

# Gd<sup>3+</sup> 掺杂 ZnO 的制备及其性能

张 媛<sup>a</sup> 徐嘉鑫<sup>a</sup> 邓洪权<sup>b</sup> 蒋琪英<sup>a\*</sup>

(西南科技大学<sup>a</sup>材料科学与工程学院;<sup>b</sup>工程技术中心 四川 绵阳 621010)

**摘 要** 为提高 ZnO 的光催化性和稳定性,扩展对光的吸收范围,以乙二胺四乙酸(H<sub>4</sub>EDTA)为配体形成配位前驱体,通过低温热分解配位前驱体法制备了 Gd<sup>3+</sup> 掺杂 ZnO 复合物 Zn<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x=0\sim 0.1$ ) 纳米颗粒。采用 X 射线粉末衍射(XRD)、红外光谱法(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、荧光光谱法(FL)、紫外可见漫反射光谱法(UV-Vis DRS)、交流阻抗(EIS)以及动态光电流响应(*i-t*)等多种手段研究掺杂比例对氧化锌物相、表面形貌、光学性以及光电响应性等的影响。结果表明,Gd<sup>3+</sup> 掺杂摩尔分数低于 3% 时,产物为单相纤锌矿 ZnO,提高掺杂比例(>3%)不仅使 ZnO 晶格萎缩,同时还出现少量 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 第二相,且晶粒随掺杂摩尔分数的增加而降低。Gd<sup>3+</sup> 掺杂使 ZnO 能带结构发生改变,其价带、导带和带隙等值都随着掺杂摩尔分数的增加而降低。*I-t* 结果表明,适量掺杂可提高 ZnO 的光电响应能力,其中掺杂摩尔分数 1% 所得 ZnO 的光电流密度最大(10 mA/m<sup>2</sup>)。甲基橙(MO)的光降解结果显示,Gd<sup>3+</sup> 掺杂能提高 ZnO 的催化性,其中 1% 掺杂对 ZnO 的催化性提高最大。最后还对 ZnO 的催化选择性和耐酸碱性进行了简单研究。

**关键词** 氧化锌;光催化剂;Gd<sup>3+</sup>;掺杂;光电响应

中图分类号:O649

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2020)03-0340-10

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2020.03.190175

ZnO 属于宽禁带半导体材料,其带隙值( $E_g = 3.20$  eV)与 TiO<sub>2</sub> ( $E_g = 3.37$  eV)相近,氧化锌所具有的高电子迁移率,使得其催化能力超过 P25(纳米 TiO<sub>2</sub>),且无毒廉价,成为降解某些难降解物质的光催化剂候选之一<sup>[1-7]</sup>。单独使用 ZnO 作为光催化剂时存在着诸多不足:1)在紫外光照射条件下,化学性质不稳定,易发生光腐蚀<sup>[2-6]</sup>;2)ZnO 为两性金属氧化物,易受环境中酸碱性影响而被溶解腐蚀,使其催化性能下降<sup>[2-6]</sup>;3)其宽带隙限制了其只能利用紫外光作为光源,从而限制了它在环境处理中的实际应用<sup>[2-6]</sup>。通过物理或化学的方法,将离子引入晶格内部,形成缺陷或改变晶格类型,以便影响光生载流子的运动状态,调整载流子的分布状态或者改变能带结构,可影响半导体的催化性能,因此被研究者们广泛使用来调节半导体结构<sup>[2,6-9]</sup>。掺杂离子的价电子构型和离子半径对催化性能影响很大。通常价层轨道处于全满或半满电子构型的离子掺杂对光催化性的改变效果好于具有闭壳层电子构型离子的掺杂<sup>[9]</sup>。稀土离子的特殊非闭合 *f* 价层轨道,当掺杂后易形成次级能带,使电荷的转移路径发生改变,电荷从 ZnO 的价带和导带之间转移变成电荷在 ZnO 的价带或导带与稀土离子的 *d* 轨道或 *f* 轨道间转移,从而引起光吸收范围扩展,以便提高催化性<sup>[2-3,8]</sup>。另外,离子掺杂存在一个最佳值,掺杂离子的量会影响催化剂表面的空间电荷层厚度,当空间电荷层厚度与入射光通过固体的深度接近时,光生的电子-空穴对才会发生有效分离,而空间电荷层厚度随掺杂量的增加而减小,最佳掺杂量所得产物的催化效果也才最大<sup>[2,8-9]</sup>。本文选用具有半满结构(4*f*<sup>7</sup>)的 Gd<sup>3+</sup> 进行掺杂,通过低温热分解方式制备掺杂 ZnO,研究掺杂摩尔分数对产物形貌、物相以及各种性质的影响,以便为其进一步研究提供实验依据。

2019-06-21 收稿,2019-08-29 修回,2019-09-20 接受

四川省大学生创新创业训练(S201910619032)项目资助

通讯联系人:蒋琪英,副教授; Tel:0816-2419201; E-mail:jyq\_163@163.com; 研究方向:复合物制备及应用

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲基橙(MO)、亚甲基蓝(MB)、氧化钬(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、甲醇、异丙醇、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、乙二胺四乙酸(H<sub>4</sub>EDTA)、醋酸锌[Zn(Ac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]和浓硝酸等实验所用试剂均为市售分析纯,未进一步提纯。Niconet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国热电公司,KBr 压片,4000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>);Q500 型热重分析仪(TGA,美国 TA 公司);TM3000 型扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司);DMAX1400 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,日本理学公司),λ = 0.15406 nm、扫描范围 3° ~ 80°、扫描速率 4°/min;CHI660D 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);Solid Spec 37000 型紫外可见近红外分光光度计(UV-Vis-NIR,日本岛津公司,带球积分,BaSO<sub>4</sub> 参比,200 ~ 900 nm);F4600 型荧光光度计(FL,日本日立公司);UV041 型紫外可见分光光度计(UV-Vis,美国 VARIAN 公司);自制列管式光催化反应器。

1.2 Gd<sup>3+</sup> 掺杂氧化锌的制备

将 H<sub>4</sub>EDTA(0.005 mol)溶解于 200 mL 80 °C 的蒸馏水,随后加入醋酸锌固体(0.005 mol)持续加热搅拌,使 Zn<sup>2+</sup> 与 EDTA 配位,最后溶液呈无色澄清透明(约 1 h)。按比例将由氧化钬所得的硝酸钬加入到上述锌配位离子溶液中,继续加热搅拌约 1 h,最后溶液呈无色透明。然后将制备的溶液置于 80 °C 的烘箱中干燥,得干凝胶前驱体 Zn<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>(EDTA)(NO<sub>3</sub>)·nH<sub>2</sub>O(x = 0 ~ 0.1)。将干燥好的凝胶磨细后置于电炉上碳化,然后再置于马弗炉中在一定温度下灼烧 2 h,待样品自然冷却后取出磨细待用。所有灼烧后样品均呈米白色,但颜色随掺杂量的增加而加深。

1.3 光降解实验

MO 是一种常见偶氮染料型有机污染物,无挥发性,并具有相当高的抗直接光分解和氧化的能力,采用分光光度法测定其浓度,方法简便,常被用做光催化反应的模型反应物来研究催化剂的催化性。我们以 MO 溶液为目标降解物,在自制的列管式光催化反应器中研究所制备粉体的光催化氧化活性。首先向各体积为 150 mL 的石英管反应器中加入体积为 100 mL、质量浓度为 20 mg/L 的 MO 溶液(底物),然后向各管子分别加入各种制备的催化剂(100 mg),接着向反应器通入空气,调节转子流量计控制进气量,将整个催化体系处于流化状态。避光曝气 1 h 后使 MO 在催化剂上的吸附达到平衡,然后用功率为 40 W 的卤素灯(中心波长 254 nm)作为光源照射溶液,使 MO 进行光降解反应,每隔 1 h 取样,将取出的悬浊液在离心机内高速离心分离,取上层清液测定其吸光度。根据溶液吸光度数值,用式(1)计算 MO 溶液的脱色率(R),根据底物的脱色率来评价催化剂的催化性能。

$$R = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

(1)

式中,ρ<sub>0</sub>和 ρ<sub>t</sub>分别是 MO 溶液光照前后的质量浓度(mg/L);A<sub>0</sub>和 A<sub>t</sub>分别是 MO 溶液光照前的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的热稳定性

在室温到 650 °C 范围内对部分前驱体进行热稳定测试,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,所有前驱体均在 600 °C 前分解结束,最后形成稳定的产物,且最后稳定温度随 Gd<sup>3+</sup> 掺杂量增加而有所提高,具体见表 1。结果表明,Gd<sup>3+</sup> 掺杂提高了前驱体的热稳定性。图 1 中还显示,随着掺杂摩尔分数的增加,前驱体热分解阶段增加,且相邻阶段间无平台,则说明随着掺杂摩尔分数的增加,热分解过程中形成不稳定过渡态种类也增加。上述结果可能与 Zn<sup>2+</sup>(配位数:6)和 Gd<sup>3+</sup>(配位数:8)所需配位原子个数有关。为满足 Gd<sup>3+</sup> 的高配位,配体 EDTA 羟基中两个氧会采取多种(单齿桥链、多齿桥链)形式配位,从而形成更稳定的前驱体结构,这样前驱体灼烧断裂时存在多种中间体,且热稳定性提高。

根据 TG 曲线最后选择 600 °C 作为前驱体的灼烧温度来制备 Gd<sup>3+</sup> 掺杂 ZnO。为方便后面叙述,按掺杂摩尔分数,将灼烧所得产物分别命名为 Gd\_0、Gd\_0.5、Gd\_1、Gd\_3、Gd\_5、Gd\_7 和 Gd\_10。图 2 为各

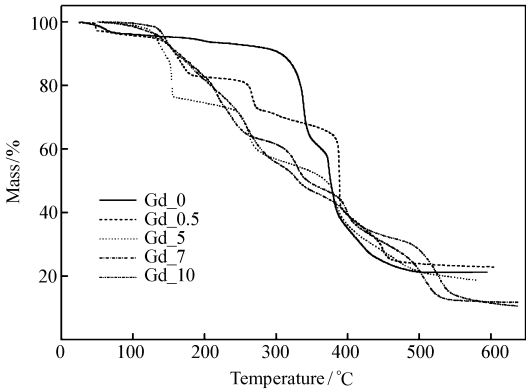


图 1 部分前驱体的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of Gd<sup>3+</sup>-doped precursors

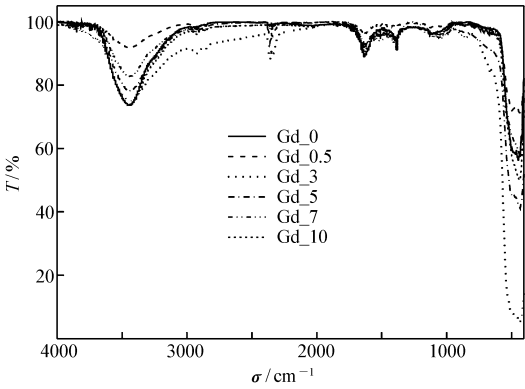


图 2 部分残余物的红外吸收光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of Gd<sup>3+</sup>-doped ZnO samples

产物的红外光谱图,相关信息见表 1。从图 2 和表 1 中可以看出,通过灼烧后配体的各种红外吸收特征峰,如  $\nu_{\text{C-H}}$  ( $3000\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{as-COO}}$  ( $1600\text{ cm}^{-1}$  左右) 和  $\nu_{\text{s-COO}}$  ( $1400\text{ cm}^{-1}$  左右) 等并未完全消失,这可能是由灼烧样品量较多,灼烧不均匀造成的。在  $600\sim400\text{ cm}^{-1}$  范围内出现归属于 Zn—O 键的红外吸收峰,  $3400$  及  $1638\text{ cm}^{-1}$  附近出现了吸附在样品表面水所产生的红外吸收峰,表面吸附水有利与将捕获在空位的空穴反应,生成羟基自由基,而  $2400\text{ cm}^{-1}$  附近出现峰归属于  $\text{CO}_2$  的红外吸收峰,这是由测试环境中  $\text{CO}_2$  造成的。

表 1 前驱体热分解数据及掺杂氧化锌部分晶胞参数

Table 1 Data of precursors for thermal decomposition and some cell parameter of Gd-doped ZnO samples

| Doping molar fraction /% | $T_{\text{start}}/\text{°C}$ | $T_{\text{end}}/\text{°C}$ | $\nu_{\text{Zn-O}}/\text{cm}^{-1}$ | Grain size( $d$ )/nm | $a$     | $c$     | $a/c$   |
|--------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------|---------|---------|---------|
| 0                        | 331                          | 455                        | 438                                | 100                  | 3.254 1 | 5.212 1 | 0.624 4 |
| 0.5                      | 148                          | 456                        | 420,503                            | 91                   | 3.250 7 | 5.207 6 | 0.624 2 |
| 1                        | —                            | —                          | 505,437                            | 70                   | 3.245 0 | 5.206 2 | 0.624 2 |
| 3                        | —                            | —                          | 420, 503                           | 60                   | 3.250 1 | 5.206 8 | 0.624 2 |
| 5                        | 127                          | 494                        | 438,495                            | 57                   | 3.249 9 | 5.207 0 | 0.624 1 |
| 7                        | 123                          | 524                        | 438                                | 30                   | 3.248 3 | 5.205 5 | 0.624 0 |
| 10                       | 133                          | 546                        | 430                                | 23                   | 3.247 0 | 5.203 3 | 0.624 0 |

从图 2 中还发现,随 Gd 掺杂摩尔分数的增加,Zn—O 对应的红外吸收峰位置存在轻微差异。红外吸收峰位置的差异可能与离子的电负性及原子量有关。 $\text{Gd}^{3+}$  的电负性( $\chi = 1.2$ )小于  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\chi = 1.65$ ), 这样 Zn—O 键的极性低于 Gd—O 键的极性, $\text{Gd}^{3+}$  掺杂后整体平均键的极性轻微增大,同时  $\text{Gd}^{3+}$  的相对分子质量(157)大于  $\text{Zn}^{2+}$  (65), 掺杂后 M—O 键平均相对分子质量轻微增大,这两者引起红外吸收峰向相反方向移动,因此使得红外吸收峰向低波数移动出现波动。

2.2 掺杂产物的物相分析

图 3A 和 3B 分别各产物的 XRD 图及在  $30^\circ\sim40^\circ$  之间的放大图。与标准图谱对比发现,所有产物中主相均为六方 R63mc(186)  $\text{ZnO}$  (PCPDF No:99-0111)。比较各衍射峰发现,当掺杂量低于 3% 时仅存在  $\text{ZnO}$  的强衍射峰,继续增大掺杂量(5%),则在  $26^\circ$  左右能观察到可归属  $\text{GdO}_2$  的(PCPDF No:85-0373)的微弱衍射峰,随着掺杂量继续增大(7%),在  $28^\circ$  附近出现归属立方晶系  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (PCPDF No:86-2477)的衍射峰。由此说明, $\text{Gd}^{3+}$  掺入形成的产物为  $\text{ZnO}$  与 Gd 氧化物组成的复合物,与 Yb 掺杂  $\text{ZnO}$  结果类似<sup>[10]</sup>,而文献[8,11]中报道  $\text{Gd}^{3+}$  掺杂均形成固溶体。从图 3 中还发现,主相的衍射峰位置随离子掺杂摩尔分数的增加逐渐向高角度偏移,而杂相  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  的衍射峰则向低角度移动,其中,掺杂摩尔分数 0.5% 时移动最明显,各产物衍射峰的相对强度随掺杂摩尔分数的增加而降低,伴随着衍射峰逐渐宽化。衍射峰相对强度的下降说明高浓度掺杂降低了氧化锌的结晶度,使得表面有序度下降,缺陷增加。借助谢乐

公式  $d = k\lambda / B\cos\theta$  ( $k = 0.92, \lambda = 0.154 \text{ nm}$ ,  $B$  对应最强衍射峰的半峰宽) 对主相晶粒大小进行估算, 结果见表 1。由表 1 可见, 随着 Gd 掺杂摩尔分数的增加, 晶胞参数下降,  $a/c$  下降, 晶粒尺寸下降。上述结果可能与掺杂离子半径有关。Gd<sup>3+</sup> 离子半径(0.938 nm) 大于 Zn<sup>2+</sup> 离子半径(0.88 nm), 导致 Gd<sup>3+</sup> 离子不能取代 ZnO 晶格节点上的 Zn<sup>2+</sup>, 当 Gd<sup>3+</sup> 掺杂摩尔分数比较少时, Gd 可进入 ZnO 晶格间隙, 当 Gd<sup>3+</sup> 掺杂摩尔分数高时, Gd—O 键增多, 使 ZnO 晶格受到压缩, 从而使 ZnO 的衍射峰向高角度方向移动, 晶胞参数降低, 晶粒粒度减小。

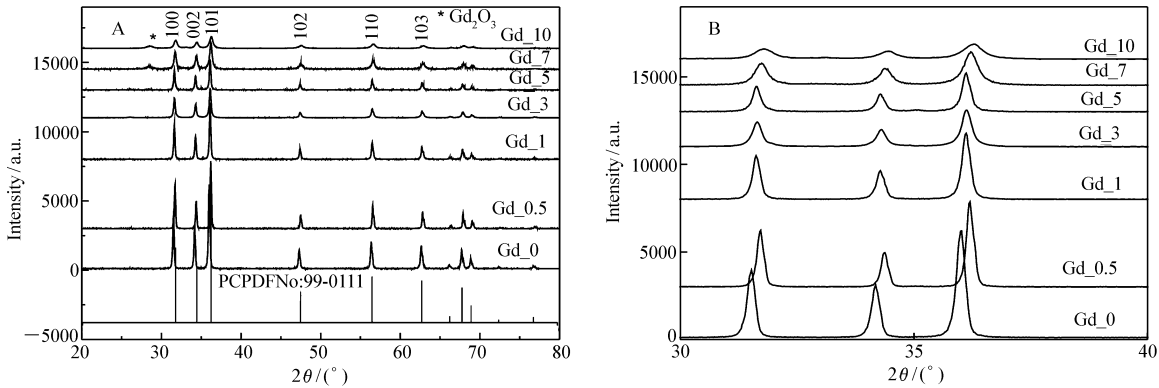


图3 掺杂 ZnO 样品的 XRD(A) 及掺杂 ZnO 样品的 XRD 在 2θ 为 30°~40° 之间的放大(B)  
Fig. 3 XRD patterns of Gd-doped ZnO(A) and enlarged XRD patterns of 2θ between 30° and 40°(B)

2.3 表面形貌分析 (SEM)

图 4 是部分前驱体和 Gd<sup>3+</sup> 掺杂量不同所得 ZnO 的 SEM 照片。从图 4 可以明显看出, 前驱体掺杂前后均呈片层状生长, 只是掺杂 1.0% 的 Gd<sup>3+</sup> 后前驱体生长更加规整, 向着同一个方向片状生长。这主要是配体中存在具有多种配位方式的羧基氧, 使得配位从桥联过渡到单齿和桥联共存, 形成链式结构。对比灼烧后所得 ZnO 及掺杂 ZnO 的 SEM 照片, 发现不掺杂 ZnO 颗粒大, 轮廓清晰, 呈两头尖的菱形, 颗粒间界限明显, 这意味 ZnO 晶化程度高。而掺杂后的 ZnO 形成长短不等的棱柱, 且随掺杂摩尔分数增加, 颗粒粒径下降。当掺杂摩尔分数超过 1%, 颗粒间界限变得模糊, 易聚集在一起。

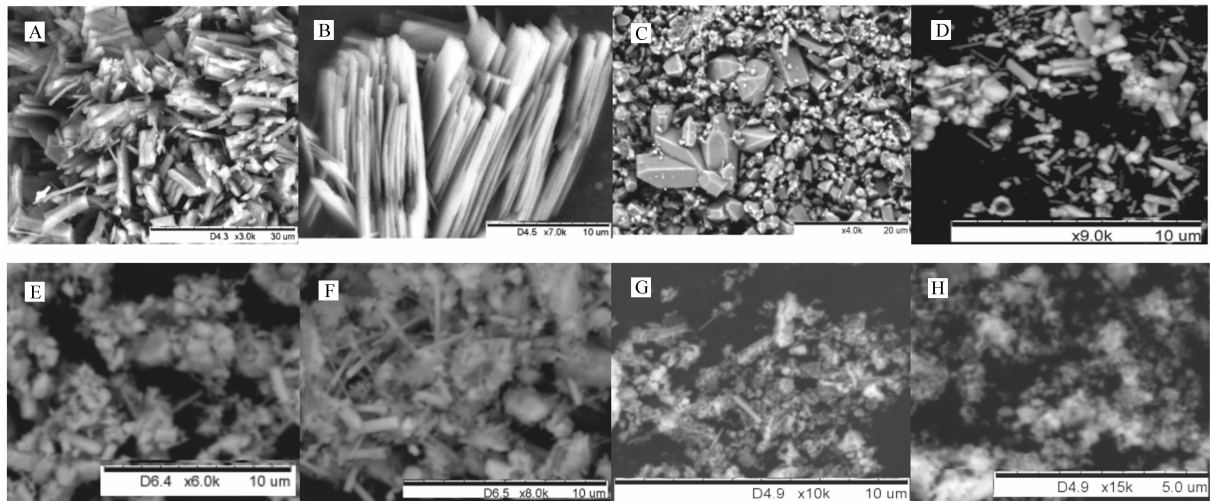


图4 部分 Gd<sup>3+</sup> 掺杂前驱体及 Gd<sup>3+</sup> 掺杂氧化锌的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of Gd<sup>3+</sup>-doped precursors and Gd-doped ZnO samples

A. Zn(EDTA)(NO<sub>3</sub>)·nH<sub>2</sub>O; B. Zn<sub>0.99</sub>Gd<sub>0.01</sub>(EDTA)(NO<sub>3</sub>)·nH<sub>2</sub>O; C. Gd<sub>0</sub>; D. Gd<sub>0.5</sub>; E. Gd<sub>1</sub>; F. Gd<sub>5</sub>; G. Gd<sub>7</sub>; H. Gd<sub>10</sub>

2.4 光学性质分析

材料的光催化性影响因素很多,如外界因素光源的强度和波长等,内部因素如催化剂的晶体结构、颗粒大小以及能带结构等。其中催化剂的禁带是一个重要因素,它决定照射光能否被催化剂吸收,能否激发产生光生电子和空穴。在 400 ~ 800 nm 范围内对部分样品进行固体粉末漫反射测试 (见图 5A),同时以  $(Ah\nu)^2$  作为纵坐标,  $h\nu$  为横坐标作图,并对曲线中近直线部分进行回归,回归线与  $x$  轴相交得  $E_g$ ,结果如图 5B 和表 2 所示。由带隙值  $E_g$  和各物质的绝对电负性,根据经验公式<sup>[7]</sup>进行能带结构计算,结果见表 2。

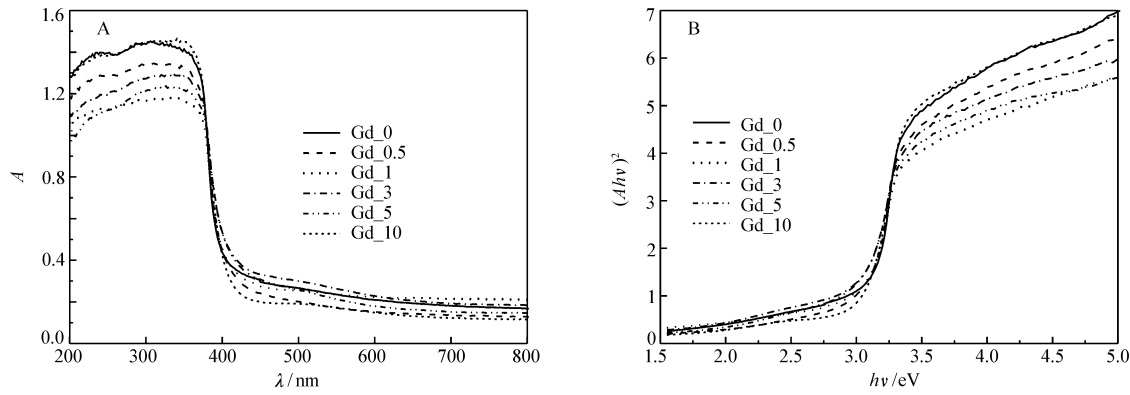


图 5 Gd 掺杂 ZnO 的紫外可见漫反射光谱图(A)及  $(Ah\nu)^2$ - $h\nu$  关系曲线(B)  
Fig.5 DRS of Gd-doped ZnO samples(A) and relation curves of  $(Ah\nu)^2$  and  $h\nu$ (B)

表 2 部分  $Gd^{3+}$  掺杂 ZnO 样品的带隙及能级结构  
Table 2 Band structure and  $E_g$  of some Gd-doped samples

| Doping molar fraction/% | $E_g$ /eV            | $E(CB)$ /eV           | $R^2$   | $E(VB)$ /eV          |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|---------|----------------------|
| —                       | 3.20 <sup>[12]</sup> | -0.31 <sup>[12]</sup> |         | 2.89 <sup>[12]</sup> |
| 0                       | 3.14                 | -0.12                 | 0.998 9 | 3.02                 |
| 0.5                     | 3.06                 | -0.26                 | 0.999 0 | 2.80                 |
| 1.0                     | 3.05                 | -0.26                 | 0.998 5 | 2.79                 |
| 3.0                     | 3.02                 | -0.30                 | 0.998 4 | 2.72                 |
| 5.0                     | 3.02                 | -0.37                 | 0.998 6 | 2.65                 |
| 10                      | 2.98                 | -0.47                 | 0.999 2 | 2.51                 |

从表 2 可知,ZnO 的带隙、价带和导带等值均随着  $Gd^{3+}$  掺杂摩尔分数的增加而降低,带隙值小于由其它方法制备的 ZnO 以及离子掺杂 ZnO<sup>[6,8,11,13-18]</sup>。带隙值减小,有利于扩展对光的吸收范围,从紫外区扩展到部分可见区,半导体价带位置的提高有利于提高光生电子的还原能力,而导带的抬高降低了光生空穴的还原能力<sup>[9,19]</sup>。

为了解光生电子和空穴复合情况,在 254 nm 光照下作发射光谱图(图 6)。从图 6 可以看出,所有样品的发射光谱图相似,发射峰数目相同,个别峰位置有轻微的变化,发射峰强度随掺杂量的改变而变化。中心波长 390 nm 附近的弱发射峰为 ZnO 本征特征峰,属于近带边发射,来源于自由激发的激子复合引起的,400 nm 以上可见区的各种发射峰为 ZnO 基质中各种缺陷(如氧空位  $V_o^+$ 、锌空位  $V_{zn}^+$  和锌间隙空位  $Zn_i$  等)引起的各种发射峰<sup>[12-13,16-17]</sup>,无  $Gd^{3+}$

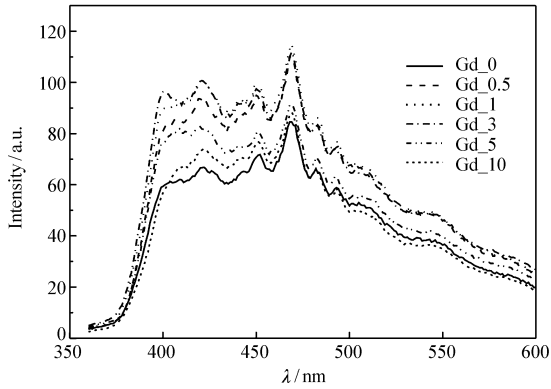


图 6 Gd 掺杂 ZnO 的荧光光谱图  
Fig.6 FL spectra of Gd-doped ZnO samplpes  
( $\lambda_{ex}$  = 254 nm)

的 *f-f* 电子跃迁产生辐射尖锐峰出现。可见区各发射峰中,中心波长 469 nm 左右的峰最强,该峰由处于间隙能级中 Zn 跃迁到中性空位能级引起的,中心波长 494 nm 附近的发射峰最弱,由氧空位  $V_O^{\bullet}$  从导带跃迁到价带顶部所引起的。所有制备产物中,发光强度最大的产物为 Gd\_3,发光强度最弱的产物是 Gd\_0。上述结果可能与物相、结晶度及颗粒大小等有关:随着 Gd 掺杂摩尔分数的增加,产物的结晶度降低,表面缺陷增加,适当的缺陷可提高成为光生载流子的分离,过多空位缺陷则成为光生电子和空穴的复合点,增大光生电子和空穴的复合几率,从而发射光强度增强。另外,高掺杂形成的(3% 以上)样品中出现与 ZnO 形成异质相的  $Gd_2O_3$ ,同时颗粒粒径降低明显,异质结的形成有利于光生电子和空穴的分离,粒径减小使得光生载流子的传输路径缩短,降低了光生电子和空穴在迁移过程中的复合几率,从而发射光强度下降。

2.5 样品的光催化性分析

2.5.1 掺杂比例对催化性的影响

图 7 是 MO 在 Gd<sup>3+</sup> 掺杂 ZnO 作用下的降解曲线(内插图为 MO 溶液在 Gd\_1 作用下的 UV-Vis 吸收光谱图)。从图 7 可以看出,掺杂对氧化锌的催化有不同程度的促进作用,并且 MO 的降解率随 Gd<sup>3+</sup> 掺杂摩尔分数的增加而增加,当掺杂摩尔分数超过 1% 时,MO 的降解率则逐渐下降,其中掺杂 1.0% 所得 Gd\_1 的活性最高,MO 在其作用下光照 3 h 后几乎完全降解。MO 溶液随光照时间的延长所对应 UV-Vis 吸收光谱也反映,光照 3 h 后 MO 分子中的 N=N 键(465 nm)和环中 C=C 键(273 nm)对应的吸收峰几乎消失。和不掺杂 ZnO 作用相比,在 Gd\_1 作用下 MO 的降解率提高了 58% (35%)。曝气 1 h 后,MO 在各掺杂 ZnO 上的的吸附率变化不大,由此说明颗粒比表面对 MO 降解影响不大。MO 降解结果与催化剂组成、结构、颗粒大小以及 Gd<sup>3+</sup> 电子结构等多方面有关。首先,少量掺杂可产生适当俘获光生空穴的空位缺陷,这样利于光生载流子分离,提高催化性;而过多掺杂形成的空位过多,此时空位反而成为光生载流子的复合中心,载流子的复合几率增大,造成催化性能降低,MO 降解率下降。其次,*f* 轨道使得 Gd<sup>3+</sup> 掺杂 ZnO 后晶体内部形成的次级能级比 ZnO 的导带能级低,这样光生电子从价带跃迁到次级能级比直接跃迁到 ZnO 的导带更容易。同时,当 Gd<sup>3+</sup> 俘获光生电子变成 Gd<sup>2+</sup>,具有 4*f*<sup>8</sup> 电子构型的 Gd<sup>2+</sup> 能量高不稳定,易释放被俘获电子,变成能量较低、稳定性更高且轨道半充满的 Gd<sup>3+</sup> (4*f*<sup>7</sup>),从而完成光生电子的转移,实现光生载流子的分离,提高催化性,MO 降解率提高。最后,高掺杂时虽然产生异相结构,且颗粒粒径小,电子从晶体内部向表面迁移的距离短,但产物结晶度过低,结构缺陷过多,光生电子传输路径复杂,这样光生载流子复合几率提高,因此催化性能降低,MO 降解下降。

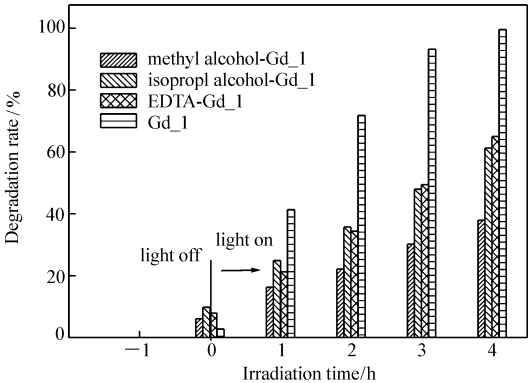
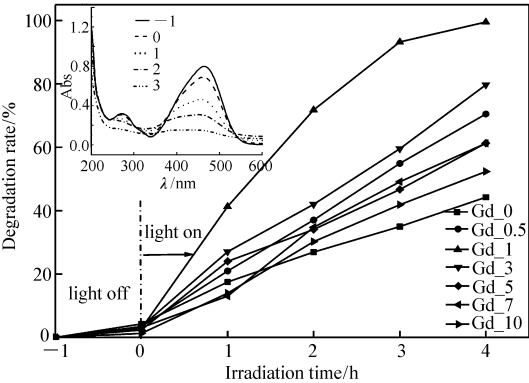


图 7 MO 在 Gd 掺杂 ZnO 作用下随光照时间的降解曲线

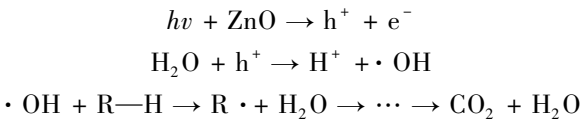
Fig. 7 Degradation curves of MO along with irradiation time of light in present of Gd-doped ZnO samples (Inset: Absorption spectra of MO in present of Gd\_1)

图 8 MO 在 Gd\_1 和捕获剂共同作用下的降解率  
Fig. 8 Degradation rates of MO in the present of Gd\_1 and scavengers

2.5.2 MO 溶液降解的机理分析

EDTA 对空穴具有捕获能力,异丙醇对羟基自由基捕获,而甲醇则对空穴和羟基自由基均捕获<sup>[20]</sup>。

为了解 MO 的降解机理,在加有 Gd\_1(1g/L)的 MO(10 mg/L)溶液中分别加入 5 mL 的 2 mmol/L 甲醇、异丙醇、EDTA 溶液。在同一条件下进行光降解,结果见图 8。从图 8 可以发现,3 种物质的加入对于 MO 降解均有不同程度的抑制,和不加捕获剂环境相比,MO 的降解率下降 70%。上述结果说明,MO 在该催化剂作用下存在两种反应机理,即空穴机理和羟基自由基氧化机理,因此光生空穴是 MO 降解的关键物种。MO 具体降解机理可用如下方程:



2.5.3 催化剂的选择性

为了解催化剂是否具有选择性,分别对 MB (10 mg/L)、MO(10 mg/L)以及 MB 与 MO 的混合液(各 5 mg/L)进行降解研究,结果如图 9。从图 9 可以看出,单独的 MB 和 MO 分别在 Gd\_0 及 Gd\_1 催化作用下,MB 不仅比 MO 更容易被吸附,同时光降解也更快,并且在 Gd\_1 作用下光照 2 h 降解基本完全。而在 MO 和 MB 混合液中,Gd\_0 和 Gd\_1 对 MO 的吸附量更大,分别为 13.59% 和 23.71%,相应降解也更快,光照 1 h 其降解率分别为 59.13% 和 83.69%,但光照 3 h 两种底物均能降解完全。由此说明,Gd\_0 和 Gd\_1 对混合液中 MO 光降解具有优先选择性催化。ZnO 及掺杂 ZnO 对 MB 和 MO 的选择性催化与底物本身结构有关。MB 分子中存在由 3 个共平面六元环构成的共轭体系,而 MO 则是通过N=N连接的两个六元环构成的共轭体系,这样 MO 的稳定性较低,破坏键所需要的能量低,因此当二者共存时,MO 优先降解。

2.6 催化剂的耐酸碱性

在装有 0.0010 mol 的 Gd\_0 和 Gd\_1 的小瓶中,分别加入过量不同浓度的 HCl 和 NaOH,对比各瓶的浑浊程度以此判断催化剂的溶解性和溶解快慢(表 3)。1 h 后发现,两种样品的溶解性和溶解速率随着溶液浓度的提高而增大,其中 Gd\_0 能稳定在 2 mol/L 及以下的酸碱溶液中,而 Gd\_1 对酸碱的稳定性范围宽些,可达 3 mol/L。由此说明,掺杂能提高氧化锌的耐酸碱性。ZnO 耐酸碱性的提高可能与结构的改变有关。XRD 结果揭示,Gd\_1 中 Gd<sup>3+</sup> 进入 ZnO 晶格形成固溶体而不是单纯的 ZnO,因此提高了 ZnO 对酸碱性的耐腐蚀性。

表 3 Gd\_0 和 Gd\_1 耐酸碱性实验数据  
Table 3 Data of acid-resistant alkalinity about Gd\_0 and Gd\_1

| <i>c</i> /(mol·L <sup>-1</sup> ) | HCl |   |   |   |   |   | NaOH |   |   |   |
|----------------------------------|-----|---|---|---|---|---|------|---|---|---|
|                                  | 12  | 6 | 4 | 3 | 2 | 1 | 6    | 3 | 2 | 1 |
| Gd_0                             | +   | + | + | + | + | - | +    | + | - | - |
| Gd_1                             | +   | + | + | - | - | - | +    | - | - | - |

+ :solube, - :insoluble.

2.7 催化剂的电化学分析

光生电子-空穴对的产生、分离、复合以及迁移对光催化剂催化性产生很大的影响。而光生载流子的产生、分离、复合及传输可通过光电流响应大小以及电子寿命进行表征。在开路电压下,对涂有 1 cm<sup>2</sup> 样品的导电玻璃在 365 nm 光照下进行光响应电流测试和阻抗测定,结果分别如图 10 和图 11 所示。可以看出,所有样品避光(室内自然光)时有微弱的光电流,而光照下光电响应明显增强,电流密度随掺杂量的增加而变化,其中掺杂量 1% 的样品光电流密度响应值最大,达 10 mA/m<sup>2</sup>,光照电流密度变化值见

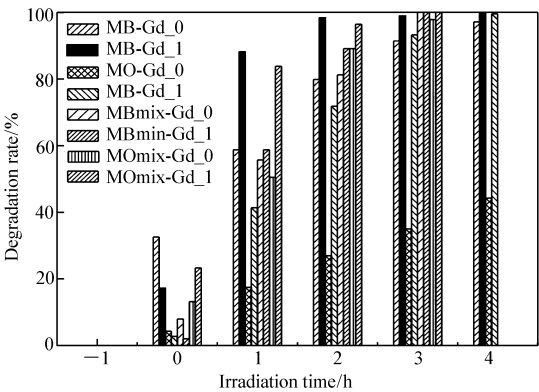


图 9 单独以及混合液中 MB 和 MO 分别在 Gd\_0 和 Gd\_1 作用下的降解率

Fig. 9 Degradation rates of MB and MO alone or mixture in present of Gd\_0 and Gd\_1, respectively

表 4. 室内自然光下光电流产生说明,该类催化剂可添加到涂料中,作为去除室内有害物质的候选光催化剂。

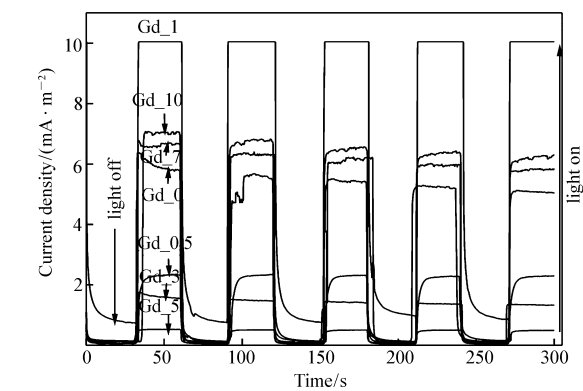


图 10 样品光照下的光电流响应曲线  
Fig. 10 Photo-current response curves of samples

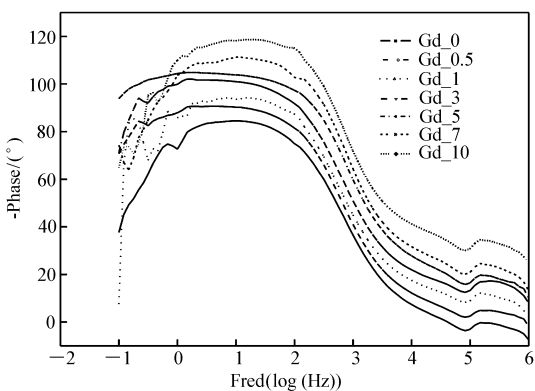


图 11 光照下交流阻抗测试所得样品的波特图  
Fig. 11 Bode plots of samples under irradiation light

表 4 部分样品的光电响应数据  
Table 4 Data of photo-electric response about some prepared samples

| Doping molar fraction/% | Current density/( mA · m <sup>-2</sup> ) | <i>f</i> <sub>max</sub> /Hz |
|-------------------------|--|-----------------------------|
| 0                       | 5.56                                     | 12.1                        |
| 0.5                     | 2.30                                     | 4.61                        |
| 1                       | 10.8                                     | 6.81                        |
| 3                       | 1.46                                     | 1.78                        |
| 5                       | 0.50                                     | 2.15                        |
| 7                       | 6.27                                     | 12.1                        |
| 10                      | 6.58                                     | 21.5                        |

从图 11 可见,与未掺杂的 ZnO 相比,掺杂后的部分样品最大相角对应的频率从高频向低频移动,以相角最大时所对应的频率按  $t_e = 1/(2\pi f_{\max})$  计算电子寿命<sup>[21]</sup>,结果发现电子寿命随掺杂摩尔分数增加先增加而后下降,其中 3% 掺杂时电子寿命最长。上述结果说明,适当掺杂可提高光生载流子的分离,加快传输电子速率,降低光生载流子的复合几率,这样有利于提高光催化性能。

3 结 论

以 EDTA 作为配位剂,通过配位前驱体法合成掺杂的前驱体,在相对较低的温度下进行热分解可获得不同掺杂摩尔分数的氧化锌纳米颗粒。低掺杂获得单相的氧化锌,而随着掺杂摩尔分数提高,形成由氧化锌与 Gd<sup>3+</sup> 的氧化物两相构成的复合物,晶粒随掺杂摩尔分数的增加而下降。采用该方法制备的 ZnO 带隙为 3.14 eV,且 Gd 掺杂能改变氧化锌的能带结构,使得带隙值随掺杂摩尔分数增加而降低到 2.98 eV。Gd<sup>3+</sup> 掺杂可提高氧化锌的光催化性和稳定性,其中 1% 的掺杂为最适量的比例,与在 ZnO 催化下相比,甲基橙(MO)在其作用下降解率提高 1 倍。在 MO 和亚甲基蓝(MB)混合液中,制备的 ZnO 和 1% 掺杂 ZnO 对 MO 的降解具有选择性,优先催化。另外,掺杂适当可以使能带结构发生改变,导带和禁带均提升,还能提高光电响应,使得光电流密度和光生电子的寿命增大,电子的传输速率加快。

参 考 文 献

[1] Chang C J, Huang K L, Chen J K, *et al.* Improved Photocatalytic Hydrogen Production of ZnO/ZnS Based Photocatalysts by Ce Doping[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2015, **25**: 82-89.  
[2] Samadi M, Zirak M, Naseri A, *et al.* Recent Progress on Doped ZnO Nanostructures for Visible-Light Photocatalysis[J]. *Thin Solid Film*, 2016, **605**: 2-19.



- [3] Yan L, Liu J C, Lu T, *et al.* Morphology, Photoluminescence and Gas Sensing of Ce-doped ZnO Microspheres[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2015, **25**:3657-3663.
- [4] SHI Shimeng, CUI Entian, DONG Pengyu, *et al.* Preparation and Photocatalytic Performance of ZnO/C Composite[J]. *New Chem Mater*, 2017, (1):127-129 (in Chinese).  
时士猛, 崔恩田, 董鹏玉, 等. ZnO/C 复合材料的制备及其光催化性能[J]. 化工新型材料, 2017, (1):127-129.
- [5] LI Ru, YU Liangmin, YAN Xuefeng, *et al.* Morphology-controlled Preparation and Photocatalytic Properties of Cu<sub>2</sub>O/ZnO Microstructures[J]. *Chem Res Chinese Univ*, 2017, **38**:267-274 (in Chinese).  
李如, 于良民, 闫雪峰, 等. Cu<sub>2</sub>O/ZnO 的形貌可控制备及光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2017, **38**:267-274.
- [6] ZHAO Yanru, MA Jianzhong, LIU Junli. Research Progress on Visible-light Responding ZnO-Based Nanocomposite Photocatalyst[J]. *J Mater Eng*, 2017, **45**:129-137 (in Chinese).  
赵燕茹, 马建忠, 刘俊莉. 可见光响应型 ZnO 基纳米复合光催化材料的研究进展[J]. 材料工程, 2017, **45**:129-137.
- [7] CAI Weimin, LONG Mingce. Environmental Photocatalytic Material and Photocatalytic Purification Technology [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2011 (in Chinese).  
蔡伟民, 龙明策. 环境光催化材料与光催化净化技术[M]. 北京: 上海交通大学出版社, 2011.
- [8] YIN Qiaoqiao, QIAO Ru, TONG Guoxiu. Preparation and Photocatalytic Application of Ion-Doped ZnO Functional Nanomaterials[J]. *Prog Chem*, 2014, **26**(10):1619-1632 (in Chinese).  
殷巧巧, 乔儒, 童国秀. 离子掺杂氧化锌光催化纳米功能材料的制备及其应用[J]. 化学进展, 2014, **26**(10):1619-1632.
- [9] LIU Shouxin, LIU Hong. Photocatalytic and Photocatalytic Foundations and Applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:57-59 (in Chinese).  
刘守新, 刘鸿. 光催化及光催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006:57-59.
- [10] Mari B, Singh K C, Verma N, *et al.* Optical Properties of Yb-Doped ZnO/MgO Nanocomposites[J]. *Ceram Int*, 2016, **42**(11):13018-13023.
- [11] Baturay S, Ocak Y S, Kaya D. The Effect of Gd Doping on the Electrical and Photoelectrical Properties of Gd: ZnO/p-Si Heterojunctions[J]. *J Alloys Compd*, 2015, **645**:29-33.
- [12] Xu Y, Schoonen M A A. The Absolute Energy Positions of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals[J]. *Am Mineral*, 2000, **85**:543-556.
- [13] Jr A Franco, Pessoni H V. Optical Band-Gap and Dielectric Behavior in Ho-Doped ZnO Nanoparticles[J]. *Mater Lett*, 2016, **180**:305-308.
- [14] XU Xiaoqi. Effects of Intrinsic Defects and Impurities on the Luminescence in ZnO [D]. University of Science and Technology of China, 2009 (in Chinese).  
徐小秋. ZnO 中本征缺陷和掺杂与发光的关系及其作用机理[D]. 中国科学技术大学, 2009.
- [15] Ashokkumar M, Muthukumaran S. Effect of Ni Doping on Electrical, Photo Luminescence and Magnetic Behavior of Cu Doped ZnO Nanoparticle[J]. *J Lumin*, 2015, **162**:97-153.
- [16] Xian F, Li X. Effect of Nd Doping Level on Optical and Structural Properties of ZnO: Nd Thin Film Synthesized by the Gel-Gel Route[J]. *Opt Laser Technol*, 2013, **45**:505-512.
- [17] Silambarasan M, Vanan S Sara, Soga T. Effect of Fe-Doping on the Structural, Morphological and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Solution Combustion Process[J]. *Phys E*, 2015, **71**:109-116.
- [18] Mohd Mubashshir Hasan Farooqi, Srivastava Rajneesh K. Enhanced UV-Vis Photo-conductivity and Photo-luminescence by Doping of Samarium in ZnO Nanostructures Synthesized by Solid State Reaction Method[J]. *Optik*, 2016, **127**:3991-3998.
- [19] ZHANG Jinlong, CHEN Duo, TIAN Baozhu, *et al.* Photocatalyst [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology University Press, 2012:13-20 (in Chinese).  
张金龙, 陈铎, 田宝柱, 等. 光催化剂[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2012:13-20.
- [20] CUI Congwei, SUN Shiquan, HUANG Junli. Comparative Analysis of Hydroxyl Radical Scavengers[J]. *J Harbin Univ Commerce (Nat Sci Ed)*, 2004, **20**(3):342-345 (in Chinese).  
崔崇威, 孙士权, 黄君礼. 羟自由基捕捉剂的比较分析[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2004, **20**(3):342-345.
- [21] Kim S K, Gopi C V V M, Rao S S, *et al.* Highly Efficient Yttrium-Doped ZnO Nanorods for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **365**:136-142

# Preparation and Performance of Gd<sup>3+</sup>-Doped ZnO

ZHANG Yuan<sup>a</sup>, XU Jiabin<sup>a</sup>, DENG Hongquan<sup>b</sup>, JIANG Qiying<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>*School of Materials Science and Engineering*; <sup>b</sup>*Center of Engineering Technology*,  
*Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China*)

**Abstract** In order to improve photocatalytic activity and acid-resistant alkalinity of ZnO and expand the absorption range of light, nanosized ZnO particles doped with Gd<sup>3+</sup> (Zn<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0 ~ 0.1)) were synthesized by thermal decomposition of the coordinated precursor, in which ethylenediamine tetraacetic acid (H<sub>4</sub>EDTA) is the ligand. Effects of the doping amount of Gd<sup>3+</sup> on the structure, phase, morphology, optical properties and photo-electrical behaviors of ZnO were studied by X-ray diffraction (XRD) spectrometry, ultraviolet-visible diffuse reflection spectroscopy (UV-Vis DRS), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, fluorescence spectroscopy (FL), scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), dynamic photoelectrical current curve (*i-t*), etc. XRD results show that when the amount of Gd<sup>3+</sup> is below 3%, there is a single phase of ZnO with hexagonal wurtzite structure. With the increase of Gd<sup>3+</sup> doping (>3%), a little bit of second phase of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows up and the grain size of ZnO is reduced. From *i-t* results, Gd<sup>3+</sup> doping amount of 1% exhibits the biggest current density of 10 mA/m<sup>2</sup>. With the increase of Gd<sup>3+</sup> doping, the band structure of ZnO is changed, the value of conduction band (CB), valence band (VB) and band-gap value (*E<sub>g</sub>*) of ZnO are all reduced. At the same time, photo-degradation results of methyl orange (MO) reveal that Gd<sup>3+</sup> doping can enhance the photocatalytic activity of ZnO, and the suitable amount is 1%. The catalytic selectivity and acid-resistant alkalinity of ZnO and Gd-doped ZnO were also studied simply.

**Keywords** ZnO; photo-catalysis; Gd<sup>3+</sup>; doping; photoelectric response

Received 2019-06-21; Revised 2019-08-29; Accepted 2019-09-20

Supported by Sichuan's Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduate (No. S201910619032).

Corresponding author: JIANG Qiying, associate professor; Tel: 0816-2419201; E-mail: jqy\_163@163.com; Research interests: preparation and applications of composite compounds