

# (Cu,S)-ZnO 纳米材料光电化学性能的研究

郭敏敏, 杜宇婷, 郭雅馨

(忻州师范学院 化学系, 山西 忻州 034000)

**摘要:** 采用水热法制备纯 ZnO、Cu-ZnO、S-ZnO 及(Cu,S)-ZnO 纳米粒。通过 X 射线衍射 (XRD) 仪和扫描电子显微镜(SEM)对其晶型结构和表面形貌进行表征分析。利用电化学工作站测定其电化学性能。此外, 以亚甲基兰溶液模拟废水, 研究其光电催化性能。结果表明, 掺杂剂的加入并没有改变其晶体结构, 但晶粒尺寸明显变小, 表面积增大, 表面分布较为均匀。掺杂后, 电极的电催化活性明显提高。其中, (Cu,S)-ZnO 纳米粒的电化学性能最好, 对亚甲基兰溶液的降解率最高, 可达 87.69%。

**关键词:** ZnO; 掺杂; 光电化学性能; 降解

**中图分类号:** O484.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 文章编号: 1002-185X(2021)11-4010-05

我国水污染问题作为全球性问题受到广泛关注。传统污水处理主要依靠生物降解, 但随着工业的加速发展, 废水中污染物的种类多样化, 数量加剧, 且废水中难降解有机物的存在使得生物处理效果不太理想<sup>[1,2]</sup>。光电化学氧化法是指在光照和外加电压条件下通过电极表面发生氧化还原反应达到去除有机污染物的目的。在利用太阳能的同时减少电能的消耗, 具有无二次污染、对有机污染物降解无选择性、操作可控及设备简单等特点, 因此, 在水污染处理方面具有良好的应用前景<sup>[3-5]</sup>。

在光电化学氧化除去水中难降解有机污染物的过程中, 主要依靠光电极的强氧化性将有机污染物直接氧化分解或氧化为易处理的污染物。因此, 光电极的选择尤为重要。金属氧化物电极因其具有良好的导电性和稳定性而被广泛应用。常见的金属氧化物光电极主要有二氧化钛、二氧化锡及氧化锌等<sup>[6-8]</sup>。其中, 氧化锌具有导电性和稳定性好、价格低廉及环境友好等特点<sup>[9]</sup>。然而, 其本身禁带宽使得其仅限于吸收紫外光区域, 同时, 其光生电子空穴容易复合, 这在一定程度上限制了其在光电催化方面的应用<sup>[10]</sup>。研究发现, 元素掺杂能够改善纳米氧化锌的光电催化性能<sup>[11-13]</sup>。元素掺杂过程中, 掺杂元素通过替换或填隙的方式进入晶体内部, 从而改善其光电催化性能。李建国等<sup>[14]</sup>采用射频磁控溅射法, 在玻璃基片上生长了 S 掺杂 ZnO 薄膜。在 S 掺入量小于 8% 的范围内, 随着 S 掺入量的增加, 禁带宽度减小。样品紫外光电导特性明显, 在波长 365 nm 紫外光源照射下, 紫外光与可见光所对应

光电流响应之比可达 3。Wadatkar 等<sup>[15]</sup>制备了 Cu 掺杂 ZnO 纳米粒。与 ZnO 相比, Cu 掺杂 ZnO 纳米粒的光催化性能为 ZnO 的 3.5 倍。虽然金属和非金属掺杂均能改善 ZnO 的光电催化性能, 但单一金属掺杂容易造成稳定性差的问题, 而单一非金属掺杂则不能实现高浓度掺杂<sup>[16]</sup>。结合金属与非金属掺杂的优缺点, 作者采用金属-非金属共掺杂的方式来改善 ZnO 的光电催化性能。

本实验利用醋酸锌和氢氧化钠为原料, 采用水热法合成了纯 ZnO、Cu-ZnO、S-ZnO 以及(Cu,S)-ZnO 纳米粒, 并用滴涂法制备出了基于纯 ZnO、Cu-ZnO、S-ZnO 及(Cu,S)-ZnO 的半导体电极。并且采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM), 对其晶型结构和表面形貌特征进行了表征分析。通过电化学工作站, 测试了其循环伏安曲线(CV)、线性扫描伏安曲线(LSV)和交流阻抗曲线(EIS), 分析比较其电化学性能。同时, 研究其对亚甲基兰溶液的降解, 分析比较其光电催化效果, 以期污水处理提供高效的光电催化剂。

## 1 实验

### 1.1 仪器及试剂

无水醋酸锌、硫脲、二水氯化铜(分析纯, 山东西亚化学工业有限公司); 氢氧化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 亚甲基兰(分析纯, 天津市光复精细化工研究所); 实验用水为去离子水。

L6 紫外可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司)

收稿日期: 2020-11-10

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目(2019L0842); “山西省 1331 工程”重点学科建设计划(晋教财[2017]122)

作者简介: 郭敏敏, 女, 1989 年生, 博士, 忻州师范学院化学系, 山西 忻州 034000, 电话: 0350-3339205, E-mail: minminguo0804@sina.com

公司); DZ-1A 真空干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司); PLS-SXE300+ 氙灯光源(北京泊菲莱有限公司); Parstat4000 电化学工作站(美国阿美泰克-普林斯顿公司); XRD-6000 X 射线粉末衍射仪(日本津岛公司); JSM-7001F 扫描电子显微镜(日本电子株式会社)。

### 1.2 纯 ZnO、Cu-ZnO、S-ZnO 及(Cu,S)-ZnO 纳米粒的制备

将 7.3400 g 的醋酸锌加入到 40 mL 的去离子水中, 搅拌使其溶解。接着, 分别加入 0.4092 g 二水氯化铜和 0.1827 g 硫脲( $n_{Cu}:n_S=1:1$ )使其充分溶解。然后缓慢滴加浓度为 2 mol/L 的氢氧化钠 40 mL, 边滴加边搅拌, 出现灰褐色浑浊物。约 10 min 后, 转移至 100 mL 的高压釜中。设置反应温度为 180 °C, 时间为 6 h。将反应所得的沉淀物经离心、洗涤、干燥后, 研成粉末待用, 此为(Cu,S)-ZnO 纳米粒。S-ZnO 纳米粒以硫脲作为掺杂剂, Cu-ZnO 纳米粒以氯化铜作为掺杂剂, 纯 ZnO 无需添加掺杂剂, 制备方法同上。

### 1.3 纯 ZnO、Cu-ZnO、S-ZnO 及(Cu,S)-ZnO 电极的制备及电化学性能测试

取样品粉末 0.1000 g 加入 2 mL 丙酮溶液, 使溶液充分摇匀备用。以 1 cm×2 cm 的导电玻璃作为基底, 采用移液枪将样品滴涂到其表面, 烘干作为工作电极待用。采用三电极体系以 0.5 mol/L 的硫酸钠作为电解液进行测试, 三电极主要指工作电极、对电极和参比电极。其中, 工作电极为制备电极, 对电极为 Pt 丝电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极。测定样品的循环伏安曲线(cyclic voltammetry, CV)、线性扫描伏安曲

线(linear sweep voltammetry, LSV)和交流阻抗曲线(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)。CV 的扫描范围为-1.0~1.0 V, 扫描速率为 0.05 V/s。LSV 的线性扫描范围为 0.5~2.0 V, 扫描速率为 0.05 V/s。EIS 的频率范围为  $10^{-2}$ ~105 Hz, 扫描速率为 0.05 V/s。

### 1.4 亚甲基兰降解实验

首先取 5.0 mg 的亚甲基兰溶于去离子水中并定容至 500 mL, 用 10 mL 比色管稀释至不同浓度梯度, 从而配置出不同浓度的亚甲基兰标准溶液。然后取 50 mL 质量浓度为 10 mg/L 的亚甲基兰, 利用紫外分光光度计测定不同样品在相同氙灯照射时间后降解溶液的吸光度。降解率与吸光度的关系:

$$D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $D$  为降解率;  $C_0$  为光照开始前溶液的吸光度;  $C_t$  为光照  $t$  (min) 后溶液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征分析

图 1 为 ZnO、S-ZnO、Cu-ZnO 和(Cu,S)-ZnO 的 SEM 照片。从图 1a 可以看出, 纯的纳米 ZnO 呈片状的纤锌矿结构, 表面间隙较大, 结构疏松, 晶粒大小不均匀。在掺杂后, 表面间隙变小, 晶体结构致密, 分散均匀, 如图 1b~1d。从图 1d 可以看出, (Cu,S)-ZnO 的表面间隙最小, 粒径最小, 分散程度最好, 这说明其比表面积最大, 而较大的比表面积有利于电解液中离子的传输, 从而改善其电催化性能。

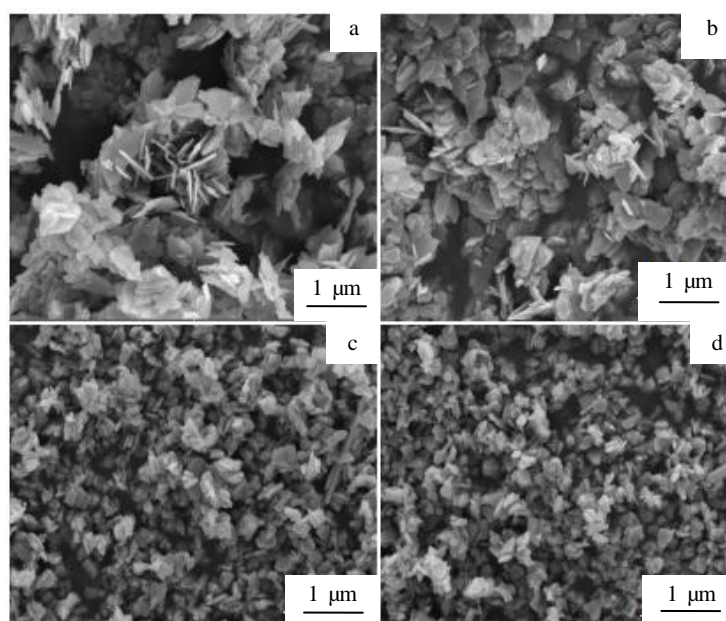


图 1 ZnO、Cu-ZnO、S-ZnO 及(Cu,S)-ZnO 纳米粒的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of ZnO (a), Cu-ZnO (b), S-ZnO (c) and (Cu,S)-ZnO (d) nanoparticles

图 2a 为 ZnO、S-ZnO、Cu-ZnO 及(Cu,S)-ZnO 的 XRD 图谱。从图中可以看出，在 31.7°、34.5°、36.2°、47.7°、56.8°及 63.1°的衍射峰分别对应纤锌矿结构 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)及(103)晶面<sup>[17]</sup>，且没有出现新的峰，这表明掺杂后仍保持氧化锌晶体的纤锌矿结构。从放大谱图（图 2b）来看，与 ZnO 相比，掺杂后所有样品的峰位置均向大角度方向偏移，这说明 Cu 和 S 掺杂是以替代的方式进入 ZnO 晶格中。此外，掺杂后，衍射峰强度均有所减弱，衍射峰半高宽变大，晶粒细化，粒径减小，这与 SEM 结果相一致。

2.2 电化学性能分析

电极的析氧电势直接决定着电极的反应活性。电极析氧电势越小，则表明析氧副反应越容易发生，相对地，电极活性较差，电流效率较低。反之，电极析氧电势越大，则电流效率越高<sup>[18]</sup>。LSV 曲线可以通过反映电极析氧电势的大小，进而反映出电极的电化学活性。图 3 为扫描速率为 0.05 V/s 时，ZnO、S-ZnO、Cu-ZnO 和(Cu,S)-ZnO 的 LSV 曲线。从图中可以发现，析氧电势的大小为：ZnO<Cu-ZnO< S-ZnO<(Cu,S)-ZnO。ZnO、Cu-ZnO、S-ZnO 和(Cu,S)-ZnO 的析氧电势分别为 1.58、1.60、1.62 及 1.68 V，这表明掺杂能够增大 ZnO 电极的析氧电势，降低析氧副反应的发生，从而提高电极的电流效率，改善电极电化学性能。其中，

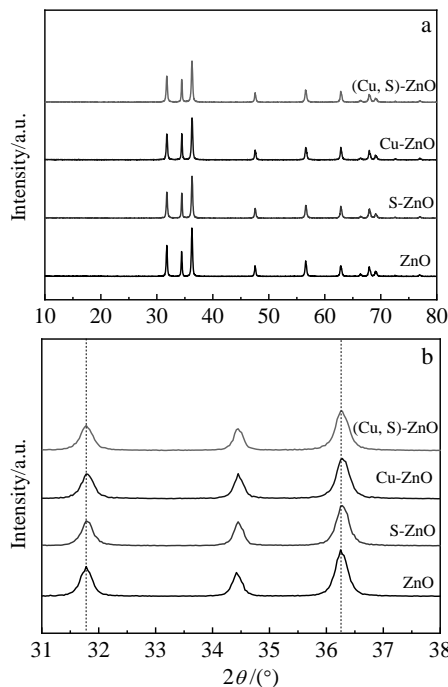


图 2 ZnO、Cu-ZnO、S-ZnO 及(Cu,S)-ZnO 纳米粒的 XRD 图谱及局部放大图谱  
Fig.2 XRD patterns of ZnO, Cu-ZnO, S-ZnO and (Cu,S)-ZnO nanoparticles (a) and its amplification (b)

ZnO 的电流效率较差，这可能与其表面易形成氧空位有关，ZnO 作为 N 型半导体，其表面易形成氧空位，从而形成氧空穴效应，致使电阻较高<sup>[19]</sup>。

电极的活性与其电化学活性面积的大小成正比。电化学活性面积越大，则表明活性位点越多，与反应物接触越充分，进而催化效率越高<sup>[20]</sup>。图 4 为在扫描速率为 0.05 V/s 时，ZnO、Cu-ZnO、S-ZnO 及(Cu,S)-ZnO 电极的 CV 曲线。从图中可以看出，掺杂后，电化学活性面积均有所增大，其中，Cu 和 S 共掺杂后，电化学活性面积最大，表明(Cu,S)-ZnO 电极的活性最好。主要原因是掺杂改变了半导体电极材料的有效接触面积，有利于电解质溶液中离子的运输，从而提高了电解质溶液中的离子和电子的扩散，极大地改善了半导体电极的电催化活性。

EIS 曲线可以反映出电极的导电性能。图 5 为 ZnO、S-ZnO、Cu-ZnO 和(Cu,S)-ZnO 的奈奎斯特图（Nyquist）。图中半圆弧是由电解质和电极界面的电

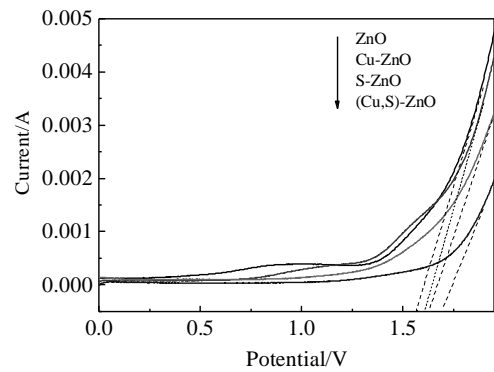


图 3 ZnO、Cu-ZnO、S-ZnO 及(Cu,S)-ZnO 电极的 LSV 曲线  
Fig.3 LSV curves of ZnO, Cu-ZnO, S-ZnO and (Cu,S)-ZnO electrodes

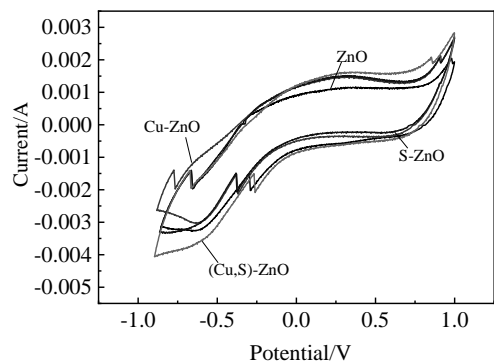


图 4 ZnO、Cu-ZnO、S-ZnO 及(Cu,S)-ZnO 电极的 CV 曲线  
Fig.4 CV curves of ZnO, Cu-ZnO, S-ZnO and (Cu,S)-ZnO electrodes

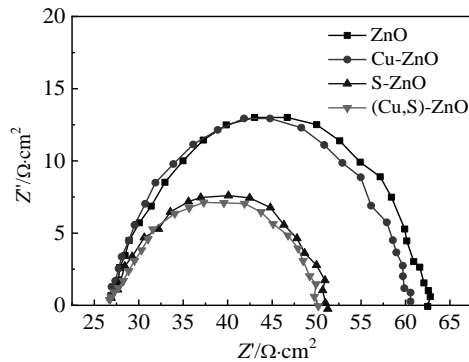


图 5 ZnO、Cu-ZnO、S-ZnO 及 (Cu,S)-ZnO 电极的 EIS 曲线  
Fig.5 EIS curves of ZnO, Cu-ZnO, S-ZnO and (Cu,S)-ZnO electrodes

荷转移引起的。半圆弧直径代表电荷转移电阻，半圆弧直径越大，则表明电荷转移电阻越大，相应地，电极表面的电化学反应越难进行<sup>[21]</sup>。从图中可以看出，半圆弧直径大小为： $ZnO > Cu-ZnO > S-ZnO > (Cu,S)-ZnO$ 。这表明掺杂后 ZnO 的电荷转移电阻均小于未掺杂前 ZnO 的电荷转移电阻。当 Cu 和 S 共同掺杂后，(Cu,S)-ZnO 半导体电极的半圆弧最小，电荷转移电阻最小，说明其导电性最好，电催化性能最好。这是由于 Cu 和 S 共同掺杂有利于界面的电荷转移，减少了电子空穴对的复合几率，从而改善了 ZnO 的导电性能。

图 6 为 ZnO、S-ZnO、Cu-ZnO 和 (Cu,S)-ZnO 对亚甲基兰溶液的降解曲线。从图中可以看出，随着光照时间的增加，亚甲基兰溶液的浓度下降，这说明亚甲基兰被催化降解。与纯 ZnO 相比，掺杂后，其催化效果均有所增加，其中，(Cu,S)-ZnO 对亚甲基兰溶液的降解效果最为显著。60 min 后，ZnO、S-ZnO、Cu-ZnO

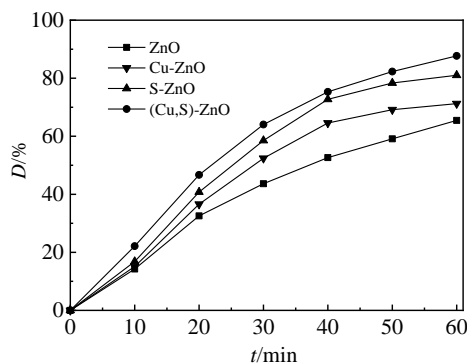


图 6 亚甲基兰溶液的降解率与时间的关系

Fig.6 Relationship curves between degradation rate

$D=(C_0-C_t)/C_0$  and time of methylene blue solution

和 (Cu,S)-ZnO 对亚甲基兰溶液的降解率分别为 65.46%、81.02%、71.25% 及 87.69%。这可能是由于掺杂使得其电子空穴对复合几率减小，从而增强了其光电催化性能。

### 3 结论

1) 采用水热法成功制取 ZnO、S-ZnO、Cu-ZnO 及 (Cu,S)-ZnO 纳米材料。与 ZnO 相比，掺杂后样品的粒径尺寸均有所减小，比表面积增大，有利于电荷传输，且掺杂后仍保持纤锌矿结构，晶体结构较为完整。

2) 电化学性能测试表明掺杂后其析氧电势增大，其中 (Cu,S)-ZnO 电极的析氧电势最大，达到 1.68 V，且其电化学活性面积最大，电荷转移电阻最小，对亚甲基兰的降解率最大，为 87.69%，这表明 Cu 和 S 共掺杂能够抑制电子空穴对的复合，从而改善 ZnO 的光电催化性能。

### 参考文献 References

- [1] Feng D, Malleret L, Chiavassa G *et al.* *Biochemical Engineering Journal*[J], 2020, 161: 107-114
- [2] Li Zongrui(李宗睿), Zhang Yong(张勇), Xu Keke(徐珂珂). *Environmental Protection and Technology*(环保科技)[J], 2014, 20(1): 17
- [3] Hurwitz G, Pornwongthong P, Mahendra S *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2014, 240: 235
- [4] Moreira F C, Boaventura R R, Brillas E *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 202: 217
- [5] Li J, Wang Y, Zhang X F *et al.* *Environmental Science*[J], 2018, 39(8): 3713
- [6] Lei J F, Li X P, Li W S *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36: 8167
- [7] Yang S Y, Choi W, Park H. *Acs Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(3): 1907
- [8] Fang Tao(方涛), Yang Chao(杨超), Liao Lixia(廖丽霞) *et al.* *Technology of Water Treatment*(水处理技术)[J], 2012, 38(2): 45
- [9] Chen J Y, Zhang H T, Chen Q *et al.* *Vacuum*[J], 2020, 180: 109576
- [10] Chen Lin(陈林), Peng Guoliang(彭国良), Song Jieguang(宋杰光) *et al.* *New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2020, 48(1): 200
- [11] Duan Lianwei(段连威), Zhu Yabo(朱亚波), Tang Xiaotong(唐晓彤) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(8): 2567
- [12] Ji Bang(季邦), Zhao Wenfeng(赵文锋), Ma Lizhe(马立哲)

- et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(7): 2310
- [13] Tao Dongliang(陶栋梁), Liu Yanli(刘艳丽), Jin Feng(金凤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(9): 2720
- [14] Li Jianguo(李建国), Jiang Xiangdong(蒋向东), Wang Jimin(王继珉) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2012, 26(6): 20
- [15] Wadatkar A S, Kharat P B, Ambhore A V *et al. Journal of Physics: Conference Series*[J], 2020, 1644(1): 012 059
- [16] Liu Danfeng(刘丹枫), Zhao Can(赵璨), Liu Guian(刘桂安) *et al. Journal of Atomic and Molecular Physics*(原子与分子物理学报)[J], 2019, 36(5): 881
- [17] Huang Wenyi(黄文艺), Lv Xiaowei(吕晓威), Wang Chonggang(王崇罡) *et al. New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2020, 48(1): 196
- [18] Zhang Jia(张佳), Xia Mingfang(夏明芳), Wang Guoxiang(王国祥) *et al. Fine Chemicals*(精细化工)[J], 2014, 31(2): 234
- [19] Zhang Xinqi(张新奇), Zhu Mengfu(朱孟府), Deng Cheng(邓橙) *et al. Membrane Science and Technology*(膜科学与技术)[J], 2019, 39(1): 34
- [20] Wang Xinglei(王兴磊), Li Fang(李芳), He Xiaoyan(何晓燕). *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2014, 38(12): 230
- [21] Li Xueyan(李雪燕), Deng Yu(邓宇), Zhao Lei(赵蕾) *et al. Membrane Science and Technology*(膜科学与技术)[J], 2020, 40(2): 53

## Photoelectrochemical Properties of (Cu,S)-ZnO Nanomaterials

Guo Minmin, Du Yuting, Guo Yaxin

(Department of Chemistry, Xinzhou Teachers University, Xinzhou 034000, China)

**Abstract:** Pure ZnO, Cu-ZnO, S-ZnO and (Cu,S)-ZnO nanoparticles were prepared by hydrothermal method. The crystal structure and surface morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical properties of electrodes were measured using an electrochemical workstation. Furthermore, the methylene blue solution was used to simulate wastewater to study its photoelectrochemical property. The results show that the addition of dopant does not change the crystal structure, but the grain size decreases significantly, the surface area increases, and the surface distribution is more uniform. The electrocatalytic activity of the electrode is significantly increased after doping. Among them, (Cu,S)-ZnO nanoparticles has the best electrochemical properties and the highest degradation rate of methylene blue solution, up to 87.69%.

**Key words:** ZnO; doping; photoelectrochemical properties; degradation

---

Corresponding author: Guo Minmin, Ph. D., Department of Chemistry, Xinzhou Teachers University, Xinzhou 034000, P. R. China, Tel: 0086-350-3339205, E-mail: minminguo0804@sina.com