

文章编号: 1000-7032(2013)10-1328-04

N 掺杂纳米 ZnO 的制备及光催化性能

曹 萍^{1*}, 白 越²

(1. 长春工程学院, 吉林 长春 130012;

2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 通过 NH_3 等离子体后处理引入 N 使其进入到 ZnO 晶格中, 制备出了 N 掺杂的纳米 ZnO 光催化剂。通过测试, 研究了该样品的结构性质、表面形貌和在不同催化剂浓度、不同反应物浓度、氧气等条件下光催化降解甲基橙的降解效率。分析结果表明, N 的掺杂提高了光催化剂的光催化效率。

关键词: 氧化锌; 光催化剂; N 掺杂

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20133410.1328

Preparation and Photocatalytic Properties of N-doped Nano-ZnO

CAO Ping^{1*}, BAI Yue²

(1. Changchun Institute of Technology, Changchun 130012, China;

2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding Author, E-mail: caoping8233@yahoo.com.cn

Abstract: The nano-ZnO was grown by electrochemical deposition method. In order to introduce N, the NH_3 plasma post treatment was used. X-ray diffraction spectroscopy analyses indicate that N doping can not disturb the structure of ZnO. No additional peaks are observed in the sample. X-ray photoelectron spectroscopy analyses also indicate that N atoms permeate into the ZnO lattice and replace the O sites without changing the wurtzite structure. N doping enhances the separation efficiency of the photogenerated electron and hole, thereby improving the catalytic efficiency of the photocatalyst.

Key words: ZnO; photocatalyst; N doping

1 引 言

工业发展使得地球上有限的水资源受到日益严重的污染, 水质的恶化严重威胁着人类健康。去除水中的有毒、有害化学物质已成为各国面临的一项重要工作。光催化技术是处理废水的有效方法之一。

目前, 国内外半导体光催化剂研究主要集中

在纳米 TiO_2 光催化性能及降解污染物上^[1-8], 由于纳米 TiO_2 具有制造成本高、生产工艺复杂且设备投资大等缺点, 因此, 使用 TiO_2 作为光催化剂来进行污水处理很不经济, 其应用受到限制。ZnO 作为与 TiO_2 相同禁带宽度的半导体材料^[9], 具有与 TiO_2 相同甚至更高的活性, 并且可以使用电化学等方法低成本大规模地工业化生产, 因此, ZnO 作为一种新型的功能材料已经展现了成为新

收稿日期: 2013-04-02; 修订日期: 2013-07-22

基金项目: 国家自然科学基金(11104018); 吉林省科技发展计划(201101090); 吉林省教育厅项目(2012284)资助

作者简介: 曹萍(1982-), 女, 辽宁北票人, 博士, 主要从事半导体材料制备、表征及应用的研究。

E-mail: caoping8233@aliyun.com, Tel: (0431)85711459

型高效光催化剂的潜质^[10-14]。

Asahi^[15]指出,元素的掺杂可以产生可见光光催化活性,掺杂能够在 TiO₂ 的带隙间产生一个能吸收可见光的状态。由于 ZnO 与 TiO₂ 的带隙能基本相同,因此,选择合适的非金属掺杂 ZnO 将使其对可见光具有光催化活性。

本文研究了 N 引入条件下纳米 ZnO 的光催化性能。通常制备 N 掺杂 p-ZnO 的方法都是直接生长加后退火处理,而扩散处理的方法研究的不多。我们采用 NH₃ 等离子体后处理方法,在纳米 ZnO 中引入 N,并研究了其光催化性能。

2 实 验

电解液由 50 mmol Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 和 10 mmol 乌洛托品(C₆H₁₂N₄)的水溶液构成,在该溶液中添加 0.1 mol/L 的 KNO₃ 作为辅助电解液。以电阻率为 0.01 Ω/cm² 的 p 型(111)晶向 Si 衬底作为工作电极,铂片为对电极,Ag/AgCl 为参比电极。本文中给出的工作电极的电势均相对于 Ag/AgCl 参比电极。沉积温度为 65 °C,恒电位 -800 mV 沉积 1 h。NH₃ 等离子体后处理过程采用高纯 NH₃ 作为氮源,利用等离子体增强化学气相沉积方法进行。整个过程是在功率 10 W、温度 100 °C 条件下处理的,NH₃ 流量为 10 cm³/min,压力保持在 250 Pa。

3 结果与讨论

N 掺杂纳米 ZnO 光催化剂是先通过电化学沉积方法生长出纳米 ZnO,然后通过 NH₃ 等离子体后处理使 N 掺杂到 ZnO 晶格中而制备出来。图 1 给出了样品的 XRD 谱。从图中可以看出 N 的掺杂并没有改变 ZnO 的纤锌矿结构,样品的衍

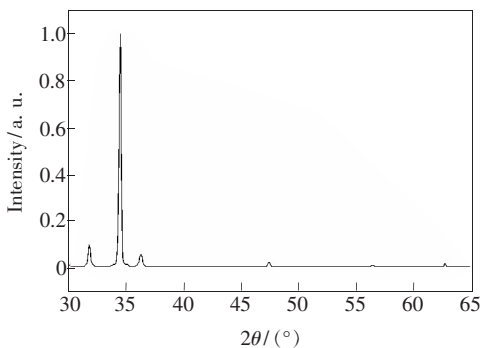


图 1 N 掺杂的纳米 ZnO XRD 谱

Fig. 1 The XRD spectrum of N doped nano ZnO

射峰比较尖锐,说明所制备样品的结晶性比较好。

通过扫描电镜对其形貌进行观察,观察到棒状的氧化锌形貌,棒的长度在 700 ~ 900 nm 之间,直径小于 100 nm(图 2)。

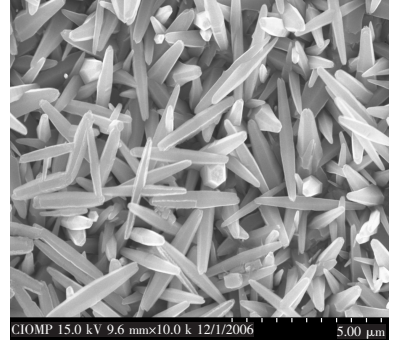


图 2 N 掺杂的纳米 ZnO SEM 图

Fig. 2 SEM image of N doped nano ZnO

图 3 给出了样品 N 1s 的 X 射线光电子能谱。图中有一个束缚能为 398.6 eV 的峰,经过比对可知该峰值对应的是 N—Zn 键的光电子峰,说明 N 替代 O 进入到了 ZnO 晶格中。

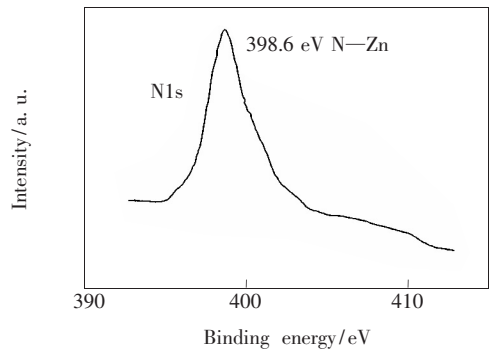


图 3 样品 N 1s X 射线光电子能谱

Fig. 3 The N 1s XPS spectrum of the sample

用紫外可见分光光度计在染料甲基橙的吸收峰 464 nm 处测量吸光度 A 的变化,并计算甲基橙在光照 t 时刻的降解率:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%, \quad (1)$$

C_0 和 C_t 分别为甲基橙的起始浓度和光照 t 时刻的浓度, A_0 和 A_t 分别为甲基橙起始时刻的吸光度和光照 t 时刻的吸光度。图 4 给出了不同浓度样品作为光催化剂降解甲基橙溶液的光催化实验曲线。从该图中可以看出,反应开始时,甲基橙的降解率随浓度的增加而增大,催化剂浓度为 2 g/L

时的光降解率最大,继续提高催化剂浓度,甲基橙的降解率不仅不增加,反而减小。这种现象是由于屏蔽效应造成的,催化剂浓度太大会影响光在溶液中的传播,使光的利用率降低。

调节甲基橙溶液的浓度,使其在 5 ~ 20 mg/L 范围内变化,并对其进行光催化降解试验。发现 N 掺杂 ZnO 纳米材料的光催化降解率随着溶液浓度的增大而减小,如图 5 所示。当甲基橙溶液的浓度为 5 mg/L 时,光催化剂降解甲基橙反应的表观速率常数为 0.089 min^{-1} ;但当浓度增加到 20 mg/L 时,表观速率常数仅为 0.023 min^{-1} 。如果甲基橙浓度太大,光子将大部分被甲基橙分子吸收,而且甲基橙分子多吸附在催化剂的表面,这样光催化剂表面能吸收的光子就少,使得光生载流子数量减少,从而降低了催化剂的光催化活性。

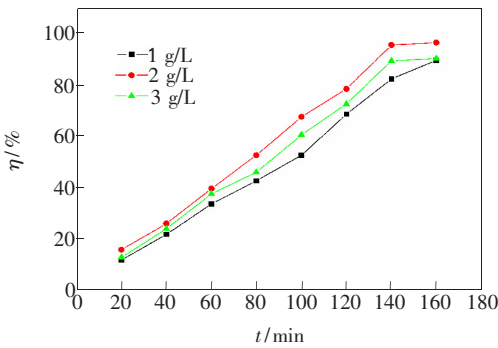


图 4 不同催化剂浓度下的甲基橙溶液降解率随光照时间的变化曲线

Fig. 4 Curves of the degradation ratio vs. time at different catalyst concentration

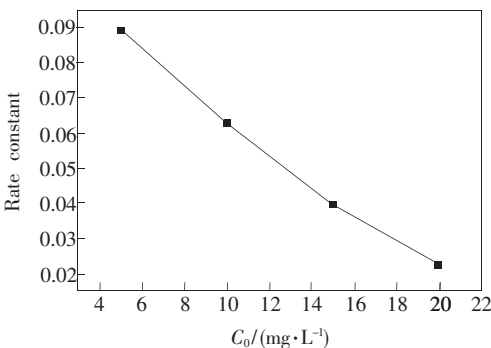


图 5 催化反应速率常数随初始浓度的变化曲线

Fig. 5 Curve of the catalytic reaction rate vs. the initial concentration

在测试实验中,甲基橙浓度均为 10 mg/L,溶液体积均为 120 mL,取样时间间隔 5 min。由图 6 可知,在 N 掺杂后,ZnO 的催化效率明显增强。反应时间为 20 min 时,N 掺杂 ZnO 的去除率比纯 ZnO 提高了将近 30%,通氧条件下的去除率较不通氧条件下的去除率提高了 15%。这是因为在 N 掺杂 ZnO 表面,电子给体中心的浓度较低,使吸附氧带少量的负电荷,呈 O^{2-} 形式, O^{2-} 经过链反应,进而产生具有强氧化作用的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 对甲基橙进行催化氧化使得甲基橙脱色。而通氧增加了溶液中的溶解氧,提高了氧气分子在催化剂表面的吸附几率,使得氧分子在催化剂表面上与更多的活性中心相结合,形成了更多的 O^{2-} ,也就提高了羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 产生率,因而提高了光催化活性。

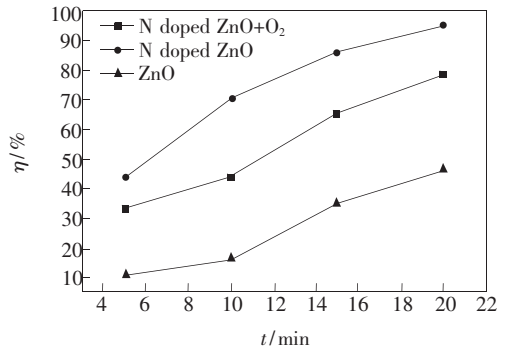


图 6 光降解效率与时间的关系

Fig. 6 Curves of degradation ratio vs. time

通过研究可知,N 掺杂 ZnO 比纯 ZnO 有更大的比表面积,光催化效率有了明显提高。其原理是 N 取代 ZnO 晶格中的 O 原子,使得 N 的 2p 轨道和 O 的 2p 轨道发生了杂化,在 ZnO 的能带中形成了杂质能级,导致 ZnO 的能带变窄,或产生了一个中间能级带 N 2p,从而增加了光生载流子的分离效率,提高了 N 掺杂 ZnO 的光催化效率。光催化剂的高活性是 N 掺杂作用的结果。

4 结 论

制备了 N 掺杂 ZnO 并研究了其在不同催化剂浓度、不同反应物浓度及通氧条件下光催化效率。N 的掺杂增强了光生电子和空穴的分离效率,从而提高了光催化剂的光催化效率。

参 考 文 献:

- [1] Zhu H Y, Jiang R, Guan Y J, *et al.* Effect of key operational factors on decolorization of methyl orange during H_2O_2 assisted CdS/TiO₂/polymer nanocomposite thin films under simulated solar light irradiation [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2010, 74(2):187-194.
- [2] Karatasios I, Katsiotis M S, Likodimos V, *et al.* Photo-induced carbonation of lime-TiO₂ mortars [J]. *Appl. Catal. B*, 2010, 95(1-2):78-86.
- [3] Liu P S, Cai W P, Fang M, *et al.* Room temperature synthesized rutile TiO₂ nanoparticles induced by laser ablation in liquid and their photocatalytic activity [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(28):285707-1-4.
- [4] Lee H Y, Lan W L, Tseng T Y, *et al.* Optical control of phase transformation in Fe-doped TiO₂ nanoparticles [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(31):315702-1-4.
- [5] Narayan H, Alemu H, Macheli L, *et al.* Synthesis and characterization of Y³⁺-doped TiO₂ nanocomposites for photocatalytic applications [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(25):255601-1-5.
- [6] Wu G S, Wen J L, Nigro S, *et al.* One-step synthesis of N- and F-codoped mesoporous TiO₂ photocatalysts with high visible light activity [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(8):085701-1-4.
- [7] Du X, He J H, Zhao Y Q. Facile preparation of F and N codoped pinecone-like titania hollow microparticles with visible light photocatalytic activity [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(32):14151-14158.
- [8] Huo Y N, Jin Y, Zhu J, *et al.* Highly active TiO_{2-x-y}N_xF_y visible photocatalyst prepared under supercritical conditions in NH₄F/EtOH fluid [J]. *Appl. Catal. B*, 2009, 89(3-4):543-550.
- [9] Li X P, Cao P J, Su S C, *et al.* Investigation on near band edge UV luminescence of ZnO thin films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(5):481-485 (in Chinese).
- [10] He Z Y, Zhang Q H, Li Y G, *et al.* Distribution-tunable growth of ZnO nanorods on the inner walls of microcapillaries from reverse micelle deriving seed patterns [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, 119(1-2):222-229.
- [11] He Z Y, Li Y G, Zhang Q H, *et al.* Capillary microchannel-based microreactors with highly durable ZnO/TiO₂ nanorod arrays for rapid, high efficiency and continuous-flow photocatalysis [J]. *Appl. Catal. B*, 2010, 93(3-4):376-382.
- [12] Zhu Y F, Shen W Z. Synthesis of ZnO compound nanostructures via a chemical route for photovoltaic applications [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, 256(24):7472-7477.
- [13] Xu F, Zhang P, Navrotsky A, *et al.* Hierarchically assembled porous ZnO nanoparticles: Synthesis, surface energy, and photocatalytic activity [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(23):5680-5686.
- [14] Luo T Y, Wei Z P, Li J H, *et al.* Synthesis and characterization of CdS/ZnO nano-composites structure and enhanced photocatalytic [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(7):680-685 (in Chinese).
- [15] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293(5528):269-271.