

ZnO/In₂O₃ 纳米异质结的合成及其光催化性能的研究

何 霞^{1,2}, 刘海瑞^{1,2}, 董海亮^{1,2}, 梁 建^{1,2}, 张 华^{1,2}, 许并社^{1,2}

(太原理工大学 1. 新材料界面科学与工程教育部重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 通过热水解法成功制备出了形貌均一的 ZnO/In₂O₃ 异质结光催化材料, 采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 以及透射电子显微镜 (TEM) 对样品的形貌及结构进行表征。结果表明: ZnO/In₂O₃ 异质结是由直径约 200~300 nm、厚度约 40~60 nm 的六边形纳米片镶嵌着 In₂O₃ 纳米小颗粒组成。对比纯 ZnO、纯 In₂O₃ 和该光催化材料对罗丹明 B (RhB) 的可见光降解效率, 发现 ZnO/In₂O₃ 异质结光催化材料对 RhB 具有较高的光催化效率, 其原因是窄带半导体 In₂O₃ 能够有效地吸收可见光, 当 ZnO 与 In₂O₃ 形成异质结时, In₂O₃ 能带上被可见光激发的电子会迁移到 ZnO 的导带上, 而光激发的空穴仍保留在 In₂O₃ 价带, 这样有助于光生电子和空穴的分离, 降低其复合几率, 从而有效地提高了 ZnO 的光催化效率。

关 键 词: ZnO; ZnO/In₂O₃; 罗丹明 B; 光催化效率

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Synthesis and Photocatalytic Properties of ZnO/In₂O₃ Heteronanostructures

HE Xia^{1,2}, LIU Hai-Rui^{1,2}, DONG Hai-Liang^{1,2}, LIANG Jian^{1,2}, ZHANG Hua^{1,2}, XU Bing-She^{1,2}

(Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Taiyuan University of Technology, Ministry of Education, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Homogeneous ZnO/In₂O₃ heteronanostructure photocatalytic materials were successfully synthesized by a pyrohydrolytic method. The structures and morphologies of ZnO/In₂O₃ heterostructure were investigated by field emission scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD). Results indicate that ZnO/In₂O₃ heterostructures consist of hexagon nanosheet ZnO with diameter of about 200–300 nm and thickness of 40–60 nm decorated with In₂O₃ nanoparticles. Compared with the degradation efficiency of RhB by pure ZnO, pure In₂O₃ and ZnO/In₂O₃, the results show that ZnO/In₂O₃ heterostructure photocatalysts possess higher photocatalytic efficiency. The enhanced photocatalytic activity is mainly attributed to the role of narrow-band semiconductor In₂O₃, which could effectively absorb visible light. Photo-excited electrons of In₂O₃'s energy band remove to conduction band of ZnO, while photo-excited holes still remain in In₂O₃'s valence band, which contributes to the separation of photo-generated electrons and holes, decreases recombination probability, and thus improves the photocatalytic efficiency.

Key words: ZnO; ZnO/In₂O₃; RhB; photocatalytic efficiency

氧化物宽禁带半导体材料具有廉价、无污染、易制备以及较高的光催化效率等特点, 在光催化

收稿日期: 2013-05-27; 收到修改稿日期: 2013-07-14

基金项目: 国家自然科学基金(51002102); 山西省自然科学基金(2012011046-7)

National Natural Science Foundation of China (51002102); Natural Science Foundation of Shanxi Province (2012011046-7)

作者简介: 何 霞(1987-), 女, 硕士研究生. E-mail: 308991586@qq.com

通讯作者: 梁 建, 教授. E-mail: Liangj1220@126.com

方面得到了广泛应用^[1-3]。ZnO 的禁带结合能较大(3.2 eV),只能在有限的紫外光区域才能被光子激发,但紫外光只占太阳光谱的 5%^[4],这样激发出光生载流子的几率很小,而且 ZnO 半导体材料作为光催化材料在紫外光辐射下光生载流子会快速地复合,这些都严重限制了其在光催化领域的应用,阻碍了其光催化效率的进一步提高。

为了提高 ZnO 半导体材料在可见光区域的光催化效率,人们尝试了很多方法,如掺杂一些过渡金属 Au、Ag 和 Pt 或非金属元素来调整 ZnO 材料在可见光区域的禁带宽度,从而改进其在可见光区域的光催化性能^[5-15]。掺杂可以提高 ZnO 的光催化性能,但是掺杂又会造成材料的热稳定性降低,载流子复合中心数目增多,导致光生载流子的快速结合,这在一定程度上又会降低 ZnO 的光催化活性^[16]。而利用窄带系半导体和 ZnO 复合形成异质结,它不仅可以有效地抑制光生电子空穴对的复合,而且可以有效地利用太阳能^[17]。Zou 等^[18]通过水热法和磁控溅射成功合成了 ZnO/V₂O₅ 核壳纳米结构,并证实该材料是处理工业污水的理想型光催化材料。Cho 等^[19]通过溶解-再结晶机制合成了 ZnO/ZnSe 异质结光催化材料,并证实 ZnSe 能够吸收可见光使自身的电子被激发,并加强了电子在二元异质结之间的传递,增强其光催化活性。曹雪波等^[20]合成的 ZnO/CdTe 异质结,与纯 ZnO 相比,这种异质结能够高效的捕获电子,更有利于吸收可见光。翟佳丽等^[21]通过三步水热法合成了 CdS/ZnO 复合材料,这种复合材料在可见光照射下具有很好的敏化性能,并证实 CdS 和 ZnO 形成的界面能够有效地阻止光生载流子的复合,延长载流子的寿命。

In₂O₃ 作为一种窄禁带半导体,禁带宽度为 2.8 eV^[22],是一种高效的敏化剂,可以有效地扩展氧化物半导体光催化材料从紫外到可见光区域的光吸收^[23-24]。本实验通过水浴法合成了六方形 ZnO 纳米片上镶嵌 In₂O₃ 纳米小颗粒的 ZnO/In₂O₃ 异质结光催化剂,对其形貌和晶体结构进行表征,并对所制得样品在可见光辐射下降解罗丹明 B 的实验进行评估,最后探讨分析其光催化反应和光催化机理。

1 实验方法

1.1 ZnO/In₂O₃ 异质结的合成

首先,称取 0.18 g 的六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)和 0.06 g 的四水合硝酸铟(In(NO₃)₃·4H₂O)加入 60 mL 的去离子水中,搅拌使其快速溶解,再在磁力搅拌

下向上述溶液中加入 8 mL 的三乙醇胺(TEA),超声 10 min;然后,将混合溶液放入水浴锅中,温度设定为 90℃,反应时间为 2 h。取出样品,在空气中冷却至室温,用去离子水、乙醇分别离心清洗 2 次,将离心产物放入烘箱中,在 60℃下烘干。产物在氩气保护下 500℃下退火处理 2 h 得到所需样品。

1.2 测试与分析

采用高分辨 X 射线衍射仪(XRD)对产物进行晶体结构分析,该衍射仪为 Y-2000 Automated X-Ray Diffractometer,测试条件:Cu K α 射线($\lambda=0.15418$ nm),扫描速度 0.05°/s,扫描范围 20°~80°,以连续扫描方式收集数据。用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)对所制得样品的表面形貌进行观察,同时用 X 射线能量分析仪(Energy Disperse X-Ray Spectroscopy, EDS)测定产物的成分。用 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)观察样品形貌及微观结构。已制得样品的光催化特性通过对罗丹明 B(RhB)的降解实验进行评估。首先称量 0.05 g 的 ZnO/In₂O₃ 异质结粉末,然后超声使其分散在 100 mL 浓度为 10 mg/L 的 RhB 溶液中,然后将混合溶液在黑暗的条件下磁力搅拌 12 h 使加入的 ZnO/In₂O₃ 粉末和有机染料充分接触。最后采用 15 W 的可见光灯对其进行辐射,辐射一段时间后,提取大约 5 mL 混合溶液进行离心处理。所得上清液用于 UV-Vis (最大吸收波长 $\lambda=663$ nm)分析,以检测降解反应的效率。

2 结果与讨论

图 1 显示的是纯 In₂O₃、ZnO/In₂O₃ 异质结和纯 ZnO 的 XRD 图谱。从图 1 可以看出纯 In₂O₃ 在 30.42°、

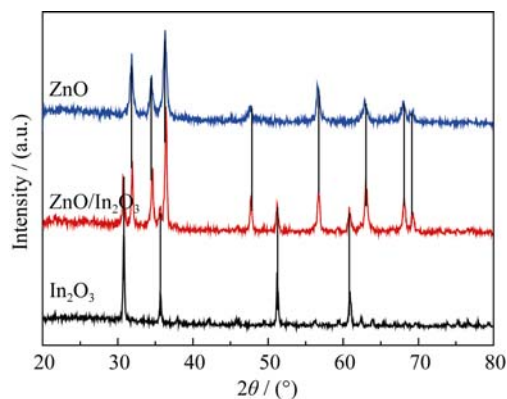


图 1 纯 ZnO 纳米颗粒, ZnO/In₂O₃ 异质结和纯 In₂O₃ 纳米片的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of pure ZnO nanoparticles, ZnO/In₂O₃ heterostructure and pure In₂O₃ nanosheets

35.28°、50.94°和 60.52°出现的衍射峰,与体心立方结构 In_2O_3 (JCPDS 71-2194)的(222)、(400)、(440)和(622)衍射峰相对应。纯 ZnO 的衍射峰位和强度与六方纤锌矿结构 ZnO 标准衍射卡片(JCPDS 36-1451)的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)和(200)完全吻合。 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 异质结的衍射峰分为两大类:一类是体心立方结构 In_2O_3 的衍射峰,与纯 In_2O_3 的衍射峰完全对应;另一类是六方纤锌矿结构 ZnO 的衍射峰,与纯 ZnO 的衍射峰完全吻合,且并无其他杂质峰出现。图中尖而锐的特征峰说明实验合成的异质结具有较高的结晶度。

图 2 为 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 异质结不同放大倍数的 SEM 照片(a, b)以及 EDS 能谱图(c)。从图 2(a)可以看出,合成的 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 异质结是由纳米颗粒均匀镶嵌在较大的六方形纳米片上构成,而且较大的六边形纳米片分布均匀。从放大后的图 2(b)得到,六边形纳米片直径约为 200~300 nm,厚度约为 40~60 nm,纳米片上能看到明显的螺旋纹理,这可能是由于它是以六方形结构的中心为轴,螺旋式生长而成。六边形片状结构的边缘上镶嵌着纳米小颗粒,这些纳米小颗粒粒径只有 20~50 nm,与纯 In_2O_3 形貌一致,可以确定这种纳米颗粒就是 In_2O_3 ,而六方形纳米片状结构应该是 ZnO 。图 2(c)显示 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 异质结的 EDS 图谱,从图中可以看出这种结构由 Zn、In、O 三种元素组成,无其它杂质元素存在。

图 3 为 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 异质结的 TEM 和 HRTEM 照片。从图 3(a)中可以发现在六边形片状结构上镶嵌着一些小的 In_2O_3 纳米颗粒(被圆圈标示),粒径约为 20~50 nm。从异质结的 HRTEM 图片可以看出(图 3(b)),样品形成很明显的界面,测量得到上部的晶格间距为 0.248 nm,与 ZnO 的(0002)晶面对应,结合图 2(a, b),可以确定这些六方形片状结构是 ZnO ;下部测量的晶格间距为 0.715 nm,与纳米小颗粒 In_2O_3 的(110)晶面对应,与文献[25]的

结果一致。再次证实 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 二元结构是由六方形片状结构的 ZnO 外侧镶嵌着 20~50 nm 的 In_2O_3 纳米颗粒组成。

为了研究 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 异质结的光催化性能,测试了其对于 RhB 的降解效率。作为对比,也测试了相同条件下纯 In_2O_3 和纯 ZnO 对 RhB 的降解效率。光降解反应动能表达式通常可以表示为:

$$D\% = (C_0 - C)/C_0 \times 100\%$$

其中, C_0 和 C 是反应前和反应一定时间 t 后的 RhB 溶液的浓度, $D\%$ 表示材料降解率。

图 4(a)显示了在有可见光辐射但没有光催化剂的情况下的测试结果,结果表明在有光照而无催化剂存在的条件下, RhB 的浓度变化可忽略,这说明 RhB 的自降解反应或热解反应可忽略;有光催化剂但没有光照的条件下,达到吸附平衡后,底物浓度不再发生变化,表明在可见光辐射下底物降解反应归因于光催化作用,而不属于吸附或其它化学反应。图 4(b)显示的是可见光辐射照射不同时间,不同光催化材料对 RhB 的降解曲线。纯 ZnO 材料对 RhB 的降解率随着时间变化很小,而纯 In_2O_3 材料 RhB 的降解活性比纯 ZnO 有所提高,这是由于窄带隙半导体的 In_2O_3 纳米颗粒能够吸收部分可见光,使自身的电子和空穴被激发。而 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 异质结表现出了更好的催化活性,而且在可见光辐射 6 h 后,它对 RhB 的降解率达到 95%。因此,在可见光辐射条件下, $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 异质结可以更有效地降解 RhB。

图 4(c)是不同光催化材料的表观一阶反应速率常数和时间的关系曲线,由图可知,相同时间对应的 $\ln C_0/C$ 值大小依次为: $\text{ZnO} < \text{In}_2\text{O}_3 < \text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$, 亦即 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 异质结比纯 ZnO 和纯 In_2O_3 的光催化性能都强,这主要是由于在可见光辐射下, In_2O_3 纳米颗粒能够吸收可见光使自身的电子被激发,而 ZnO 导带位于 In_2O_3 导带和价带之间,所以 In_2O_3 表面上被光激发的电子很容易转移到 ZnO 的导带上,

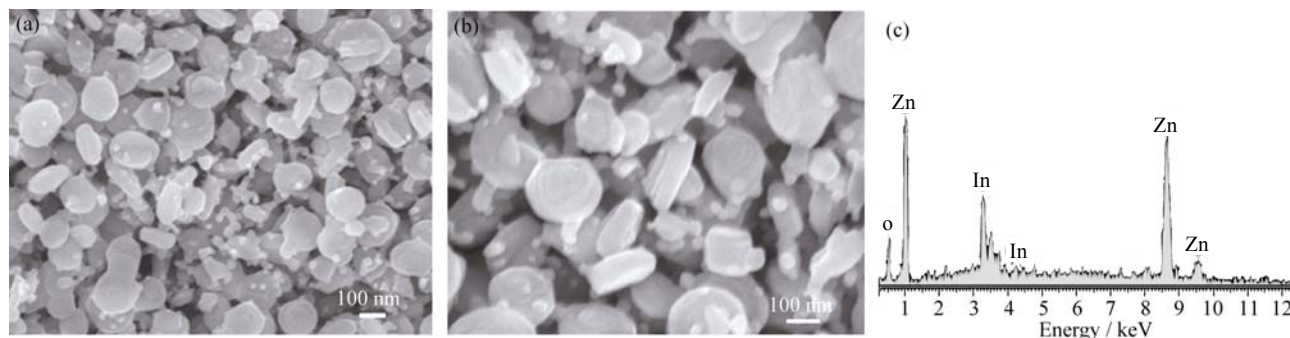


图 2 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 二元异质结纳米结构不同放大比例的 SEM 照片(a, b)和 EDS 图谱(c)

Fig. 2 Different magnification SEM images of $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ heterostructure (a, b) and corresponding EDS pattern (c)

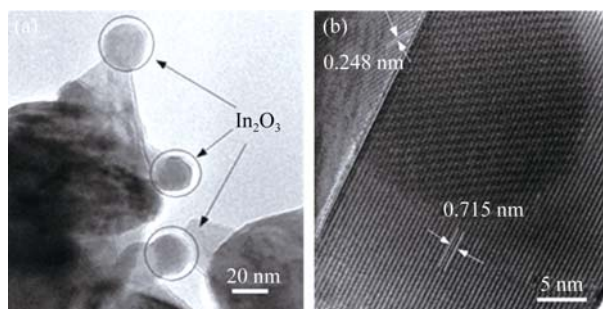
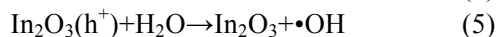
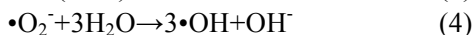
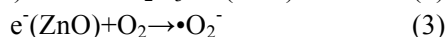
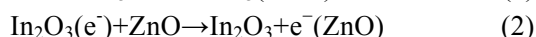
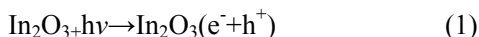


图3 ZnO/In₂O₃ 异质结的 TEM(a)和 HRTEM 照片(b)
Fig. 3 TEM image of ZnO/In₂O₃ heterostructure (a) and HR-TEM image of the interface between ZnO and In₂O₃ (b)

光激发的空穴仍留在 In₂O₃ 上, 这样光生电子和空穴可以有效地分离, 从而提高其光催化性能。另外, 由于 In₂O₃ 的结晶性能好, 电子迁移的电阻非常小, 有助于光生电子-空穴对的有效分离, 从而增加载流子的寿命。图 5 形象地描述了 ZnO/In₂O₃ 异质结的光催化机理, 而其降解反应可以简单表示如下:



窄带隙的 In₂O₃ 纳米颗粒能够吸收部分可见光, 对于 ZnO/In₂O₃ 异质结来说, 在 In₂O₃ 能带上被可见光激发的电子就会迁移到 ZnO 的导带上, 到达 ZnO 上的电子吸附氧气后, 能够产生超氧基团 $\cdot\text{O}_2^-$ 。这种超氧基团和粘附在 In₂O₃ 表面的空穴都能够吸附水份产生羟基 $\cdot\text{OH}$, 而这种 $\cdot\text{OH}$ 基团具有强的氧化性, 能够高效的降解有机物(如 RhB), 这种 ZnO/In₂O₃ 二元异质结光催化材料具有较强的光催化活性。

3 结论

采用热水解法成功合成了 ZnO/In₂O₃ 二元异质结光催化材料, 并对该异质结的形貌, 晶体结构和光催化效率进行了研究。结果发现, ZnO/In₂O₃ 异质结是由粒径为 20~50 nm 的小颗粒均匀镶嵌在直径为 200~300 nm、厚度约 40~60 nm 的六方形纳米片上构成。晶体结构分析表明, 该异质结的衍射峰是由体心立方结构 In₂O₃ 的衍射峰和六方纤锌矿结构 ZnO 的衍射峰组成, 而且尖锐的特征峰证实所形成的异质结具有较高的结晶度。此外, 还测试了纯

In₂O₃、纯 ZnO 和 ZnO/In₂O₃ 异质结材料的光催化活性, 并对 ZnO/In₂O₃ 异质结的界面和能带结构进行了系统的分析。结果显示 ZnO/In₂O₃ 异质结具有较高的光催化活性, 这主要是由于 In₂O₃ 的结晶

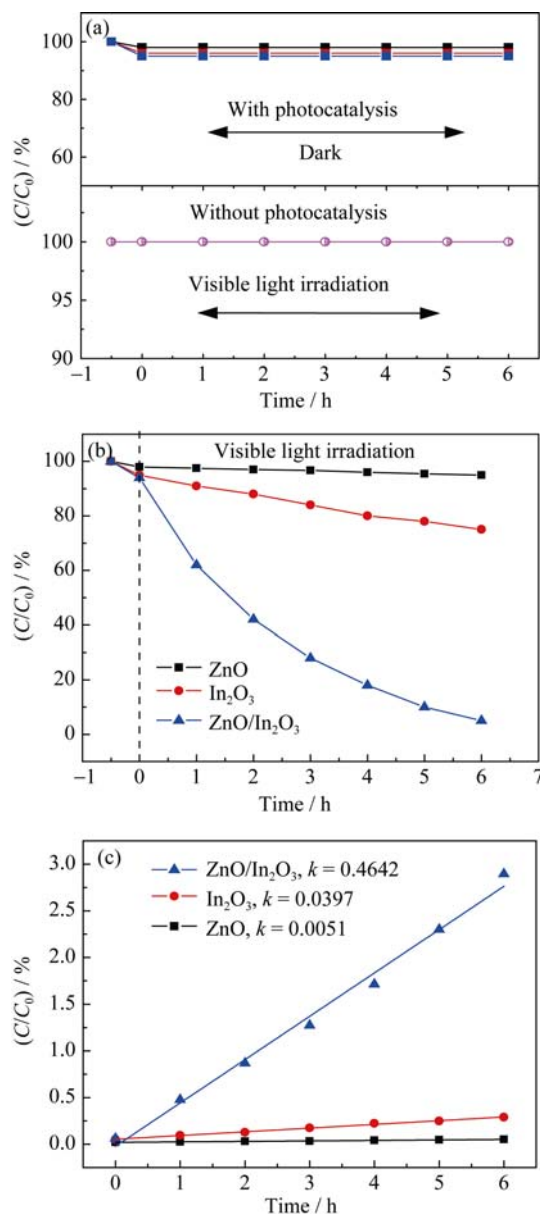


图4 在黑暗条件下有光催化材料和在有可见光的条件下没有光催化材料时对 RhB 的降解曲线(a)和不同催化材料在可见光辐射条件下得到的光催化降解曲线(b)以及表观一阶线性拟合曲线(c)

Fig. 4 Degradation profiles of RhB with the photocatalysts in the dark and without photocatalyst under visible light irradiation (a), degradation profiles of RhB with different photocatalysts (b) and the corresponding kinetic linear fitting curves (c)

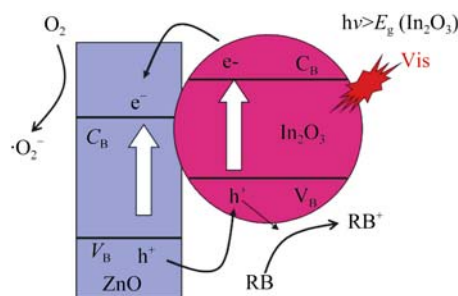


图5 可见光照射下 ZnO/In₂O₃ 异质结的光催化机理图
Fig. 5 Photocatalytic mechanism scheme of ZnO/In₂O₃ heterostructure under visible light irradiation

性能好, 电子迁移的电阻非常小, 有助于光生电子-空穴对的有效分离, 从而增加载流子的寿命; 另外, In_2O_3 纳米颗粒能够吸收可见光使自身的电子被激发, 并转移到 ZnO 的导带上, 这样使留在 In_2O_3 上的空穴和电子有效地分离, 最终使 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 异质结的光催化性能得到大幅度的提高, 这种光催化材料有望在新型光催化领域得到广泛应用。

参考文献:

- [1] LUO Q P, LEI B X, YU X Y, *et al.* Hierarchical ZnO rod-in-tube nano-architecture arrays produced via a two-step hydrothermal and ultrasonication process. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(24): 8709–8714.
- [2] KIM Y S, KANG S H. Enhancement of UV emission in ZnO nanorods by growing additional ZnO layers on the surface. *Nanotechnology*, 2011, **22**(27): 275707–1–7.
- [3] CHUNG Y A, CHANG Y C, LU M Y, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of small-diameter ZnO nanorods. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**(5): F75–F79.
- [4] LINSEBIGLER A, LU G Q, YATES J T. Photocatalysis on Ti on surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(3): 735–758.
- [5] ANPO M, TAKEUCHI M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *J. Catal.*, 2003, **216**(1/2): 505–516.
- [6] WANG J W, MAO B D, GOLE G L, *et al.* Visible-light-driven reversible and switchable hydrophobic to hydrophilic nitrogen-doped titania surfaces: correlation with photocatalysis. *Nanoscale*, 2010, **2**(10): 2257–2261.
- [7] IN S, ORLOV A, BERG R, *et al.* Effective visible light-activated B-doped and B,N-Co doped TiO_2 photocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(45): 13790–13791.
- [8] VALENTIN C D, PACCHIONI G, SELLONI A. Theory of carbon doping of titanium dioxide. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(26): 6656–6665.
- [9] JIANG J, ZHANG X, SUN P B, *et al.* ZnO/BiOI heterostructures: photoinduced charge-transfer property and enhanced visible-light photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(42): 20555–20564.
- [10] ZHONG J, CHEN F, ZHANG J L. Carbon-deposited TiO_2 : synthesis, characterization, and visible photocatalytic performance. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(2): 933–939.
- [11] ZHANG L W, FU H B, ZHU Y F. Efficient TiO_2 photocatalysts from surface hybridization of TiO_2 particles with graphite-like carbon. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**(15): 2180–2189.
- [12] CHO S, JANG J W, LEE J S, *et al.* Carbon-doped ZnO nanostructures synthesized using vitamin C for visible light photocatalysis. *CrytEngComm*, 2010, **12**(11): 3929–3935.
- [13] DONG F, GUO S, WANG H Q, *et al.* Enhancement of the visible light photocatalytic activity of C-doped TiO_2 nanomaterials prepared by a green synthetic approach. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(27): 13285–13292.
- [14] MITORAJ D, KISCH H. The nature of nitrogen-modified titanium dioxide photocatalysts active in visible light. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(51): 9975–9978.
- [15] ZHAO L, CHEN X F, WANG X C, *et al.* One-step solvothermal synthesis of a carbon@ TiO_2 dyade structure effectively promoting visible-light photocatalysis. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(30): 3317–3321.
- [16] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, **293**(5528): 269–271.
- [17] HAMEED A, GOMBAC V, MONTINI T, *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic activity of NiO- Bi_2O_3 nanocomposites. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **472**(4/5/6): 212–216.
- [18] ZOU C W, RAO Y F, ALYAMANI A, *et al.* Heterogeneous lollipop-like $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ array: A promising composite nanostructure for visible light photocatalysis. *Langmuir*, 2010, **26**(14): 11615–11620.
- [19] CHO S H, JANG J W, KIM J W, *et al.* Three-dimensional type II ZnO/ZnSe heterostructures and their visible light photocatalytic activities. *Langmuir*, 2011, **27**(16): 10243–10250.
- [20] CAO X B, CHEN P, GUO Y P. Decoration of textured ZnO nanowires array with CdTe quantum dots: enhanced light-trapping effect and photogenerated charge separation. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(51): 20560–20566.
- [21] ZHAI J L, WANG L L, WANG D J, *et al.* Enhancement of gas sensing properties of CdS nanowire/ZnO nanosphere composite materials at room temperature by visible-light activation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**(7): 2253–2258.
- [22] WALSH A, SILVA J L F D, WEI S H, *et al.* Nature of the band gap of In_2O_3 revealed by first-principles calculations and X-ray spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**(16): 167402.
- [23] LV J, KAKO T, LI Z S, *et al.* Synthesis and photocatalytic activities of NaNbO₃ rods modified by In_2O_3 nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(13): 6157–6162.
- [24] CHANG W K, RAO K K, KUO H C, *et al.* A novel core-shell like composite $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CaIn}_2\text{O}_4$ for efficient degradation of methylene blue by visible light. *Appl. Catal. A*, 2007, **321**(1): 1–6.
- [25] DAI L, CHEN X L, JIAN J K, *et al.* Fabrication and characterization of In_2O_3 nanowires. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2002, **75**(6): 687–689.