

ZnTe/ZnO 类球状复合材料的制备及其光催化性能

王海霞, 吴 荣, 位顺航, 余利瑞

(新疆大学 物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046)

摘 要:以亚碲酸钠, 氧化锌为前驱体, 采用溶剂热法合成了 ZnTe/ZnO 类球状复合材料, 通过控制合成 ZnTe 颗粒的量来研究复合样的光催化性能. XRD 确定合成样品为 ZnTe/ZnO 复合材料, SEM 表征样品形貌为类球状复合物, UV-Vis 测试样品光学特性, PL 和 EIS 测试解释复合样光催化增强的原因, 实验结果验证了在紫外光照射下光催化性能复合样优于纯相, 而且以 ZnO 和 Na_2TeO_3 物质的量比为 1 : 0.4 时合成的 ZnTe/ZnO 类球状复合样表现出最佳光催化活性, 40 min 降解亚甲基蓝达到 91%.

关键词: ZnTe/ZnO 复合材料; 溶剂热; 光催化

中图分类号: O634.36

文献标志码: A

在全球能源短缺和环境污染严重的情形下, 半导体金属氧化物引起了广泛的关注, 其在恢复绿色环境方面有重要的作用, 比如 TiO_2 , ZnO, $\text{ZnSe}^{[1-3]}$, 尤其是 ZnO 独特的光电性能, 低消耗和对环境友好等优点, 在催化领域被广泛研究. 优异的催化剂应具有宽的光响应和低的电子-空穴复合率^[4], 但是 ZnO 是宽带隙半导体(禁带宽度大约为 3.37 eV)^[5], 限制了其在光催化方面的应用, 研究者通过材料复合来克服这个限制, 大大减小了电子-空穴的复合几率, 以此来提高光催化性能, 复合结构如 ZnO/ZnSe, 在可见光照射下, 180 min 将质量浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液降解为无色^[6].

ZnTe 作为重要的 II-VI 族半导体, 相比于 ZnO 是窄带隙半导体, 它的禁带宽度为 2.26 eV^[7]. 但由于 ZnTe 电子转移速率快, 使得电子-空穴的复合几率过快, 导致其光催化性能不好, 所以研究者也试图通过与其他物质复合来提高光催化性能, 比如 ZnTe/ZnSe, ZnTe/ TiO_2 ^[8-9].

因此, 以亚碲酸钠, 氧化锌为前驱体, 采用两步溶剂热法. 首先, 在室温下制得 ZnO, 然后以部分氧化锌为锌源, 亚碲酸钠为碲源, 水合肼为还原剂成功合成研究了 ZnTe/ZnO 类球状复合材料, 并对其光催化降解亚甲基蓝的催化活性做了研究, 由于控制电子-空穴复合几率使其复合样的光催化性能得到了很好的提升, 通过调整其复合样的比例, 找到了最佳配比, 使得复合样的光催化性能达到最优.

1 实验部分

1.1 样品的制备

化学试剂: 亚碲酸钠(Na_2TeO_3)、乙酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙醇胺、水合肼、三乙醇胺和去离子水, 所有试剂都是分析纯.

1.1.1 ZnO 的制备

首先, 先称取 0.03 mol 的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到 600 mL 去离子水中, 搅拌均匀. 然后量取 60 mL 的三乙醇胺, 缓慢加入到上述溶液中, 出现白色乳状溶液, 静置一夜. 离心, 用去离子水和酒精多次洗涤, 将所得产物在干燥箱中在 60 °C 下恒温真空干燥 6 h, 收集样品.

收稿日期: 2016-02-28; 修回日期: 2016-04-08.

基金项目: 国家自然科学基金(11164026).

第 1 作者简介: 王海霞(1989-), 女, 甘肃武威人, 新疆大学硕士研究生, 研究方向为半导体光电材料; E-mail: 15276575926@163.com.

通信作者: 吴 荣, 新疆大学教授, E-mail: wurongxju@sina.com.

1.1.2 制备 ZnTe/ZnO 类球状复合物

将已制备的 ZnO 称取 2.5 mmol, Na_2TeO_3 称取 0.75 mmol, 1 mmol 和 1.25 mmol 分别加入到 50 mL 的 3 个聚四氟乙烯内衬中. 然后量取 20 mL 乙醇胺和 5 mL 水合肼, 加入到内衬中, 磁搅拌. 分别称量 0.8 g PVP 加入到 10 mL 去离子水中, 随后逐滴滴加到 3 个混合溶液中, 继续磁搅拌 30 min. 最后将 3 个聚四氟乙烯内衬转移到高压釜中密封, 将高压釜置于烘箱中, 温度设置为 200 $^{\circ}\text{C}$, 反应 24 h 后取出高压釜自然冷却到室温, 倒掉上层清液, 然后用去离子水和无水乙醇多次洗涤、离心直到溶液 pH 值呈中性, 将所得产物在干燥箱中在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温真空干燥 6 h, 收集样品, 样品分别为 A1, A2 和 A3. ZnTe 颗粒以同样的方法制备, 不同的是以乙酸锌为锌源.

1.2 表征

样品的物相通过 XRD (Bruker D8 型 X 射线粉末衍射仪) 测定, 形貌通过 SEM (LEO1430VP 型电子扫描显微镜) 表征, 光学性能通过 UV-Vis (UV-2501PC/2550 紫外可见光谱仪) 表征, 用 PL (LS 55 荧光光度计) 和 EIS (S/N 40201 电化学阻抗) 测试电子-空穴复合速率和电子转移速率.

1.3 光催化性能测试

用样品降解亚甲基蓝 (MB) 来测试光催化性能, 在 500 W 的汞灯下进行, 将 50 mL 的亚甲基蓝溶液 (5 mg/L) 和 50 mg 的催化剂 (ZnO, ZnTe, A1, A2 和 A3) 分别加到 5 个石英管中. 黑暗处理 40 min, 达到吸附-脱附平衡, 打开光源, 进行光催化测试.

2 结果与分析

2.1 X 射线粉末衍射 (XRD) 的分析

纯相 ZnTe, ZnO 以及 ZnTe/ZnO 类球状复合物 A1, A2 和 A3 的样品的物相有 XRD 测定, 制备样品的衍射峰如图 1 所示, 纯相 ZnTe, ZnO 分别对应 JCPDS 卡片中的 No. 65-0149、36-1451^[10]. 衍射峰位置在 25.2 $^{\circ}$, 29.3 $^{\circ}$, 41.8 $^{\circ}$, 49.50 $^{\circ}$, 51.9 $^{\circ}$, 60.6 $^{\circ}$, 66.7 $^{\circ}$, 68.8 $^{\circ}$ 和 76.4 $^{\circ}$, 各自分别对应立方相闪锌矿 ZnTe 的衍射晶面 (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) 和 (422). 同样, 衍射峰位置在 31.7 $^{\circ}$, 34.4 $^{\circ}$, 36.2 $^{\circ}$, 47.60 $^{\circ}$, 56.6 $^{\circ}$, 62.8 $^{\circ}$, 66.3 $^{\circ}$, 67.9 $^{\circ}$, 68.9 $^{\circ}$, 72.5 $^{\circ}$ 和 76.8 $^{\circ}$, 各自分别对应 ZnO 的衍射晶面 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) 和 (202). 随着合成复合样中 ZnTe 量的增加, 其衍射峰的强度增加, 并且没有杂峰出现, 说明了通过溶剂热法成功合成了纯度较高的 ZnTe/ZnO 类球状复合物.

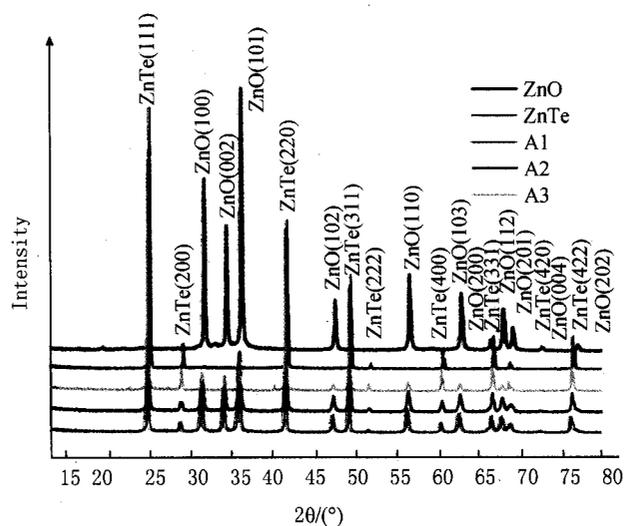


图1 ZnTe、ZnO以及ZnTe/ZnO类球状复合物的XRD图

2.2 形貌 (SEM) 分析

从纯相 ZnTe 和 ZnO 的 SEM 图 2(a) 和 (b) 分别可以看出, ZnTe 为颗粒状, ZnO 为中空的类球状结构,

直径约 400 nm. 如 ZnTe/ZnO 复合物 A2 的 SEM 图所示, 复合后样品聚合为更大的类球状结构, 表面粗糙, 直径约为 600~800 nm. SEM 放大图 2(d) 显示中空球状中心填充颗粒. ZnTe/ZnO 复合物 A2 的 EDS 图 3 所示, 图 3(b) 和图 3(c) 分别对应图 3(a) (i) 和 (ii) 区域测试的 EDS 谱图. 在 (i) 和 (ii) 区域都含有 Zn, Te 和 O 元素, 说明类球状复合物 A2 的壳和填充物中都是 ZnTe/ZnO 复合物.

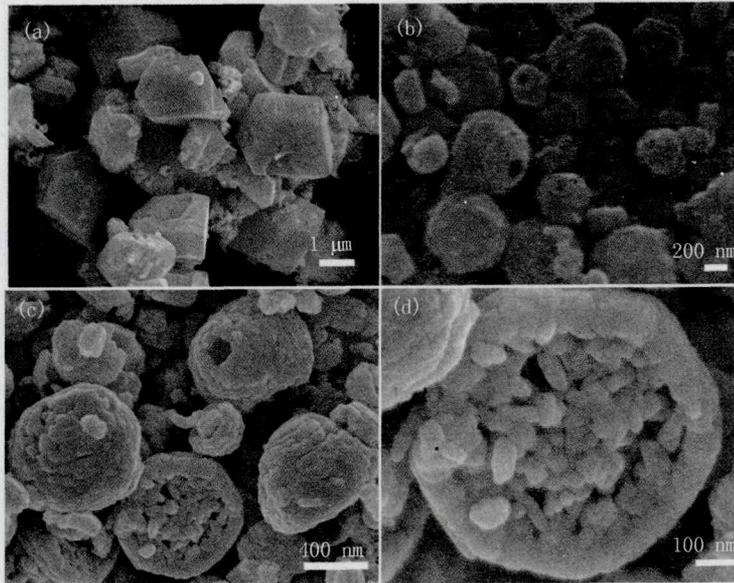


图2 ZnTe, ZnO以及ZnTe / ZnO类球状复合物的SEM图原图修改示意图

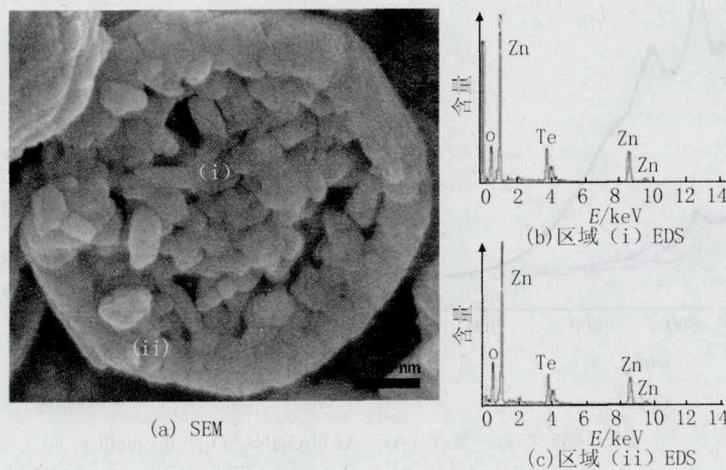


图3 ZnTe / ZnO类球状复合物A2

2.3 固体紫外分析

紫外-可见吸收谱反映了样品的电子结构, 如图 4 所示类球状纯相 ZnO 的吸收边在 400 nm 左右, 纯相 ZnTe 颗粒的吸收边在 530 nm 左右, 而复合样具有二者的固有吸收边, 这也说明了 ZnO/ZnTe 复合物成功合成了. 同时复合样在紫外可见区域的光响应范围增加了, 很有可能会促进复合样的光催化性能.

2.4 荧光(PL)和电子阻抗(EIS)分析

PL 测试发射光谱被广泛研究电子-空穴的复合几率. 激发波长为 250 nm 时, 样品的荧光峰如图 5(a) 所示. 由于纯相 ZnO 的荧光本身比较强, 导致 ZnTe/ZnO 复合样的荧光发光峰比纯相的 ZnTe 强, 说明复合样的电子-空穴的复合几率比纯相 ZnTe 颗粒高, 而实验证明 ZnTe 颗粒的光催化性能比复合样的弱. 所以做了进一步研究, 对合成样品进行了电化学阻抗(EIS)的测试, 因为 EIS 可以用来测试样品中电子转移速度, 如图 5(b) 所示, 虽然类球状复合样 ZnTe/ZnO 有较高的电子-空穴复合几率, 但是与纯相 ZnTe 颗粒相比其弧

半径最小,表明了类球状复合样有较快的电子转移速度^[11],可以更加有效地进行氧化还原过程.因此,也可能会提高复合样品的光催化活性.

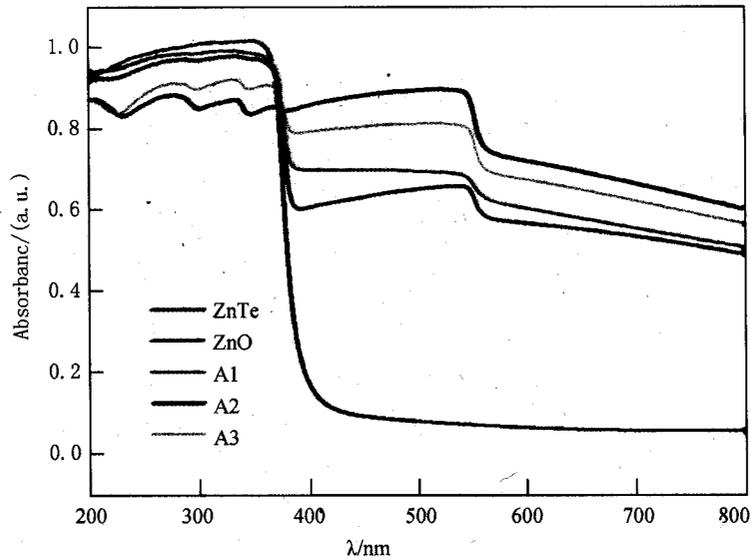


图4 ZnTe, ZnO, 复合样A1,A2和A3的紫外吸收谱

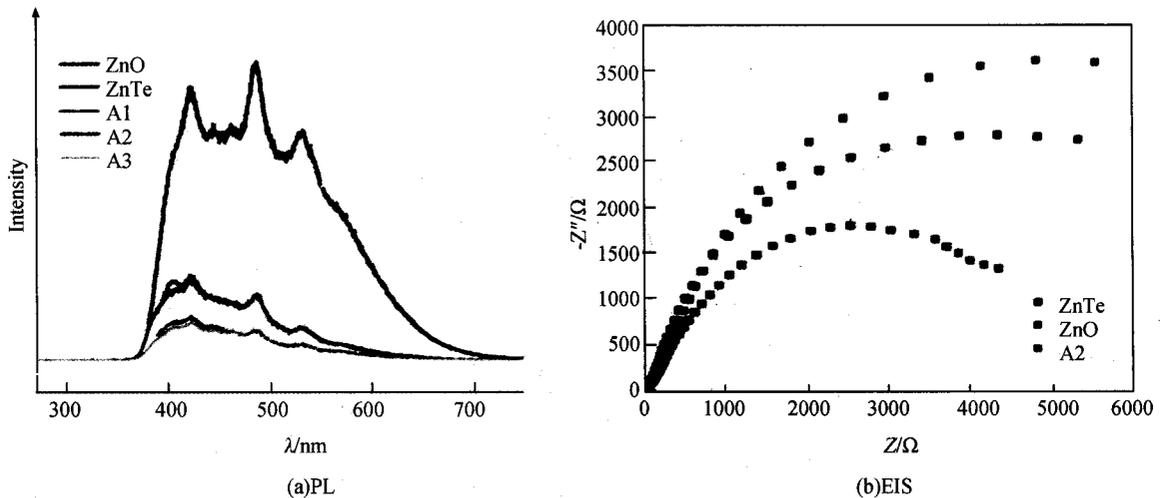


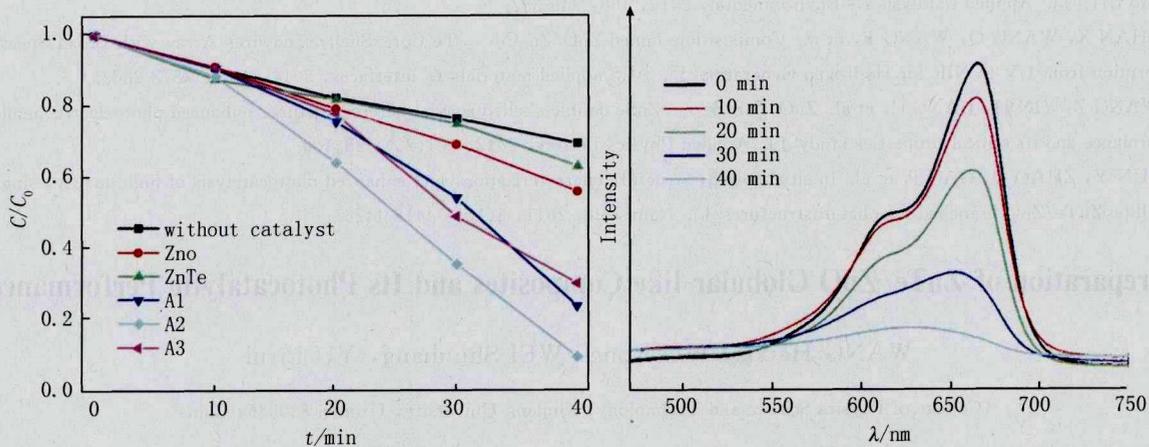
图5 ZnTe, 复合样A1, A2和A3($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ mol/L}$)

2.5 光催化性能分析

样品的降解率随时间的变化如图 6(a)所示,在不加任何催化剂的情况下,亚甲基蓝 40 min 自身降解仅 30%,纯相类球状 ZnO 和 ZnTe 颗粒各自降解 MB 44%和 37%.从图中可以看出催化剂 ZnTe/ZnO 复合物 A1,A2 和 A3 在紫外光下降解 MB 比较好,而且当 ZnO 与 Na_2TeO_3 的物质的量比为 1 : 0.4 时合成样品 (A2) 的光催化降解燃料(MB)性能最好,其 40 min 降解率可达到 91%,ZnO 与 Na_2TeO_3 的物质的量比为 1 : 0.3 和 1 : 0.5 时合成样品 A1、A3 分别可降解 76%和 70%.如图 6(b)显示了在紫外光照射下不同时间催化剂 ZnTe/ZnO 复合物(A2)的吸收峰,很明显可以看出在 664 nm 处亚甲基蓝的吸收峰峰强与时间的关系.从实验结果中可以证明,所合成的 ZnTe/ZnO 复合物在紫外光照射下降解亚甲基蓝表现出了较好的光催化性能,特别是在复合样中 ZnO 与 Na_2TeO_3 的物质的量比为 1 : 0.4 时光催化性能最好.

从图 7 可看到,在紫外光照射下,ZnTe ($-1.8 \text{ V} \cdot \text{vs. SHE}$) 导带上的电子(e^-)转移到 ZnO ($-0.8 \text{ V} \cdot \text{vs. SHE}$) 的导带上,而空穴(h^+)由 ZnO 转移至 ZnTe 的价带,有效地减小了电子-空穴的复合速率,加快了电子转移速率,这样复合样比纯相有更多的电子和空穴用于参与光催化,使其复合样光催化性能

提高^[12].在 ZnO/ZnTe 复合样中,ZnTe 中的空穴同它表面的水反应可能形成羟基($\cdot\text{OH}$).而 ZnO 作为电子受体,电子同它表面的氧分子反应可以形成超氧阴离子($\cdot\text{O}^-$),强氧化性也有可能降解有机分子^[13].



(a) ZnTe, ZnO, ZnTe/ZnO复合样 A1, A2和A3的降解率 (b) ZnTe/ZnO复合物(A2)的吸收峰随时间变化图

图6 光催化性能

3 结论

采用溶剂热法成功合成了 ZnO/ZnTe 类球状复合物,并对其光催化性能做了研究,发现不同物质的量比例的 Na_2TeO_3 , ZnO 和 ZnO 合成复合样的光催化性能不同.由于复合样中电子和空穴的有效利用促进了光催化性能的提高,使得复合样的催化性能优于纯相,并且当物质的量比例为 1:0.4 时复合样在紫外光下催化性能最好,仅 40 min 就可以降解 91% 的亚甲基蓝.

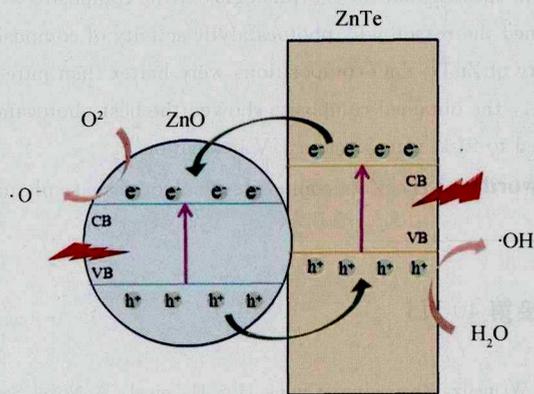


图7 ZnO/ZnTe复合样的光催化机理

参考文献

- [1] WEI S, WU R, JIAN J, et al. Black and yellow anatase titania formed by (H, N)-doping: strong visible-light absorption and enhanced visible-light photocatalysis[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(4): 1534-1538.
- [2] RAJESH U C, WANG J, PRESCOTT S, et al. RGO/ZnO Nanocomposite: An Efficient, Sustainable, Heterogeneous, Amphiphilic Catalyst for Synthesis of 3-Substituted Indoles in Water[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 3(1): 9-18.
- [3] CHEN P, XIAO T Y, LI H H, et al. Nitrogen-doped graphene/ZnSe nanocomposites; hydrothermal synthesis and their enhanced electrochemical and photocatalytic activities[J]. Acs Nano, 2011, 6(1): 712-719.
- [4] CHO S, JANG J W, KIM J, et al. Three-dimensional type II ZnO/ZnSe heterostructures and their visible light photocatalytic activities [J]. Langmuir, 2011, 27(16): 10243-10250.
- [5] SCHRIER J, DEMCHENKO D O, WANG L W, et al. Optical properties of ZnO/ZnS and ZnO/ZnTe heterostructures for photovoltaic applications[J]. Nano letters, 2007, 7(8): 2377-2382.
- [6] KANJWAL M A, BARAKAR N A M, SHEIKH F A, et al. Photocatalytic activity of ZnO-TiO₂ hierarchical nanostructure prepared by combined electrospinning and hydrothermal techniques[J]. Macromolecular Research, 2010, 18(3): 233-240.
- [7] EHSAN M F, ASHIQ M N, HE T. Hollow and mesoporous ZnTe microspheres: synthesis and visible-light photocatalytic reduction of carbon dioxide into methane[J]. RSC Advances, 2015, 5(8): 6186-6194.
- [8] LIU Y, ZHANG X, LIU R, et al. Fabrication and photocatalytic activity of high-efficiency visible-light-responsive photocatalyst ZnTe/TiO₂ nanotube arrays[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184(3): 684-689.

- [9] KIROVSKAYA I A, TIMOSHENKO O T, KARPOVA E O. The catalytic and photocatalytic properties of InP-CdS and ZnTe-CdS system components[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2011, 85(4): 557-560.
- [10] EHSAN M F, HE T. In situ synthesis of ZnO/ZnTe common cation heterostructure and its visible-light photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 166: 345-352.
- [11] ZHAN X, WANG Q, WANG F, et al. Composition-Tuned ZnO/Zn_xCd_{1-x} Te Core/Shell Nanowires Array with Broad Spectral Absorption from UV to NIR for Hydrogen Generation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(4): 2878-2883.
- [12] WANG Z, YIN H, JIANG C, et al. ZnO/ZnS₂Se_{1-x}/ZnSe double-shelled coaxial heterostructure: enhanced photoelectrochemical performance and its optical properties study[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(25): 253109.
- [13] SUN Y, ZHAO Q, GAO J, et al. In situ growth, structure characterization, and enhanced photocatalysis of high-quality, single-crystalline ZnTe/ZnO branched nanoheterostructures[J]. Nanoscale, 2011, 3(10): 4418-4426.

Preparation of ZnTe/ZnO Globular-like Composites and Its Photocatalytic Performance

WANG Haixia, WU Rong, WEI Shunhang, YU Lirui

(College of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Using with Sodium tellurite and zinc oxide as precursor ZnTe/ZnO globular-like composites were synthesized by the solvothermal method. The photocatalytic activity of ZnTe/ZnO globular-like composites were studied by adjusting the ratio of the amount of synthetic ZnTe particles. The XRD results showed the samples ascribed to ZnTe/ZnO composite. The SEM results showed that the morphologies of the composite were globular-like. UV-Vis used to test optical properties. PL and EIS explained the reason why photocatalytic activity of composites developed. The experimental results showed that photocatalytic activity of ZnTe/ZnO compositions were better than pure phase. In addition, when the molar ratio of Na₂TeO₃ and ZnO was 1 : 0.4, the obtained composite showed the best photocatalytic performance because of degradation efficiency of methylene blue reached to 91% after 40 min UV irradiation.

Keywords: ZnTe/ZnO composites; solvothermal; photocatalytic

(上接第 40 页)

- [9] Chen Weineng, Zhang Jun, Chung H S H, et al. A Novel Set-Based Particle Swarm Optimization Method for Discrete Optimization Problems[J]. IEEE Transactions on Evolutionary Computation, 2010, 14(2): 278-300.
- [10] 秦小磊, 陈国平, 任 仪, 等. 谐振式能量传输系统频率分裂特性研究[J]. 数字通信, 2014, 41(1): 1-7.

Maximum Efficiency Tracking Control for Magnetic Resonant Coupling Based Wireless Power Transfer System

WANG Meng, SUN Changxing

(College of Physics and Electrical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: For magnetically-coupled resonant wireless power transfer (MCR-WPT) system, the resonance frequency changes and the transfer efficiency reduces when the distance between the transmitter and the receiver is smaller than a certain distance. To keep the receiver operates at a maximum efficiency, this work proposes a control method which is able to track the maximum efficiency. According to the characteristics of the MCR-WPT system, particle swarm optimization (PSO) strategy is introduced. Maximum efficiency tracking control is realized by solving particle fitness function iteratively to obtain the global optimal solution. The results indicate that the resonance frequency at the maximum transfer efficiency can be found with the proposed method for different distance to make the MCR-WPT system operate at the maximum efficiency.

Keywords: resonance frequency; PSO; maximum efficiency; tracking control