

功能材料

氧化锌量子点敏化氧化铈的制备及可见光 催化降解罗丹明 B

宗一超, 张富青*, 郭丽瑞, 袁 军

(武汉工程大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430073)

摘要: 采用溶胶-凝胶法合成了氧化锌量子点 (ZnO QDs), 将其浸渍负载在 CeO₂ 微球上, 制备了 ZnO QDs 修饰的 CeO₂ 可见光催化剂 ZnO QDs/CeO₂。通过 XRD、TEM、SEM 表征了 ZnO QDs/CeO₂ 的结构和形貌, 考察了 ZnO QDs/CeO₂ 降解罗丹明 B (RhB) 的可见光催化性能, 通过电化学阻抗 (EIS)、UV-Vis 测试了 ZnO QDs/CeO₂ 的光电性能。结果表明, 直径 5~8 nm 的 ZnO QDs 均匀分布在直径 800 nm 的 CeO₂ 微球表面上, ZnO QDs/CeO₂ 的光响应范围拓展到 550 nm。0.10 g CeO₂ 负载 0.02 g 的 ZnO QDs 制备的 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 具有最优的光催化降解 RhB 的性能, 0.02 ZnO QDs/CeO₂ (50 mg) 在可见光照射下, 催化降解 50 mL 初始浓度为 0.1 mmol/L RhB 水溶液, 120 min 时 RhB 的降解率为 94.1%, 而相同条件下, CeO₂ 和 ZnO QDs 的 RhB 降解率为 21% 和 58%。空穴 (h⁺) 是 ZnO QDs/CeO₂ 光催化降解 RhB 的最主要活性物种。

关键词: 光催化; 氧化铈; 氧化锌量子点; 可见光降解; 染料废水; 功能材料

中图分类号: X703; O643.36; O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 11-2380-09

ZnO QDs sensitized CeO₂ for enhanced photodegradation of RhB under visible-light

ZONG Yichao, ZHANG Fuqing*, GUO Lirui, YUAN Jun

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, Hubei, China)

Abstract: Visible light catalyst ZnO QDs/CeO₂ was prepared *via* impregnation of zinc oxide quantum dots (ZnO QDs), synthesized by sol-gel method, onto CeO₂ microspheres, and characterized by XRD, TEM and SEM for structure and morphology analyses. The ZnO QDs/CeO₂ obtained was then evaluated for its visible light catalytic performance on degradation of Rhodamine B (RhB), and analyzed *via* electrochemical impedance (EIS) and UV-Vis for its photoelectric performance. The results showed that ZnO QDs with a diameter of 5~8 nm was uniformly dispersed on CeO₂ microspheres with a diameter of 800 nm, and its optical response range was extended to 550 nm. 0.02 ZnO QDs/CeO₂ prepared by 0.10 g CeO₂ supported by 0.02 g ZnO QDs exhibited the best photocatalytic performance on RhB degradation. Under the reaction conditions of 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 50 mg, initial concentration 0.1 mmol/L RhB aqueous solution 50 mL, reaction time 120 min under visible light irradiation, ZnO QDs/CeO₂ showed a RhB degradation rate of 94.1%, while CeO₂ and ZnO QDs displayed 21% and 58% respectively under the same conditions. Hole (h⁺) was found the most active species in ZnO QDs/CeO₂ photocatalytic degradation of RhB.

Key words: photocatalysis; CeO₂; ZnO quantum dots; visible light degradation; dye wastewater; functional materials

随着现代工业的发展, 工业废水引发的环境问题日益严重, 染料和印染废水一直是工业废水治理

的难点。据统计, 中国印染相关企业每天有超过 4.0×10⁶ t 的印染废水排入水体, 这对公共卫生构成

收稿日期: 2023-09-12; 定用日期: 2023-12-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230765

基金项目: 绿色化工过程教育部重点实验室基金项目 (武汉工程大学 GCP2022003、GCX2022004); 武汉工程大学研究生创新基金项目 (CX2022443)

作者简介: 宗一超 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 641750802@qq.com. 联系人: 张富青 (1975—), 女, 副教授, E-mail: zhangfq@wit.edu.cn.

了巨大的威胁^[1]。罗丹明 B (RhB) 又称玫瑰红 B, 是一种水溶性较强的人工合成三苯甲烷类碱性染料, 也是一种致癌物质。RhB 废水具有难降解、水质复杂、色度和污染物浓度高、生物毒性大的特点^[2]。

处理废水的传统方法主要有物理吸附法^[3]、生物膜分离法^[4]和化学氧化法^[5]等, 其中, 物理吸附基本以收集转移污染物为主, 对污染物的处理过于单一, 无法满足对废水彻底处理的要求; 生物膜分离法虽然可以实现对污染物的进一步处理, 但后续处理复杂, 难以对膜进行回收, 且生物膜的孔容易被堵塞, 难以再生; 化学氧化法氧化剂昂贵, 个别还会对环境造成污染, 且该法多为间歇反应, 效率较低。光催化法因其高效廉价和无二次污染引起了研究者的广泛关注。李兵等^[6]利用二维 (2D) 层状 Ti_3C_2 衍生出三维 (3D) 花球状 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料, 光催化反应 90 min 对酸性品红 (AF) 降解率达到了 97.57%。崔天伊等^[7]以钛酸四丁酯、硫脲、硝酸镱为原料, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为软模板剂, 采用水热法制备了硫、镱共掺杂纳米 TiO_2 , 对质量浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝在 90 min 内的光催化降解率达到了 97.75%。

CeO_2 是一种稀土金属氧化物, 具有独特的萤石晶体结构 (面心立方萤石结构)、较高的储氧-释氧能力 (OSC)、较强的氧化-还原性能 ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$)^[8], 在光催化领域得到广泛应用, 如制氢^[9]、产氧^[10]、处理污水^[11]、除菌^[12]、还原 CO_2 ^[13] 及氧化 CO ^[14] 等。与一些传统的半导体材料类似, 如 TiO_2 ^[15]、 Bi_2O_3 ^[16] 等, CeO_2 具有较宽的光学带隙 ($E_g=3.2$ eV), 对太阳光的利用率极其有限, 从而限制了其光催化性能的进一步提升^[17]。为了有效改善 CeO_2 的禁带宽度, 拓宽可见光吸收范围, 提高光生电子-空穴对的分离和传输效率, 赵文金等^[18]将其与其他半导体材料进行复合; 宋健华等^[19]在 CeO_2 中掺杂了不同比例的 TiO_2 , 致使 TiO_2 表面的碳氧化物界面层与 CeO_2 共同被激发, CeO_2 将电子注入 TiO_2 导带 (CB), 实现了电子的有效传递, 从而提高了 CeO_2 光催化能力, 在可见光照射下, 160 min 内 RhB 被完全降解; KARPURARANJITH 等^[20]通过水热法制备了氧化石墨烯 (GO)- $\text{ZnO}@/\text{CeO}_2$ 复合材料, 对甲基橙的降解率高达 99.66%, 远高于 GO- ZnO 复合材料和 CeO_2 纳米颗粒, 这是由于 GO- $\text{ZnO}@/\text{CeO}_2$ 纳米复合物具有良好的界面接触、合适的带隙匹配和大的表面薄层, 有助于提高光催化性能。

近年来, 量子点 (QDs) 因其特有的量子限域效应、大量的边缘活性位点、绿色无害等优点已在光催化领域得到了广泛的应用, 如 C QDs^[21]、MXene

QDs^[22]、P QDs^[23]、 MoS_2 QDs^[24] 等。徐国杰等^[25]将 C QDs 沉积在 TiO_2 上, 得到的复合催化剂降解亚甲基蓝的效率是纯 TiO_2 的 3.5 倍。张慧等^[26]用 Ag QDs 修饰氮化碳, 不仅作为助催化剂产氢, 而且能够快速捕获光生电子, 从而显著提升电荷传递和分离效率, 产氢效率是纯氮化碳的 60 倍。 ZnO QDs 是一种具有较小尺寸的半导体纳米颗粒, 典型的 II~VI 族半导体材料, 具有宽带隙、安全无毒等特点, 其光化学性质稳定且光谱特性优异, 应用涉及到光催化^[27]、光电发光二极管^[28]、紫外探测器^[29] 等诸多领域。尤其是, ZnO QDs 表面原子占比的增加提高了表面原子活性, 使其具备光学量子约束效应和强氧化还原能力, 所以在有机染料废水降解方面具有的潜在应用前景^[30]。

结合本课题组致力于 CeO_2 复合物光催化降解有机染料废水的研究经验^[31-32], 本文拟通过选择合适的溶剂, 采用简单的浸渍法将 ZnO QDs 负载在 CeO_2 微球上来制备一系列 ZnO QDs/ CeO_2 复合物。以期利用 ZnO QDs 的光化学稳定性及量子限域效应拓展 CeO_2 的光吸收范围, 增加 CeO_2 表面的活性位点, 以此提高 CeO_2 的光催化性能。通过 XRD、XPS、SEM 等表征 ZnO QDs/ CeO_2 复合材料的结构形貌, 采用 UV-Vis、电化学阻抗 (EIS) 等测试其光电性能。考察 ZnO QDs/ CeO_2 复合材料对 RhB 的催化降解性能, 探究其可能的可见光反应机制。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、冰醋酸、聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVP-K30)、异丙醇 (IPA)、乙二醇、无水乙醇、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、KOH、RhB ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{CN}_2\text{O}_3$)、正己烷、铁氰化钾 $\{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$ 、亚铁氰化钾 $\{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ 、KCl、 Na_2SO_4 、AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 对苯醌 (*p*-BQ)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 质量分数 5% 杜邦膜溶液, 市售; 去离子水, 自制。所有化学试剂直接使用。

H1850 型台式高速离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; CY-M1200-1L 型微型箱式炉, 郑州成越科学仪器有限公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; Gemini SEM 500 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM), 德国 Carl Zeiss 公司; JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM), EscaLab Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 日本电子株式会社; UV2600 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 日

本 Shimadzu 公司; CHI 660E 型电化学工作站, 上海辰华有限公司; JW-BK132F 型高性能研究级比表面及微孔分析仪, 北京精微高博科学技术有限公司; PLS-SXE300 型氙灯, 北京中教金源科技有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 CeO₂ 的制备

将 8.0 g (18 mmol) Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶解在 64 mL 去离子水和 160 mL 乙二醇的混合溶剂中, 搅拌 10 min 得均匀溶液; 向其中缓慢滴入 8 mL 冰醋酸, 继续搅拌 5 min; 然后, 加入 6.4 g (0.13 mmol) PVP-K30, 搅拌 40 min 均匀混合; 最后, 将上述溶液转移到 80 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中, 并在 180 °C 下保持 22 h 后冷却至室温, 将样品用无水乙醇和去离子水分别洗涤 3 次, 放入烘箱在 80 °C 下干燥 3 h, 再在 500 °C 下煅烧 5 h (升温速率为 10 °C/min)^[31], 无需研磨, 即可得到 1.3 g 淡黄色粉状 CeO₂。

1.2.2 ZnO QDs 的制备

将 4.2 g (74.85 mmol) KOH 加入到 50 mL 乙二醇中, 超声 1 h 至完全溶解, 记为溶液 A; 将 2.2 g (10.00 mmol) Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 加入到 100 mL 乙二醇中, 70 °C 水浴加热 1.5 h, 将该溶液记为溶液 B; 随后, 将溶液 A 缓慢倒入溶液 B 中并不断搅拌, 得到悬浊液, 加入等体积的正己烷, 静置 30 min, 放入台式高速离心机中, 8000 r/min 离心 6 min, 取下层沉淀物, 用无水乙醇和去离子水各洗涤 3 次, 将沉淀转移至培养皿中, 放入烘箱在 80 °C 下干燥 1.5 h 得到 1.8 g 白色块状物, 研磨得到粉末样品 ZnO QDs^[33], 备用。

1.2.3 ZnO QDs/CeO₂ 的制备

将 0.10 g (0.58 mmol) CeO₂ 加入到 10 mL 无水乙醇中, 搅拌 30 min; 取一定质量 (0.01、0.02、0.03 g) ZnO QDs 放入上述溶液中不断搅拌, 以 100 W 的输入功率和 40 kHz 的超声频率超声 (功率) 1 h, 放入台式高速离心机中 8000 r/min 离心 6 min 得下层沉淀物, 用无水乙醇和去离子水各洗涤 3 次, 将沉淀转移至培养皿中, 放入烘箱在 80 °C 下干燥 1.5 h 得到 ZnO QDs/CeO₂ 样品。将由 ZnO QDs 质量 (负载量, 下同) 为 0.01、0.02、0.03 g 得到的 ZnO QDs/CeO₂ 样品分别记为 0.01 ZnO QDs/CeO₂、0.02 ZnO QDs/CeO₂、0.03 ZnO QDs/CeO₂。

1.3 表征方法和性能测试

采用 XRD 测试 ZnO QDs/CeO₂ 晶体结构, Cu K_α 辐射, 2θ=10°~80°。采用 SEM 和 TEM 对 ZnO QDs/CeO₂ 形貌进行测试。使用 SEM 配置的 X 射线能谱仪 (EDS) 对 ZnO QDs/CeO₂ 进行元素分析。用 UV-Vis

进行吸收光谱测试, 以硫酸钡作为标准反射率, 波长范围 200~800 nm。采用 X 射线光电子能谱仪对样品进行压片测试, 通过 XPS 表征 ZnO QDs/CeO₂ 的表面元素与价态组成。

采用电化学工作站进行光电化学和电化学测量实验, 以饱和甘汞电极、铂丝电极以及涂有催化剂的导电玻璃分别作为参比电极、对电极和工作电极, 以 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 水溶液为电解液。工作电极的制备方法为: 将 30 mg ZnO QDs/CeO₂ 分散在 3 μL 质量分数为 0.6% 的 Nafion 乙醇溶液中, 超声分散 30 min, 使用 2 mL 胶头滴管取两滴悬浮液涂在 ITO 导电玻璃上, 在室温下放置 30 min 左右直至干燥。电化学阻抗 (EIS) 测试的电解质溶液为浓度均为 0.1 mol/L 的 K₃[Fe(CN)₆]、K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O 和 KCl 的混合水溶液。

1.4 光催化性能测试

通过室温下降解 RhB 来评价 ZnO QDs/CeO₂ 的光催化降解性能。

以加装 400 nm 截止滤光片的 300 W 氙灯为测试光源。过程如下: 将 50 mg ZnO QDs/CeO₂ 超声分散在 50 mL 初始浓度为 0.1 mmol/L 的 RhB 水溶液中, 之后将水溶液置于暗处搅拌 30 min, 以消除催化剂的吸附作用对光催化性能测试的影响; 随后, 将测试光源置于反应装置上方 2 cm 处开始光照, 每 30 min 收集 4 mL 样品水溶液, 此后不再向光催化反应器中补充去离子水。离心除去催化剂, 用紫外-可见分光光度计测定 RhB 水溶液在 554 nm 处的吸光度, 根据 RhB 浓度 (x , mmol/L) - 吸光度 (y) 标准曲线拟合方程 $y=0.2047x+0.0158$ ($R^2=0.9966$) 计算测定 RhB 水溶液中 RhB 的浓度, 然后按式 (1) 计算催化剂对 RhB 的降解率:

$$D/\%=(c_0-c_t)/c_0\times 100 \quad (1)$$

式中: D 为 RhB 降解率, %; c_0 、 c_t 分别为 RhB 的初始及光照时间 t 时溶液中 RhB 的浓度, mmol/L。

1.5 自由基淬灭实验

为了检测 ZnO QDs/CeO₂ 在 RhB 光降解过程中的主要活性物质, 进行了自由基淬灭实验。过程如下: 将 50 mg ZnO QDs/CeO₂ 超声分散在 50 mL 浓度为 0.1 mmol/L 的 RhB 水溶液中, 之后将 RhB 水溶液置于暗处搅拌 30 min; 随后分别加入 4.6 μL (0.060 mmol) IPA、2 mg (0.019 mmol) p -BQ、22.3 mg (0.06 mmol) EDTA-2Na, 将测试光源置于反应装置上方 2 cm 处开始光照, 每 30 min 收集 4 mL 样品水溶液, 此后不再向光催化反应器中补充去离子水。此过程重复 3 次, 之后重复进行 RhB 浓度的检测。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

图 1 为 ZnO QDs、CeO₂、ZnO QDs/CeO₂ 的 XRD 谱图, 内插图放大 ZnO QDs 位于 2θ = 35°~39° 处的放大图。

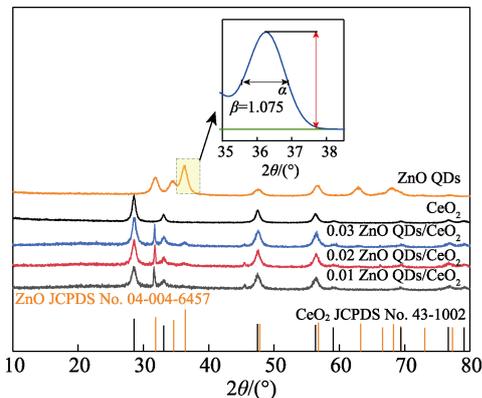


图 1 ZnO QDs、CeO₂、ZnO QDs/CeO₂ 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of ZnO QDs, CeO₂, ZnO QDs/CeO₂

从图 1 可以看出, 一系列样品的特征峰分别与 ZnO 标准卡 (JCPDS No. 04-004-6457) 和 CeO₂ 的标准卡 (JCPDS No. 43-1002) 一一对应, 并且所有样品中没有出现杂峰。ZnO QDs/CeO₂ 中检测到 CeO₂ 立方萤石结构的(111)、(200)、(220)、(311)晶面和 ZnO 纤锌矿的(100)、(002)、(101)、(102)晶面。除此之外, ZnO QDs/CeO₂ 在 2θ = 31.7°、34.4° 对应的 ZnO 纤锌矿的特征峰仍可被识别到, 初步证明, 成功合成了 ZnO QDs/CeO₂ 复合材料。

从图 1 内插图可以看出, ZnO QDs 在 2θ = 36.4° 处的衍射峰归属于(101)晶面。基于衍射峰的宽度与材料晶粒大小相关这一现象^[34], ZnO QDs 的晶粒大小可以通过 Scherrer 公式进行计算: $d = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta)$, 式中: λ 为 Cu K_α 辐射波长, 0.154 nm; θ 为入射 X 射线与相应晶面的夹角, (°), 此处为 2θ/2 = 18.2°; β 为图 1 内插图的 ZnO QDs 衍射峰的半峰宽, 1.075° (弧度为 0.006π)。计算得出: $d(101) = 7.99$ nm, 这符合 QDs 的尺寸范围 (2~20 nm)。

图 2 为 ZnO QDs 的 TEM 图及粒径分布。

从图 2a 可以看出, ZnO QDs 具有明显的球形, 且粒径大小比较均匀, 颗粒之间较为分散, 有松散的微小孔洞。从放大图 (HRTEM) 可以看出, 晶格条纹 0.24 nm 归属于纤锌矿 ZnO 的(101)晶面。从图 2b 可以看出, ZnO QDs 的粒径集中在 5~8 nm 的范围内, 平均粒径为 7.45 nm, 同 Scherrer 公式计算的 QDs 尺寸 (7.99 nm) 基本符合。

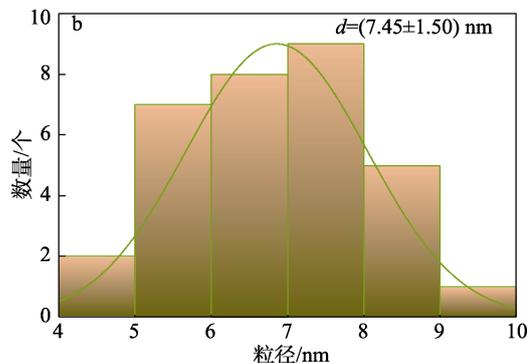
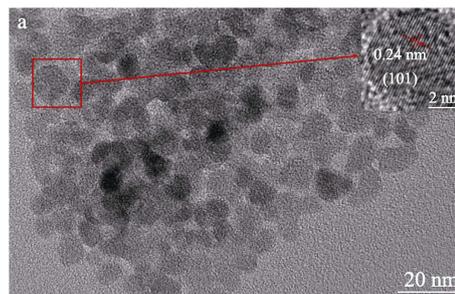


图 2 ZnO QDs 的 TEM 图 (a) 和粒径分布 (b)
Fig. 2 TEM image (a) and particle size distribution (b) of ZnO QDs

图 3 为 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的 SEM 图和 EDS-mapping 图。

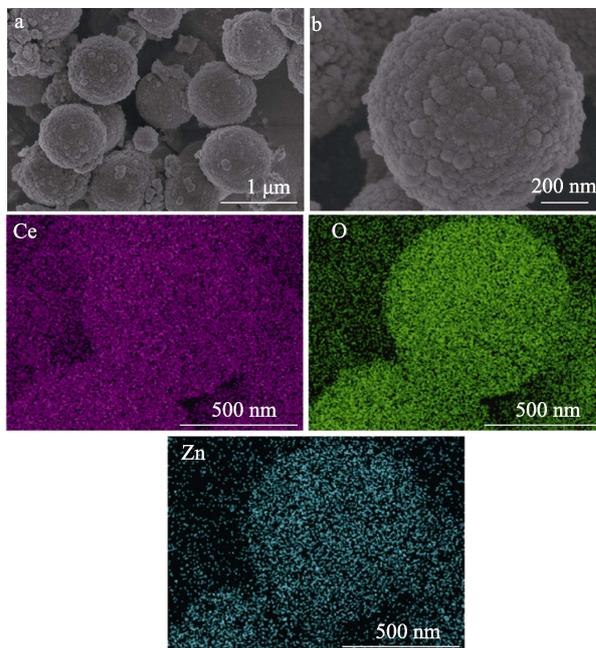


图 3 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的 SEM 图 (a)、局部放大 SEM 图 (b) 及其 EDS 元素映射图像

Fig. 3 SEM image (a) and partially magnified SEM image (b) of ZnO QDs/CeO₂ as well as its EDS mapping images

从图 3 可以看出, 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 由大量单分散微球组成 (图 3a), 微球直径约为 800 nm (图 3b), ZnO QDs 在 CeO₂ 表面形成一层致密的

金属层并发生团聚，表明 ZnO QDs 的负载不会破坏 CeO₂ 原有的微球形貌。从 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的 EDS-mapping 图中可以观察到，Ce、O、Zn 3 种元素均匀地分布于 CeO₂ 微球表面，Zn 元素明显少于 Ce 元素，证明 ZnO QDs 完全负载在 CeO₂ 微球表面上。

图 4 为 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的 TEM 和 HRTEM 图。

从图 4a、b 可以看出，0.02 ZnO QDs/CeO₂ 形貌与 SEM 图一致，致密的金属层使其结构无法被明显观察到。由图 4c、d 可见，0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的晶格条纹为 0.24 和 0.32 nm，分别对应 ZnO QDs 的(101)晶面和 CeO₂ 的(111)晶面，同样证明 ZnO QDs 完全负载在 CeO₂ 微球表面上。

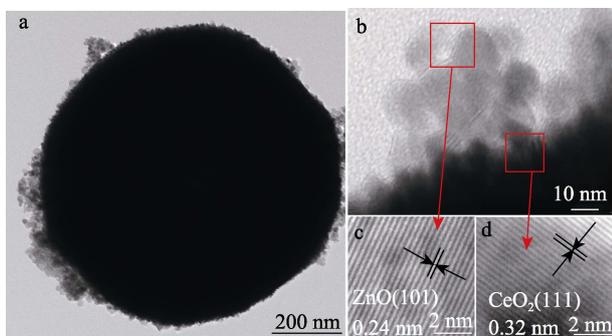


图 4 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的 TEM 图 (a、b)、选区逆傅里叶变换 (IFFT) 后的 HRTEM 图 (c、d)

Fig. 4 TEM images (a, b) and HRTEM images after inverse Fourier transform (IFFT) (c, d) of 0.02 ZnO QDs/CeO₂

2.2 光催化降解 RhB 性能分析

图 5a 为 ZnO QDs、CeO₂ 和 ZnO QDs/CeO₂ 光催化降解 RhB 的结果。

从图 5a 可以看出，0.02 ZnO QDs/CeO₂ 表现出最佳的光催化活性，反应 120 min 时，光催化降解 RhB 的降解率达到 94.1%，远高于 ZnO QDs (58%) 和 CeO₂ (21%) 的对 RhB 降解率，反应 150 min 时 RhB 的降解率为 98.1%，表明 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 具有良好的光催化降解 RhB 性能。

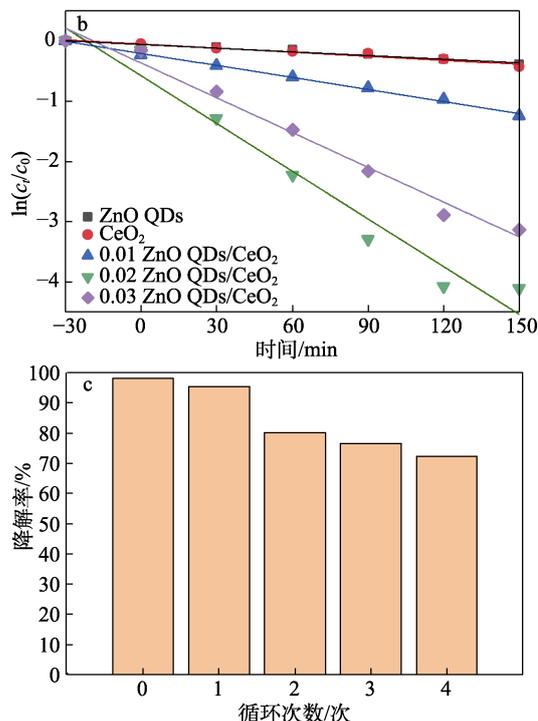
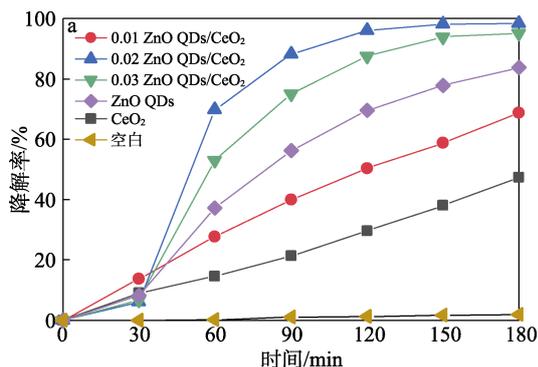


图 5 ZnO QDs、CeO₂ 和 ZnO QDs/CeO₂ 光催化降解 RhB 的曲线 (a) 及对应的一级反应动力学拟合曲线 (b); 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 光催化降解 RhB 的循环性能 (c)

Fig. 5 Photocatalytic degradation curves of RhB by ZnO QDs, CeO₂ and ZnO QDs/CeO₂ (a) as well as their corresponding first-order reaction kinetics fitting curves (b), cyclic performance of 0.02 ZnO QDs/CeO₂ photocatalytic degradation of RhB (c)

利用 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 模型进一步对 ZnO QDs、CeO₂ 和 ZnO QDs/CeO₂ 光催化降解 RhB 的过程进行动力学分析，并拟合一级动力学方程 $\ln(c_t/c_0) = -kt$ ，式中： c_0 和 c_t 分别为 RhB 水溶液初始浓度和 t 时刻的浓度，mmol/L； k 为反应速率常数， min^{-1} 。如图 5b 所示，ZnO QDs、CeO₂、0.01 ZnO QDs/CeO₂、0.02 ZnO QDs/CeO₂、0.03 ZnO QDs/CeO₂ 的 k 分别为 0.0021、0.0023、0.0066、0.0264、0.0192 min^{-1} 。光催化剂的 k 由大到小顺序为：0.02 ZnO QDs/CeO₂ > 0.03 ZnO QDs/CeO₂ > 0.01 ZnO QDs/CeO₂ > CeO₂ > ZnO QDs。可以看出，随着 CeO₂ 上 ZnO QDs 负载量的增加，ZnO QDs/CeO₂ 对 RhB 的光催化降解性能先升后降。这是因为，当 ZnO QDs 的负载量只有 0.01 g 时，ZnO QDs 和 CeO₂ 无法完全接触；随着 ZnO QDs 的负载量增至 0.03 g 时，ZnO QDs 在 CeO₂ 的表面沉积过多，反而使 CeO₂ 的优势无法体现，导致降解效果下降；当 ZnO QDs 负载量为 0.02 g 时，ZnO QDs 和 CeO₂ 通过充分的接触和协同作用，使光催化降解 RhB 的性能达到最优。

对已报道的改性 CeO₂ 光催化剂进行了对比，结果见表 1。由表 1 可知，制备的 0.02 ZnO QDs/CeO₂

光催化降解 RhB 的活性较好。

图 5c 为 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 光催化降解 RhB 4 次循环测试结果。从图 5c 可以看出, 在 4 次降解循环利用过程中, 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 光催化降解 RhB 的降解率逐渐降低, 从最初的 94.1%, 降至 72.4%。但仍高于 ZnO QDs 和 CeO₂ 的第一次光催化降解 RhB 的降解率, 表明 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 具有良好的光催化稳定性。

表 1 不同材料降解 RhB 效果对比

Table 1 Effect comparison of degradation of Rhodamine B by different materials in other literature

光催化剂材料	光源	反应时间/min	RhB 浓度/(mmol/L)	催化剂用量/(g/L)	RhB 降解率/%	参考文献
Au/CeO ₂	可见光	120	0.2	0.5	62	[35]
BiVO ₄ @CeO ₂	可见光	240	0.1	1.5	75	[36]
ZnO-CeO ₂	可见光	100	0.01	1.0	90	[37]
BiOCl/CeO ₂	紫外光	90	0.02	1.0	98.8	[38]
SnO ₂ @CeO ₂	可见光	100	0.1	1.0	92	[39]
Fe/CeO ₂	可见光	180	0.1	1.0	92.6	[40]
ZnO QDs/CeO ₂	可见光	120	0.1	1.0	94.1	本文

2.3 光性能分析

图 6 为 ZnO QDs、CeO₂ 和 ZnO QDs/CeO₂ 的 UV-Vis 吸收光谱和 Tauc 曲线。

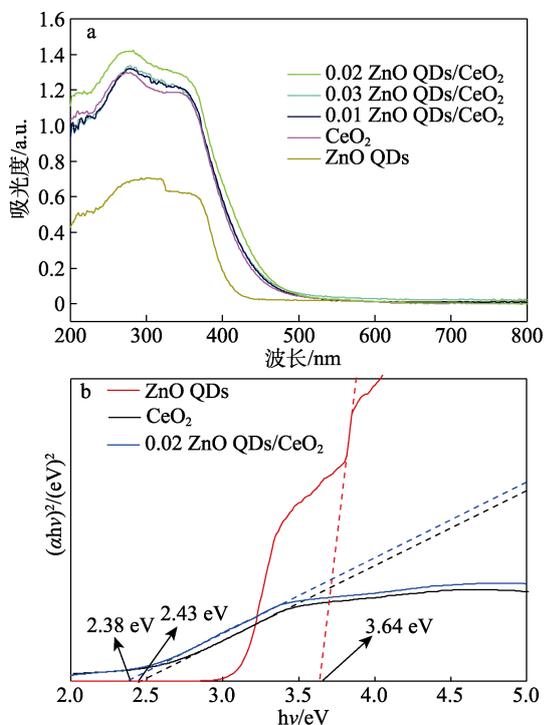


图 6 ZnO QDs、CeO₂ 和 ZnO QDs/CeO₂ 的 UV-Vis 吸收光谱 (a) 及 Tauc 曲线 (b)

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra (a) and Tauc curves (b) of ZnO QDs, CeO₂ and ZnO QDs/CeO₂

从图 6a 可以看出, 与 ZnO QDs 和 CeO₂ 相比,

ZnO QDs/CeO₂ 在紫外光波段 (200~380 nm) 和可见光波段 (380~700 nm) 的吸收都有了一定的增强; ZnO QDs 和 CeO₂ 的光学吸收边缘分别为 442 和 500 nm, 而 ZnO QDs/CeO₂ 的吸收带边缘也出现了轻微的红移, 拓展到 500~550 nm。从图 6b 可知, ZnO QDs、CeO₂、0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的光学带隙分别为 3.64、2.43、2.38 eV。可以看出, 随着 ZnO QDs 的引入, ZnO QDs 的量子限域效应减小了 CeO₂ 的带隙, 而合适的光学带隙和较高的可见光吸收意味着更多的光生电子-空穴生成量和较低的复合率, 这有利于光催化反应过程, 这可能是 ZnO QDs/CeO₂ 光催化性能高于 CeO₂ 的原因。

图 7 为 ZnO QDs、CeO₂ 和 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的 N₂ 吸附-脱附和孔径分布曲线。

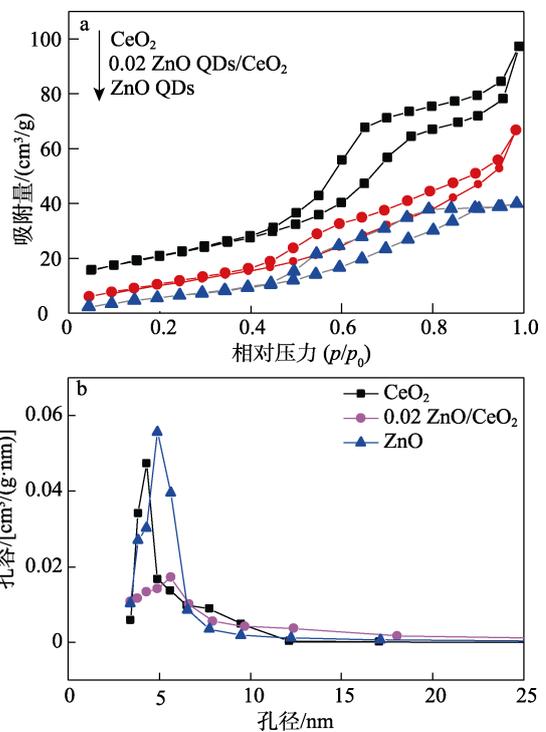


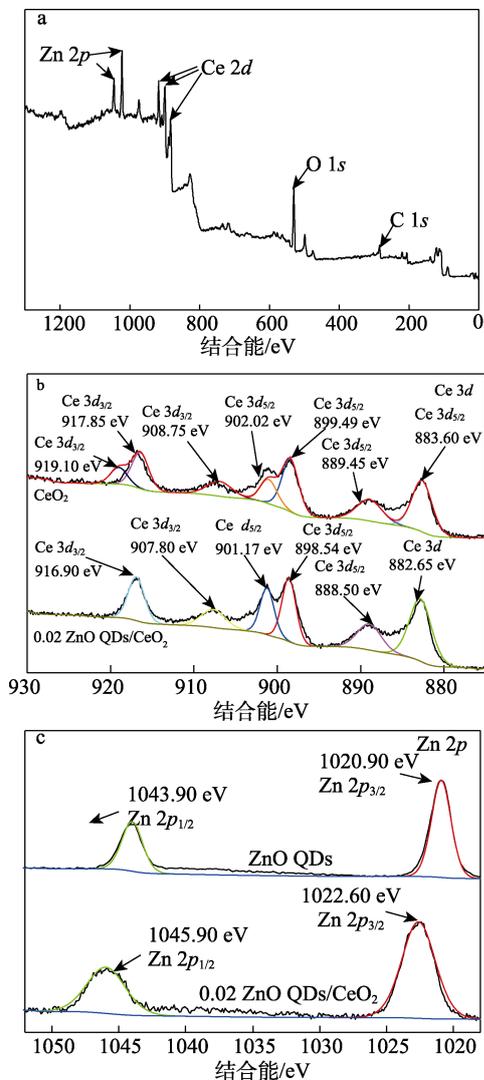
图 7 ZnO QDs、CeO₂、0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的 N₂ 吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 7 N₂ adsorption and desorption curves (a) and pore size distribution (b) of ZnO QDs, CeO₂, 0.02 ZnO QDs/CeO₂

从图 7a 可以看出, 当 $p/p_0 > 0.5$ 后, 两者的吸附显著增加, 并且出现一个滞后环, 证明它们存在介孔。根据 Brunauer 等温吸附类型, CeO₂ 和 ZnO QDs/CeO₂ 均属于 IV 型等温线。经测定, CeO₂ 和 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的比表面积分别为 74.95 和 67.64 m²/g。负载 ZnO QDs 后的 CeO₂ 比表面积有所减小, 原因可能是, CeO₂ 的壳层含有空隙, 较为粗糙, 而负载的 ZnO QDs 在 CeO₂ 表面形成一层致密的金属层并发生团聚, 因此, CeO₂ 负载 ZnO QDs 后比表

面积略微降低^[31]。从图 7b 可以看出, CeO₂ 和 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的孔径在 4~15 nm, 属于介孔材料, 与 N₂ 吸附-脱附曲线相符。

图 8 为 CeO₂、ZnO QDs 和 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的 XPS 谱图。



a—XPS 全谱; b—Ce 3d 高分辨 XPS 谱图; c—Zn 2p 高分辨 XPS 谱图

图 8 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的 XPS 谱图
Fig. 8 XPS spectra of 0.02 ZnO QDs/CeO₂

从图 8a 可以看出, 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 分别具有 ZnO QDs 和 CeO₂ 的 Zn、Ce、O、C 4 种元素的峰, 证明了复合材料的成功制备。从图 8b 可以看出, 位于 883.60、889.45、899.49 eV、902.02 的峰对应于 Ce 3d_{5/2}; 位于 908.75、917.85、919.10 eV 的峰对应于 Ce 3d_{3/2}^[41], 表明 CeO₂ 和 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 存在 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺。对比 CeO₂ 和 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的 Ce 3d_{5/2} 和 Ce 3d_{3/2}, CeO₂ 负载 ZnO QDs 后的 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 的化学状态发生了变化, 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 的结合能比 CeO₂ 有一定的降低。从图 8c 可以看出, 位于 1020.90 和 1043.90 eV 的两个峰归

属于 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2}, 这与文献[41]报道的结果一致, 而 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 与 ZnO QDs 相比, 这两个峰向着结合能更高 (1022.60 和 1045.90 eV) 的方向偏移^[42], 表明电子从 ZnO QDs 转移到 CeO₂ 上^[43]。

图 9 为 CeO₂、ZnO QDs、0.02 ZnO QDs/CeO₂ 的 EIS 谱图。

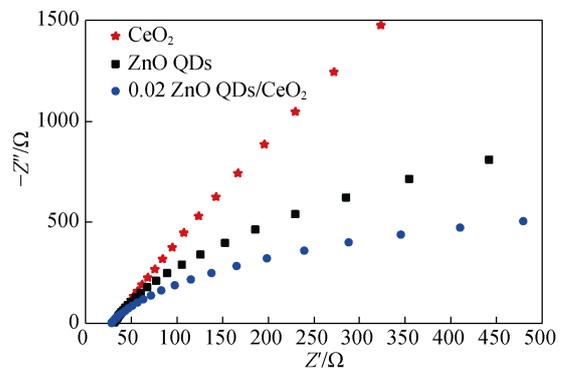
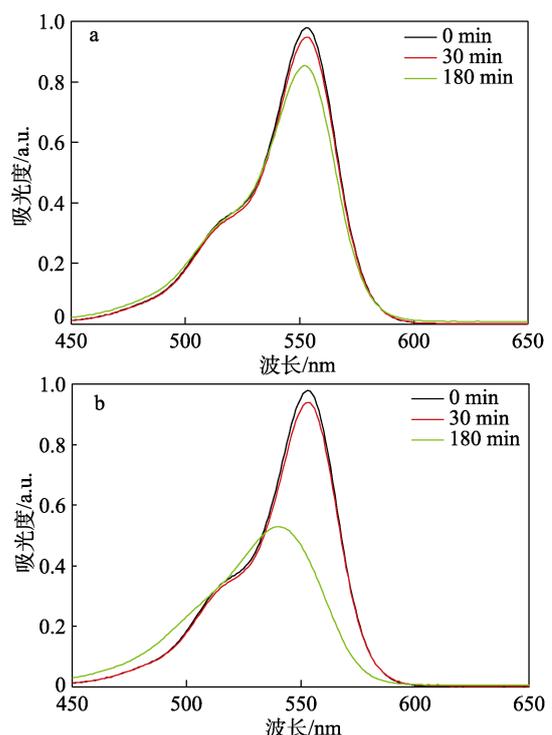


图 9 CeO₂、ZnO QDs 和 ZnO QDs/CeO₂ 的 EIS 曲线
Fig. 9 EIS curves of CeO₂, ZnO QDs and ZnO QDs/CeO₂

从图 9 可以看出, 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 电极的圆弧曲率半径小于 ZnO QDs、CeO₂, 表明 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 阻抗最小。因此, 光生载流子的传输速率最高。这是因为, 引入的 ZnO QDs 修饰了 CeO₂ 的晶体结构, 在 ZnO QDs/CeO₂ 复合界面处光生载流子的分离和迁移效率得到提高, 有效加速了 CeO₂ 的光生载流子的迁移, 有助于光催化活性的提高。

2.4 光催化机制分析

图 10 为 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 光催化降解 RhB 过程中主要活性物质的自由基淬灭实验结果。



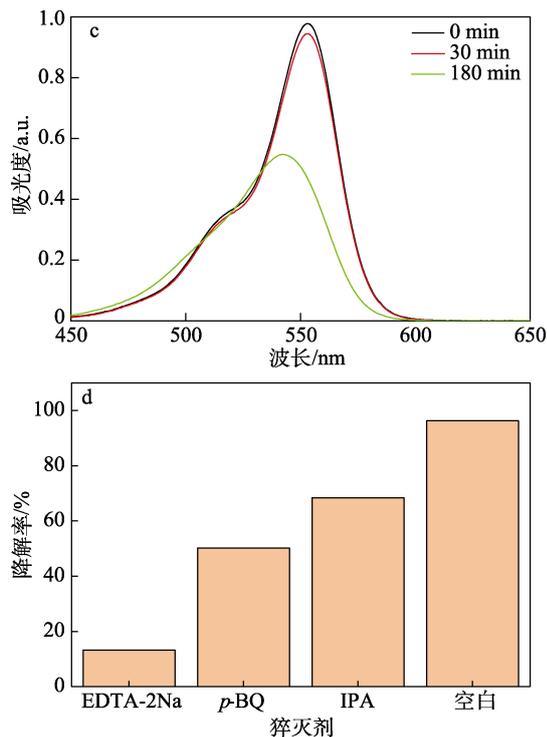


图 10 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 光催化降解 RhB 加入 EDTA-2Na (a)、*p*-BQ (b)、IPA (c) 后的吸收光谱和 RhB 的降解率 (d)

Fig. 10 Absorption spectra of photocatalytic degradation of RhB by 0.02 ZnO QDs/CeO₂ after adding EDTA-2Na (a), *p*-BQ (b), IPA (c) and degradation rate of RhB (d)

从图 10 可以看出, 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 光催化降解 RhB 过程中添加空穴猝灭剂 EDTA-2Na 后(图 10a), RhB 水溶液的吸光度在 180 min 内下降不明显, 说明光催化过程中空穴自由被捕获, 极大抑制了 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 对 RhB 的光催化降解; 同理, 超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2$) 猝灭剂 *p*-BQ (图 10b)、羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 猝灭剂 IPA (图 10c) 的加入使 RhB 水溶液的吸光度在 180 min 内下降明显, 说明 *p*-BQ 和 IPA 捕获了 $\cdot\text{O}_2$ 与 $\cdot\text{OH}$, 部分抑制了 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 对 RhB 的光催化降解, 表明在 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 对 RhB 的光催化降解过程中, 空穴是最主要的活性物种, $\cdot\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 也起到了部分活性物种的作用。

从图 10d 也可以看出, 加入 EDTA-2Na、*p*-BQ 和 IPA 后, 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 对 RhB 的光催化降解的降解率从 94.1% 分别降低到 13.7%、52.3% 和 68.0%, 表明 EDTA-2Na 对降解过程影响最大, 也再次证明, 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 光催化降解 RhB 的过程中, h^+ 是最主要的活性物种。

根据以上实验及结果讨论, 提出了 ZnO QDs/CeO₂ 光催化降解 RhB 的反应机理, 结果见图 11。

由图 11 可见, 在可见光照射下, 首先, ZnO QDs 和 CeO₂ 受到激发, 电子由价带 (VB) 激发到导带上, ZnO QDs 分布在 CeO₂ 表面上可以进一步激发 CeO₂ 产生电子和空穴; 其次, 由于 ZnO QDs 的量子限域效应, ZnO QDs 的导带和价带的电位发生改变, 致使 CeO₂ 的带隙变小; 再次, ZnO QDs 的导带电位与 CeO₂ 的价带电位之间形成电位差, 使 ZnO QDs 的光生电子很容易迁移到 CeO₂ 的价带上, 减少了 CeO₂ 光生电子-空穴的复合。与此同时, 光生电子-空穴分别聚集在 CeO₂ 更负的导带位置和 ZnO QDs 的更正的价带位置, 于是 ZnO QDs/CeO₂ 同时具有较强的还原和氧化能力; 最后, CeO₂ 的导带中更多的光生电子将氧分子还原为 $\cdot\text{O}_2$, 而 ZnO QDs 的价带中的光生空穴一部分与 H₂O 分子反应生成 $\cdot\text{OH}$, 这些拥有很强的氧化还原能力的高活性物种作为反应物质降解 RhB, 实现了整个 ZnO QDs/CeO₂ 对 RhB 的光催化降解过程。

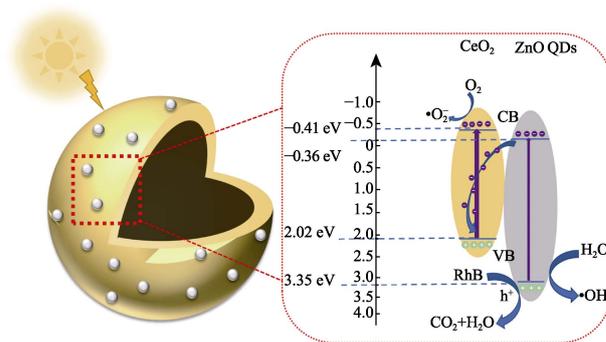


图 11 ZnO QDs/CeO₂ 光催化降解 RhB 的反应机理示意图
Fig. 11 Schematic diagram of photocatalytic reaction mechanism of ZnO QDs/CeO₂

3 结论

以 CeO₂ 材料作为基材, 采用 ZnO QDs 进行修饰, 成功制备出 ZnO QDs/CeO₂ 复合光催化材料。

(1) ZnO QDs/CeO₂ 具有球形结构, 微球直径尺寸在 800 nm 左右。

(2) ZnO QDs 拓宽了 CeO₂ 的光吸收范围 (从 500 nm 拓展到 550 nm), 提高了光生载流子的分离和迁移效率; ZnO QDs 的量子限域效应使 CeO₂ 的带隙减小, 可以产生更多的光生电子-空穴对。

(3) 0.10 g CeO₂ 负载 0.02 g 的 ZnO QDs 制备的光催化复合材料 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 具有最优的光催化降解 RhB 的性能, 50 mg 0.02 ZnO QDs/CeO₂ 在可见光照射下, 催化降解 50 mL 初始浓度为 0.1 mmol/L 的 RhB 水溶液, 120 min 时 RhB 的降解率为 94.1%, 且 150 min 后达到 98.1%。

本文为 QDs 修饰半导体氧化物复合光催化剂的

设计及应用提供了一定思路。

参考文献:

- [1] HONG X L (洪雪丽), JIAO F (焦芬), LIU W (刘维). Review on dyeing wastewater treatment technology[J]. Journal of Central South University (Science and Technology) [中南大学学报(自然科学版)], 2023, 54(4): 1219-1229.
- [2] JAIN R, MATHUR M, SIKARWAR S, *et al.* Removal of the hazardous dye Rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments[J]. Journal of Environmental Management, 2007, 85(4): 956-964.
- [3] HU Z T (胡智涛). Research progress in the treatment of heavy metal wastewater by adsorption[J]. Modern Chemical Research (当代化工研究), 2023(7): 21-23.
- [4] WANG S, SAVVA I, BAKKE R. A full-scale hybrid vertical anaerobic and aerobic biofilm wastewater treatment system: Case study[J]. Water Practice and Technology, 2018, 13(4): 189-197.
- [5] ZHANG F X, SHAO D, YANG C A, *et al.* New magnetically assembled electrode consisting of magnetic activated carbon particles and Ti/Sb SnO₂ for a more flexible and cost-effective electrochemical oxidation wastewater treatment[J]. Catalysts, 2022, 13(1): 7.
- [6] LI B (李兵), WU F L (吴福礼), HUANG Y P (黄有鹏), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of flower-like sphere Ti₃C₂/TiO₂ composites[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(2): 261-268.
- [7] CUI T Y (崔天伊), LI S H (李帅宏), LIANG P J (梁鹏举), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of S and Yb-codoped TiO₂ nanoparticles[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(6): 1145-1152.
- [8] HUANG X B, ZHANG K Y, PENG B X, *et al.* Ceria-based materials for thermostatic and photocatalytic organic synthesis[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(15): 9618-9678.
- [9] LI L R (李亮荣), LIANG J (梁娇), PENG J (彭建), *et al.* Research progress of photocatalytic water splitting for hydrogen production using MOF based catalysts[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(3): 553-564, 696.
- [10] CHEN H X, YAN J, MO Z, *et al.* Enhancement of the photocatalytic oxygen production by tantalum nitride supported Fe atom embedded N-doped graphene oxide[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2023, 41(3): 280-286.
- [11] ZHANG Q Y (张秋云), WANG D D (王丹丹), YU R F (余荣菲), *et al.* Preparation of TiO₂@UiO-66 composites and photocatalytic degradation of organic dyes[J]. Journal of Guizhou University (Natural Sciences) (贵州大学学报: 自然科学版), 2023, 40(3): 18-24.
- [12] CHEN M L (陈美玲), DING W C (丁文超), WEI X S (韦晓珊), *et al.* Research on the environmental purification performance of visible light photocatalytic materials applied to lighting fixtures[J]. New Technology & New Products of China (中国新技术新产品), 2022, (15): 30-32.
- [13] LIU Q Q (刘青青), ZHANG Q Y (张琴宇), HE J X (贺建雄), *et al.* Preparation of organozirconium polymer aerogels and photocatalytic reduction of CO₂[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(4): 757-764.
- [14] IPADEOLA A K, CHITT M, ABDELGAWAD A, *et al.* Graphene-based catalysts for carbon monoxide oxidation: Experimental and theoretical insights[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(46): 17434-17467.
- [15] LIU J (刘静), YANG L B (杨璐冰), LI C (李晨), *et al.* Preparation of ML-WO₃/TiO₂ heterojunction and its photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(12): 2456-2466.
- [16] WANG Z Y (王振宇), LIU Y C (刘燕才), CHEN K (陈琨), *et al.* Phase structure regulation and photocatalytic degradation properties of α/β -Bi₂O₃ films prepared by plasma spraying-chemical vapor deposition[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报), 2023, 51(7): 1800-1810.
- [17] WEI H T (位海棠), ZHANG D M (张洞铭), LYU T P (吕天平), *et al.* Research progress of visible-light response photocatalysts for organic pollutant degradation[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2019, 50(5): 5033-5041.
- [18] ZHAO W J (赵文金), HOU H J (侯慧杰), LIU P (刘萍), *et al.* Supported TiO₂ photocatalysis and its application in waste water treatment[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2019, 50(1): 1035-1046.
- [19] SONG J H (宋健华), XIE Y (谢宇), LIU Y Y (刘玉应). The preparation and properties of TiO₂ nanoparticles doped with CeO₂ nanorod[J]. Jiangxi Chemical Industry (江西化工), 2017, 133(5): 130-134.
- [20] KARPURARANJITH M, CHEN Y F, MANIGANDAN R, *et al.* Hierarchical ultrathin layered GO-ZnO@CeO₂ nanohybrids for highly efficient methylene blue dye degradation[J]. Molecules, 2022, 27(24): 8788.
- [21] XU Y (徐扬), YANG P J (杨朋举), ZHANG H X (张红霞). Hydrothermal synthesis of O-doped carbon quantum dots and their photocatalytic hydrogen production performances[J]. Journal of Shanxi University (Natural Science Edition) (山西大学学报: 自然科学版), 2023, 46(2): 416-423.
- [22] TIAN H L (田红丽), GUO Y (郭燕). Boosting the photocatalytic performance of phosphorus-doped carbon nitride for the degradation of pollutants by MXene quantum dots[J]. Chemical Research and Application (化学研究与应用), 2023, 35(1): 123-134.
- [23] JIANG T T (姜婷婷), ZHOU Z C (周至城), MAO D J (茅丹俊), *et al.* Effective and stable photocatalytic degradation of sulfonamides antibiotics over supported black phosphorus quantum dots[J]. Environmental Chemistry (环境化学), 2022, 41(7): 2162-2169.
- [24] XU Y X (徐一鑫), WANG S (王爽), QUAN J (全静), *et al.* Preparation of molybdenum disulfide quantum dots/reduced graphene oxide composites and their photocatalytic degradation of organic dyes tetracyclines and Cr(VI)[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 2022, 39(5): 769-778.
- [25] XU G J (徐国杰), CHENG X L (程相林), DING S S (丁帅帅), *et al.* Preparation of carbon quantum dots and their photocatalytic properties[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化工), 2023, 52(4): 974-978.
- [26] ZHANG H (张慧), YANG Q (杨庆), CAO Y Q (曹煜祺), *et al.* Study on carbon nitride modified by silver quantum dots for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Precious Metals (贵金属), 2021, 42(3): 10-14.
- [27] GUPTA J, BAHADUR D. Modulation in band gap and efficient charge separation in Cd substituted ZnO quantum dots with enhanced photocatalytic and antibacterial activity[J]. Materials Research Express, 2019, 6(4): 045058.
- [28] KWAK J, BAE W K, LEE D, *et al.* Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure[J]. Nano Letters, 2012, 12(5): 2362-2366.
- [29] HUANG Q W, ZENG D W, LI H Y, *et al.* Room temperature formaldehyde sensors with enhanced performance, fast response and recovery based on zinc oxide quantum dots/graphene nanocomposites[J]. Nanoscale, 2012, 4(18): 5651-5658.
- [30] WANG X L (王馨丽). Preparation and photocatalytic modification of ZnO quantum dots[D]. Urumqi: Xinjiang University (新疆大学), 2021.
- [31] ZHANG F Q (张富青). Design of hollow CeO₂-based photocatalyst and its activity enhancement mechanism[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology (武汉科技大学), 2019.
- [32] WANG B Y (王博媛). Synthesis and degradation properties of cerium oxide-based photocatalysts[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology (武汉工程大学), 2023.
- [33] LIU K K (刘凯凯). Preparation of ZnO quantum dots and their applications[D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics, and Physics Chinese Academy of Sciences, China (中国科学院大学: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所), 2018.
- [34] ZHU Y F (朱永法), YAO W Q (姚文清), ZONG R L (宗瑞隆). Photocatalysis: Application on environmental purification and green energy[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2015.