

铈掺杂氧化锌介孔材料的制备

刘宝亮, 陈鹏, 张友全, 庄超源, 朱彬彬
(常州工学院理学院化工系, 江苏常州 213002)

摘要:采用模板法制备掺杂铈的氧化锌介孔材料处理模拟印染废水——亚甲基蓝溶液。用可见分光光度测定法对亚甲基蓝溶液的吸光度进行测定,以探究该介孔材料的催化活性。同时探究了表面活性剂用量、Ce的掺入量、焙烧温度、焙烧时间、pH等对催化活性的影响。实验结果表明:在铈的掺入量为0.14 g,三乙醇胺的加入量为1 mL,pH为10左右的条件下,以5℃/min的速率于马弗炉中程序升温至450℃后,煅烧3.5 h,亚甲基蓝降解效果最好,可达98.39%。

关键词:废水;介孔材料;降解;掺杂;

中图分类号:X703.5;O644.14

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0109-04

Preparation of Ce-doping ZnO mesoporous materials

LIU Bao-liang, CHEN Peng, ZHANG You-quan, ZHUANG Chao-yuan, ZHU Bin-bin
(School of Science, Changzhou Institute of Technology, Changzhou 213002, China)

Abstract: To treat a simulated dyeing wastewater, methylene blue aqueous solution, the Ce-doping ZnO mesoporous materials are prepared by template method. The visible spectrophotometry is used to measure the absorbance of methylene blue solution, which can evaluate the catalytic activity of the mesoporous materials. The effects of the amount of surfactant dosage, the incorporation amount of Ce, calcination temperature, calcination time and pH on the catalytic activity are studied. The results show that the best degradation effect of methylene blue aqueous solution (up to 98.39%) can be achieved under the following conditions: 0.14 g of cerium, 1 mL of triethanolamine, about 10 of pH, 5℃/min of the rate of temperature programming min in the muffle furnace to 450℃, then being calcined for 3.5 hours above 450℃.

Key words: wastewater; mesoporous materials; degradation; doping

纺织印染废水具有水量大、碱性大、色度深、水质变化大等特点,且含有较多有机污染物,是一类较难处理的工业废水^[1-4]。

近年来,光催化作为一种处理废水的新方法引起了广泛的重视。介孔材料是20世纪90年代迅速兴起的新型纳米结构材料^[5],孔径在2~50 nm之间的吸附剂或薄膜类物质,研究发现^[6],具备介孔结构的催化材料可有效改善光的穿透效率,致使更多的有机污染物分子吸附于其表面,从而提高其光催化活性。

介孔氧化锌是为数不多的一种可以实现量子尺寸效应的一种高新技术氧化物半导体材料,其能带间隙为3.2 eV,介孔氧化锌凭借紫外光的照射而激活自身的光催化活性,对有机物质有较好的分解作用,因而成为理想的光催化材料之一。由于其带隙较宽,对光源的吸收便只局限于紫外光区域,对太阳光无法达到较好地利用,且光生载流子比较容易重新复合,量子产率低^[7]。通过表面修饰可以提高光催化活性,氧化铈具有较大的储氧能力,将其掺杂于

氧化锌介孔材料可有效提高其光催化活性。笔者以三乙醇胺为模板剂合成出铈掺杂氧化锌的介孔材料,并将其应用于太阳光照射下降解模拟印染废水亚甲基蓝溶液。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验试剂:无水乙醇、氢氧化钠、硝酸铈、硝酸铈、亚甲基蓝,均为分析纯。

实验仪器:HH-601 超级恒温水浴(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司生产);DF-1 型集热式磁力搅拌器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司生产);KA-1000 台式离心机(上海安亭科学仪器有限公司生产);723-可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司生产);KH-500B 型超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司生产);FA1004B 电子天平(上海越平科学仪器有限公司生产);SHB-III 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司生产);SX-4-10 型箱式电阻炉(江苏省金坛市荣华仪器制造有限

收稿日期:2014-09-03

基金项目:江苏省高校自然科学基金指导项目(12KJD610001);江苏省高等学校大学生创新创业训练计划(201411055044X);校级科研基金项目(YN1210)

作者简介:刘宝亮(1977-),男,博士,副教授,主要从事植物有效成分提取和废水处理的研究,lbliang1977@163.com。

公司生产)。

1.2 实验方法

1.2.1 模板法制备铈掺杂氧化锌介孔材料

采用模板法,以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为锌源, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铈源,三乙醇胺为模板剂,搅拌使其充分溶解,用 NaOH 溶液调节 pH,于 110°C 左右使其充分反应,采用不同的煅烧温度和煅烧时间,制备出 Ce 掺杂 ZnO 的介孔材料。

1.2.2 实验室模拟废水的制备

亚甲基蓝标准曲线的绘制:称取 0.25 g 亚甲基蓝,用蒸馏水溶解后,移入 250 mL 容量瓶中,稀释至标线,此溶液质量浓度为 1 g/L。移取 1 mL 稀释至 100 mL,取 0.0、5.0、10.0、20.0、20.0、50 mL 定容至 50.0 mL,于 664 nm 处测定其吸光度,绘制标准曲线,如图 1 所示。

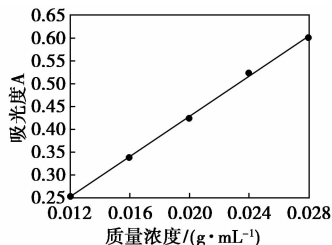


图 1 亚甲基蓝的标准曲线

由图 1 可知,该实验条件下所得出的线性回归方程为 $A = 0.2219C - 0.0200$,相关系数 $R = 0.9996$ 。

即实验测得亚甲基蓝溶液的吸光度和质量浓度呈良好的线性关系,因此可以用吸光度直接反应亚甲基蓝溶液浓度的大小。用吸光度的变化与起始吸光度的大小的比值 $[(A_0 - A)/A_0] \times 100\%$ 来反映亚甲基蓝溶液的脱色率。即降解率

$$\eta = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\%$$

式中, A_0 为原溶液吸光度; A 为加入催化剂后的吸光度; C 为亚甲基蓝的质量浓度, mg/L。

1.2.3 对模拟废水的处理

移取上述 1 g/L 亚甲基蓝溶液 1 mL 并稀释至 100 mL,此时溶液质量浓度为 10 mg/L,避光放置待用。分别移取 3 份 25 mL 上述亚甲基蓝溶液 (10 mg/L) 于 100 mL 小烧杯中。分别加入不同条件制备的介孔材料,于阳光下照射 90 min,每隔 10 min 测其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 含铈介孔材料催化活性的评价

分别移取 3 份 25 mL 上述亚甲基蓝溶液 (10 mg/L) 于 100 mL 小烧杯中,测其吸光度。分别称取上述含 Ce 和不含 Ce 的介孔材料 10 mg 于其中 2 只小烧杯中,另 1 份不加催化剂的亚甲基蓝溶液已作对照,于太阳光照条件下每隔 10 min 测其吸光度,以时间 t 为横坐标,降解率为纵坐标作其吸收曲线,如图 2 所示。

tion of diesel fuels by selective adsorption with activated carbons [J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2004, 49(3):329-332.

[6] 孙守华. FCC 汽油选择性深度加氢脱硫工艺研究进展[J]. 化学工程师, 2013, 21(3): 47-50.

[7] 董世伟, 秦玉才, 阮艳军, 等. 改性 Y 型分子筛对 FCC 汽油脱硫性能的研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(3): 341-345.

[8] 何柏, 曾文碧, 陈双扣, 等. 柴油氧化脱硫技术新进展[J]. 化学工业与工程技术, 2010, 31(3): 24-28.

[9] 李志东. H_2O_2 氧化燃料油的脱硫研究[J]. 科技创新与应用, 2013, (1): 16-17.

[10] Wang Bo, Zhu Jianpeng, Ma Hongzhu. Desulfurization from thiophene by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalytic oxidation at room temperature and atmospheric pressure[J]. Hazard Mater, 2009, 164(1): 256-264.

[11] Farhan Al-Shabrani, Xiao Tiancun, Simon A Liewellyn, et al. Desulfurization of diesel via the H_2O_2 oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 73: 311-316.

[12] 魏妮, 季生福, 关月明, 等. W 对 W-NiY/SBA-15 催化剂结构及二苯并噻吩加氢脱硫性能的影响[J]. 石油学报石油加工, 2011, 27(16): 852-859.

[13] 马健, 刘冬梅, 王海彦, 等. 烷基化脱除 FCC 汽油中噻吩硫研究进展[J]. 当代化工, 2013, 42(9): 1288-1290. ■

(上接第 108 页)

(2) 最佳催化氧化工艺条件: 模拟油为 20 mL, 硝酸镍的负载量为 10%, 乙醇助剂用量为 3 mL, 反应温度为 70°C , 催化剂与模拟油的质量比为 1:70, 氧化剂与模拟油的体积比为 3%, 反应时间为 80 min 时, 脱硫率可达 86.53%。

(3) 催化剂在最佳的条件下重复使用 5 次, 虽然脱硫率有所降低, 但仍然就有较好的催化活性。

参考文献

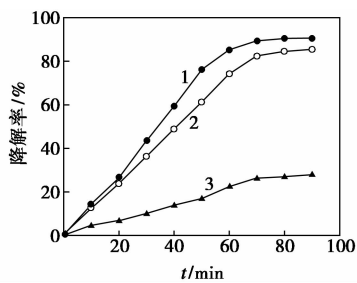
[1] 蒋宗轩, 吕宏缨, 张永娜, 等. 燃油氧化脱硫[J]. 催化学报, 2011, 32(5): 707-715.

[2] 赵丽娜. 大气硫污染与脱硫技术研究现状[J]. 中国化工贸易, 2011, 3(7): 231-236.

[3] 孙裕苹, 沈健. 酸处理铈催化模拟汽油氧脱硫的研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(10): 63-66.

[4] 宋华, 徐晓伟, 代敏, 等. Pt 对 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM}-41$ 催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. 2013, 34(11): 2609-2616.

[5] Zhou Anning, Ma Xiaoliang, Song Chunshan, et al. Deep desulfuriza-



1—含铈;2—不含铈;3—无催化剂

图2 催化剂类型对降解率的影响

由图2可知,用Ce-ZnO处理后的亚甲基蓝溶液的吸光度在光照80 min时达到最小值,即此时降解效果最好,约为90.5%;而用ZnO处理后的吸光度在90 min达到最小值,降解率仅为85.5%;不加任何催化剂的亚甲基蓝原液在80 min时的降解率仅有27.0%。因此掺杂铈的氧化锌介孔材料的光催化活性优于氧化锌介孔材料。无铈掺入的催化剂对光的吸收作用主要取决于氧化锌,而氧化锌对光的吸收主要集中于紫外光区,对太阳光的利用率较低,因而表现出较低的降解效果,而掺入铈之后扩大了对可见光的吸收^[8],故表现出较高的催化活性。而与不加任何催化剂的原液作对照表明,在太阳光的照射下,亚甲基蓝稍有降解。

2.2 制备条件对催化活性影响的探究

2.2.1 表面活性剂的用量对催化性能的影响

分别取15 mL蒸馏水和15 mL无水乙醇溶液于5个烧杯中,再分别加入0.1、0.5、1.0、1.5、2.0 mL三乙醇胺,再依次加入0.14 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2.6 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,搅拌使其充分溶解,用NaOH溶液调节pH至9~10,于110℃左右使其反应2 h,以5℃/min的速率于马弗炉中程序升温至500℃,保持500℃的高温煅烧3 h,获得不同三乙醇胺用量的铈掺杂氧化锌介孔材料。

移取5份25 mL质量浓度为10 mg/L的亚甲基蓝溶液于小烧杯中,分别称取上述介孔材料10 mg于小烧杯中,于阳光照射下每隔10 min测其吸光度,降解率随表面活性剂用量的变化如表1所示。

表1 表面活性剂用量对降解率的影响 %

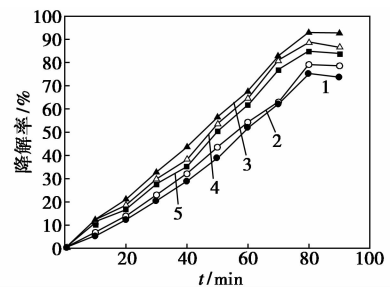
t/min	V/mL				
	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
0	0	0	0	0	0
10	8.9	10.5	12.6	12.3	12.4
20	12.3	20.5	26.0	25.7	25.8
30	25.9	34.6	40.8	40.4	40.7

40	39.4	47.2	52.9	52.8	52.8
50	51.3	58.7	64.9	64.3	64.5
60	62.9	69.5	73.1	71.5	71.7
70	71.8	78.9	83.7	80.6	82.3
80	78.9	85.9	90.0	90.0	90.0
90	84.5	92.7	93.6	90.3	91.5

由表1可知,随着三乙醇胺的加入量逐渐增多,降解效果随之增强,当三乙醇胺的加入量达到1 mL后,表1中数据变化已不再明显,即降解率的变化不大,故选择三乙醇胺的加入量为1 mL。

2.2.2 Ce的掺入量对催化性能的影响

三乙醇胺的加入量为1 mL,改变铈盐的加入量分别为0.02、0.07、0.14、0.21、0.28 g,其他条件同2.2.1。测定结果如图3所示。



1—0.02 g;2—0.07 g;3—0.14 g;4—0.21 g;5—0.28 g

图3 铈的掺入量对降解率的影响

由图3可知,随着铈的掺杂量增加,降解率呈现出先增大后减小的趋势。当铈的掺入量为0.14 g时,光照80 min对亚甲基蓝的降解效果最好,约达92.91%。当铈的掺入量较少,对光的吸收作用主要取决于氧化锌,而氧化锌对光的吸收主要集中于紫外光区,对太阳光的利用率较低,因而表现出较低的降解效果。而当铈的掺入量过多时,过多的铈氧化物会沉积于ZnO表面,阻碍了光催化反应的进行,从而降低其降解效果。因而,随着铈的掺杂量的增加,降解率出现先增加后降低的情况。

2.2.3 不同pH对催化活性的影响

在三乙醇胺加入量为1 mL,铈盐的加入量为0.14 g下,分别用NaOH溶液调节pH至7、8、9、10、11,其他条件同2.2.1和2.2.2。测定结果如表2所示。

由表2可知,pH=9~11时,催化效果相当,且同比其他pH时的降解效果要好。当pH=10时,在90 min时降解率可达96.84%,故选择最佳pH为10左右。

表 2 pH 对降解率的影响

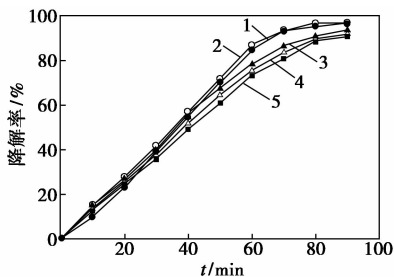
t/min	pH				
	7	8	9	10	11
0	0	0	0	0	0
10	12.0	13.2	14.2	14.4	13.6
20	24.8	25.0	29.1	29.0	28.4
30	38.6	40.8	43.9	43.5	42.3
40	49.0	53.3	56.5	56.5	56.0
50	62.8	66.8	72.6	72.1	71.7
60	76.0	80.2	85.0	85.1	84.4
70	84.9	88.2	93.4	93.5	93.1
80	90.7	92.6	96.7	96.9	96.7
90	93.7	93.8	96.8	96.9	97.8

表 3 煅烧时间 (T) 对降解率的影响

t/min	T/h				
	2	2.5	3	3.5	4
0	0	0	0	0	0
10	12.9	15.4	16.7	15.5	14.4
20	26.7	25.6	27.9	28.7	25.9
30	35.2	40.5	41.4	42.7	39.9
40	47.9	52.6	55.1	57.7	53.6
50	68.7	71.2	72.5	72.9	72.5
60	82.9	85.6	85.4	87.1	81.6
70	92.4	93.5	95.2	96.6	92.3
80	94.4	95.9	96.6	98.4	95.6
90	96.5	96.7	96.8	98.4	96.6

2.2.4 不同焙烧温度对催化活性的影响

在三乙醇胺加入量为 1 mL, 铈盐的加入量为 0.14 g, pH = 10 下, 煅烧温度分别为 400、450、500、550、600℃, 保持上述温度煅烧 3 h, 测定结果如图 4 所示。



1—400℃; 2—450℃; 3—500℃; 4—550℃; 5—600℃

图 4 煅烧温度对降解率的影响

由图 4 可看出, 焙烧温度为 450℃ 时, 其降解效果最好, 80 min 的降解率几乎可达 96.98%, 再综合考虑生产中的能耗问题, 选择 450℃ 为最佳焙烧温度。焙烧温度过低时, 铈无法进入 ZnO 晶格, 且在 ZnO 表面的结合力较弱, 加之稀土元素带吸能较大, 无法达到活化催化剂的目的, 因此无法达到较高的催化降解效果; 焙烧温度较高时, 会造成催化剂的烧结, 使催化剂比表面积下降, 减少了单位面积上的活性中心数量, 从而导致催化活性降低^[9]。

2.2.5 不同焙烧时间对催化活性的影响

在三乙醇胺加入量为 1 mL, 铈盐的加入量为 0.14 g, pH = 10, 煅烧温度为 450℃ 时, 煅烧时间分别为 2、2.5、3、3.5、4 h, 测定结果如表 3 所示。

由表 3 可知, 随着煅烧时间的增长, 降解率也在升高, 当煅烧时间增至 3.5 h 时, 降解效果最好, 在光照 90 min 可达 98.39%; 当煅烧时间超过 3.5 h 时, 降解率反而呈现出下降趋势, 因而选择 3.5 h 为

最佳煅烧时间。煅烧时间过短, 模板剂去除不完全; 煅烧时间过长, 会破坏原有的介孔结构, 两者均会对降解效果产生影响, 因此会出现随着煅烧时间的增长, 降解率先升高后降低的现象。

3 结论

掺杂铈的纳米氧化锌的介孔材料的制备条件是: 铈的掺入量为 0.14 g, 三乙醇胺的加入量为 1 mL, 在 pH 为 10 左右的条件下, 于烘箱 110℃ 反应 2 h, 以 5℃/min 的速率于马弗炉中程序升温至 450℃ 后, 煅烧 3.5 h, 此时该催化剂对亚甲基蓝的降解效果最好, 太阳光照 90 min 降解率达 98.39%。

参考文献

[1] 刘雁鹏. 论述印染废水的处理方法[J]. 广西轻工业, 2007, 24(6): 76-78.

[2] 胡蕾, 叶芝祥, 杨浩. Ag-BiVO₄ 催化剂的制备及其可见光催化活性[J]. 化工环保, 2011, 31(3): 273-276.

[3] 姜方新, 兰尧中. 印染废水处理技术研究进展[J]. 云南师范大学学报, 2002, 22(2): 24-27.

[4] 孙银行, 刘梅. 非均相 Fenton 反应处理染料废水[J]. 印染, 2008, 34(15): 44-46, 51.

[5] 孙永安, 贾美林. 一种新型介孔碳材料的合成与表征[J]. 吉林大学学报, 2008, 46(6): 278-283.

[6] 谢永贤, 陈文, 徐庆. 有序介孔材料的合成及机理[J]. 材料导报, 2006, 16(1): 51-53.

[7] Wang Ronghua, John Haozhong Xin, Yang Yang, et al. The characteristics and photocatalytic activities of silver doped ZnO nanocrystals[J]. Applied Surface Science, 2004, (227): 312-317.

[8] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006, 1: 59-69.

[9] Sun Wenzhong, Cui Yumin, Zhu Yiren. Depth treatment of printing and dyeing wastewater by heterogeneous photocatalyst WO₃/CdS/W [J]. Technology of Water Treatment, 2002, 28(5): 278-280. ■