

DOI: 10.13289/j.issn.1009-6264.2019-0439

Zn_{1-x}Co_xO 纳米稀磁半导体的光催化性能

张克诚¹, 王健¹, 马龙², 马强¹, 韦琪龙¹, 魏智强²,
曹辉³, 李琼³

(1. 甘肃第五建设集团公司, 甘肃天水 741000; 2. 兰州理工大学理学院, 甘肃兰州 730050;
3. 兰州理工大学甘肃省土木工程防灾减灾重点实验室, 甘肃兰州 730050)

摘要: 通过水热法合成了不同掺杂比例的一维 Zn_{1-x}Co_xO ($x=0, 0.03, 0.06$ 和 0.09) 纳米棒, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、高分辨透射电镜 (HRTEM)、紫外可见光吸收光谱 (UV-vis) 和振动样品磁强计 (VSM) 等研究了样品的晶体结构、形貌、磁性能、光吸收性能和光催化性能。结果表明: 不同掺杂比例的 Zn_{1-x}Co_xO 均为结晶良好的六方纤锌矿结构, Co²⁺ 以替代 Zn²⁺ 的形式进入到 ZnO 晶格中。样品形貌为一维纳米棒状结构, 分散性良好。Co 掺杂 ZnO 使得样品的能带隙减小, 可见光吸收增加。掺杂样品在室温下具有明显的铁磁性, 掺杂样品能增强降解有机染料罗丹明 B (RhB) 的光催化活性。

关键词: Co 掺杂; ZnO; 纳米棒; 铁磁性; 光催化

中图分类号: TG132.2 文献标志码: A 文章编号: 1009-6264(2020)03-0076-06

Photocatalytic properties of Zn_{1-x}Co_xO nano-diluted magnetic semiconductor

ZHANG Ke-cheng¹, WANG Jian¹, MA Long², MA Qiang¹, WEI Qi-long¹,
WEI Zhi-qiang², CAO Hui³, LI Qiong³

(1. Gansu Fifth Construction Group Company, Tianshui 741000, China; 2. School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3. Key laboratory of Disaster Prevention and Mitigation in Civil Engineering of Gansu Province, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: One-dimensional Zn_{1-x}Co_xO ($x=0, 0.03, 0.06$ and 0.09) nanorods with different doped ratios were synthesized by hydrothermal method, and the crystal structure, morphology, magnetic properties, optical absorption and photocatalytic properties of the samples were studied by means of X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) ultraviolet and visible light absorption spectroscopy (UV-vis) and vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that the Zn_{1-x}Co_xO with different doping ratios are hexagonal wurtzite structures with good crystallization, and Co²⁺ enters the ZnO lattice in the form of replacing Zn²⁺. The morphology of the sample is one-dimensional nanorod structure and the dispersion is good. Co-doping ZnO reduces the energy band gap and increases the visible light absorption of the sample. The doping samples have obvious ferromagnetism at room temperature, and the doping samples can enhance the photocatalytic activity of degradation of organic dye Rhodamine B (RhB).

Keywords: Co doping; ZnO; nanorod; ferromagnetic; photocatalytic

近几十年来, 随着现代工业的快速发展和人口的增长, 安全饮用水和清洁生活环境严重受到不同工厂产生的各种有机污染物的影响, 染料废水已成为人类

社会所面临的一个全球性问题, 因此迫切需要开发更为理想的各种物理化学方法来消除工业废水中的有机污染物^[1-2]。染料废水具有毒性大、色度高、自然条

收稿日期: 2019-09-30; 修订日期: 2019-11-22

基金项目: 国家自然科学基金(51261015); 甘肃省自然科学基金(1308RJZA238); 甘肃省青年科技基金(2017GS10910)

作者简介: 张克诚(1969—)男, 副高级工程师, 主要从事建筑功能材料研究, E-mail: 923721585@qq.com。

通信作者: 魏智强(1973—)男, 教授, 博士, 主要从事纳米材料研究, E-mail: zqwei7411@163.com。

引用格式: 张克诚, 王健, 马龙, 等. Zn_{1-x}Co_xO 纳米稀磁半导体的光催化性能[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(3): 76-81.

ZHANG Ke-cheng, WANG Jian, MA Long, et al. Photocatalytic properties of Zn_{1-x}Co_xO nano-diluted magnetic semiconductor [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(3): 76-81.

件下难降解等特点,对人体健康造成严重危害。到目前为止,已经开发了吸附膜过滤、微生物降解、催化加氢、电解还原、化学氧化和光催化降解等物理化学方法来降解废水中的有机污染物^[3-6]。其中半导体光催化降解技术是在温和的反应条件下,光照产生电子-空穴对,形成的自由基把水中的有机化学物质分解为 H_2O 和 CO_2 等无机小分子^[7-10]。与传统的焚烧、吸附、生物氧化等治理染料废水技术相比,半导体光催化降解技术具有成本低廉、操作简单、环境友好、污染物降解彻底和绿色环保等独特优势,在利用太阳能降解污染物方面显示出广阔的应用前景^[11-16]。

ZnO 是一种典型的 II ~ VI 族氧化物半导体材料,室温下为六方纤锌矿结构,具有较宽的禁带宽度 (3.37 eV) 和较高的激子结合能 (60 meV)。然而 ZnO 作为传统的光催化剂,只能在紫外线波段对太阳光响应,对可见光的利用率低,光催化效果欠佳^[17-19]。近年来人们通过磁性离子替代 ZnO 中的部分非磁性阳离子形成的 ZnO 基稀磁半导体材料,由于具有磁性和半导体材料的双重属性,使得其具有特殊的光学、电学和磁学性能^[20-21]。因为金属阳离子半径不同,金属离子掺杂导致半导体的晶格畸变,并在半导体的禁带中引入杂质能级,从而影响半导体的晶体结构和能带结构,因此金属掺杂拓宽了催化剂的光响应范围,增强对可见光的吸收,从而提高其光催化活性^[22-24]。尽管人们对过渡金属离子掺杂金属氧化物的制备和表征进行了大量的研究,发现氧化物半导体材料的物理性质很大程度上取决于其制备工艺、掺杂元素和掺杂量。遗憾的是至今为止有关 Co 掺杂对 ZnO 纳米稀磁半导体的微观结构、形貌、磁性能和光催化性能的研究却鲜有报道。

本文采用一步水热法合成了不同掺杂浓度的 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.03, 0.06$ 和 0.09) 纳米稀磁半导体材料,通过 X 射线衍射 (XRD)、高分辨透射电镜 (HRTEM)、紫外可见光吸收谱 (UV-vis) 和振动样品磁强计 (VSM) 对样品的晶体结构、形貌、磁学和光学性能进行表征。并在紫外光照条件下考察了 $Zn_{1-x}Co_xO$ 对 RhB 的光催化性能。

1 实验材料与方法

1.1 样品制备

在本研究中使用的试剂主要有醋酸锌 ($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$)、硝酸钴 ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、无水乙醇和去离子水等,以上原料

均为分析纯。通过水热法按照 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.03, 0.06$ 和 0.09) 的化学摩尔比,根据金属阳离子 $Co:Zn = x:(1-x)$ 的摩尔比分别称取 ($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$) 和 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,并将其溶解在无水乙醇中,同时加入一定量的 CTAB,得到混合金属盐溶液,在磁力搅拌下将所得溶液进行充分搅拌形成均匀稳定的混合溶液。然后将沉淀物转移至 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中。最后封闭反应釜并将其放进电热恒温干燥箱中,使其在 $180^\circ C$ 恒定温度下保持 12 h,待反应结束后自然冷却至室温。最后将所得沉淀分别用去离子水和无水乙醇反复多次交替离心洗涤,以清除多余的表面活性剂及杂质,再将样品置于真空干燥箱中在 $60^\circ C$ 下干燥,即可得到 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品。

1.2 样品表征

采用 D/Max-2400X 型射线衍射仪 (Cu 靶 K 辐射, X 射线波长为 0.154056 nm ,扫描范围 $25^\circ \sim 85^\circ$,扫描速度 $12^\circ/\text{min}$,步长为 0.02°) 分析样品的物相结构;采用 JEM-2010 型高分辨透射电镜观察样品的形貌;使用紫外-可见分光光度计 (TU-1901) 测定样品的光吸收性能和禁带宽度;采用 Lakeshore 7304 振动样品磁强计测试样品的磁学性质。以 RhB 作为目标污染物评价光催化剂的降解效率,以中心波长为 365 nm 的紫外光汞灯作为光源照射水溶液,采用紫外-可见分光光度计测定样品的吸光度,比较 $Zn_{1-x}Co_xO$ 对 RhB 的光降解效率。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

不同浓度 Co 掺杂的 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.03, 0.06$ 和 0.09) 样品的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中明显观察到纯 ZnO 样品在 2θ 为 $31.66^\circ, 34.40^\circ, 36.32^\circ, 47.54^\circ, 56.73^\circ, 62.91^\circ, 66.34^\circ, 67.96^\circ, 69.07^\circ$ 和 76.96° 位置出现了 10 个明显的特征衍射峰,分别与 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201) 和 (202) 晶面相互对应。当样品中掺杂 Co 元素时,所有样品衍射峰的位置和相对强度与 ZnO 标准卡片 JCPDS (01-079-2205) 基本一致,表明获得的样品为六方纤锌矿晶体结构。在掺杂浓度为 9% 的范围内, XRD 图中并没有 Co 的金属团簇以及其它金属氧化物的杂质相出现,表明样品为纯相,也说明 Co^{2+} 离子以替代 Zn^{2+} 的形式进入到 ZnO 晶格中,形成代位式固溶体。

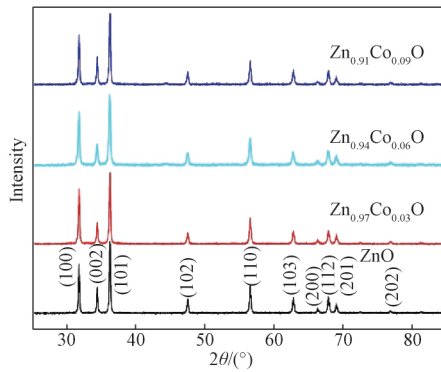


图1 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the $Zn_{1-x}Co_xO$ samples

2.2 形貌分析

通过高分辨透射电镜观察了 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品的

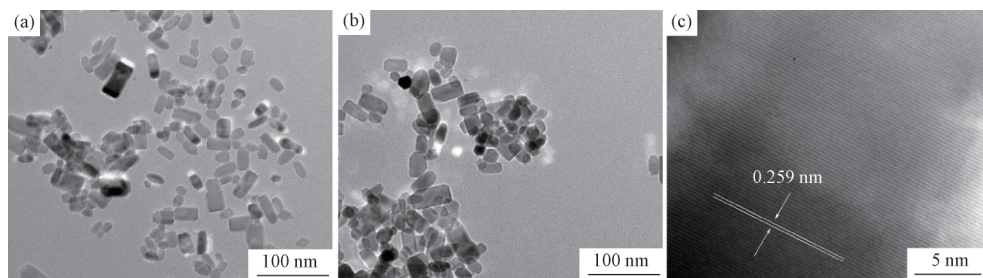


图2 (a) 纯 ZnO; (b) (c) $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ 样品的 HRTEM 图

Fig. 2 HRTEM images of the pure ZnO (a) and the $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ (b, c) samples

2.3 紫外-可见吸收谱分析

对 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.03, 0.06$ 和 0.09) 样品进行紫外-可见吸收光谱分析,结果如图 3(a) 所示。 ZnO 纳米晶为直接带隙半导体材料,根据 Tauc 法则光学吸收系数 α 与能隙 E_g 满足^[4]: $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ 其中 $h\nu$ 是入射光子能量 h 是普朗克常数 ν 是光的频率, E_g 是光学带隙 A 是常数。样品的 $(\alpha h\nu)^2$

与 $h\nu$ 的关系曲线如图 4(b) 所示,将 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 曲线的线性部分延长至 $\alpha = 0$ 时在 $h\nu$ 轴上的截距得到 E_g 。根据图 3(b) 中数据计算得到 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.03, 0.06$ 和 0.09) 样品的光学带隙分别为 3.32、3.31、3.3 和 3.28 eV。由此可见, $Zn_{1-x}Co_xO$ 掺杂样品的带隙小于纯 ZnO 的。与标准块体 ZnO 的带隙 (3.37 eV) 相比,带隙变窄,相对于纯 ZnO 材料来说,

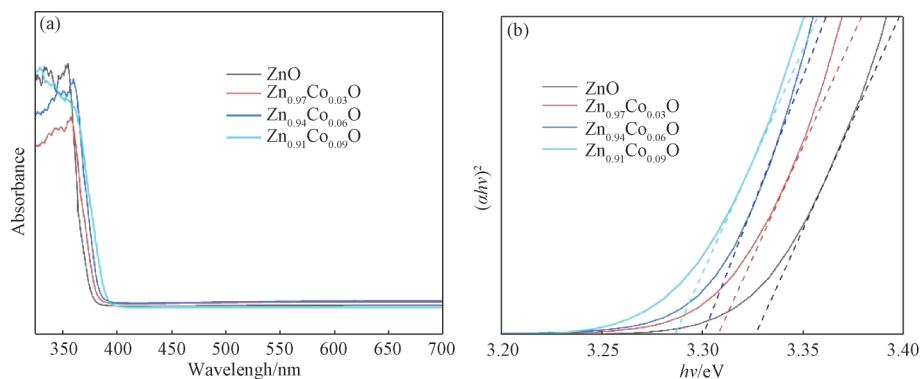


图3 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.03, 0.06$ 和 0.09) 样品的 (a) UV-vis 吸收光谱图和 (b) $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线图

Fig. 3 (a) UV-Vis absorption spectra and (b) $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ curves of the $Zn_{1-x}Co_xO$ samples ($x = 0, 0.03, 0.06, 0.09$)

掺杂样品发生了比较明显的红移现象。由于掺杂 Zn_{1-x}Co_xO 在半导体的禁带中引入杂质能级,影响了光生载流子的迁移和半导体的能带结构,在同样紫外光照射下,ZnO 外层电子能够被更大频率范围内的光激发,产生更多的光生电子空穴对进行氧化还原反应,拓宽了催化剂的光响应范围,增强对可见光的吸收,从而提高其光催化活性。

2.4 磁性分析

图 4 是室温下测得纯 ZnO 和 Co 掺杂 Zn_{1-x}Co_xO 样品的磁滞回线。通过 VSM 图谱可以看出,纯 ZnO 在室温下表现为超顺磁性;不同 Co 掺杂量的 Zn_{1-x}Co_xO 样品在室温下具有明显的磁滞回线,具有室温铁磁性。且随着 Co 掺杂浓度的增加,饱和磁化强度逐渐增大,具有较大的矫顽力和剩余磁化强度。掺杂样品中磁性的起源是因为 Co²⁺ 部分取代了 Zn²⁺ 的位置并进入 ZnS 晶格,致使阴离子的局部空穴浓度增加,空穴对于样品中的局部磁矩和掺杂离子间的长程铁磁耦合有关键作用,局域自旋极化离子与导电电子之间的交换相互作用引起费米能级的局域态密度增加,交换相互作用增强,导致铁磁性增强。

2.5 光催化分析

为了研究 Co 掺杂浓度对 Zn_{1-x}Co_xO 样品降解效率的影响,选择 RhB 作为评价 Zn_{1-x}Co_xO 光催化活性的目标污染物。图 5 (a) 为不同掺杂比例的 Zn_{1-x}Co_xO 对 RhB 在紫外光照射下的降解情况。在光催化实验之前,首先进行了空白实验,在没有任何催化

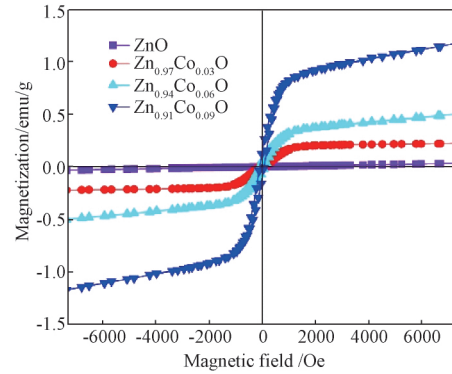


图 4 Zn_{1-x}Co_xO 样品的磁滞回线

Fig. 4 Hysteresis loop of the Zn_{1-x}Co_xO samples

剂的条件下紫外光对 RhB 进行光降解实验,结果发现 RhB 染料水溶液在紫外光照射 150 min 后没有发生明显的自降解,表明 RhB 在没有催化剂的情况下具有良好的稳定性,在紫外光照射下自发光解可以忽略不计。反应混合物在无光照条件下搅拌 30 min 后进行吸附实验,由于 Zn_{1-x}Co_xO 的比表面积较大,具有一定的吸附能力,因此染料的浓度略有下降。在紫外光下染料 RhB 自身的降解率和吸附对光催化效果的影响可以忽略不计。当光和催化剂同时存在时,RhB 的降解速率随着曝光时间的增加而不断增加,说明 RhB 浓度的不断下降主要是光催化作用的结果。纯 ZnO 在 150 min 内的降解率为 32%,而 Zn_{1-x}Co_xO (x = 0.03、0.06 和 0.09) 样品的光催化活性明显高于纯 ZnO,脱色率分别为 57%、64% 和 70%。结果表明随着掺杂量的增加,光催化性能明显提高。

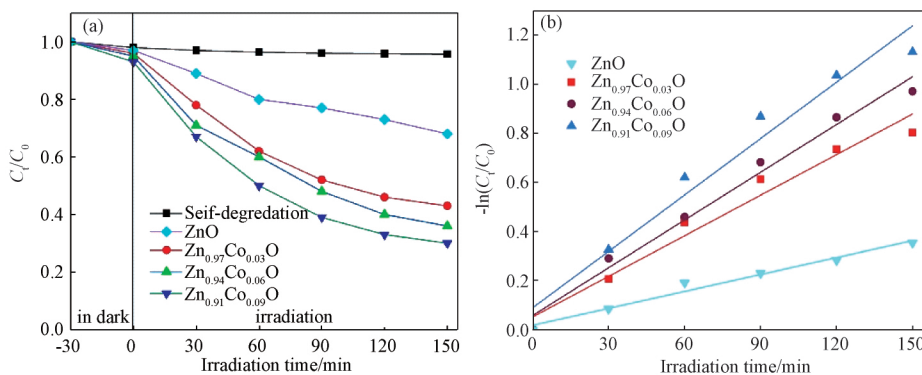


图 5 Zn_{1-x}Co_xO 样品的 (a) 光催化降解 RhB 随时间的变化曲线和 (b) 一阶动力学曲线

Fig. 5 The variation curves of RhB photocatalytic degradation with time (a) and the first-order kinetic curves (b) of the Zn_{1-x}Co_xO samples

通过一级反应动力学方程对图 5 (a) 的光催化反应过程进行拟合^[15]: $\ln(C_0/C_1) = kt$, 式中 k 是表观动力学速率常数, C_0 和 C_1 分别表示有机物吸附平衡时的初始浓度和光催化反应后的溶度, t 是光催化反应

时间。图 5 (b) 为 Zn_{1-x}Co_xO 样品光催化降解染料的动力学曲线,发现所有样品的光催化反应动力学曲线均表现出较好的线性关系,说明样品光催化降解 RhB 的反应具有一级反应动力学特征。由回归曲线斜率

得到 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0, 0.3, 0.6$ 和 0.9) 样品的 k 值分别为 $0.00229, 0.0055, 0.00647$ 和 0.00765 min^{-1} , 表明掺杂样品具有比纯样品更高的光催化效率。这主要是由于 Co^{2+} 离子取代了 Zn^{2+} 的晶格位置生成了单相 $Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米晶, 影响了晶体结构和能带结构, 加速光生电子空穴对其表面迁移, 并阻止电子空穴对的复合, 因此掺杂样品的光催化性能有了明显的提高。

3 结论

1) 通过水热法成功制备了不同掺杂摩尔比的一

维 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0, 0.03, 0.06$ 和 0.09) 纳米棒, 所有样品表现出具有良好结晶的单相六方纤锌矿结构, 样品中的 Co^{2+} 以替代 Zn^{2+} 的形式掺杂进入到 ZnO 晶格中;

2) 所有样品的形貌均为一维纳米棒状结构, 分散性良好, 掺杂样品的带隙随着 Co 离子浓度的增加而减小, 并发生红移现象, 增加了对可见光的吸收;

3) 掺杂 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品对 RhB 的光催化活性明显高于纯 ZnO 样品, 且随着掺杂量的增加, 光催化性能明显增强, 掺杂 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品在室温下都具有明显的铁磁性。

参 考 文 献

- [1] Sickafus K E ,Wills J M ,Grimes N W. Structure of spinel [J]. Journal of the American Ceramic Society ,1999 ,82(12) : 3279 – 3292.
- [2] Fujishima A ,Zhang X ,Tryk D. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup [J]. International Journal of Hydrogen Energy ,2007 ,32(14) : 2664 – 2672.
- [3] Miklos D B ,Remy C ,Jekel M ,et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—a critical review [J]. Water Research ,2018 ,139: 118 – 131.
- [4] Zhao W H ,Wei Z Q ,Zhang L ,et al. Cr doped SnS_2 nanoflowers: preparation ,characterization and photocatalytic decolorization [J]. Materials Science in Semiconductor Processing ,2018 ,88: 173 – 180.
- [5] Anita S ,Pankaj R ,Pooja S ,et al. Review on fabrication of graphitic carbon nitride based efficient nanocomposites for photodegradation of aqueous phase organic pollutants [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry ,2018 ,67: 28 – 51.
- [6] Maeda K ,Domen K. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light [J]. Journal of Physical Chemistry C ,2007 ,111(22) : 7851 – 7861.
- [7] Hisatomi T ,Kubota J ,Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting [J]. Chemical Society Reviews ,2014 ,43(22) : 7520 – 7535.
- [8] Ma Y ,Wang X L ,Jia Y S ,et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations [J]. Chemical Reviews ,2014 ,114(19) : 9987 – 10043.
- [9] Li X ,Yu J G ,Low J X ,et al. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting [J]. Journal of Materials Chemistry A ,2015 ,3(6) : 2485 – 2534.
- [10] Chen X B ,Shen S H ,Guo L J ,et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation [J]. Chemical Reviews ,2010 ,110(11) : 6503 – 6570.
- [11] Sreelekha N ,Subramanyam K ,Reddy D A ,et al. Efficient photocatalytic degradation of rhodamine-B by Fe doped CuS diluted magnetic semiconductor nanoparticles under the simulated sunlight irradiation [J]. Solid State Sciences ,2016 ,62: 71 – 81.
- [12] Zhai H F ,Qi J J ,Zhang X ,et al. Preparation and photocatalytic performance of hollow structure $LiNb_3O_8$ photocatalysts [J]. Nanoscale Research Letters ,2017 ,12(1) : 1 – 7.
- [13] Zheng C X ,Yang H ,Cui Z M ,et al. A novel $Bi_4Ti_3O_{12}/Ag_3PO_4$ heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic performance [J]. Nanoscale Research Letters ,2017 ,12(1) : 608.
- [14] Thaweesak S ,Lyu M ,Peerakiatkhajohn P ,et al. Two-dimensional $g-C_3N_4/Ca_2Nb_2TaO_{10}$ nanosheet composites for efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution [J]. Applied Catalysis B Environmental ,2017 ,202: 184 – 190.
- [15] Wang F ,Yang H ,Zhang H M ,et al. Growth process and enhanced photocatalytic performance of $CuBi_2O_4$ hierarchical microcuboids

- decorated with AuAg alloy nanoparticles [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics* 2017 29(2): 1–13.
- [16] Li Z, Zhang J F, Lv J L, et al. Sustainable synthesis of CeO_2/CdS -diethylenetriamine composites for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light [J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2018 758: 162–170.
- [17] Saravanakumar S, Sasikumar S, Israel S, et al. Structural, magnetic and charge-related properties of nano-sized cerium manganese oxide, a dilute magnetic oxide semiconductor [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2014 17(1): 186–193.
- [18] Dong S H, Xu K J, Liu J C, et al. Photocatalytic performance of ZnO: Fe array films under sunlight irradiation [J]. *Physica B: Condensed Matter* 2011 406(19): 3609–3612.
- [19] Qiu X Q, Li L P, Zheng J, et al. Origin of the enhanced photocatalytic activities of semiconductors: a case study of ZnO doped with Mg^{2+} [J]. *Journal of Physical Chemistry C* 2008 112(32): 12242–12248.
- [20] Murali G, Reddy A D, Poornaprakash B, et al. Room temperature magnetism of Fe doped CdS nanocrystals [J]. *Physica B: Condensed Matter* 2012 407(12): 2084–2088.
- [21] Wu X J, Wei Z Q, Zhang L P, et al. Synthesis and characterization of Fe and Ni co-doped ZnO nanorods synthesized by a hydrothermal method [J]. *Ceramics International* 2014 40(9): 14635–14640.
- [22] Vettumperumal R, Kalyanaraman S, Santoshkumar B, et al. Magnetic properties of high Li doped ZnO sol-gel thin films [J]. *Materials Research Bulletin* 2014 50(2): 7–11.
- [23] Panigrahy B, Aslam M, Bahadur D. Effect of Fe doping concentration on optical and magnetic properties of ZnO nanorods [J]. *Nanotechnology* 2012 23(11): 115601.
- [24] Tang G D, Shi X Q, Huo C, et al. Room temperature ferromagnetism in hydrothermally grown Ni and Cu co-doped ZnO nanorods [J]. *Ceramics International* 2013 39(5): 4825–4829.