

泡沫镍网负载 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ 薄膜的制备及光催化性能

季 邦, 赵文锋, 马立哲, 王漩波, 杨 洲

(华南农业大学, 广东 广州 510000)

摘 要: 以乙酸锌为锌源, 采用溶胶-凝胶法制备了金属泡沫镍网负载稀土元素镧掺杂氧化锌薄膜光催化剂。采用 XRD、SEM、XPS、UV-vis 对样品进行表征分析。并以废水中含量较大的抗生素磺胺二甲嘧啶为目标分解物, 考察了薄膜催化剂在紫外灯下的光催化性能。结果表明: 镧元素以三价正离子存在于薄膜中, 镧成功掺入到氧化锌晶格中; 镧掺杂降低了催化剂的禁带宽度, 晶体颗粒变小、比表面积增大; 薄膜催化剂表面分布均匀; 镧掺杂氧化锌薄膜对抗生素有更高的催化效率。为光催化降解抗生素研究提供了新的思路。

关键词: 泡沫镍网; ZnO 薄膜; La 掺杂; 光催化

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2310-07

随着近年来工业的快速发展, 带来了一系列的环境污染问题, 其中水体环境的污染尤为突出, 特别是水体中的抗生素污染给人们的生活带来了严重的影响。由于抗生素具有广谱性和廉价性的特点, 被广泛地用于疾病防治和动物饲料添加剂等方面^[1]。而抗生素大部分是以药物的原形随着粪尿排出体外, 并且抗生素分子在环境中难以被降解, 严重危害动物和植物生长。因此, 亟须对抗生素污染的治理技术进行研究。

近年来, 对于水体中的抗生素降解主要是利用深度氧化降解技术, 例如紫外光降解法^[2]、光催化氧化法^[3]、臭氧氧化法^[4]、生物接触氧化法^[5]、湿式氧化法^[6]、电化学氧化法^[7]等。而光催化氧化法是 20 世纪发展起来的一种绿色、节能、环保、高效等特点的新型处理技术。深受人们的欢迎。纳米氧化锌粉体作为一种高效、无毒、稳定、廉价的光催化材料, 在液相和气相反应中都具有优异的光催化性能。由于粉末状的催化剂存在难回收、易团聚、催化剂损失大、沉降难、二次污染严重等问题, 给催化剂的实际推广应用带来了一定的困难^[8]。将光催化剂固定化制备薄膜型催化剂可以解决催化剂回收难的问题, 还可以克服催化剂易中毒及稳定性差、易失活的缺点。而对于固定催化剂, 载体的选择很重要, 载体的选择会直接影响光催化剂的活性。目前大量的文献报道采用活性炭纤维^[9]、玻璃^[10, 11]、蓝宝石^[12]、金属^[13]等材料作光催化剂载体负载氧化锌薄膜的报道, 但存在催化降解效率不高, 比表面积小等缺陷。目前在氧化锌的改性方面,

国内外学者做了大量的工作, 主要是针对粉末态氧化锌进行改性研究, 例如贵金属沉积^[14]、异质结型半导体^[15]、稀土掺杂^[16]、金属掺杂^[17]等方法。金属泡沫镍网具有均匀的开孔结构、优异的通透性能、大的比表面积、物理化学性质稳定、质地柔韧等特点, 作为载体能够极大程度增加光催化剂的反应面积, 提升光催化性能, 所以催化剂的载体采用金属泡沫镍网^[18]。目前在泡沫镍网上负载镧掺杂氧化锌薄膜的催化剂还鲜有报道。

本研究采用溶胶-凝胶法制备金属泡沫镍网负载 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ 薄膜催化剂, 对薄膜的晶相结构、形貌、化学成分、比表面积和光学性能作了表征分析, 以磺胺类抗生素磺胺二甲嘧啶为实验对象对泡沫镍网光催化剂的性能进行了研究, 设计制作了小型循环污水处理系统, 考察了不同水质对光催化性能的影响, 并测试了薄膜催化剂的光催化降解稳定性。

1 实 验

采用凝胶-溶胶法制作金属泡沫镍网镧掺杂氧化锌薄膜^[19]。实验过程如下: 电子天平称取一定量的二水合乙酸锌 (A.R.) 融于无水乙醇中, 按一定的摩尔比加入硝酸镧 (A.R.), 同时加入与二水合乙酸锌等物质量的二乙醇胺 (A.R.) 作为稳定剂, 最后加入无水乙醇定容, 使锌元素含量为 0.4 mol/L。将混合溶液于 60 °C 水浴加热充分搅拌 4 h, 陈化 24 h, 得到无色、透明、均匀的溶胶。按照硝酸镧加入的摩尔比 0%、1%、2%、3%分

收稿日期: 2018-07-20

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项资金(CARS-31); 广东大学生科技创新培育专项资金(Pdjhb0077)

作者简介: 季 邦, 男, 1990 年生, 博士, 华南农业大学工程学院, 广东 广州 510000, 电话: 020-85280224, E-mail: 369370030@qq.com

别将样品记为 La³⁺/ZnO-0、La³⁺/ZnO-1、La³⁺/ZnO-2、La³⁺/ZnO-3。实验中所有试剂均于国药集团化学试剂有限公司购买, 所有试剂均未进行任何处理。

泡沫镍网镀膜前需要进行预处理, 以去除泡沫镍网上的各种杂质, 为催化剂提供更多的附着位点, 以便催化剂更好地附着。把泡沫镍网按照实验需求裁剪成统一规格的形状, 然后将泡沫镍网依次经过浓硝酸的酸化处理、无水乙醇超声清洗、去离子水超声清洗, 放入真空干燥箱干燥, 最后经过 500 °C 预氧化处理 5 min 后冷却备用。将预处理后的泡沫镍网放入上述制备好的溶胶中浸渍 3 min, 然后以一定的速度提拉泡沫镍网, 立即放入 80 °C 的干燥箱中干燥, 取出泡沫镍网自然冷却后再重复上述步骤, 一起浸渍提拉镀膜 5 次, 最后将样品置于马弗炉中 400 °C 处理 1 h 可以得到均匀性、附着力良好的 La³⁺/ZnO 薄膜。

采用日本理学的 Smartlab 9 射线衍射仪对薄膜的晶相结构进行分析; 采用 FEI Inspect F 50 型场发射扫描电镜对薄膜的表面形貌进行分析; 采用赛默飞世尔公司生产的 ESCALAB 250 Xi 型 X 射线光电子能谱分析仪对薄膜的化学成分、价态进行分析; 采用美国麦克仪器公司的三站全功能型多用吸附仪 3Flex 对薄膜的比表面积进行测试; 采用 (Shimadzu UV-2600) 紫外-可见分光光度计对薄膜的光学性能进行分析。

为了测试薄膜催化剂的光催化性能, 将尺寸为 25 mm×60 mm 的泡沫镍网置于光催化反应器中, 加入 120 mL 浓度为 15 mg/L 的磺胺二甲嘧啶溶液, 将 250 W 高压汞灯置于光催化反应器上方距离液面 250 mm 处。在进行光催化实验前, 将反应器用锡纸包裹, 置于黑暗环境中 30 min, 使薄膜催化剂与磺胺二甲嘧啶分子之间达到吸附平衡。在光催化反应过程中, 通过引入循环冷凝水使光催化反应器的温度保持在 25 °C 左右。光照期间, 每隔 15 min 取样, 取样溶液 5 mL, 高速离心机离心, 取上清液用紫外-可见分光光度计测定磺胺二甲嘧啶分子在 259 nm 特征峰处吸光度。光催化降解效率通过下式进行计算^[20]:

$$K = (1 - C / C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, C 、 C_0 分别是光照 t 时刻的磺胺二甲嘧啶溶液浓度和磺胺二甲嘧啶溶液初始浓度, K 为光催化降解率。光催化剂的稳定性通过循环实验进行测试。在每个循环实验后, 用去离子水清洗薄膜, 然后在真空环境中干燥, 干燥后的薄膜则可以用于下一次的循环实验。一共循环 4 次, 实验方法和前面相同。

为了测试泡沫镍网薄膜催化剂的实际污水处理能力, 以流动的水源进行光催化性能测试, 设计制作了小型循环水处理系统。将 140 mm×80 mm 的泡沫镍网

置于系统底部, 以循环水泵抽水进行流动水体紫外光催化降解磺胺二甲嘧啶实验^[21]。考察样品 La³⁺/ZnO-2 对不同水质 (污水、去离子水) 中磺胺二甲嘧啶的光催化性能。据相关文献报道^[22-24], 在长江三角洲及珠江三角洲两大发达区域带的磺胺类抗生素残留浓度水平在 ng/L~μg/L 之间, 为了便于测试, 减少实验误差, 配制 2000 mL 磺胺二甲嘧啶浓度为 15 mg/L 的污水、去离子水进行循环水光催化实验。实验污水取自广州某污水处理厂未经处理的生活污水。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶相分析 (XRD)

通过 XRD 分析 ZnO 和不同比例的 La³⁺/ZnO 薄膜催化剂的晶相结构, 如图 1 所示。从图中可以看出, 4 种薄膜催化剂的主要衍射峰与六方纤锌矿 ZnO 的标准图谱 (JCPDS-36-1451) 一致, 样品在衍射角 31.71°、34.42°、36.25°、62.86°、67.96°、69.09° 处出现了六方纤锌矿 ZnO 特征的衍射峰, 分别对应于 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(103)、(112) 和 (201) 晶面, 并且衍射峰尖锐, 说明所制备的 ZnO 薄膜纯度较高, 结晶性能良好^[25]。从图中可以看到稀土元素 La 掺杂 ZnO 薄膜后, 其主要衍射峰均没有明显的变化, 只是在 (101) 晶面的衍射峰强度有一定的变化, 说明 La 掺杂并没有改变六方纤锌矿 ZnO 的结构, 稀土 La 元素的掺杂破坏了在 (101) 的择优取向, 当 La³⁺ 在结晶过程中置换了六方纤锌矿 ZnO 中的 Zn²⁺, 然后 La³⁺ 与 O²⁻ 形成配位体。这种替位缺陷使得 ZnO 晶格中的库仑力发生变化, 使得 ZnO 薄膜在各个方向的能量发生变化, 从而使得生长方向不再单一。随着稀土元素 La 掺杂量的增加, ZnO 晶体的替位缺陷程度也相应的增加。

根据 Scherrer 公式计算出 4 种薄膜样品的颗粒尺寸, 样品的颗粒尺寸分别为 59、32、31 和 25 nm。可以看出稀土元素 La 的掺杂会抑制 ZnO 晶体的生长速度。使得晶体颗粒变小, 比表面积增大, 有利于提升光催化剂的光催化活性。

2.2 催化剂的 SEM 形貌分析

图 2a 是未经处理的泡沫镍网放大 200 倍的 SEM 照片。从图中可以看出泡沫镍骨架结构呈三维孔状的多孔骨架结构, 这种三维结构使得泡沫镍网具有较大的比表面积, 对气体和液体都有良好的通透性能。图 2b 是未经处理放大 50000 倍的泡沫镍网的 SEM 照片。可以看出泡沫镍网表面光滑, 这主要是由于有机物等杂质的负载在镍网的表面, 堵住了泡沫镍网疏松多孔的孔隙。图 2c 是经过酸化处理及高温氧化处理后的放大 50000 倍的泡沫镍网的 SEM 照片。可以清晰地看出镍网表面形成了很多孔隙, 表面变得粗糙, 这主要是

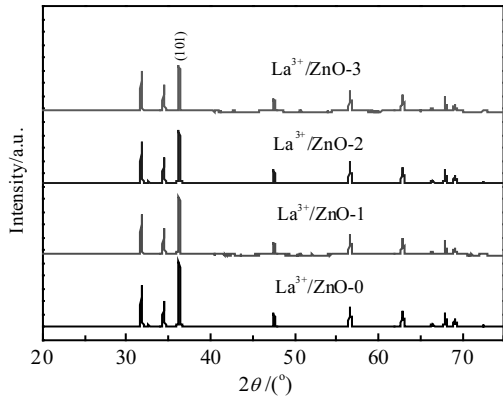


图 1 不同 La³⁺/ZnO 比例 La 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of La doped ZnO films with different La³⁺/ZnO ratios

因为镍网在表面的杂质已经去除，在高温氧化过程中泡沫镍表面形成了氧化镍，这种多孔结构为催化剂的负载提供了很多附着位点，提高了光催化的反应面积，有利于提高光催化性能。图 2d 是样品 La³⁺/ZnO-2 放大 50000 倍的 SEM 照片。从图中可以看出泡沫镍网表面均匀的负载了很多形态稳定、晶粒细小、分散性良好的 ZnO 光催化剂。

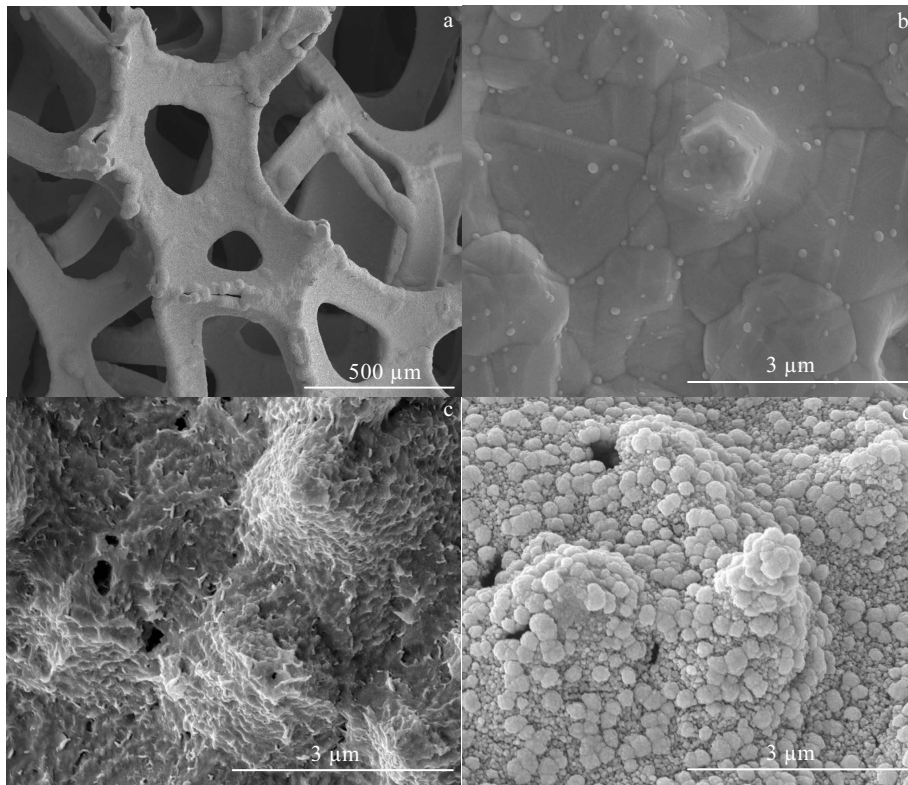


图 2 泡沫镍网的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of nickel foam: (a, b) untreated nickel foam; (c) pretreated nickel foam; (d) La³⁺/ZnO-2 doped nickel foam

2.3 紫外可见漫反射光谱(UV-vis)分析

图 3 为纯 ZnO 与 La 掺杂 ZnO 的吸收光谱。从图中可以看出与纯 ZnO 相比，La 掺杂 ZnO 后光催化剂的光谱响应范围向长波方向移动，并且可以看到随着 La 掺杂量的增加，在紫外光区催化剂的吸光度增强，主要是由于稀土元素 La 掺杂后，在 ZnO 的价带 (VB) 与导带 (CB) 之间形成了掺杂能级^[26, 27]。

因为 ZnO 是直接带隙半导体材料，这里采用直接带隙半导体禁带求导公式、Tauc 曲线对薄膜的禁带宽度进行分析^[28]：

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

式中， α 是吸光度； h 是普朗克常量； ν 为光的频率 (为光速与波长的比值)； E_g 为禁带宽度； A 为常数。

以 $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标， $h\nu$ 为横坐标，画出曲线后采用外推法，在拐点处做切线，外推至与 $y=0$ 处的 X 轴相交的值即为样品的禁带宽度，如图 4 所示。从图 4 中可以看出 La³⁺/ZnO-0、La³⁺/ZnO-1、La³⁺/ZnO-2、La³⁺/ZnO-3 样品的禁带宽度分别为 3.28、3.22、3.21 和 3.19 eV，随着掺杂量的增加，所制备样品的禁带宽度减小，这可能是 La 元素掺杂 ZnO 使得替位缺陷程度增加。

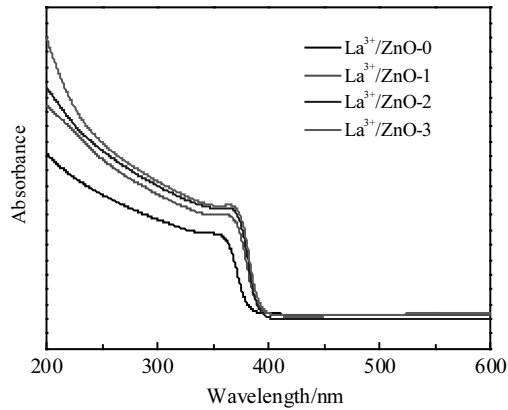


图3 不同比例 La 掺杂 ZnO 薄膜的 UV-vis 吸收光谱

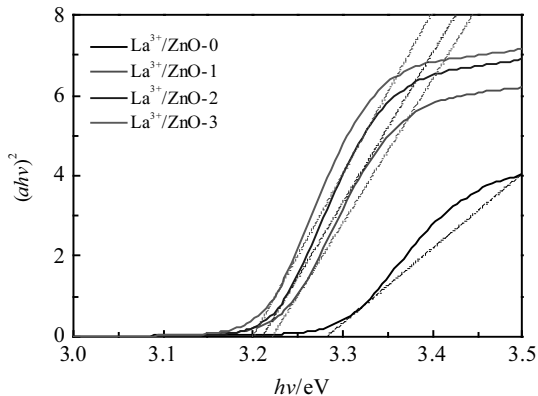
Fig.3 UV-vis spectra of La doped ZnO films with $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ different ratios

图4 不同比例 La 掺杂 ZnO 薄膜的禁带宽度

Fig.4 Band gap of La doped ZnO films with $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ different ratios

2.4 催化剂的化学成分 (XPS) 分析

通过 XPS 对 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -2 样品的元素组成和化学价态进行了分析, 如图 5 所示。图 5a 是 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -2 样品的全谱图。从全谱图中可以看到催化剂含有 La、Zn、O、C 元素。图 5b 是 O 1s 的精细谱图。经过分峰后可以看到, 2 个谱峰分别位于 529.48、531.48 eV 处。说明 O 1s 的轨道电子的谱峰是由 2 个化学态组成, 其中结合能位于 529.48 eV 的谱峰对应于 Zn-O-Zn 轨道电子的结合能, 而位于 531.48 eV 的谱峰则对应于 La-O-Zn 轨道电子的结合能, 证明了 La 是以替位的形式存在于 ZnO 的晶体中^[29]。图 5c 是 Zn 2p 的精细谱图, 2 个谱峰分别位于 1020.68、1043.88 eV 处, 表明 Zn 是以二价正离子形式存在于薄膜催化剂中^[30]。图 5d 是 La 3d 的精细谱图。可以看到有 4 个谱峰, 分别位于 833.78、837.63、851.08、854.93 eV 处, 从图中可以看到位于 833.78、851.08 eV 的谱峰对应于 La 3d_{5/2} 和 La 3d_{3/2} 轨道电子的结合能。结合能位于 837.63、854.93 eV 处是

La 3d 轨道电子伴线峰, 与文献报道一致^[31]。说明薄膜催化剂中的 La 是以三价正离子形式存在。

2.5 比表面积 (BET) 分析

通过对薄膜样品的比表面积进行 (BET) 测试分析。样品 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -0、 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -1、 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -2、 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -3 的比表面积分别为 0.4333、0.5264、0.5778、0.6213 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。可以看出镧掺杂氧化锌后, 催化剂薄膜的比表面积增大, 其用于光催化反应的活性位增加, 使得磺胺二甲嘧啶抗生素分子与催化剂薄膜表面充分接触, 有利于光催化性能的提升^[32]。

2.6 光催化降解磺胺二甲嘧啶性能分析

图 6 为样品 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -2 在紫外光照射下光催化降解磺胺二甲嘧啶的吸光度图谱, 观察磺胺二甲嘧啶溶液在波长 259 nm 处的特征峰变化。从图 6 中可以看出, 当磺胺二甲嘧啶与催化剂薄膜达到吸附平衡后, 溶液浓度下降了 3.26%。磺胺二甲嘧啶在催化剂的光催化的作用下, 前 45 min 光催化降解磺胺二甲嘧啶的速率较快, 随着光照时间的延长, 光催化降解速率逐渐变慢, 75 min 时降解过程基本趋于稳定, 光催化过程中没有出现其它的杂峰, 说明磺胺二甲嘧啶分子几乎完全被光催化降解为二氧化碳和水。在光催化降解过程中, 磺胺二甲嘧啶分子在最大吸收峰处的波长出现了红移现象, 这可能是由于在光催化过程中抗生素分子中的羟基与薄膜催化剂表面的氧原子发生了氢键的缔合作用, 使得抗生素分子中的共轭程度增加, 从而出现红移现象。

图 7 为 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -0、 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -1、 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -2、 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -3 光催化降解磺胺二甲嘧啶的光催化降解率图。光照结束后, 4 种样品对抗生素的降解效率分别为 48.1%、53%、60.5%和 58.6%, 与氧化锌薄膜催化剂相比, 镧掺杂氧化锌薄膜的光催化效率提高。这主要是因为镧掺杂降低了催化剂的禁带宽度, 晶体颗粒变小, 比表面积增大。在紫外光的照射下, $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ 价带 (VB) 上的电子 (e^-) 迁移至导带 (CB) 上, 从而在价带上形成空穴 (h^+), 导带上形成 (e^-)。 La^{3+} 会捕获 ZnO 晶体导带中的 e^- , 抑制 e^- 与 h^+ 复合, 导带上的 e^- 与表面吸附的氧分子发生还原反应, 形成更多的超氧离子自由基 (O_2^-), 价带上的 h^+ 与表面的羟基基团及水分子发生氧化反应形成更多的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 在 O_2^- 、 $\cdot\text{OH}$ 、 h^+ 的作用下, 光催化降解磺胺二甲嘧啶抗生素, 使光催化性能提升^[33, 34]。

另外 La^{3+} 使 ZnO 晶体形成了替位缺陷, 使得晶粒表面凹凸不平, 有利于增加其对抗生素分子的吸附, 进一步提升光催化性能。从图 7 中可以看出随着稀土元素 La 掺杂量不断增大时, 薄膜催化剂的光催化活性反而降低, 主要是因为过多的 La^{3+} 也可能会成为电子

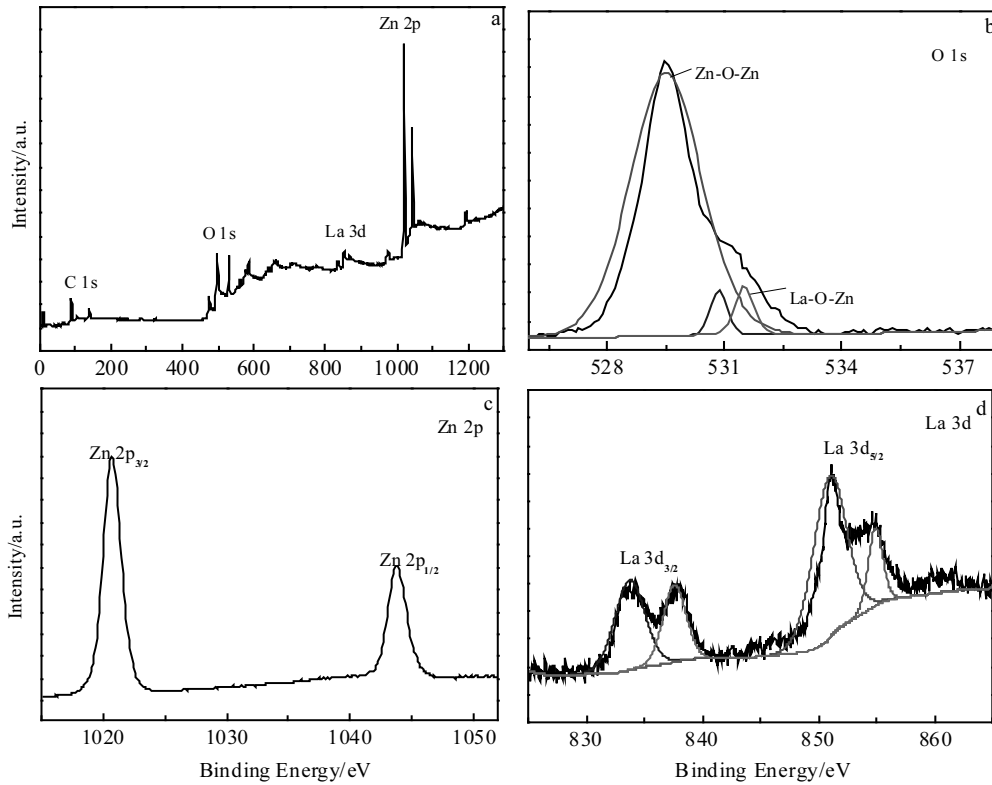


图 5 样品 La³⁺/ZnO-2 的 XPS 谱

Fig.5 XPS spectra of La³⁺/ZnO-2 full spectrum (a): (b) O 1s, (c) Zn 2p, and (d) La 3d

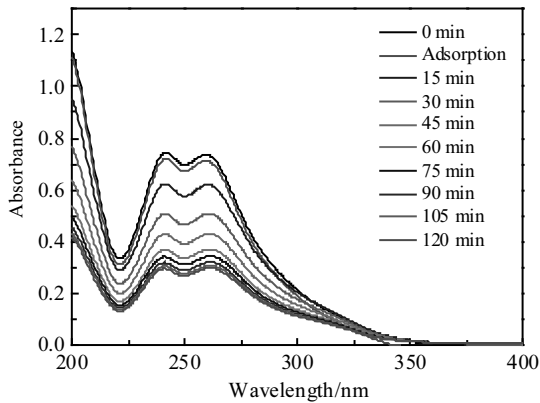


图 6 不同照射时间下 La³⁺/ZnO-2 光催化降解磺胺二甲嘧啶的吸光度图谱

Fig.6 Absorbance spectra of photocatalytic degradation of sulfamethazine under different irradiation time

空穴的中心，所以会降低光催化性能。从图 7 中可以看出对照组的溶液浓度也在下降，这主要是因为紫外光本身对抗生素就有一定的降解作用，与文献报道一致^[35]。

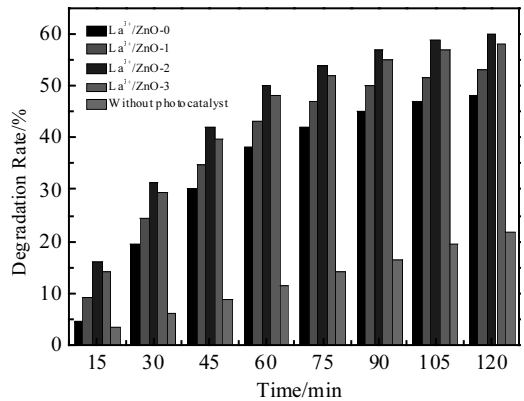


图 7 不同比例 La 掺杂 ZnO 薄膜对磺胺二甲嘧啶的降解率
Fig.7 Degradation rate of sulfamethazine by La doped ZnO films with different ratios

图 8 是样品 La³⁺/ZnO-2 在紫外下催化降解 15 mg/L 抗生素磺胺二甲嘧啶的循环利用图。从图中可以看出，经过 4 次的重复使用，其催化活性效率仍然没有发生变化。该结果说明：采用凝胶溶胶法所制备的金属泡沫镍网负载 La³⁺/ZnO 薄膜具有高的催化活性

和稳定性, 对于光催化降解废水中的抗生素具有潜在的应用价值。

图 9 是在小型循环污水处理系统中样品 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -2 对不同水质中磺胺二甲嘧啶的光催化结果。从图中可以看出, 样品对去离子水中的磺胺二甲嘧啶抗生素的光催化效果优于污水中的抗生素光催化效果。主要是由于污水中的有机污染物种类多, 水质较差, 使紫外光发生了散射, 不利于抗生素的催化降解。另外, 紫外光照射泡沫镍网催化剂产生的活性基团还用于污水中其它污染物的降解, 所以光催化性能降低^[36-38]。

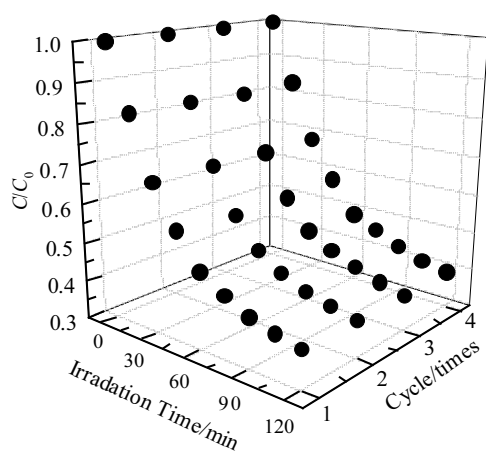


图 8 样品 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -2 对磺胺二甲嘧啶光催化降解的循环利用
Fig.8 Cyclic utilization of $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -2 for photocatalytic degradation of sulfamethazine

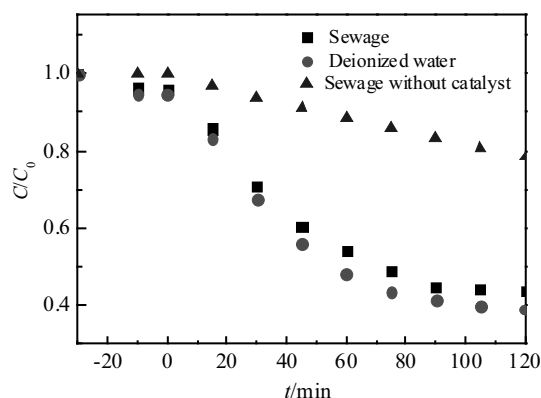


图 9 样品 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -2 对污水、去离子水中磺胺二甲嘧啶抗生素循环光催化降解效果
Fig.9 Photocatalytic degradation of sulfamethazine antibiotics in sewage and deionized water by sample $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ -2

3 结 论

1) 选择疏松多孔泡沫镍网作为负载催化剂的载体, 采用溶胶-凝胶法成功制备金属泡沫镍网负载 $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ 薄膜催化剂。与纯 ZnO 薄膜相比, 稀土元素 La 掺杂可以提高薄膜的光催化活性。

2) 泡沫镍网的预处理增加了催化剂的附着位点、镧元素成功地掺杂进入 ZnO 晶格中, La^{3+} 掺杂造成了 ZnO 薄膜催化剂的替位缺陷、晶体颗粒变小, 增加了催化剂的吸光度, 降低了禁带宽度。

3) 本实验具有原料价格低、操作方便、对设备要求低、环保等优点, 并且所制备的薄膜催化剂对于抗生素的降解具有高的催化活性和稳定性, 为废水中的抗生素处理提供了新的思路, 具有潜在的应用价值。

参考文献 References

- [1] Hong Y Z, Li C S, Zhang G Y *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2016, 299: 74
- [2] Donsingha S, Assatarakul K. *Food Control*[J], 2018, 92: 162
- [3] Pereira J H O S, Reis A C, Queirós D *et al.* *Science of the Total Environment*[J], 2013, 463-464: 274
- [4] Biñ A K, Sobera-Madej S. *The Journal of the International Ozone Association*[J], 2012, 34(2): 136
- [5] Sui Q W, Chao J G, Zhang J Y *et al.* *Environment International*[J], 2018, 118: 274
- [6] Ribeiro R S, Frontistis Z, Mantzavinos D *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 199: 170
- [7] Zhu L Y, Santiago-Schübel B, Xiao H X *et al.* *Water Research*[J], 2016, 102: 52
- [8] Miao P S, He J, Sang Z Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 732: 613
- [9] Zhang K, Oh W. *Korean Journal of Materials Research*[J], 2010, 20(1): 31
- [10] Shi S B, Xu J P, Li L. *Materials Letters*[J], 2018, 229: 178
- [11] Ouarez L, Chelouchel A, Touam T *et al.* *Journal of Luminescence* [J], 2018, 203: 222
- [12] Wu H H, Hu Z F, Li B *et al.* *Materials Letters*[J], 2018, 232: 206
- [13] Norek M, Zaleszczyk W, Łuka G. *Materials Letters*[J], 2018, 229: 185
- [14] Veselova A G, Elmanov V I, Kiryasova O A *et al.* *Technical Physics*[J], 2018, 63(1): 95
- [15] Wang X, Bai L H, Zhang H *et al.* *Applied Physics Express*[J], 2018, 11(10): 102 101
- [16] Li Y, Chen L L, Lian X X *et al.* *Journal of Electronic*

- Materials*[J], 2018, 47(5): 2970
- [17] Diamandescu L, Cernea M, Trusca R *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids* [J], 2018, 121: 319
- [18] Hu H, Xi W J, Yuan J *et al. Journal of Environmental Sciences*[J], 2007, 19: 80
- [19] Khana M A M, Kumar S, Alhazaa A N *et al. Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2018, 87: 134
- [20] Shi Z M, Ma R, Zhang X Y *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(11): 3244
- [21] Lou W R, Kane A, Wolbert D *et al. Chemical Engineering and Processing*[J], 2017, 122: 213
- [22] Jiang Lei(姜蕾), Chen Shuyi(陈书怡), Yang Rong(杨蓉) *et al. Environmental Chemistry(环境化学)*[J], 2008, 27(3): 1779
- [23] Xu Weihai(徐维海), Zhang Gan(张干), Zou Shichun(邹世春) *et al. Environmental Science(环境科学)*[J], 2007, 28(8): 371
- [24] Xiao Huahua(肖华花). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2015
- [25] Thi V H, Lee B. *Materials Research Bulletin*[J], 2017, 96: 171
- [26] Bomilal R, Srinivasanl S, Gunasekaran S *et al. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2018, 31(3): 855
- [27] Manikandan A, Manikandan E, Meenatchi B *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017, 723: 1155
- [28] Liu S Q, Wang L, Dai G P *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(2): 312
- [29] Kathiravan D, Huang B R. *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2018, 6(9): 2387
- [30] Liu J, Lv Y Y, Zhang Z Y *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(4): 888
- [31] Ahsaine H A, Slassi A, Naciri Y *et al. Chemistry Select*[J], 2018, 3(27): 7778
- [32] Hu H, Xiao W J, Yuan J *et al. Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2008, 45(1): 1
- [33] Yu Z X, Moussab H, Liu M M *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 455: 970
- [34] Bao N, Liu Y, Li Z W *et al. Journal of Luminescence*[J], 2016, 177: 409
- [35] Domes C, Domes R, Popp J *et al. Analytical Chemistry*[J], 2017, 89(18): 9997
- [36] Liu Liwei(刘利伟), Wu Xiaolian(吴小莲), Mo Cehui(莫测辉) *et al. Journal of Central South University, Science and Technology(中南大学学报, 自然科学版)*[J], 2012, 43(8): 3300
- [37] Niu Ruilan(牛瑞兰). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016
- [38] Xu Bingbing(徐冰冰), Chen Zhonglin(陈忠林), Qi Fei(齐飞) *et al. Environmental Science(环境科学)*[J], 2008, 29(7): 1908

Construction of La³⁺/ZnO on Nickel Foam and Its Photocatalytic Performance

Ji Bang, Zhao Wenfeng, Ma Lizhe, Wang Xuanbo, Yang Zhou
(South China Agricultural University, Guangzhou 510000, China)

Abstract: The La³⁺/ZnO photocatalytic film catalyst was prepared by a sol-gel method with zinc acetate as zinc source. The samples were characterized by XRD, SEM, XPS and UV-vis. The photocatalytic properties of the thin film catalyst under UV light were investigated with sulfamethazine as the target decomposition. The results show that lanthanum as trivalent positive ions exists in the film, and lanthanum is successfully mixed into ZnO crystal lattice; lanthanum doping reduces the gap width of the catalyst, the crystal particles decrease, and the specific surface area increases. The surface of thin film catalyst is uniform. Lanthanum doped ZnO films have a higher catalytic efficiency for antibiotics. This work will bring about potential application in treatment of antibiotic pollutant.

Key words: nickel foam; ZnO thin film; La doping; photocatalysis

Corresponding author: Yang Zhou, Ph. D., Professor, College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510000, P. R. China, Tel: 0086-20-85280005, E-mail: yangzhou@scau.edu.cn