

The Photocatalytic Properties of Cu²⁺ Doped ZnO Nano Material

Baihui Niu, Jianfei Lei, Kai Du, Qingdong Chen*

School of Physics and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang Henan
Email: *chenqingd@sina.com

Received: Apr. 30th, 2016; accepted: May 23rd, 2016; published: May 27th, 2016

Copyright © 2016 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

Abstract

Cu²⁺ doped ZnO nano material has been prepared by electrochemical deposition method and the formation mechanism of the material has been explained by two step growth process. The characteristics of Cu²⁺ doped ZnO nano material has been analysed by using the X-ray powder diffraction (XRD), the scanning electron microscope (SEM) and the electron probe energy spectrum (EDS). The results show that the morphology and grain size of ZnO nano material could be regulated by doping Cu²⁺ and also the photocatalytic performance of ZnO was changed. The results of methyl orange photocatalytic degradation show that the photocatalytic performance of Cu²⁺ doped ZnO was improved by doping moderate Cu²⁺ and the photocurrent density of doped ZnO was three times of pure ZnO at the same condition, when the concentration of Cu²⁺ was 1 × 10⁻⁴ mmol/L.

Keywords

ZnO, Cu²⁺ Doped, The Photocatalytic Performance

Cu²⁺ 掺杂 ZnO 纳米材料及其光催化性能研究

牛百会, 雷建飞, 杜 凯, 陈庆东*

河南科技大学, 物理工程学院, 河南 洛阳
Email: *chenqingd@sina.com

收稿日期: 2016年4月30日; 录用日期: 2016年5月23日; 发布日期: 2016年5月27日

*通讯作者。

文章引用: 牛百会, 雷建飞, 杜凯, 陈庆东. Cu²⁺ 掺杂 ZnO 纳米材料及其光催化性能研究[J]. 材料科学, 2016, 6(3): 173-180. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2016.63022>

摘要

本文采用电化学沉积法制备了系列 Cu^{2+} 掺杂的纳米 ZnO 材料,并用两步生长历程解释了材料的形成机制。利用X射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、电子探针能谱(EDS)等表征方法对材料物性进行分析,结果表明: Cu^{2+} 的掺杂可调控 ZnO 的形貌和尺寸,并且可以改变其光催化性能。甲基橙光(MO)催化降解测试结果表明,适量浓度的 Cu^{2+} 掺杂可明显改善 ZnO 的光催化性能。当制备体系中的 Cu^{2+} 浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mmol/L}$ 时, Cu^{2+} 掺杂的 ZnO 纳米材料的光电流密度为相同制备条件下所得纯 ZnO 的3倍。

关键词

ZnO , Cu^{2+} 掺杂, 光催化

1. 前言

随着社会经济的快速发展,环境污染以及能源危机严重制约着经济和社会发展。因此研究相应的解决办法,寻求高效新能源成为了科学工作者关注的焦点之一。纳米 ZnO 作为一种非常重要的高效能源材料,在高效催化剂[1] [2]、气敏传感器[3]、太阳能电池[4]、激光器[5]和场致发射器件[6]等方面有潜在的应用价值。更重要的是,作为在光催化降解方面可替代 TiO_2 的材料, ZnO 具有无毒,廉价和较高的活性等优点。据相关研究报道,在基底材料上合成纳米 ZnO 已经取得了突破性的进展。然而,电子空穴对的严重复合限制了纳米 ZnO 材料光催化性的提高,不过通过 ZnO 的异质结构或者复合材料可以在很大程度上改善其光催化性能。异质结构或者复合材料可利用非金属物质掺杂、过渡金属掺杂[7] [8]、半导体复合和负载贵金属[9]等方法实现。半导体材料较宽的光谱响应范围和高效的电荷转移可使得其催化性能更好,过渡金属掺杂作为掺杂纳米晶体的方法之一,可获得寿命更长的电子空穴对[10],从而提高纳米 ZnO 材料的光催化效率。

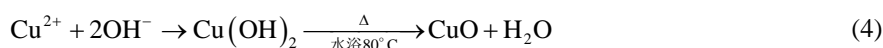
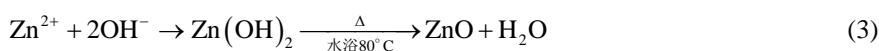
由于 Cu^{2+} 的光谱吸收范围比较宽,掺杂后的 CuO-ZnO 光谱响应范围可以扩展至可见光区域,这使得纳米 ZnO 可以更充分地利用太阳能。此外, Cu^{2+} 的掺杂可以有效的抑制电子-空穴对的分离,延长复合时间,从而提高光催化活性。据相关研究, Cu^{2+} 掺杂改性的纳米 ZnO 具有较高的光催化活性。此外,光催化剂的形貌也是影响光催化性能的重要因素之一,通过水热法、水浴法、两步化学法、协调均匀的共沉淀法、静电纺丝法、光致还原作用法和物理溅射法等[11] [12]方法制备出不同形貌的 CuO-ZnO 光催化剂。本文以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,采用电化学沉积法制备了 Cu^{2+} 掺杂的 ZnO 薄膜,并研究其光催化性能。

2. 实验

2.1. 样品的制备与表征

以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 99.0%)和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 99.0%)为原料,采用电化学沉积法制备纳米 ZnO 和 Cu^{2+} 掺杂的纳米 ZnO 。将确定体积的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液添加到溶液体积为250 mL $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中(其中 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液摩尔浓度为1 mmol/L, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液摩尔浓度为5 mmol/L),搅拌均匀,将溶液转移到三颈烧瓶中。开启电化学工作站(CorrTest CS350),将三个电极(包括工作电极,参比电极(饱和甘汞电极, SCE),对电极(Pt))与反应液连通,其中工作电极连接到一个干净的FTO玻璃衬底上。然后在温度为 80°C 和电压为 -1.25 V (vs. SCE)的反应条件下,预反应5 s,随后在温度为 80°C 和电压为 -1.085 V (vs. SCE)的

反应下反应 1 h。反应结束之后, 将 FTO 基底从溶液中取出, 用去离子水清洗三遍, 氮气吹干。最后样品在氮气气氛和 200℃ 条件下煅烧 30 min, 随后升温至 350℃ 保温 4 h。其反应方程式如下:



纯 ZnO 样品和 Cu²⁺掺杂 ZnO 系列样品分别以 Cu₀-ZnO 和 Cu₂₅-ZnO, Cu₅₀-ZnO, Cu₇₅-ZnO, Cu₁₀₀-ZnO 表示, 相应的反应体系分别为 250 mL 5 mmol/L 的 Zn(NO₃)₂ 溶液和体系内铜盐加入量分别为 25.0 uL, 50.0 uL, 75.0 uL, 100.0 uL 的 Cu(NO₃)₂ (1 mmol/L) 的 250 mL 5 mmol/L Zn(NO₃)₂ 溶液。样品物相和微观形貌分别利用 X 射线衍射仪(XRD Bruker D8 Advance Germany)和电子扫描显微镜(FE-SEM ZEISS Ultra Germany)表征。

2.2. 光催化实验

以甲基橙染料(MO)为目标降解物, 在紫外灯辐射环境中利用 ZnO 和 Cu²⁺掺杂的 ZnO 降解甲基橙染料以研究其光催化性能。配制未调节 pH 值, 浓度为 20 mg/L 的 MO 溶液备用, 将样品依次放入有 100 mL MO 溶液的玻璃器皿中, 盖上约为 1.5 mm 厚的石英玻璃, 随后将装有样品的 MO 溶液放在自制暗箱静置 12 h。采用中心波长为 365 nm 的紫外灯紫外线作光源进行照射, 完成光催化过程。光照时间分别为 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 8 h, 收集 10 ml 溶液, 离心, 用紫外可见光光度计(721)测量吸光度值, 检测降解情况。检测结束后放回原溶液中。

3. 结果与讨论

3.1. 样品 XRD 图谱分析

纯的 ZnO 和不同 Cu²⁺含量的 CuO-ZnO 样品的 X 射线衍射图谱见图 1。其中 a 为纯的 ZnO 样品, b, c, d, e 分别为 250 mL 5 mmol/L 的 Zn(NO₃)₂ 溶液中添加 25.0 uL, 50.0 uL, 75.0 uL, 100.0 uL 1 mmol/L 的 Cu(NO₃)₂ 溶液的 ZnO 样品。从图中可以看出, 所有样品中均存在 ZnO 主晶相, “100/002/101/102/110/103/112” 晶面的存在表明 ZnO 为六方纤锌矿结构, 而 b, c, d, e 样品中 “420” 晶面的存在表明样品中存在 CuO。见图 1, 掺 Cu²⁺后的样品衍射峰的位置基本不变, 这表明样品的晶格结构没有发生改变。图 1 左上插图 of 100/002/101 三个晶面衍射峰的局部放大图。见图 1 左上插图, 掺杂 Cu²⁺后, 样品的各衍射峰的相对强度略有增强, 衍射峰的位置略微的向左偏移。由布拉格方程 $2d \sin \theta = \lambda$ (d 为晶面间距, θ 为衍射角, λ 为波长), 在波长不变的条件下, 入射角减小, 晶面间距增大, 说明 Cu²⁺进入 ZnO 晶格中。据德拜-谢乐公式, $D = (K\lambda) / (B \cos \theta)$ (其中 K 取 0.89, θ 为衍射角, λ 为 X 射线波长 0.154056 nm), 通过测量 101 晶面衍射峰半宽 B ($B = B_m - B_s$), 算出 a, b, c, d, e 的 D 分别为 498.86 nm, 61.89 nm, 60.49 nm, 59.67 nm, 49.46 nm, 说明 Cu²⁺掺杂减小了晶粒尺寸。综上, Cu²⁺进入了 ZnO 晶格中, 引起了晶格畸变, 并减小了晶粒尺寸。

3.2. 样品 SEM 形貌分析

纯的 ZnO 和不同 Cu²⁺含量的 CuO-ZnO 样品的微观形貌图见图 2。从图中可以看出 b, c, d, e 样品中存在第二相。随着 Cu²⁺掺杂量的增加 ZnO 的形貌发生了巨大的变化, ZnO 的形状由片状逐渐变为柱状

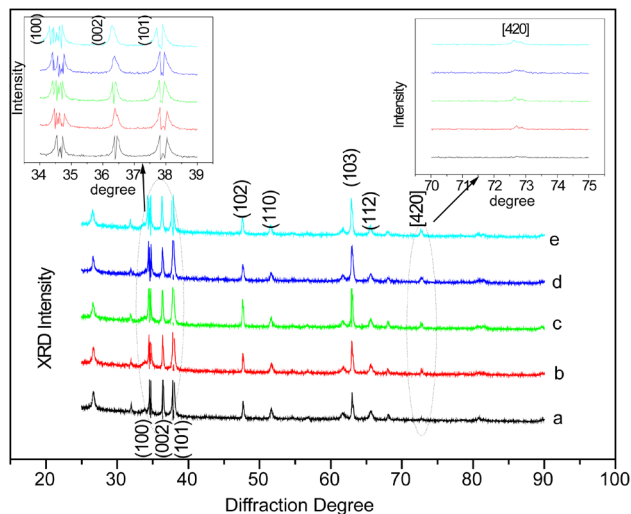


Figure 1. XRD patterns of Cu^{2+} doped ZnO nano-materials with different Cu^{2+} contents of reaction solution

图 1. 反应溶液中不同 Cu^{2+} 含量的 CuO-ZnO 样品的 X 射线衍射图谱

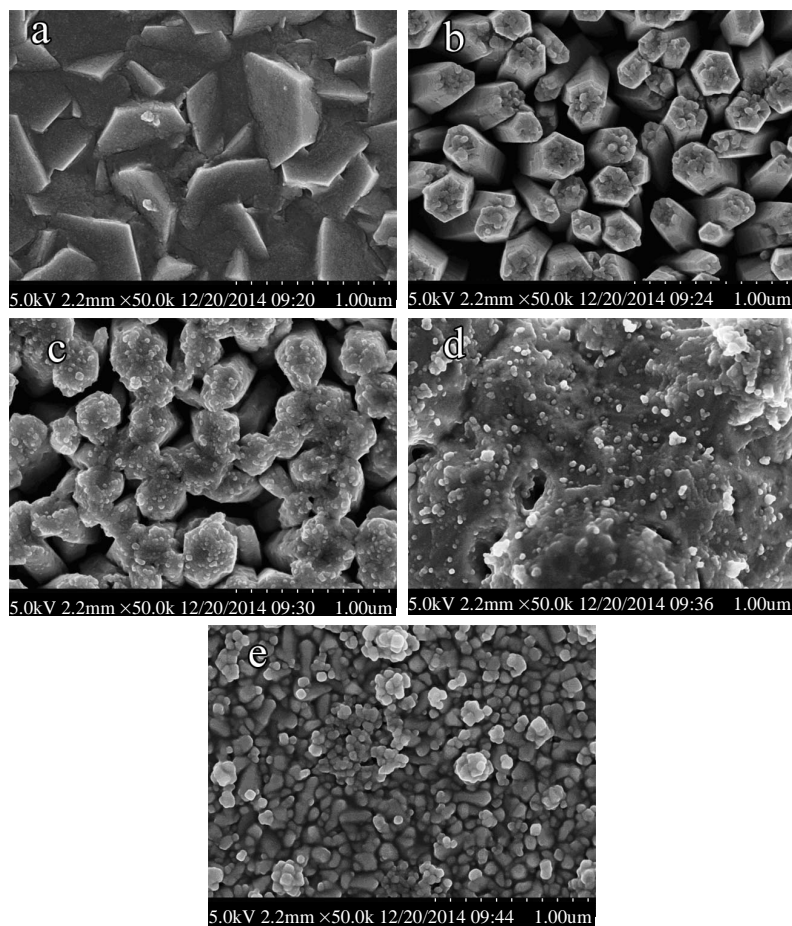


Figure 2. SEM patterns of CuO-ZnO nano-works with different Cu^{2+} contents of reaction solution (magnification 50 k)

图 2. 反应溶液中不同 Cu^{2+} 含量的 CuO-ZnO 样品的扫描电镜图(放大倍数为 50 k)

图, 后柱状逐渐消失。见图 2(a), ZnO 的形状为片状, 粒径在 500 nm 以下。见图 2(b), 同等条件下, 极少量的 Cu^{2+} 掺杂生成的 ZnO 形貌为柱状, 粒径大小在 60 nm 左右。随着 Cu^{2+} 浓度的增加, ZnO 出现了粘连在一起的现象, 但基本形状仍为柱状, 这一现象见图 2(c)和图 2(d)。见图 2(e), Cu^{2+} 浓度过大时, ZnO 形状为立方体块状, 并相互结合在一起。由图 2(a)和图 2(b)对比可知, Cu^{2+} 掺杂会影响纳米 ZnO 的粒径大小和形状, 适量的 Cu^{2+} 掺杂会使 ZnO 的粒径变小, 形貌变为柱状。Cu、Zn 的离子半径略有不同, Cu^{2+} 尺寸较小, Cu^{2+} 替代 Zn^{2+} 会使得 ZnO 晶格畸变, 粒径减小。 Cu^{2+} 掺杂会使 ZnO 的形貌变为柱状, 能够加快光生电子、空穴的分离, 从而使电子具有良好的运输性; 从图 2(b)、图 2(c)和图 2(d)的对比中可知, 少量的 Cu^{2+} 掺杂有利于 ZnO 形成柱状和粒径的减小。

见图 3 能谱分析, b 样品中含有 Zn 元素和 O 元素, 由于 Cu^{2+} 的掺杂量太少, 图谱中并未出现 Cu 元素对应的峰值。由原子百分比可知, Zn 元素和 O 元素的原子百分比小于 1, Zn 元素的原子百分略小于 O 元素, 这表明少量的 Cu^{2+} 的掺入了 ZnO 晶格, 这与图 1 的分析结果吻合。

3.3. 光催化效率比较与分析

见图 4, 所有样品在 1 分钟有光照和 1 分钟无光照条件下, 电流密度的变化, 在无光时, 所有样品的电流密度都为零, 当给予光照时, 所有样品的电流密度瞬间增大, 产生一个尖峰, 然后趋于平缓。且当光照条件周期重复时, 电流密度的值也呈周期性出现。值得注意的是, 尖峰值随时间推进而略有变小。以 b 样品的电流密度随给予光照变化最大。由以上分析可知, Cu^{2+} 掺杂会明显地改变 ZnO 样品的光电性能, 并且当掺杂浓度为 1×10^{-4} mmol/L (样品 b) 时, 光电性能最强。

$$J(\text{mean}) = 2.25567 + 11.92274X - 8.39429X^2 + 1.94941X^3 - 0.15115X^4$$

$$R^2 = 0.9999 \quad (5)$$

见图 5 有光照射时的平均电流密度随 Cu^{2+} 浓度变化趋势, 及其四阶多项式拟合曲线。样品的平均电流密度随 Cu^{2+} 浓度的增加先增大后减小, b 样品的平均电流密度达到了极致。说明适量的 Cu^{2+} 掺杂可在很大程度上提高 ZnO 样品的电导率, 本实验表明适量 Cu^{2+} 掺杂的样品的电导率约为纯 ZnO 样品的 3 倍。另外, 图 5 的拟合公式见式(5)。

见图 6, 甲基橙的降解率随时间不断增加, 与 a 样品相比, b, c, d 样品的催化效率得到了改善, 且以 b 样品最为明显, 然 e 样品的催化效率却略低于 a 样品。这说明了 Cu^{2+} 的掺杂能够改善 ZnO 的催化性能, 但是会随 Cu^{2+} 浓度的增加先增加后减小, 存在最佳掺杂浓度。本实验以体系中 Cu^{2+} 浓度为 1×10^{-4} mmol/L 时催化效率最高。催化效率对数的线性拟合曲线, 及拟合曲线的斜率见图 6(B)。

Cu^{2+} 提高 ZnO 光催化效率的机理分析如下: 一是 Cu^{2+} 取代 Zn^{2+} 使得正电中心形成施主能级, 使价电子更容易成为自由电子, 并使自由电子吸收低能量的光子分步跃迁到导带, 使掺杂后的 ZnO 光响应范围拓宽; 二是 Cu^{2+} 的掺杂会使 ZnO 晶体产生更多的表面缺陷, 光催化过程中 ZnO 表面会形成空间电层, 有利于阻止光生电子-空穴对的复合。

另外, 当 Cu^{2+} 浓度较小时, Cu 元素与光生空穴发生氧化反应生成高价态离子, 不利于电子-空穴对的复合。当掺杂浓度较大时, 过量的金属离子就成为了电子和空穴的复合中心, 导致光催化效果降低。所以适量的 Cu^{2+} 掺杂可最大程度提高 ZnO 样品的光催化性能。由实验结果可知, 250 mL 的 5 mmol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中添加 25.0 uL 1 mmol/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的 ZnO 样品的光催化性能最佳。

综上可知, Cu^{2+} 的掺杂会影响纳米 ZnO 的光催化性能, 适量的掺杂会改善 ZnO 材料的光催化性, 但 ZnO 材料光催化性能的改善不会随着 Cu^{2+} 掺杂量的增加而呈线性增加, 当 Cu^{2+} 掺杂量超过一定值时, ZnO 材料的光催化性能会随 Cu^{2+} 掺杂量的增加而变差, 即存在最佳掺杂浓度。

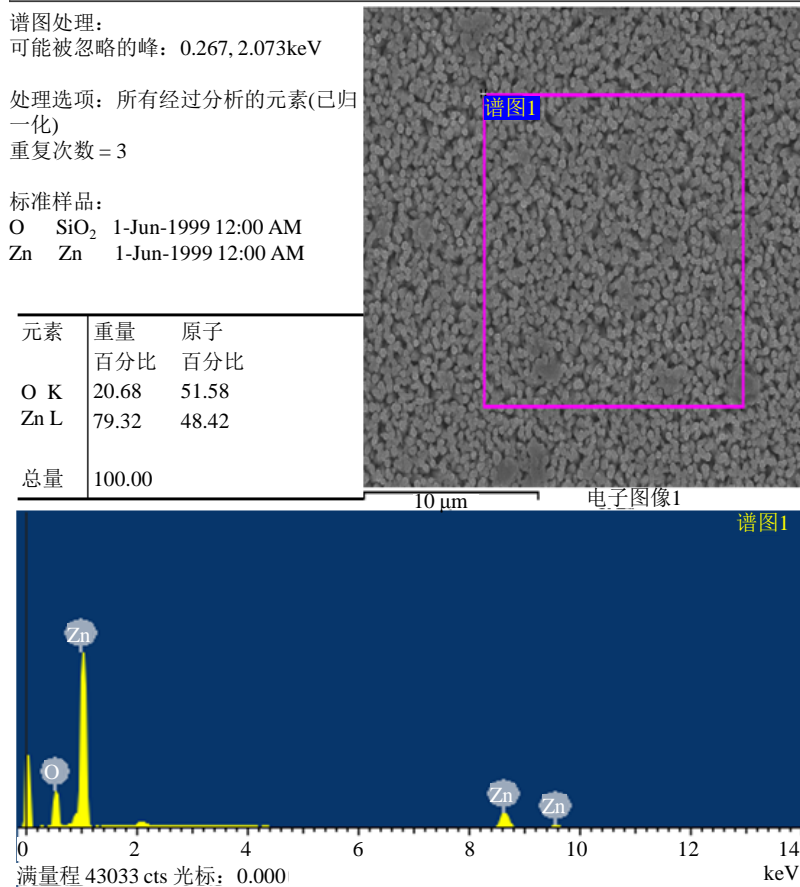


Figure 3. EDS patterns of CuO-ZnO nano-works with 25 uL 1 mmol/L Cu²⁺ contents of reaction solution

图 3. 反应溶液中含 25 uL 1 mmol/L Cu²⁺含量的 CuO-ZnO 样品的电子探针图谱

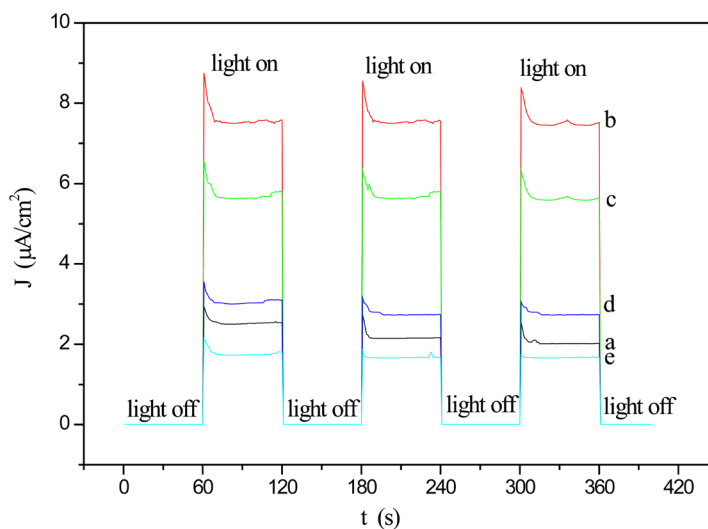


Figure 4. Electric current density of CuO-ZnO nano-works with different Cu²⁺ contents were 0 (a), 1 × 10⁻⁴ (b), 1 × 10⁻⁴ (c), 1 × 10⁻⁴ (d), 1 × 10⁻⁴ (e)

图 4. 反应溶液中 Cu²⁺含量分别为 0 (a), 1 × 10⁻⁴ (b), 1 × 10⁻⁴ (c), 1 × 10⁻⁴ (d), 1 × 10⁻⁴ (e) mmol/L 时的 CuO-ZnO 样品的电流密度

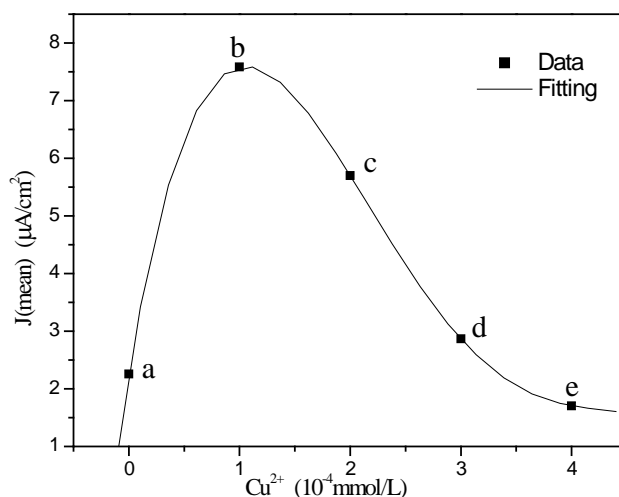


Figure 5. Average electric current density of CuO-ZnO nano-works with different Cu²⁺ contents of reaction solution
图 5. 反应溶液中不同 Cu²⁺ 含量的 CuO-ZnO 样品的电流密度

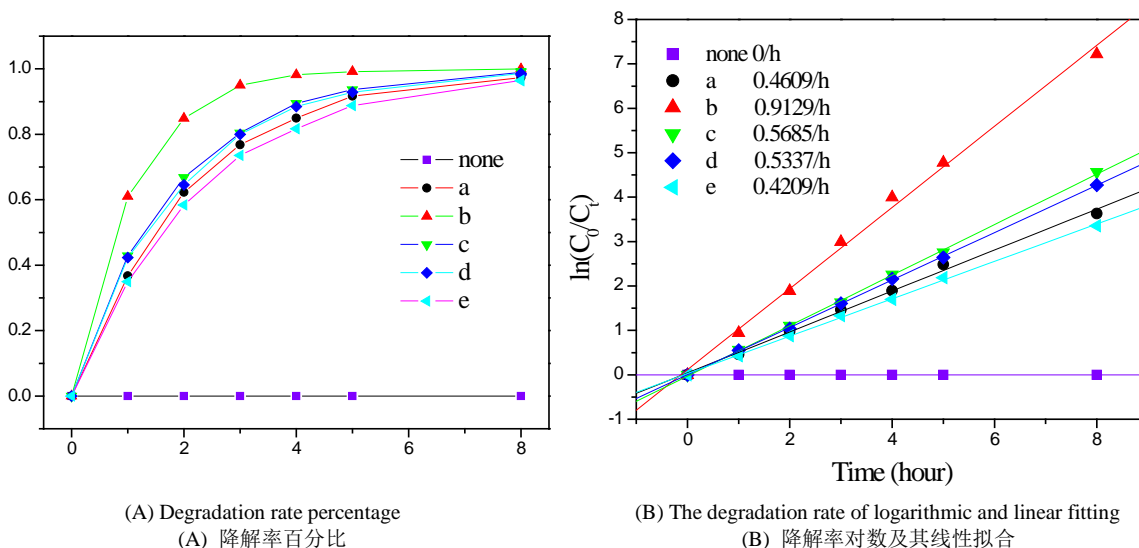


Figure 6. The photodegradation of MO solution over CuO-ZnO nano-works with different Cu²⁺ contents of reaction solution under UV irradiation
图 6. 反应溶液中不同 Cu²⁺ 含量的 CuO-ZnO 样品的甲基橙降解率

4. 结论

掺杂 Cu²⁺ 会改变纳米 ZnO 的形貌和晶粒尺寸，但不会使晶格结构发生改变。适量的 Cu²⁺ 掺杂可提高纳米 ZnO 的光催化性能。本文的研究表明：掺杂体系为 250 mL 5 mmol/L 的 Zn(NO₃)₂ 溶液中添加 25.0 μL 1 mmol/L Cu(NO₃)₂ 溶液的 ZnO 样品光催化效果最佳。光照产生的电流密度表明：适量掺杂 Cu²⁺ 的纳米 ZnO 可以更充分地利用太阳能实现光催化。

致 谢

这项工作是由河南省教育部重点项目(批准号 14 a150030)和河南科技大学科学研究基金(批准号 2013 qn033 和 2014 zcx012)支持完成的。

参考文献 (References)

- [1] Fateh, R., Dillert, R. and Bahnemann, D. (2013) Preparation and Characterization of Transparent Hydrophilic Photocatalytic TiO₂/SiO₂ Thin Films on Polycarbonate. *Langmuir*, **29**, 3730-3739. <http://dx.doi.org/10.1021/la400191x>
- [2] Lei, J.F., Li, L.B., Shen, X.H., *et al.* (2013) Fabrication of Ordered ZnO/TiO₂ Heterostructures via a Templating Technique. *Langmuir*, **29**, 13975-13981. <http://dx.doi.org/10.1021/la4027859>
- [3] Zhou, R., Hu, G., Yu, R., *et al.* (2015) Piezotronic Effect Enhanced Detection of Flammable/Toxic Gases by ZnO Micro/Nanowire Sensors. *Nano Energy*, **12**, 588-596. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.01.036>
- [4] Martinson, A.B.F., Elam, J.W., Hupp, J.T., *et al.* (2007) ZnO Nanotube Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, **7**, 2183-2187. <http://dx.doi.org/10.1021/nl070160z>
- [5] Dai, J., Xu, C.X. and Sun, X.W. (2011) ZnO-Microrod/p-GaN Heterostructured Whispering-Gallery-Mode Microlaser Diodes. *Advanced Materials*, **23**, 4115-4119. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201102184>
- [6] Tseng, Y.K., Huang, C.J., Cheng, H.M., *et al.* (2003) Characterization and Field-Emission Properties of Needle-Like Zinc Oxide Nanowires Grown Vertically on Conductive Zinc Oxide Films. *Advanced Functional Materials*, **13**, 811-814. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200304434>
- [7] Wang, Y.S., Thomas, P.J. and O'Brien P. (2006) Optical Properties of ZnO Nanocrystals Doped with Cd, Mg, Mn, and Fe ions. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 21412-21415. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0654415>
- [8] Wu, C., Shen, L., Zhang, Y.C., *et al.* (2011) Solvothermal Synthesis of Cr-Doped ZnO Nanowires with Visible Light-Driven Photocatalytic Activity. *Materials Letters*, **65**, 1794-1796. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.070>
- [9] Meng, A., Xing, J., Li, Z., *et al.* (2015) Cr-Doped ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Adsorption Property, and Recyclability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 27449-27457. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b09366>
- [10] Li, X.Z. and Li, F.B. (2001) Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*, **35**, 2381-2387. <http://dx.doi.org/10.1021/es001752w>
- [11] Gao, P., Liu, Z. and Sun, D.D. (2013) The Synergetic Effect of Sulfonated Graphene and Silver as Co-Catalysts for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production of ZnO Nanorods. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 14262-14269. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta13047a>
- [12] Wu, M.S., Tsai, C.H. and Wei, T.C. (2011) Electrochemical Formation of Transparent Nanostructured TiO₂ Film as an Effective Bifunctional Layer for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Communications*, **47**, 2871-2873. <http://dx.doi.org/10.1039/c0cc04888g>