光度计测定不同时间甲基橙溶液浓度的变化。

3. 结果与讨论

3.1. 样品的结构性质

由图 1 对比 JCPDS 卡片, XRD 图谱的大部分的衍射峰是 ZnO (纤锌矿)的晶相, 这就说明在 Fe_2O_3 纳米粉的表面已经包裹了纤锌矿相的氧化锌, 结晶性较好; 但我们还可以观察到两个较弱的衍射峰不属于 ZnO 相, 分析表明它们是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相。从以上衍射峰我们可以确定, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 复合纳米材料除了主相 ZnO 外还有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相, 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶向分别为(104)和(110)。

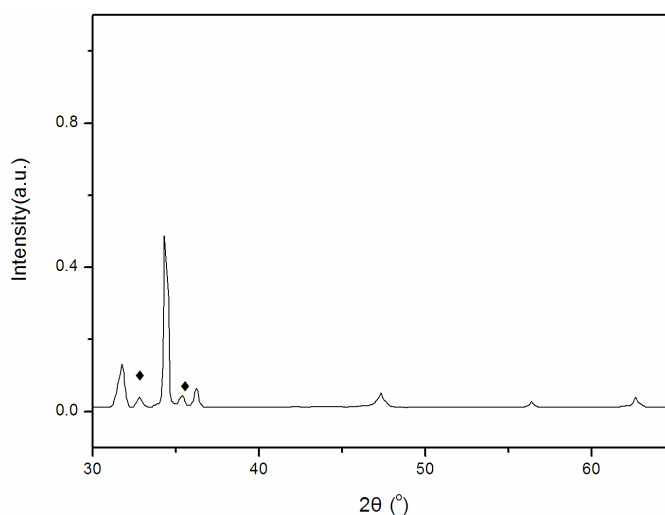


Figure 1. The XRD spectrum of the sample

图 1. 样品的 XRD 谱图

3.2. 样品的光催化性能

将复合材料 0.12 g 加入到 50 mL 20 mg/L 的苯胺溶液中, 15 W 普通照明用荧光灯照射, 磁力搅拌, 所得苯胺溶液降解的动力学曲线如图 2 所示。由图可见, 当光催化反应进行 3 min 时, 苯胺的降解率可以达到 81%, 当时间为 18 min 时, 苯胺降解率为 92%, 苯胺的降解率会随着时间的增加而增大, 同时还可以看出, 催化反应刚开始时, 光催化速率增加很快, 而过了 3 min 后, 光催化速率就下降了, 其原因可能是由于在反应过程中会产生一些反应中间物, 这些中间物会在催化剂表面累积并占据了活性位, 这样就导致了复合材料光催化活性降低。

分别配制 20、30、40、50 和 60 mg/L 的苯胺溶液, 均取 50 mL, 加入 0.12 g 复合材料光催化剂, 并研究其光催化性能, 由图 3 可见, 当初始浓度最小时, 降解率最高, 随着初始浓度增加, 降解速率和降解率均逐渐减小。这说明降解物的初始浓度对复合材料的光催化降解存在一定程度的影响。当初始浓度逐渐增加时, 一方面苯胺分子会与催化剂光生羟基自由基竞争, 另一方面反应生成的大量中间产物也会消耗羟基自由基, 由于光催化反应一般都在催化剂表面进行, 而过多的产物会附着在催化剂表面阻碍其吸收光, 也会阻碍其与污染物接触, 从而使苯胺降解速率及降解率降低。

为研究 pH 值对光催化降解苯胺效果的影响, 采用 HCl 和 NaOH 调节浓度为 20 mg/L 的苯胺溶液初始 pH 值分别为 2.58、4.36、6.37、9.18、10.65 和 12.24, 所得苯胺溶液降解动力学曲线如图 4 所示。由图 4 可知, 溶液的 pH 值不同, 复合材料光催化剂对苯胺的催化降解速率也不同。酸性条件有利于苯胺的降解, pH 值为 2.58 时, 苯胺的降解速率最大, 随着 pH 值的增大, 复合材料对苯胺的光催化降解速率减小。其原因可能是由于一方面随着 pH 值增大, 复合材料中 ZnO 的水解程度变大, 形成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 。另一方面, pH 值提高, 会降低吸附并增加苯胺阴离子与复合材料表面的静电排斥, 此时降解将取决于表面产生的羟基自由基向阴离子浓度较低的双层扩散, 这一过程比电荷直接转移要慢。此外, pH 值的提高可能会导致复合材料中 ZnO 空带位置的阴极取代, 这会导致空穴氧化能力降低。

由图 5 可知, 复合材料具有更高的光催化效率。复合材料作为光催化剂, 当反应时间为 18 min 时, 降解率可以达到 92%, 几乎完全被降解。而 N 掺杂的纳米 ZnO 光催化效率大约在 50% 左右。可见, 复合材料光催化剂的光催化活性较高。这主要是由于光催化的光源是可见光, 复合材料对于可见光的吸收要远高于 N 掺杂的纳米 ZnO 导致的。

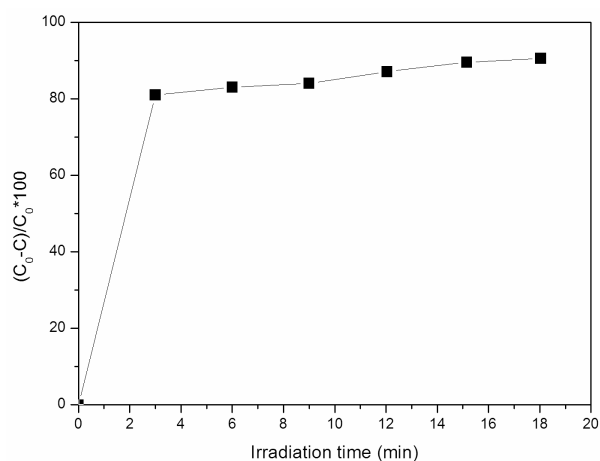


Figure 2. Curves of the degradation ratio vs. time

图 2. 苯胺溶液降解的动力学曲线

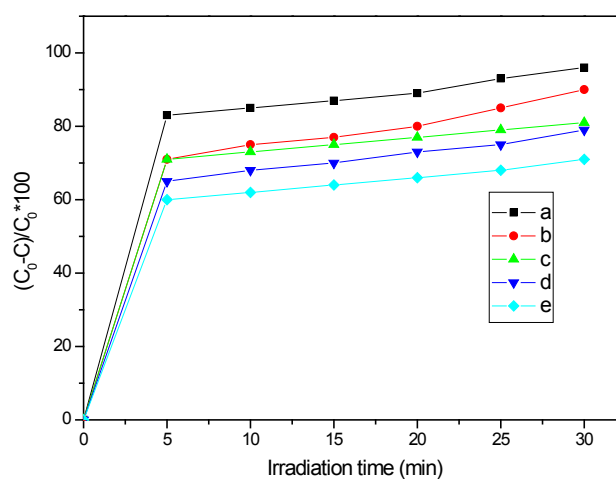


Figure 3. Curves of the degradation ratio vs. time at different Initial concentration catalyst concentrations (a-e ↑)

图 3. 不同初始浓度苯胺溶液降解的动力学曲线(a-e 初始浓度逐渐增大)

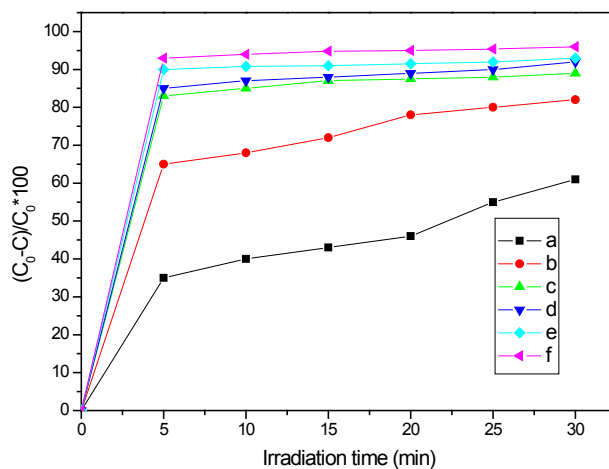


Figure 4. Curves of the degradation ratio vs. time at different PH (a-f ↓)

图 4. 不同 PH 值苯胺溶液降解的动力学曲线(a-f PH 值逐渐减小)

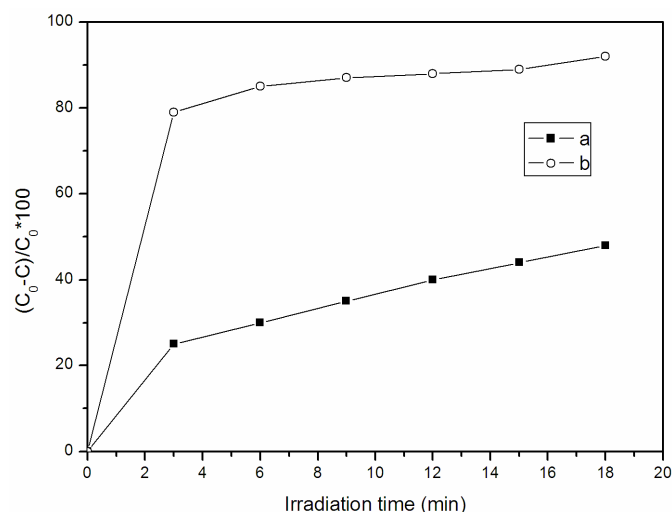


Figure 5. Curves of the degradation ratio vs. time. (a) N-doped ZnO, (b) Fe₂O₃/N-doped ZnO

图 5. 光降解效率与时间变化关系。(a) N 掺杂的纳米 ZnO, (b) 复合材料

通过对复合材料光催化苯胺溶液的研究可以表明, 当 N 掺杂的 ZnO 纳米材料与 Fe₂O₃ 复合后, 在可见光的照射下, 电子可以从 Fe₂O₃ 转移到 ZnO 纳米粒子的导带上, 而纳米粒子价带上的电子可以转移到 Fe₂O₃ 上, 这样减少了电子-空穴的复合几率, 不同能级的差异导致 Fe₂O₃ 和 N 掺杂的 ZnO 接触后, 光生电子容易从 ZnO 表面 Fe₂O₃ 转移, 相应减少 ZnO 表面电子的密度, 也就减少了电子-空穴在 ZnO 表面的复合几率, 从而提高了 Fe₂O₃/ZnO 包覆粒子的光催化活性, 也拓宽了整个体系的可见光谱响应范围, 使得复合材料在可见光的照射下, 大大提升了光催化剂的催化性能。

4. 结论

通过 Fe₂O₃/N 掺杂纳米氧化锌复合材料的光催化性能研究可知, 不同能级的差异导致 Fe₂O₃ 和 N 掺杂的 ZnO 接触后, 光生电子容易从 ZnO 表面 Fe₂O₃ 转移, 减少了电子-空穴在 ZnO 表面的复合几率, 并拓宽了整个体系的可见光谱响应范围, 使得复合材料在可见光的照射下, 大大提升了光催化剂的催化性能。

基金项目

国家自然科学基金(11104018, 11372309); 吉林省教育厅项目(2012284, 2014321); 大学生创新训练项目(20171143776)。

参考文献

- [1] Zhu, H.-Y., Jiang, R., Guan, Y.-J., Fu, Y.-Q., Xiao, L. and Zeng, G.-M. (2010) Effect of Key Operational Factors on Decolorization of Methyl Orange during H₂O₂ Assisted CdS/TiO₂/Polymer Nanocomposite Thin Films under Simulated Solar Light Irradiation. *Separation and Purification Technology*, **74**, 187-194. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.06.004>
- [2] Karatasios, I., Katsiotis, M.S., Likodimos, V., Kontos, A.I., Papavassiliou, G., Falaras, P. and Kilikoglou, V. (2010) Photo-Induced Carbonation of Lime-TiO₂ Mortars. *Applied Catalysis B: Environmental*, **95**, 78-86. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.011>
- [3] Liu, P.S., Cai, W.P., Fang, M., Li, Z.G., Zeng, H.B., Hu, J.L., Luo, X.D. and Jing, W.P. (2009) Room Temperature Synthesized Rutile TiO₂ Nanoparticles Induced by Laser Ablation in Liquid and Their Photocatalytic Activity. *Nano-*

- technology, **20**, 285707-285710. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/28/285707>
- [4] Lee, H.Y., Lan, W.L., Tseng, T.Y., Hsu, D., Chang, Y.M. and Lin, J.G. (2009) Optical Control of Phase Transformation in Fe-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Nanotechnology*, **20**, 315702-315705. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/31/315702>
- [5] Narayan, H., Alemu, H., Macheli, L., Thakudesai, M. and Gundu Rao, T.K. (2009) Synthesis and Characterization of Y³⁺-Doped TiO₂ Nanocomposites for Photocatalytic Applications. *Nanotechnology*, **20**, 255601-255605. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/25/255601>
- [6] Wu, G.S., Wen, J.L., Nigro, S. and Chen, A.C. (2010) One-Step Synthesis of N- and F-Codoped Mesoporous TiO₂ Photocatalysts with High Visible Light Activity. *Nanotechnology*, **21**, 085701-085704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/8/085701>
- [7] Du, X., He, J.H. and Zhao, Y.Q. (2009) Facile Preparation of F and N Codoped Pinecone-Like Titania Hollow Micro-particles with Visible Light Photocatalytic Activity. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 14151-14158. <https://doi.org/10.1021/jp9056175>
- [8] Huo, Y.N., Jin, Y., Zhu, J. and Li, H.X. (2009) Highly Active TiO_{2-x}yN_xF_y Visible Photocatalyst Prepared under Supercritical Conditions in NH₄F/EtOH Fluid. *Applied Catalysis B: Environmental*, **89**, 543-550. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.019>
- [9] He, Z.Y., Zhang, Q.H., Li, Y.G. and Wang, H.Z. (2010) Distribution-Tunable Growth of ZnO Nanorods on the Inner Walls of Microcapillaries from Reverse Micelle Deriving Seed Patterns. *Materials Chemistry and Physics*, **119**, 222-229. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.056>
- [10] He, Z.Y., Li, Y.G., Zhang, Q.H. and Wang, H.Z. (2010) Capillary Microchannel-Based Microreactors with Highly Durable ZnO/TiO₂ Nanorod Arrays for Rapid, High Efficiency and Continuous-Flow Photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **93**, 376-382. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.011>
- [11] Zhu, Y.F. and Shen, W.Z. (2010) Synthesis of ZnO Compound Nanostructures via a Chemical Route for Photovoltaic Applications. *Applied Surface Science*, **256**, 7472-7477. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.092>
- [12] Xu, F., Zhang, P., Navrotsky, A., et al. (2007) Hierarchically Assembled Porous ZnO Nanoparticles: Synthesis, Surface Energy, and Photocatalytic Activity. *Chemistry of Materials*, **19**, 5680-5686. <https://doi.org/10.1021/cm071190g>
- [13] Cao, P. and Bai, Y. (2013) Preparation and Photocatalytic Properties of N-Doped Nano-ZnO. *Chinese Journal of Luminescence*, **34**, 1328-1331. <https://doi.org/10.3788/fgxb20133410.1328>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org