

doi: 103969/j. issn. 0490-6756. 2017. 01. 024

# $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$ 复合物的制备及其光催化性能的研究

丁永萍, 刘文芳, 郭玉玮

(包头师范学院化学学院, 包头 014030)

**摘要:** 通过溶胶凝胶、水热法合成了上转换发光剂  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  掺杂的  $\text{ZnO}$  复合物可见光催化剂, 采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)进行表征。以甲基橙染料为研究对象, 研究了  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物在可见光照射的光催化活性。此外, 还研究了焙烧温度、焙烧时间、可见光照射时间和强度、染料溶液初始浓度和催化剂的用量对甲基橙染料降解率的影响。结果表明, 加入上转换发光剂  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  有效提高了降解率, 且催化剂的用量为 1.00 g/L 时降解效果最好。

**关键词:**  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ;  $\text{ZnO}$ ; 甲基橙; 光催化活性; 降解率

**中图分类号:** O657.32      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2017)01-0141-06

## Synthesis of photocatalytic $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$ and research of its photocatalytic activity

DING Yong-Ping, LIU Wen-Fang, GUO Yu-Wei

(Department of Chemistry, Baotou Normal College, Baotou 014030, China)

**Abstract:** An upconversion luminescence agent,  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  mixed with the  $\text{ZnO}$ , for utilizing visible light was synthesized by using sol-gel method and the hydrothermal method, and it was characterized by XRD and SEM. As an example, the photocatalytic activity of the  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  mixed with the  $\text{ZnO}$  on the methyl orange was researched under the visible light irradiation. In addition, the influence of the calcine temperature, calcine time, the visible light irradiation time and intensity, dye initial concentration and amount of catalyst on the degradation rate of the methyl orange were investigated. The results revealed that the degradation rate increased significantly by adding upconversion luminescence agent  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , and the degradation rate was the best for the 1.00 g/L of the amount of catalyst.

**Keywords:**  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ;  $\text{ZnO}$ ; Catalytic activity; Methyl orange; Degradation rate

## 1 引言

半导体光催化研究是现在材料和化学领域的前沿课题, 在新能源和环境净化方面具有广阔的应用前景。传统的半导体光催化材料只适用于紫外

光范围, 探索充分利用太阳光的可见光响应光催化材料是推进光催化材料应用的关键<sup>[1, 2]</sup>。

针对染料废水处理这一课题, 人们做了大量的研究, 采用了各种不同的方法如物理吸附法、膜分离技术法、电化学氧化法、超声波降解法、生化法等

收稿日期: 2015-09-20

基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学研究(NJZY202); 包头师范学院青年科学基金(BSYKJ2015-24)

作者简介: 丁永萍(1981—), 女, 内蒙古包头人, 讲师, 研究方向为无机稀土催化材料。

通讯作者: 郭玉玮. E-mail: 444823901@qq.com

来去除水中的有毒化合物<sup>[3]</sup>。ZnO 因具有很高的光催化活性,常常被用来处理各种工业废水。但是它们有较宽的禁带,只有当激发光的能量等于或大于其禁带宽度时,才有光催化活性<sup>[4]</sup>。特别是近年来,基于以 ZnO 半导体材料为基础的多相光催化为彻底降解受污染的空气和废水中的有机化合物有潜在应用<sup>[5]</sup>。将它们应用于处理染料废水和净化环境,已经成为多相光催化中最热门的研究领域之一。这是因为 ZnO 作为半导体光催化剂具有化学性质稳定,价廉易得,无毒,催化效率高等优点<sup>[6, 7]</sup>。虽然 ZnO 所能吸收的入射光的最大波长可延伸到 425 nm,但仍然以吸收紫外光为主。使用紫外光激发 ZnO 降解各种废水则需耗费大量能源,而且还需要价格昂贵的设备<sup>[8]</sup>。这对很多国家是难以承受的,特别是对发展中国家,因而影响和限制了 ZnO 光催化降解这一方法的普遍应用<sup>[9]</sup>。

太阳能具有资源丰富、取之不尽、用之不竭、处处均可开发利用、无需开采和运输、不会污染环境和破坏生态平衡等特点。因此利用太阳能激发 ZnO 光催化剂来降解染料废水成为研究的主要领域。但是太阳光中仅含 5.0 % 左右的紫外光,直接利用太阳光激发 ZnO,其效率是相当低的,所以怎样提高太阳光的利用效率是这项研究的最大难点和瓶颈。为了提高在利用 ZnO 光催化剂降解染料废水过程中太阳能的利用效率,人们期望通过改善光催化剂的性能使之能吸收除紫外光以外的可见光,也就是最大限度的扩展 ZnO 光催化剂的吸收光波长范围。

本文选择上转换发光材料 Er<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>掺杂 ZnO 复合物,在可见光及太阳光照射下降解有机污染物,取得了相当好的效果<sup>[10]</sup>。既达到了利用太阳光处理废水的目的,大大节约了能源,又充分发挥了 ZnO 的催化活性。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与药品

SRJX-4-13 马弗炉(沈阳市长城工业电炉厂,中国);马弗炉 SRJX-8-13(天津市中环实验电炉有限公司,中国);数控超声波清洗器 KQ-100DE 型(昆山市超声仪器有限公司,中国);紫外-可见光谱仪(Cary 50 VARIAN 公司,美国);X-射线衍射仪(RINT-2500,日本理学株式会社,日本);扫描电镜(JSM-6510LV,日本电子株式会社,日

本);硝酸铝(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O,分析纯,北京化学试剂厂,中国);氧化铒(Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,分析纯,上海跃龙化工厂,中国);氧化钇(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,分析纯,上海跃龙化工厂,中国)。

### 2.2 药品制备

2.2.1 Er<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>的制备 通过溶胶-凝胶法合成 Er<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>纳米晶体,其中柠檬酸(99.99%)作为螯合剂。将适量的 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%)和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%)粉末溶解在浓硝酸(65.00%)中并磁力加热搅拌直至无色透明。然后按比例称取 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(99.99%)溶解在蒸馏水中,在室温下用玻璃棒搅拌并慢慢加入到稀土离子溶液中。将柠檬酸作为螯合剂和助溶剂,按照 n(柠檬酸):n(稀土离子)=3:1,称取并用蒸馏水溶解,在 50-60 °C 加热搅拌,当溶液呈粘稠状时停止。在这个过程中没有沉淀生成,最终得到发泡黏胶状溶液。将粘稠状溶液放入烘箱恒温 80 °C 加热 36 h。在干燥过程中直到蒸干溶剂没有沉淀物生成,最终得到泡沫溶胶。得到的溶胶在 500 °C 加热 50 min,然后分别在 1100 °C 分别煅烧 2 h。最后,从高温炉中取出烧结的物质并且在空气中冷却至室温得到 Er<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>粉末。

2.2.2 Er<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/ZnO 复合物的制备 将 1 g 的 Er<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>粉末和 9 g 的 ZnO 粉末加入到 100 mL 的烧杯中,加入 50 mL 蒸馏水,放入超声仪器中超声分散 30 min。将得到的溶液放到电热干燥箱内加热干燥。将得到的干燥的药品研磨至粉末状放在马弗炉里加热,温度从 350 °C 到 650 °C (350 °C、450 °C、550 °C、650 °C) 并焙烧 60 min,Er<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/ZnO 复合物被得到。为了对比,纯 ZnO 也经过同样的程序处理。

### 2.3 实验方法

取甲基橙(10 mg·L<sup>-1</sup>)溶液 100 mL 于 250 mL 锥型瓶中,加入 0.1 g 催化剂,避光搅拌 30 min,使解吸和吸附达到平衡后,然后将锥型瓶放入氘灯光源(滤光片设置光源波长为 420 < λ < 800 nm)下照射,控制温度 27.0 ± 0.5 (C, 进行光催化降解反应。光照射时间为 150 min, 每隔 30 min 取样,取得的样在离心机中以 2000 转的速度离心 15 min 后,用紫外-可见光谱仪检测吸光度。降解率的计算公式:降解率 (%) = [(C<sub>0</sub> - C<sub>t</sub>)/C<sub>0</sub>] × 100;其中 C<sub>0</sub> 是甲基橙溶液的初始浓度,C<sub>t</sub> 是甲基橙溶液照射后的浓度。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 ZnO 和 $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO 复合物的 XRD 谱

图 1 为 ZnO 和  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO 复合物的 XRD 谱。从图 1(a) 谱线可见, 纯 ZnO 在  $10^\circ \sim 80^\circ$  范围内有 7 个明显的衍射峰, 分别位于  $31.72^\circ$ ,  $34.44^\circ$ ,  $36.22^\circ$ ,  $47.52^\circ$ ,  $56.58^\circ$ ,  $62.82^\circ$  和  $67.96^\circ$  处, 分别对应于纤锌矿 ZnO 的 (111)、(002)、

(101)、(102)、(110)、(103) 和 (112) 衍射面(六方晶系, 空间群 P63mc, JCPDS NO. 05-0566)在图 1(b) 谱线中除了纤锌矿 ZnO 的衍射峰以外, 在  $33.36^\circ$  (400) 处又出现了新的衍射峰, 与  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的标准卡片 JCPDS 33-0040 对比, 该衍射峰应属于转光剂  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的特征衍射峰, 这表明 ZnO 与  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  有效发生了复合。

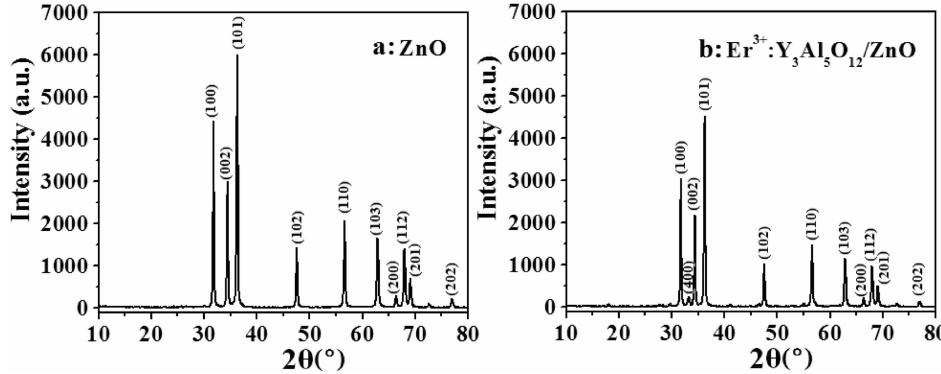


图 1 (a) ZnO 和 (b)  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO 的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of (a) ZnO and (b)  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO samples

#### 3.2 ZnO 和 $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO 复合物的 SEM 分析

图 2 为 ZnO 和  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO 复合物的 SEM 图像。从图 2(a) 可以看出, ZnO 样品保持光滑的片状形貌, 直径在  $1 \mu\text{m}$  左右, 厚度约 50 nm。从图 2(b) 中可以看到,  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO

复合物样品仍保持片状的形貌, 并且, 还可以看到有一些微小颗粒均匀的分布在  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  片状粒子表面上, 而这些小颗粒就是 ZnO 纳米粒子, 也就是说  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  已经和 ZnO 粒子很好的结合到一起了, 这与 XRD 分析的结果相一致(图 1(b))。

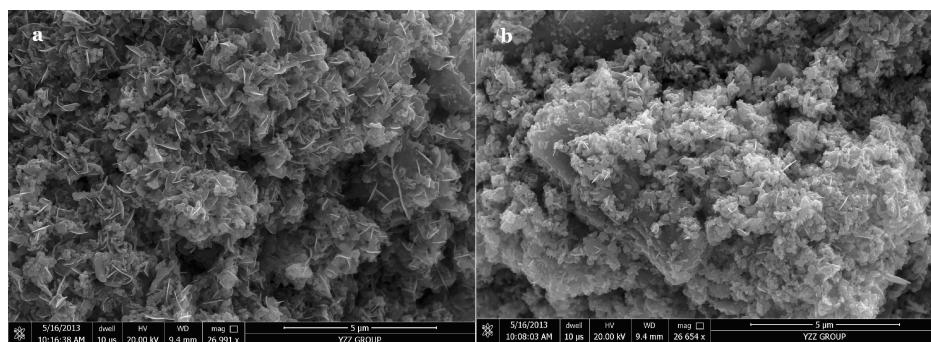


图 2 (a) ZnO 和 (b)  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO 的 SEM 图  
Fig. 2 SEM of (a) ZnO and (b)  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO sample

#### 3.3 焙烧温度对 $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO 复合物和 ZnO 降解率的影响

图 3 为焙烧温度对  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO 复合物和 ZnO 降解率的影响, 由图可知, 随着焙烧温度的升高,  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO 复合物和 ZnO 的降解率也呈现出递增的形势, 而温度在  $650^\circ\text{C}$  时

$\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO 复合物和 ZnO 的降解率最好, 分别为  $84.06\%$ 、 $65.94\%$ , 这说明了在低温度的时候,  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  与 ZnO 没有很好的结合在一起, 没有很好的形成  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ /ZnO 复合物, 从而影响了降解率。因此, 适宜的温度对实验来说是必要的。

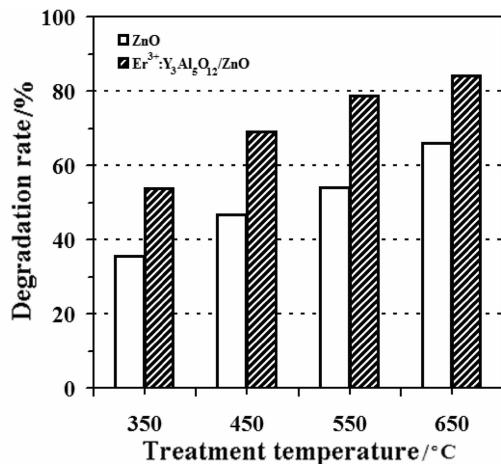


图 3 焙烧温度对降解率的影响

Fig. 3 Influence of calcine temperature on  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  and ZnO degradation rate of methyl orange

### 3.4 焙烧时间对 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$ 复合物和 ZnO 降解率的影响

图 4 为焙烧时间对  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和 ZnO 降解率的影响,由图可知,随着焙烧时间的增加,先是呈现递增的形势,随后呈现递减的形势,而焙烧时间在 30 min、60 min 的降解率分别为 72.07 %、85.54 % 逐渐递增;而焙烧时间为 90 min、120 min 时,降解率分别为 79.15 %、72.15 % 逐渐递减。从上述数据中我们可以看出,在焙烧时间为 60 min 的时候降解率达到最高,这是因为焙烧时间太短, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  和 ZnO 并没有很好的结合到一起,而焙烧时间在 90 min、120 min 时,由于焙烧时间过长,导致粒子之间发生了团聚,大大的影响了降解率。因此,适宜的焙烧时间对实验来说是必要的。

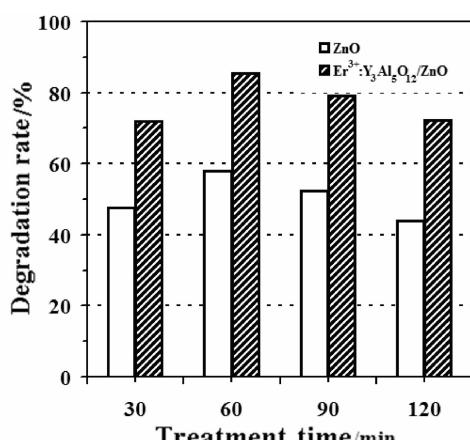


图 4 焙烧时间对降解率的影响

Fig. 4 Influence of calcine time on  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  and ZnO degradation rate of methyl orange

### 3.5 可见光光照时间对 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$ 复合物和 ZnO 降解率的影响

图 5 为照射时间对  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和 ZnO 降解率的影响,由图可知,随着照射时间的增加, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物的降解率呈现递增的形势;纯 ZnO 随着照射时间的增加降解率也是逐渐递增,当照射时间为 150 min 时  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和 ZnO 达到最高,分别为 93.31 %、77.08 %,虽然都是呈现递增的形势,但是从上图我们可以看出, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物的降解率在同一时间下始终都是高于纯 ZnO 的降解率。可以证明加入  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  可以有效的提高 ZnO 的降解率。

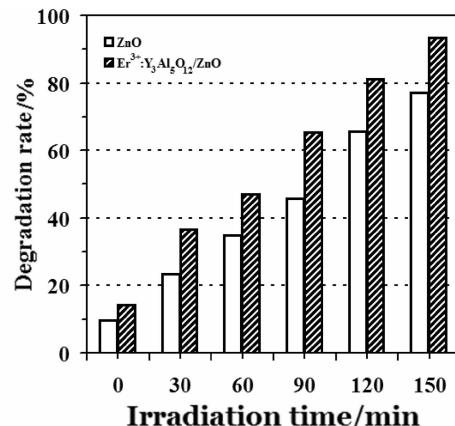


图 5 可见光光照时间对降解率的影响

Fig. 5 Influence of visible-light irradiation time on  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  and ZnO degradation rate of methyl orange

### 3.6 可见光光照强度对 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$ 复合物和 ZnO 降解率的影响

图 6 为照射强度对  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和 ZnO 降解率的影响,由图可知,随着照射强度的增强, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和纯 ZnO 的降解率也在不断的增加,这是因为  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  可以为 ZnO 提供更多的紫外光,因此可以证明照射强度对  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和 ZnO 的降解率有着巨大的影响,照射强度越强, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和 ZnO 的降解率越高。这说明高强度的照射强度有利于光催化降解反应。

### 3.7 染料溶液初始浓度对 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$ 复合物和 ZnO 降解率的影响

图 7 为染料溶液初始浓度对  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和 ZnO 降解率的影响,由图可知,随着染料溶液初始浓度的增加, $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物

和  $\text{ZnO}$  降解率都是先上升再下降。当染料浓度在  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的时候,  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和  $\text{ZnO}$  的降解率达到最高, 分别为 84.34 %, 62.15 %。而浓度在  $0.015 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.025 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和  $\text{ZnO}$  的降解率分别为 63.76 %, 48.8 %; 55.43 %, 41.07 %; 49.01 %, 34.93 %。经过比较我们可以看出是呈现出递减的形势, 这是因为高浓度的染料减弱了照射强度, 使  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的可吸收的光降低, 从而影响了降解率。因此, 适宜的染料浓度对实验来说是必要的。

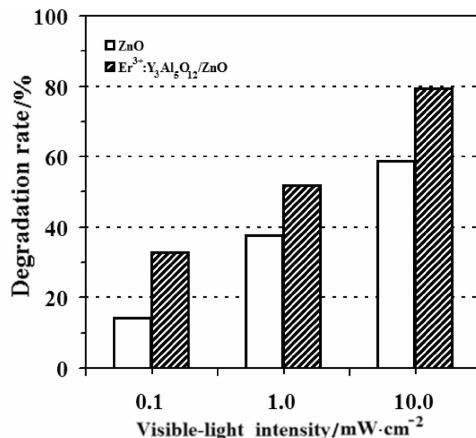


图 6 照射强度对降解率的影响

Fig. 6 Influence of visible-light irradiation intensity on  $\text{Er}^{3+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  and  $\text{ZnO}$  degradation rate of methyl orange

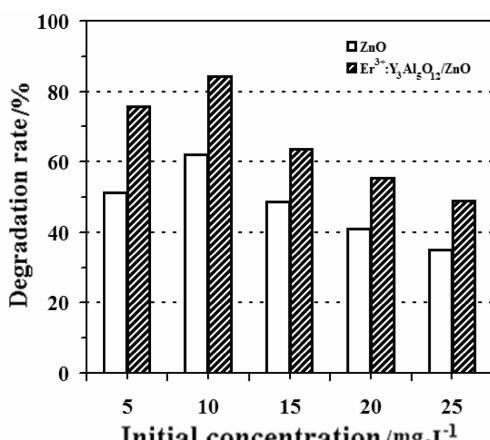


图 7 染料溶液初始浓度对降解率的影响

Fig. 7 Influence of dye initial concentration on  $\text{Er}^{3+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  and  $\text{ZnO}$  degradation rate of methyl orange

### 3.8 $\text{Er}^{3+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$ 复合物和 $\text{ZnO}$ 对其他染料降解率的影响

图 8 不同的染料对  $\text{Er}^{3+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和  $\text{ZnO}$  降解率的影响, 由图可知, 不同的染料对

$\text{Er}^{3+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和  $\text{ZnO}$  降解率的影响是不同的, 降解率从低到高分别是罗丹明 B 为 75.87 %, 42.59 %; 孔雀石绿为 78.36 %, 65.00 %; 甲基橙为 81.34 %, 56.57 %; 酸性品红为 89.14 %, 75.56 %; 次甲基兰为 96.54 %, 75.34 %。经过比较可知此得知, 次甲基兰的降解率最高, 罗丹明 B 的最低, 这是因为当染料分子离子化后不同的分子会携带不同的电荷, 这表明在不同的有机分子之间存在电子的静电吸引和排斥, 因此,  $\text{Er}^{3+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物的催化剂粒子对染料的降解率不同, 因此, 通过可见光照射不同染料 120 min 后, 可以证明  $\text{Er}^{3+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物相比纯  $\text{ZnO}$  具有更好的降解效果。

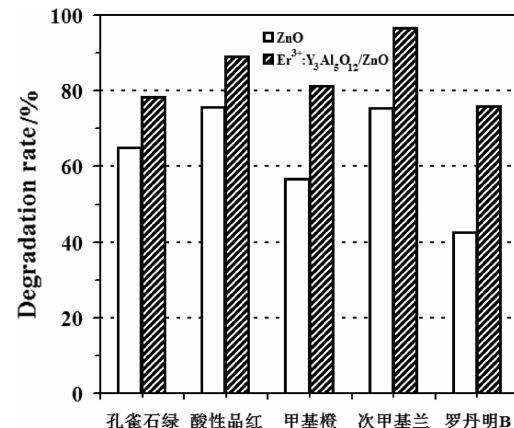


图 8 不同染料对降解率的影响

Fig. 8 Influence of different kinds of dyes on  $\text{Er}^{3+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  and  $\text{ZnO}$  degradation rate

### 3.9 催化剂的用量对 $\text{Er}^{3+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$ 复合物降解率的影响

图 9 为催化剂浓度对  $\text{Er}^{3+}: \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和  $\text{ZnO}$  降解率的影响, 从上图可以看出, 随着催化剂的浓度增加, 降解率先是增加然后降低, 而当催化剂的浓度达到  $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的时候降解率达到最高, 降解率分别为 81.34 %, 56.57 %。这是因为随着催化剂的浓度增加, 增加了催化总面积, 从而使催化效率提高, 当浓度达到  $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 催化剂达到饱和, 当继续添加催化剂的用量时, 由于已经达到饱和状态, 从而使催化粒子之间产生了相互屏蔽, 影响了催化效率, 降低了降解率。因此, 适宜的催化剂用量不但可以提高催化效率, 更可以避免浪费, 以达到既最大化催化效率, 又节约成本的目的。

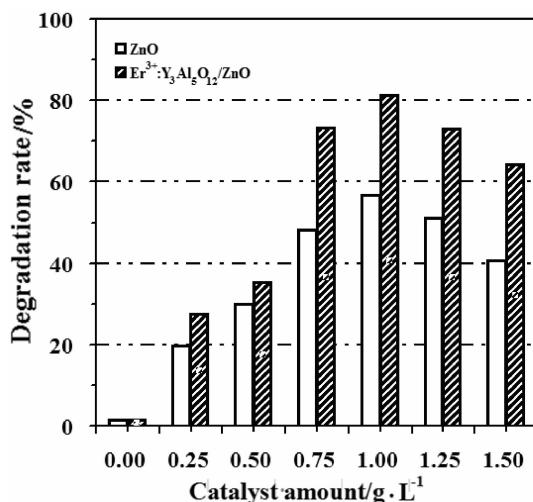


图 9  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物和  $\text{ZnO}$  催化剂的量对降解甲基橙的影响

Fig. 9 Effect of  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnS}$  and  $\text{ZnS}$  amount on the photocatalytic degradation of methyl orange

### 3.10 $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$ 复合物光催化降解染料的机理

$\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物光催化降解染料的可能机理。首先,  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  把可见光转化成紫外光, 并激发  $\text{ZnO}$  的电子从价带(VB)跃迁到导带(CB), 从而形成了一个具有高能量的电子-空穴对。这样产生的空穴不但能够直接氧化吸附在  $\text{ZnO}$  表面的染料分子, 还可以通过间接氧化水分子或  $\text{OH}^-$  成为  $\text{O}_2^-$  来氧化染料分子。另外, 产生的电子在  $\text{ZnO}$  粒子表面有氢氧基、水和氧气的情况下也可以同这些物质反应生成  $\text{O}_2^-$ 。这些氧化性很高的基团则可以把染料分子氧化成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和一些矿物酸。

## 4 结 论

采用溶胶凝胶法和水热法制备了  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  掺杂的  $\text{ZnO}$  复合物可见光催化剂。在可见光的照射下, 对其光催化活性进行了研究, 结果表明,  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  加入能够明显提高  $\text{ZnO}$  的催化效率。本实验最佳焙烧温度是 550 °C, 最佳焙烧时间是 60 min, 染料的初始浓度为 10 mg · L<sup>-1</sup>, 经过 150 min 的太阳光照射后,  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  的降解率为 93.31 %, 而纯  $\text{ZnO}$  的仅为 77.08 %。结果表明,  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnO}$  复合物具有更好

的催化活性。

## 参 考 文 献:

- [1] 周建伟, 张引沁, 刘昀, 等. 具有表面等离子体效应的  $\text{Ag}-\text{AgBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  光催化性能研究[J]. 析测试学报, 2012, 31(2): 148.
- [2] 丁永萍, 谷中明, 刘文芳, 等.  $\text{FeO}_3/\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  复合物的制备及苋菜红降解性能的研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2015, 52: 1331.
- [3] 丁永萍, 郭玉玮. 铁酸锌-二氧化钛/氧化镧纳米复合物的制备及降解溴甲酚绿的研究[J]. 稀土, 2015, 36(4): 56.
- [4] 郭玉玮, 丁永萍, 刘文芳,  $\text{Ag}_2\text{PO}_4/\text{ZnO}$  复合物的制备及其降解甲基橙的研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 1329.
- [5] Guo Y W, Cheng C P, Wang J, et al. Detection and comparison of reactive oxygen species (ROS) generated by  $\text{TiO}_2$  (R),  $\text{TiO}_2$  (R/A) and  $\text{TiO}_2$  (A) under ultrasonic and solar light irradiation and application in degradation of organic dyes [J]. J Hazard Mater, 2011, 192: 786.
- [6] Jin X D, Guo Y W, Wang J, et al. The preparation of  $\text{TiO}_2/\text{Hydroxylapatite}$  ( $\text{TiO}_2/\text{HA}$ ) composite and sonocatalytic damage to bovine serum albumin (BSA) under ultrasonic irradiation [J]. J Mol Catal A: Chem, 2011, 341: 89.
- [7] 丁永萍, 刘文芳, 程春萍, 等.  $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZnS}$  复合物的制备及其光催化活性[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2015, 39: 259.
- [8] 王君, 赵刚, 张朝红, 等. 上转光剂掺杂新型纳米  $\text{TiO}_2$  催化剂的制备及利用可见光降解反应艳蓝 KN-R 染料的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(3): 426.
- [9] Li Y, Guo Y W, Wang J, et al. Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution over platinum supported titanium dioxide nanocomposites coating up-conversion luminescence agent ( $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Pt-TiO}_2$ ) [J]. Int J Hydrogen Energy, 2015, 40: 2131.
- [10] Guo Y W, Li Y, Wang J, et al. Enhancement of visible-light photocatalytic activity of Pt supported potassium niobate ( $\text{Pt-KNbO}_3$ ) by up-conversion luminescence agent ( $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) for hydrogen evolution from aqueous methanol solution [J]. Energy, 2015, 82: 72.