

## Cu、Ni 共掺杂 ZnO 光催化性能及机理

姜建辉<sup>\*,1,2,3</sup> 梁鹏举<sup>1,3</sup> 刘 速<sup>1,3</sup> 赵俭波<sup>1,3</sup> 徒康楠<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>新疆兵团南疆化工资源利用工程实验室,阿拉尔 843300)

(<sup>2</sup>有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029)

(<sup>3</sup>塔里木大学生命科学学院,阿拉尔 843300)

**摘要:** 以自制的 Gemini 表面活性剂为软模版,硝酸锌为锌源、硫酸铜为铜源、硝酸镍为镍源,采用水热法制备 Cu、Ni 共掺杂 ZnO。用 XRD、SEM-EDX、UV-Vis DRS 和 PL 对样品进行表征。以罗丹明 B 为模拟污染物,研究了水热时间,水热温度,煅烧时间,煅烧温度,Cu、Ni 掺杂量对光催化性能的影响。结果表明:Cu 和 Ni 均掺入到了 ZnO 晶格中,光催化实验表明,当水热时间 8 h、水热温度 130 °C、煅烧温度 500 °C、煅烧时间 3 h,0.8 mg·L<sup>-1</sup> 的 1.0%Cu-3.0%Ni/ZnO 在 250 W 高压汞灯光照射 90 min 后对 10 mg·L<sup>-1</sup> 罗丹明 B 溶液的降解率达到 96.9%。

**关键词:** Cu、Ni 掺杂; 水热法; ZnO; 光催化; 罗丹明 B

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)03-0499-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.072

## Efficient Synthesis Approach and Photocatalytic Property of Cu and Ni Doped ZnO

JIANG Jian-Hui<sup>\*,1,2,3</sup> LIANG Peng-Ju<sup>1,3</sup> LIU Su<sup>1,3</sup> ZHANG Jian-Bo<sup>1,3</sup> TU Kang-Nan<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>Engineering Laboratory of Chemical Resources Utilization in South Xinjiang of Xinjiang

Production and Construction Corps, Alar, Xinjiang 843300, China)

(<sup>2</sup>State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing 100029, China)

(<sup>3</sup>College of Life Sciences, Tarim University, Alar, Xinjiang 843300, China)

**Abstract:** An efficient route for the synthesis of Cu and Ni doped ZnO was developed in the presence of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub> and Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with Gemini surfactant as the soft template. Moreover, the photocatalyst was prepared by a hydrothermal method, and its structure was unambiguously configured by XRD, SEM-EDX, UV-Vis DRS and PL as well. In this paper, different influence parameters to synthesize the ZnO photocatalyst were investigated, such as reaction time, temperature, the doping amount of the Cu and Ni. By adopting the newly synthesized photocatalyst in the degradation of model pollutant RhB, the optimal conditions to afford the ZnO were finally developed. The results show that the degradation efficiency could reach 96.9% in the condition that hydrothermal process 130 °C for 8 h, calcination 500 °C for 3 h, and 10 mg·L<sup>-1</sup> RhB under the irradiation of 250 W high pressure mercury lamp with 0.8 g·L<sup>-1</sup> 1.0%Cu-3.0%Ni/ZnO as photocatalyst.

**Keywords:** Cu, Ni doped; hydrothermal process; ZnO; photocatalysis; RhB

环境污染是世界各国在发展中面临的主要难题,如何在发展的同时降低和解决环境污染问题是科研工作者研究的热点。环境污染中水污染又是与

人类日常生活密不可分的一个重要部分,半导体光催化技术自上世纪发现以来已广泛应用于水中有机污染物的降解。常见的光催化活性材料有 TiO<sub>2</sub>,

收稿日期:2017-10-14。收修改稿日期:2017-12-21。

有机无机复合材料国家重点实验室开放课题(No.oic-201601010)和国家自然科学基金(No.21562035)资助项目。

\*通信联系人。E-mail: xjjh78@163.com

ZnO, ZnS, CuO, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 等<sup>[1-6]</sup>, 其中 ZnO 本身无毒无害, 可以反复使用, 能够将有机污染物彻底转化成水、二氧化碳和其他无害的矿物质, 不会产生二次污染, 是一种绿色环保型光催化材料。

ZnO 是新型的 II-VI 族半导体, 在室温下 ZnO 的带隙宽度约为 3.37 eV, 其激子束缚能高达 60 meV, 能够利用的太阳光主要位于紫外区, 限制了其使用范围。研究表明通过掺杂其他元素能有效提高 ZnO 的光催化性能, 人们进行了大量的研究, 不同的金属 Fe, Al, La, Ag, Cu 等<sup>[8-12]</sup>掺杂到 ZnO 中, 取得了较好的效果。共掺杂由于不同元素之间的协同作用使光催化性能进一步提高, 傅天华等<sup>[13]</sup>研究了 Fe-Ni 共掺杂 ZnO 降解甲基橙, 结果表明少量共掺杂比单掺杂 Fe, Ni 的光催化效率高, Alam 等<sup>[14]</sup>利用溶胶凝胶法制备了 Y-V/ZnO, Wang 等<sup>[15]</sup>制备的多孔 ZnO/UCNPs(upconversion nanoparticles)复合材料, 均发现共掺杂的降解率均高于单掺杂, 掺杂产生了更多的氧空穴, 抑制了光生电子-空穴的复合, 提高了光催化活性。掺杂能有效的提高光催化活性, 共掺杂效果尤其明显。

光催化材料本身的晶体类型、结晶程度、晶格缺陷、粒径大小和表面形貌都会对光催化反应过程产生重要的影响。很多研究表明, 表面活性剂的种类和含量对纳米材料形貌、尺寸的形成和控制具有至关重要的作用<sup>[16-18]</sup>。Xie 等<sup>[19]</sup>分别在阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、SDS 辅助下成功制备了针状、花状纳米氧化锌。Sule 等<sup>[20]</sup>以 PEG400 为表面活性剂, 在微波环境和传统加热环境下同时得到 ZnO 纳米针。Sabbaghan 等<sup>[21]</sup>分别在蔗糖、甲基纤维素、SDS 和酪蛋白的辅助下成功制备了 ZnO 纳米粒及菜花状、针状和片状纳米 ZnO, 结果表明, 加入不同表面活性剂所制备的纳米氧化锌形貌不同, 其光致发光强度和禁带宽度也发生了改变。基于此, 本文以合成的 Gemini 型表面活性剂为软模板采用水热法制备了 Cu, Ni 掺杂及 Cu-Ni 共掺杂 ZnO 光催化剂, 并以罗丹明 B 为模拟有机污染物评价了其光催化活性, 考察了催化剂的组成、反应条件和掺杂量对反应性能的影响。

## 1 实验部分

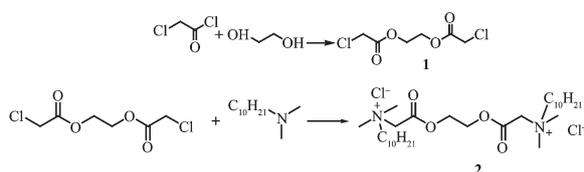
### 1.1 试剂

硝酸锌(AR, 山东西亚化学股份有限公司); 硝酸镍(AR, 山东西亚化学股份有限公司); 硫酸铜

(AR, 山东西亚化学股份有限公司); 氨水(AR 级, 西陇化工有限公司); 无水乙醇(AR, 天津市致远化学试剂有限公司); 罗丹明 B(AR, 天津市致远化学试剂有限公司)。蒸馏水。

### 1.2 Gemini 表面活性剂的合成路线见 Scheme 1

Gemini 型表面活性剂的合成路线如图式 1 所示。



Scheme 1 Synthesis of Gemini surfactant

#### 1.2.1 乙二醇二-2-氯乙酸酯的制备

参照文献<sup>[22]</sup>方法合成目标化合物 1。

#### 1.2.2 Gemini 表面活性剂的合成

称取 2 g (0.008 mol) 的乙二醇二-2-氯乙酸酯和 2.26 g (0.017 6 mol) 的 *N,N*-二甲基癸胺注入 100 mL 的圆底烧瓶中, 加入 50 mL 乙酸乙酯做溶剂, 在 90 °C 下回流 72 h, 反应结束后直接过滤, 用乙酸乙酯洗涤 3 次, 在 60 °C 下烘干, 得到 Gemini 型表面活性剂, 产率为 50.93%。

#### 1.3 样品的制备

称取 0.02 g 自制的 Gemini 型表面活性剂溶解在 20 mL 水中, 分别加入 20 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> 的 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 不同体积 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 搅拌 5 min, 边搅边加氨水, 至沉淀溶解, 再稀释至 160 mL, 继续搅拌 5 min, 将其转移至 200 mL 反应釜中, 于烘箱中在不同温度下反应不同时间, 自然冷却至室温, 抽滤, 依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 至无气泡产生, 80 °C 干燥 2 h, 冷却, 研磨, 将产品置于马弗炉中在不同温度下煅烧不同时间, 让其自然冷却至室温得 Cu-Ni/ZnO。记为 X%Cu-Y%Ni/ZnO, 其中 X, Y 表示相对于氧化锌物质的量的百分比。Cu, Ni 不同掺杂量见表 1。

#### 1.4 样品表征

核磁共振波谱仪(NMR, 德国 Bruker 公司, Avance 500 (TMS 为内标)), X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学株式会社, D/max-2400X, Cu K $\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.154\ 187\ \text{nm}$ )), 操作电压和电流分别是 40 kV 和 150 mA, 扫描速率 0.02°·s<sup>-1</sup>, 扫描范围  $2\theta = 3^\circ \sim 90^\circ$ 。扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立公司, Hitachi S-3400 型, 工作电压 20 kV)。X 射线能谱(美国 EDAX

表 1 不同样品编号及 Cu、Ni 的量  
Table 1 Cu and Ni dosage of different samples

Sample	$V_{\text{CuSO}_4}$ / mL	$V_{\text{Ni(NO}_3)_2}$ / mL	Sample	$V_{\text{CuSO}_4}$ / mL	$V_{\text{Ni(NO}_3)_2}$ / mL
ZnO	0	0	3%Cu-3%Ni/ZnO	60	60
1.0%Cu/ZnO	20	0	0.5%Cu-3.5%Ni/ZnO	10	70
1.0%Ni/ZnO	0	20	1%Cu-3%Ni/ZnO	20	60
0.5%Cu-0.5%Ni/ZnO	10	10	1.5%Cu-2.5%Ni/ZnO	30	50
1%Cu-1%Ni/ZnO	20	20	2%Cu-2%Ni/ZnO	40	40
1.5%Cu-1.5%Ni/ZnO	30	30	2.5%Cu-1.5%Ni/ZnO	50	30
2%Cu-2%Ni/ZnO	40	40	3%Cu-1%Ni/ZnO	60	20
2.5%Cu-2.5%Ni/ZnO	50	50	3.5%Cu-0.5%Ni/ZnO	70	10

公司)。TU-1901 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),250 W 高压汞灯(上海季光特种照明电器厂),UH4150 紫外可见分光光度计(日本日立公司,波长 200~800 nm),FLs980 全功能型稳态/瞬态荧光光谱仪(英国爱丁堡公司)。

### 1.5 光催化性能测试

称取 0.2 g 的氧化锌加入到 250 mL 的  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的罗丹明 B 溶液中,将烧杯置于超声波中超声分散 5 min,超声完毕后,在暗处搅拌 30 min 使其达到吸附脱附平衡,将含有氧化锌的罗丹明 B 溶液倒进光催化装置中进行光催化。光源为 250 W 高压汞灯(紫外),催化时间为 90 min,每 15 min 吸取一定量的反应液,离心,取上清液在 552 nm 进行吸光度的测量。

根据朗伯-比尔定律,可用(1)式计算样品对罗丹明 B 溶液的降解率  $D$ :

$$D = (A_0 - A) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中  $A$  为降解后的吸光度值、 $A_0$  为暗反应后未

降解之前的吸光度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征

#### 2.1.1 NMR 表征

乙二醇二-2-氯乙酸酯的 NMR 与文献<sup>[22]</sup>相符, Gemini 表面活性剂  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$  0.88(t,  $J=6.5 \text{ Hz}$ , 6H, 2 $\text{CH}_3$ ), 1.25~1.35(m, 28H, 14 $\text{CH}_2$ ), 1.79(s, 4H, 2 $\text{CH}_2$ ), 3.56(s, 12H, 4 $\text{CH}_3$ ), 3.83(t,  $J=8.4 \text{ Hz}$ , 4H, 2 $\text{CH}_2$ ), 4.48 (s, 4H, 2 $\text{CH}_2$ ), 5.54 (s, 4H, 2 $\text{CH}_2$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$  14.07, 22.62, 22.83, 26.25, 29.15, 29.21, 29.37, 31.81, 50.78, 61.80, 62.44, 64.90, 165.28。核磁数据与目标化合物结果吻合。

#### 2.1.2 XRD 分析

图 2 为不同 Cu-Ni 掺杂量下样品的 XRD 图。由图可知,所有样品的衍射峰均与标准卡片 PDF No. 36-1451 上 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)晶面相吻合,表明样品为六

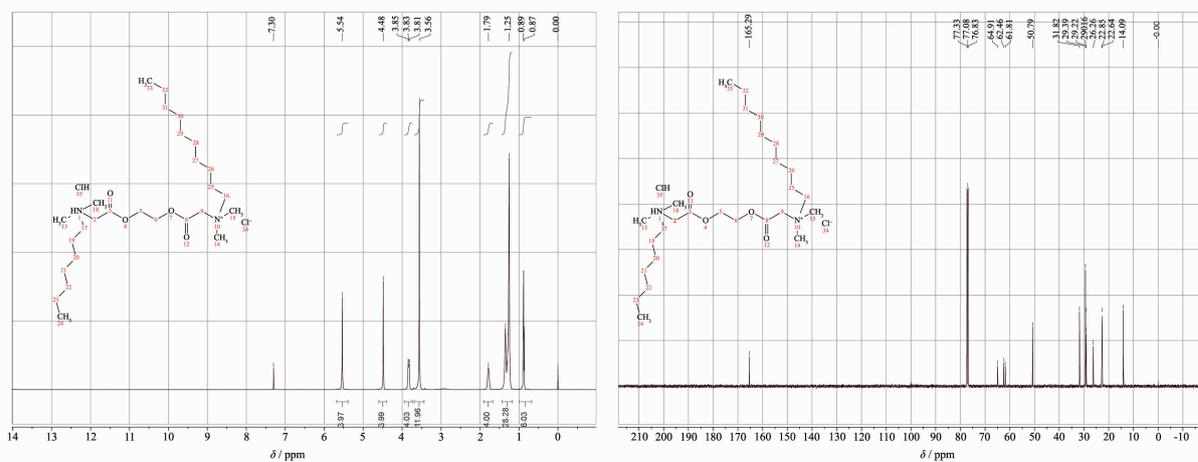


图 1 表面活性剂的 NMR 图

Fig.1 NMR Gemini surfactant  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$

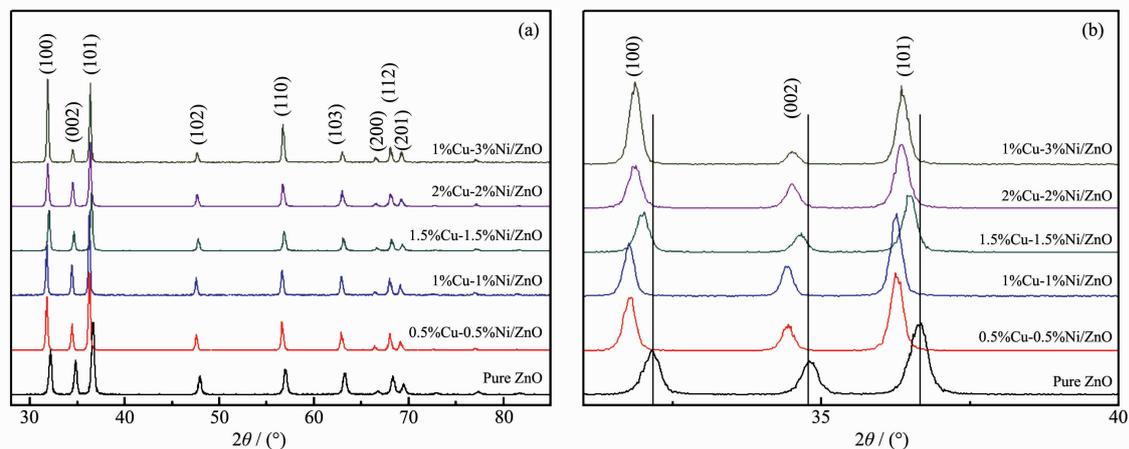


图 2 ZnO 样品的 XRD 图 (a)及局部放大 XRD 图 (b)

Fig.2 (a) XRD patterns of pure and Cu, Ni co-doped ZnO samples; (b) Corresponding enlargement XRD patterns

方晶系纤锌矿结构的 ZnO。所有峰均强而尖锐,说明氧化锌的结晶度高,在 Cu-Ni 掺杂的衍射图中没有出现 CuO、NiO 相关的衍射峰,从放大的 XRD 图(图 b)中,发现掺杂的(101)(002)(100)等晶面出现了小角度偏移,这可能是微量的 Cu、Ni 掺杂导致 ZnO 晶格

发生畸变,表明  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  掺杂到 ZnO 的晶格中。

### 2.1.3 SEM-EDX 分析

图 3 中是不同水热温度的 Cu、Ni 共掺杂氧化锌的扫描电镜(SEM)照片。由图可知,在水热时间 8 h、煅烧温度 500  $^{\circ}\text{C}$ 、煅烧时间 3 h, Cu 掺杂量为

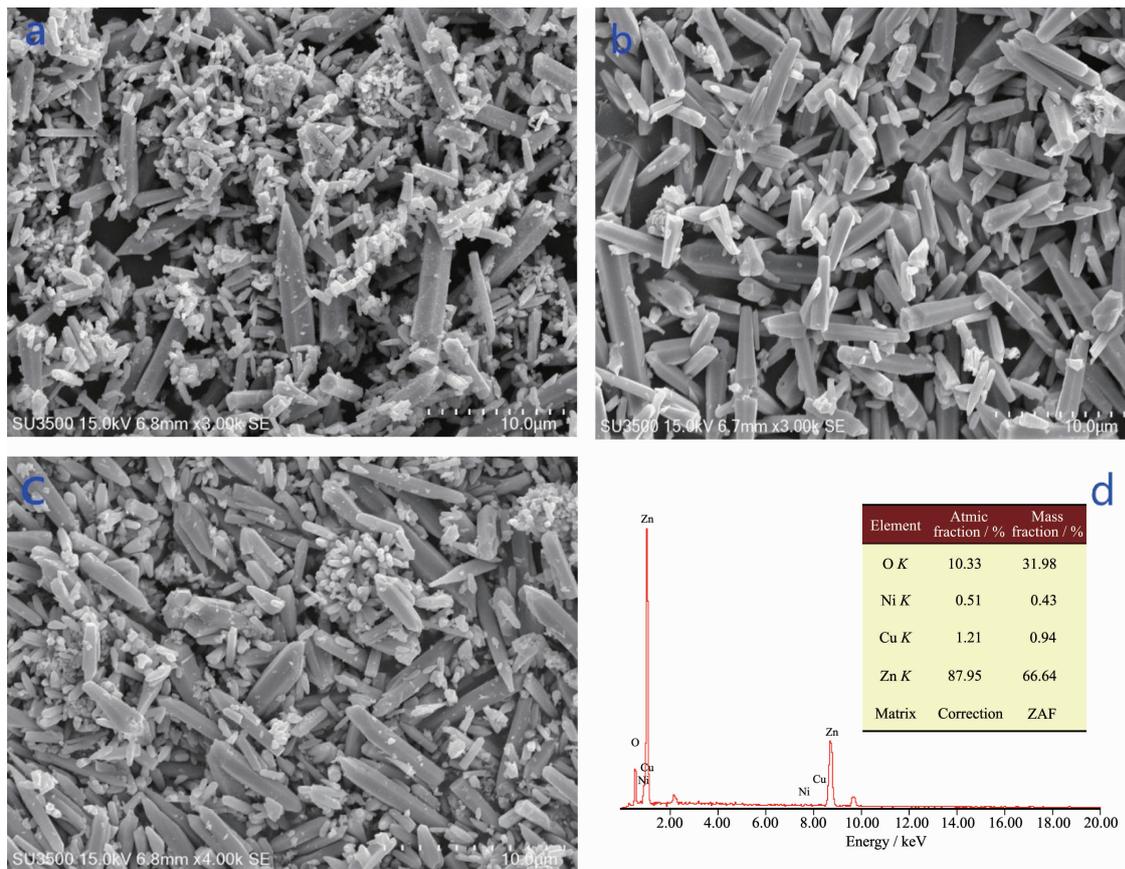


图 3 (a) 110, (b) 130 和 (c) 170  $^{\circ}\text{C}$  合成的 1%Cu-3%Ni/ZnO 的 SEM 图; (d) 130  $^{\circ}\text{C}$  合成 1%Cu-3%Ni/ZnO 的 EDX 图  
Fig.3 SEM images of 1%Cu-3%Ni/ZnO prepared on (a) 110, (b) 130, and (c) 170  $^{\circ}\text{C}$ ; (d) EDX spectra of 1%Cu-3%Ni/ZnO prepared on 130  $^{\circ}\text{C}$

1%,Ni掺杂量为3%,水热温度分别为110、130、170℃的条件下,制备得到的1%Cu-3%Ni/ZnO都呈棒状、且存在结构缺陷;水热反应温度为110℃时(图3a),由于反应温度较低形成的1%Cu-3%Ni/ZnO纳米棒大小不一,由于受表面吉布斯自由能的影响,较小纳米棒部分附着在较粗纳米棒表面,共掺杂氧化锌纳米棒处于生长阶段;随着反应温度升高到130℃(图3b),1%Cu-3%Ni/ZnO纳米棒呈现更加均一的分布,纳米棒的一端较细,整体似于圆锥体状,纳米棒自由生长、疏松的聚集在一起,相互之间存在丰富的孔隙和通道,这极有利于在催化过程中RhB及产物在其表面进行快速的吸附、脱附和迁移;当温度继续升高到170℃(图3c)时,1%Cu-3%Ni/ZnO纳米棒的均一度降低,这可能是由于温度较高时纳米棒的生长速度加快所致,在相同的水热时间内,纳米微晶快速的生长使纳米棒体积增大,可利用催化反应活性位点变少,材料的光催化性能随之降低。为了核实Cu、Ni是否掺杂进入了ZnO,采用能量弥散X射线谱(EDX)进行确认,结果如图3d,图谱显示样品中主要含有Zn、Cu、O、Ni元素,结

合XRD中没有CuO、NiO相关峰,表明Cu-Ni共掺杂进了ZnO纳米粒子。

### 2.1.3 光学性能

图4a是纯ZnO和1%Cu-3%Ni/ZnO的紫外-可见吸收光谱分析,由图可知,Cu、Ni共掺杂的氧化锌在紫外区吸收强度减弱,而在可见光区吸收强度有所增强,吸收带边发生了红移,这是由于Cu、Ni共掺杂的协同效应所致<sup>[14]</sup>。根据Kubelka-Munk函数可以计算得到纯氧化锌和Cu、Ni共掺杂样品的禁带宽度值大约分别为3.21、3.14 eV。相对于纯氧化锌,共掺杂的样品带隙宽度略有降低。

图4b是在室温下340 nm激发波长得到不同样品的PL图。根据峰的强弱,可以判断光生电子空穴对的分离效率<sup>[23]</sup>。由图可知,3%Cu-3%Ni/ZnO样品的光致发光强度最强,而1%Cu-3%Ni/ZnO的样品光致发光强度最弱,表明1%Cu-3%Ni/ZnO样品的光生电子空穴对的复合几率低,分离效率高,这可能是由于适量的Cu、Ni掺杂引入杂质能级,导致光生电子空穴对复合的时间延长,从而提高光生电子空穴对的分离效率。

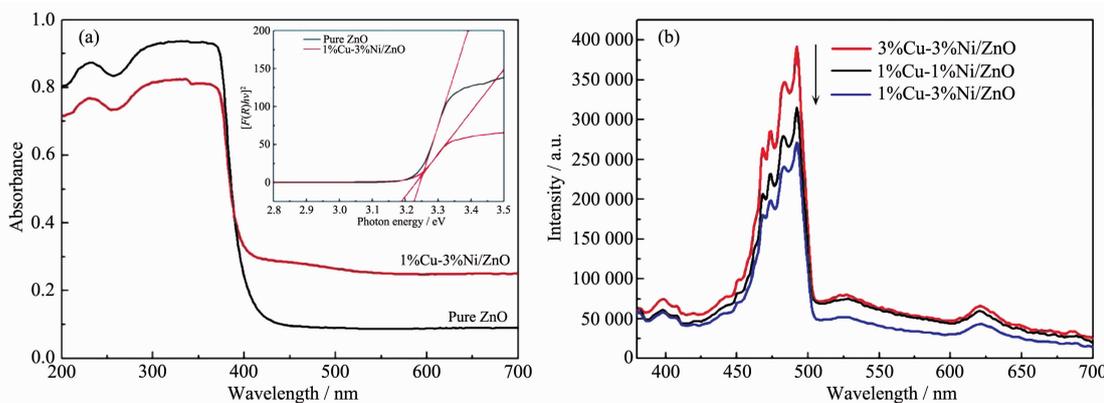


图4 样品的UV-Vis漫反射(a)及PL图(b)

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and photoluminescence spectra (b) of samples

## 2.2 光催化性能测试

### 2.2.1 不同掺杂的ZnO的光催化活性

图5为在水热时间8 h、水热温度120℃,煅烧温度为400℃,煅烧时间为240 min下制备的样品,分别为1.0%Cu/ZnO、1.0%Ni/ZnO、1.0%Cu-1.0%Ni/ZnO,对罗丹明B溶液的降解曲线。

从图5可以看出Cu-Ni共掺杂的ZnO要比单掺杂的降解效果明显要好。这是因为Cu、Ni的掺杂给ZnO禁带中引入掺杂能级,使其禁带窄化,使其可吸收光波长红移,光利用效率增加<sup>[24]</sup>,Cu-Ni共掺

杂的协同效应比较明显<sup>[25]</sup>,导致光催化效率大幅提升,这和图4a紫外可见漫反射结果相一致。

### 2.2.2 水热时间、温度对ZnO的光催化活性影响

图6a为不同水热时间,在Cu、Ni掺杂量各为1%,水热温度为120℃,煅烧温度为400℃,煅烧时间为240 min,制备的1%Cu-1%Ni/ZnO对罗丹明B的降解曲线。图6b为不同水热温度,在Cu、Ni掺杂量各为1%,水热时间为8 h,煅烧温度为400℃,煅烧时间为240 min时,制备的1%Cu-1%Ni/ZnO对罗丹明B的降解曲线。

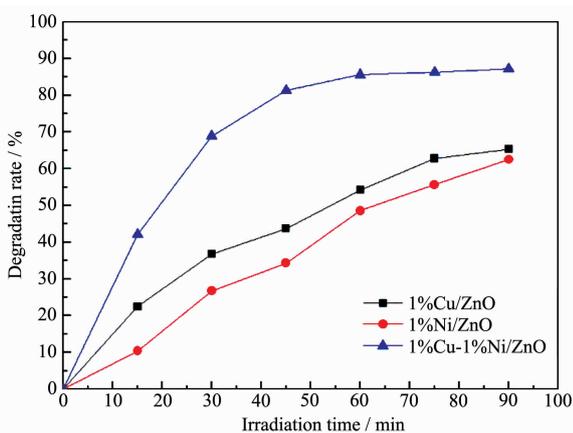


图 5 不同掺杂样品对 RhB 降解率

Fig.5 Degradation rate of 1%Cu/ZnO, 1%Ni/ZnO and 1%Cu-1%Ni/ZnO on photocatalytic degradation RhB

图 6 为不同水热温度、不同水热时间制备的

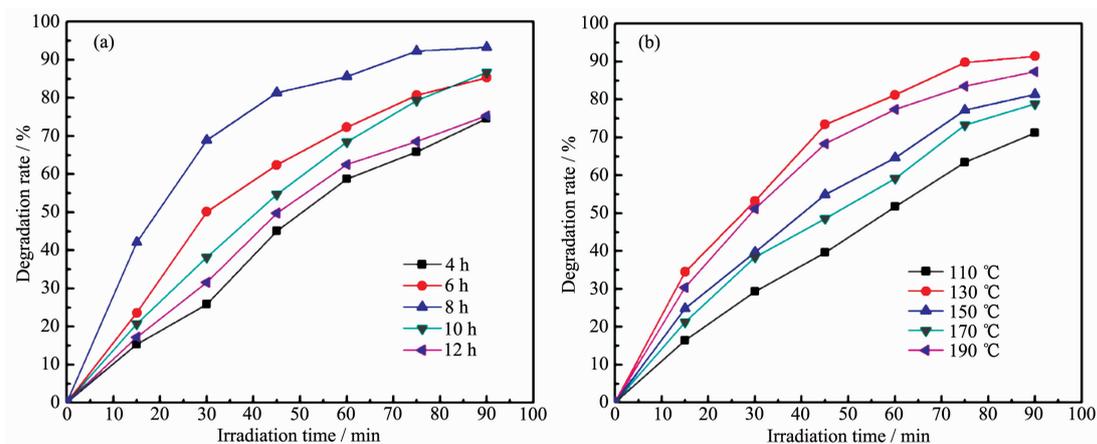


图 6 不同水热时间(a)、水热温度(b)对 RhB 降解率的影响

Fig.6 Effect of different hydrothermal reaction times (a) and different hydrothermal reaction temperatures (b) on photocatalytic degradation RhB

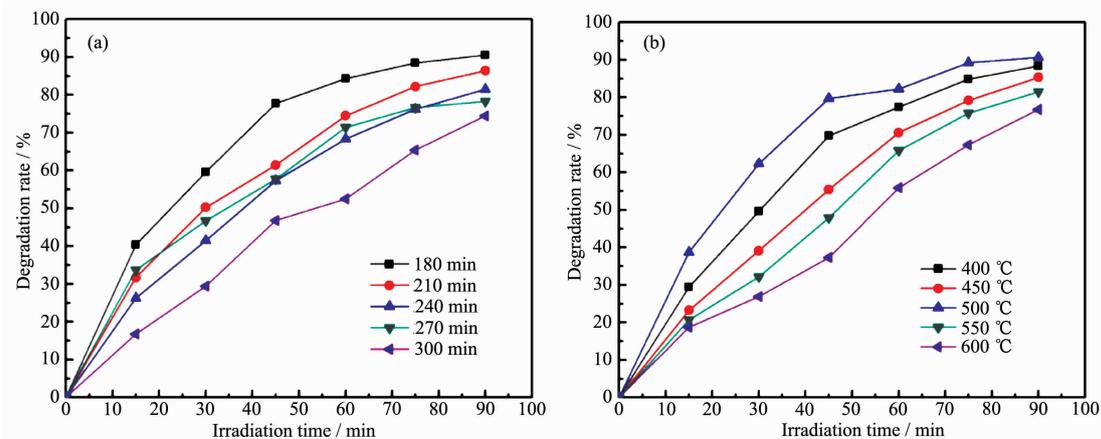


图 7 不同煅烧时间(a)、煅烧温度(b)对 RhB 降解率的影响

Fig.7 Effect of different calcination times (a) and different calcination temperatures (b) on photocatalytic degradation RhB

1%Cu-1%Ni/ZnO,可以看出随着水热时间和水热温度的增加,对罗丹明 B 的降解率先增加后减少,其中最佳水热时间为 8 h,水热温度为 130 °C,这是因为反应时间太短、反应温度太低不能有效克服物质转化的能垒,生成的氧化锌棒结晶度较低、纳米棒的生长不完全,且有部分较小的附着在较大的氧化锌上,催化效率较低。而时间太长、温度太高又会导致生成的纳米棒生长相对较大,且有部分团聚,比表面积较小,催化效率较低<sup>[26-27]</sup>,而当水热时间为 8 h,水热温度为 130 °C 生成的氧化锌有均一的尺度、丰富的孔径,对光的利用更加充分。

### 2.2.3 煅烧时间、温度对 ZnO 的光催化活性影响

图 7a 分别为不同煅烧时间,水热时间为 8 h,水热温度为 130 °C,煅烧温度为 400 °C 时,制备的 1%Cu-1%Ni/ZnO 对罗丹明 B 的降解曲线。图 7b 分别为不同煅烧温度,水热时间为 8 h,水热温度为

130 ℃, 煅烧时间为 180 min, 制备的 1%Cu-1%Ni/ZnO 对罗丹明 B 的降解曲线。

图 7 为煅烧时间、温度对罗丹明 B 的降解率曲线, 从图 7 可以看出煅烧时间为 180 min、煅烧温度为 500 ℃ 时对罗丹明 B 的降解效果最好。这是因为当煅烧温度较低和煅烧时间较短时, 氧化锌的结晶度较低, 光生电子和空穴容易复合, 光催化活性较低; 而当煅烧温度较高和煅烧时间较长时, 氧化锌的粒径长大, 催化活性位点减少, 导致光催化效果下降<sup>[28]</sup>。

#### 2.2.4 掺杂量对 ZnO 的光催化活性影响

图 8 分别为 Cu-Ni 不同掺杂总量(a)、不同相对掺杂量(b)的样品在水热时间为 8 h, 水热温度为 130 ℃, 煅烧时间为 180 min、煅烧温度为 500 ℃ 的

条件下制备的 Cu-Ni/ZnO 对罗丹明 B 的降解曲线。

从图 8 可以看出 Cu-Ni 掺杂总量为 4%、Cu-Ni 相对掺杂量为  $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ni}}=1:3$  时对罗丹明 B 的降解效果最好。这是因为少量的掺杂使 ZnO 禁带内引入杂质能级, 使 ZnO 禁带变窄, 同时导带下移, 对光的利用率增加<sup>[29]</sup>, 和图 4a 的实验结果相符; 掺杂的 Cu、Ni 使 ZnO 中产生了更多的氧空穴, 减小了光生电子和空穴的复合, 因而, 适当的 Cu-Ni 共掺杂能扩大 ZnO 对光的吸收范围, 减少了光生电子-空穴的复合, 使 ZnO 光催化效率提高<sup>[12]</sup>。但当 Cu 和 Ni 掺入量过大时, 掺杂离子演变成为光生电子和空穴的复合中心, 从而降低了 ZnO 的光催化活性<sup>[13]</sup>, 和图 4b 的 PL 实验结果相符。

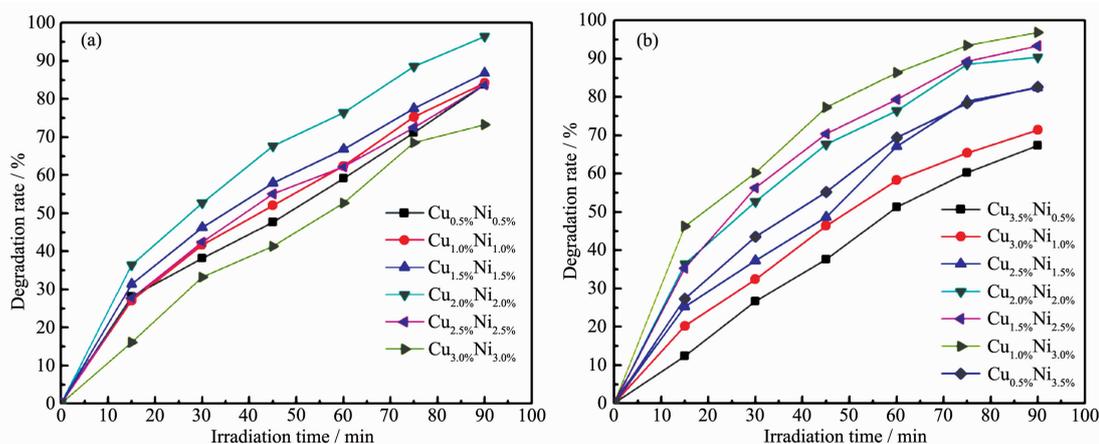


图 8 不同 Cu、Ni 掺杂总量(a)和相对掺杂量(b)对 RhB 降解率的影响

Fig.8 Effect of difference total contents (a) and relative contents (b) of Cu and Ni on photocatalytic degradation rate of RhB

### 2.3 光催化机理

光催化降解有机污染物的活性中间体主要是空穴( $h^+$ ), 羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ ), 为探索 1.0%Cu-3.0%Ni/ZnO 的在光催化反应中产生的主要活性物种, 分别以  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的对苯醌(BQ)作为超氧自由基猝灭剂,  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  叔丁醇(TBA)作为羟基自由基的猝灭剂,  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)作为空穴猝灭剂, 分别对 1.0%Cu-3.0%Ni/ZnO 进行光催化实验。

图 9 结果表明 EDTA-2Na 的引入对光催化效率影响最小, 说明反应中空穴不是反应的主要活性中间体, BQ 和 TBA 的引入使降解率明显降低, BQ 的降解率下降效果最为明显。说明 1.0%Cu-3.0%Ni/ZnO 光催化降解甲基橙的主要活性物种是羟基自

由基和超氧自由基。

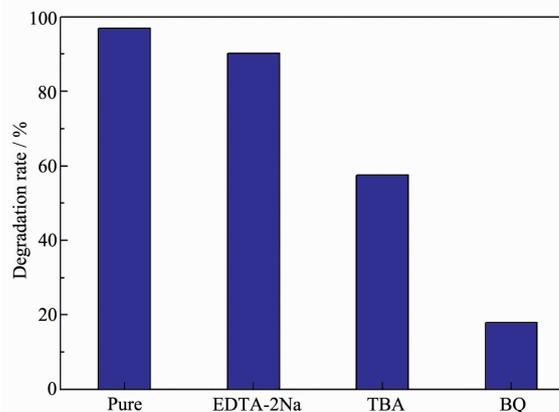


图 9 不同捕获剂对 RhB 降解率的影响

Fig.9 Effect of different scavengers on photodegradation of RhB in the presence of 1.0%Cu-3.0%Ni/ZnO

### 3 结论

采用水热法制备了 Cu、Ni 共掺杂的纳米氧化锌材料。研究了水热时间、水热温度、煅烧温度、煅烧时间及 Cu、Ni 的掺杂量对纳米氧化锌光催化活性的影响,材料用 XRD、SEM-EDX、UV-Vis DRS 和 PL 进行表征,当水热时间为 8 h、水热温度 130 °C、煅烧温度 500 °C、煅烧时间 3 h、Cu、Ni 共掺杂的物质的量为 Zn 物质的量的 4%, $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ni}}=1:3$  时光催化活性最佳,在 250 W 高压汞灯灯光照射 90 min 时对罗丹明 B( $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )的降解率达到 96.9%。以对苯醌(BQ)作为超氧自由基猝灭剂,叔丁醇(TBA)作为羟基自由基的猝灭剂,乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)作为空穴猝灭剂进行反应机理的实验,实验结果表明羟基自由基和超氧自由基在光催化降解过程中起主要作用。

#### 参考文献:

- [1] Shojaie A, Fattahi M, Jorfi S, et al. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**,**5**(5):4564-4572
- [2] LI Li(李丽), LIU Xiao-Ming(刘晓明), ZHOU Shu-Ting(周舒婷), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(2):241-249
- [3] Jabeen U, Shah S M, Khan S U. *Surf. Interfaces*, **2017**,**6**:40-49
- [4] Gupta V K, Chandra R, Tyagi I, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**,**478**:54-62
- [5] Bailón-García E, Elmouwahidi A, Carrasco-Marín F, et al. *Appl. Catal., B*, **2017**,**217**:540-550
- [6] Suresh R, Giribabu K, Manigandan R, et al. *Solid State Sci.*, **2017**,**68**:39-46
- [7] Al-Hamdi A M, Sillanpää M, Dutta J. *J. Rare Earths*, **2015**,**33**(12):1275-1283
- [8] Ramay S M, Mahmood A, Atiq S, et al. *Mater. Today: Proc.*, **2015**,**2**(10):5485-5490
- [9] Lee H J, Kim J H, Park S S, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**,**25**(3):199-206
- [10] Kaneva N, Bojinova A, Papazova K, et al. *Catal. Today*, **2015**,**252**(9):113-119
- [11] Bouzid H, Faisal M, Harraz F A, et al. *Catal. Today*, **2015**,**252**(9):20-26
- [12] Kadam A N, Kim T G, Shin D S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**710**(14):102-113
- [13] FU Tian-Hua(傅天华), GAO Qian-Qian(高倩倩), LIU Fei(刘斐), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2010**,**31**(7):797-802
- [14] Alam U, Khan A, Raza W, et al. *Catal. Today*, **2017**,**284**(4):169-178
- [15] Wang W N, Zhang F, Zhang C L. *ChemCatChem*, **2017**,**9**:3611-3617
- [16] Dreaden E C, Alkilany A M, Huang X H, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**(7):2740-2779
- [17] REN Liu-Feng(任柳峰), ZHONG Min(钟敏), WANG Han(王翰), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2008**,**36**(3):363-366
- [18] CHU De-Wei(储德韦), ZENG Yu-Ping(曾宇平), JIANG Dong-Liang(江东亮). *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2006**,**21**(3):571-575
- [19] Xie J, Li Y T, Zhao W, et al. *Powder Technol.*, **2011**,**207**(1/3):140-144
- [20] Erten-Ela S, Cogal S, Icli S. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**,**362**(6):1855-1858
- [21] Sabbaghan M, Firooz A A, Ahmadi V J. *J. Mol. Liq.*, **2012**,**175**(11):135-140
- [22] GAO Zhi-Long(高志农), LÜ Bo(吕波), WEI Jun-Chao(魏俊超). *J. Wuhan Univ.: Nat. Sci. Ed.*(武汉大学学报:理学版), **2006**,**52**(2):159-162
- [23] Wang F, Liang L, Shi L, et al. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**(43):16441-16449
- [24] XU Peng(徐鹏), LI You-Ji(李佑稷), LIU Chen(刘晨), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2014**,**35**(9):1954-1961
- [25] TANG Ze-Hua(唐泽华), HU Lan-Qing(胡兰青). *Bull. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐通报), **2015**,**34**(4):1089-1094
- [26] XIANG Qun(向群), XU Jia-Qiang(徐甲强), SHI Li-Yi(施利毅), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2008**,**36**(9):1304-1309
- [27] WEI Qiu-Fang(韦秋芳), CHEN Yong-Jun(陈拥军). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2011**,**32**(11):2483-2489
- [28] DENG Fang(邓芳), LI Yue-Xiang(李越湘), LUO Xu-Biao(罗旭彪), et al. *Mater. Rev.*(材料导报), **2010**,**24**(10):83-86
- [29] ZHANG Tian(张田), ZHOU Zheng-Guang(邹正光), HE Jin-Yun(何金云), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(6):954-962