

Fe、Ni 掺杂 ZnO 纳米材料的光学、磁性及光催化性能的研究

潘会, 胡轶*, 胡帅帅

(新疆师范大学化学化工学院, 新疆乌鲁木齐 830054)

摘要:采用草酸-氨水两步共沉淀法制备了 ZnO 以及 Fe、Ni 掺杂的 $Zn_{1-x}M_xO$ ($0.00 \leq x \leq 0.06$) 纳米材料, 利用 XRD、UV-Vis、PL 和 VSM 对其结构、光学和磁学性质进行表征与分析, 并以亚甲基蓝溶液为模拟污染物, 评价了 $Zn_{1-x}M_xO$ 材料的光催化降解性能, 考察 Fe、Ni 掺杂对 ZnO 结构、光学、磁学性质和光催化降解性能的影响。结果表明, 所有的 $Zn_{1-x}M_xO$ 样品都具有六方纤锌矿结构; Fe、Ni 掺杂提高了 ZnO 的可见光吸收, 且随着掺杂浓度的增加, $Zn_{1-x}M_xO$ 样品的带隙宽度减小; ZnO 和 $Zn_{1-x}M_xO$ 材料的光致发光主要有蓝光发射和绿光发射; Fe、Ni 掺杂后的 $Zn_{1-x}M_xO$ 样品表现出明显的室温铁磁性, 随着掺杂浓度的增加, $Zn_{1-x}Fe_xO$ 的磁性增加, 而 $Zn_{1-x}Ni_xO$ 的磁性减小; Fe、Ni 的掺杂浓度对 ZnO 的光催化降解性能产生较大的影响, 高浓度掺杂反而降低了 ZnO 的光催化降解性能。

关键词: ZnO; 掺杂; 光学; 磁学; 光催化性能

中图分类号: O64

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0136-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.07.029

Optical, magnetic and photocatalytic properties of Fe/Ni doped ZnO nanoparticles

PAN Hui, HU Yi*, HU Shuai-shuai

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

Abstract: Fe/Ni doped ZnO nanoparticles ($Zn_{1-x}M_xO$ ($0.00 \leq x \leq 0.06$)) are synthesized by oxalate and ammonia co-precipitation method, with different Fe and Ni contents. The effects of Fe and Ni doping on the crystallite structure, optical and magnetic properties of ZnO are respectively characterized by XRD, UV-Vis, PL and VSM. The photocatalytic activities of $Zn_{1-x}M_xO$ samples are evaluated via the degradation of methylene blue. Results indicate that the synthesized $Zn_{1-x}M_xO$ nano-particles exhibit hexagonal wurtzite crystal structure. Fe and Ni doping has enhanced the absorption ability of ZnO to light in visible light region. In addition, the band gap of $Zn_{1-x}M_xO$ nano-particles is observed to decrease with the increase of Fe and Ni percentages. The photoluminescence characteristics of $Zn_{1-x}M_xO$ show blue emission and green emission peaks. Magnetic study assures Fe and Ni doped ZnO nanoparticle shows room temperature ferromagnetism and the magnetism increases with increasing Fe concentration, but decreases with increasing Ni concentration. The doping concentrations of Fe and Ni have a great impact on the photocatalytic activity of ZnO, and the photocatalytic tests show that over high doping concentrations of Fe and Ni will reduce the photocatalytic property of ZO.

Key words: ZnO; doping; optical; magnetism; photocatalytic property

ZnO 纳米材料在光、电、磁以及敏感性等方面具有独特的优势, 其室温下禁带宽度约为 3.37 eV, 在环境净化方面显示出应用潜力^[1-3]。稀磁半导体(DMS)可以同时利用半导体的信息处理与磁性材料的信息存储功能而引起了研究者的广泛关注。自从 Dietl 等^[4]从理论上预测过渡金属离子掺杂宽禁带半导体可以实现室温铁磁性, ZnO 成为研究室温或更高的温度下实现铁磁性的材料之一。近年来, 关于 Fe 和 Ni 离子掺杂 ZnO 对其磁性的影响报导较

多。尽管多数研究显示 Fe、Ni 离子掺杂 ZnO 具有室温铁磁性^[5-10], 但也有研究发现 Fe、Ni 离子掺杂 ZnO 后表现出反铁磁性或者顺磁性^[11-12]。这主要是由于过渡金属离子掺杂 ZnO 材料的磁性与制备方法有着密切的关系^[13]。目前, 对于过渡金属离子掺杂的磁性起源机理的研究尽管已经获得了较多的研究成果^[14], 但是仍然存在磁性起源机理模糊不清以及居里温度低等问题, 从而制约了其发展和应用^[9]。过渡金属离子掺杂不但能够改变 ZnO 的磁

收稿日期: 2019-09-10; 修回日期: 2020-05-06

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金(2017D01A53)

作者简介: 潘会(1986-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为无机材料合成, panhui86@163.com; 胡轶(1981-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为无机材料合成, 通讯联系人, 94128805@qq.com。

学性质,还能提高 ZnO 的光能利用率,有效分离光生载流子,提高其光催化效率,是一种简单且有效改善 ZnO 光催化性能的方法^[15]。目前,对 Fe、Ni 掺杂 ZnO 纳米材料的光降解性能研究较多^[16-17]。但是,关于掺杂后能否提高 ZnO 材料的光降解性能仍然存在不一致性^[15]。因此,对 Fe、Ni 掺杂 ZnO 纳米材料的结构、光学、磁学和光催化降解性能进行研究及探讨非常有必要。

笔者采用简单、温和的草酸-氨水两步共沉淀法制备不同 Fe 和 Ni 掺杂浓度的 $Zn_{1-x}M_xO$ ($0.00 \leq x \leq 0.06$) 材料。同时,研究了 Fe 和 Ni 掺杂对 ZnO 的结构、光学和磁学性能的影响,并以亚甲基蓝溶液为模拟污染物,考察 $Zn_{1-x}M_xO$ 的光催化降解性能。

1 实验方法

1.1 $Zn_{1-x}M_xO$ 材料的制备

采用草酸-氨水两步共沉淀法制备 $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Fe, Ni, 0.00 \leq x \leq 0.06$) 材料。将乙酸锌和硝酸铁、硝酸镍按化学计量比溶解于 80 mL 的去离子水(以掺杂浓度 $x = 0.04$ 为例,Fe/Zn 的摩尔比为 1:24);在上述混合溶液中缓慢滴加 1 mol/L 的草酸溶液,直至 pH = 2,有白色沉淀生成,将混合物在 80℃ 下磁力搅拌 1.5 h。随后,在上述混合物中逐渐加入浓氨水且不断搅拌,观察到继续有白色沉淀生成,当 pH = 8 时停止滴加氨水,并继续搅拌 1.5 h,冷却至室温。用去离子水和无水乙醇反复洗涤白色沉淀,抽滤,烘干 2 h。将白色沉淀在 600℃ 空气中焙烧 5 h,得到不同掺杂浓度的 $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Fe, Ni, 0.00 \leq x \leq 0.06$) 材料。

1.2 样品的表征

利用 PHASER-D2 型 X 射线衍射仪(XRD,德国 BRUKER 公司生产)对样品的结构进行表征;利用日本岛津生产的 UV-2550PC 紫外-可见漫反射光谱仪对样品进行测量,测量范围为 240~800 nm;利用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪(PL)对样品的光致发光性质进行分析,激发波长为 325 nm;利用 MPMS-3 型振动样品磁强计(Quantum Design)对样品的磁性进行分析。

1.3 光催化降解活性评价

光催化降解亚甲基蓝活性评价在自制的光催化降解反应器中进行。具体步骤如下:称取 50 mg $Zn_{1-x}M_xO$ 加入到 50 mL 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,在暗箱搅拌 30 min 达到饱和吸附后,将烧杯置于 200 W 的氙灯照射下进行光降解反应,每隔

10 min 取样 5 mL,离心取上层清液,用 722N 可见分光光度计测量亚甲基蓝在 664 nm 处的吸光度 A ,通过标准曲线计算相应的浓度,计算亚甲基蓝降解率:

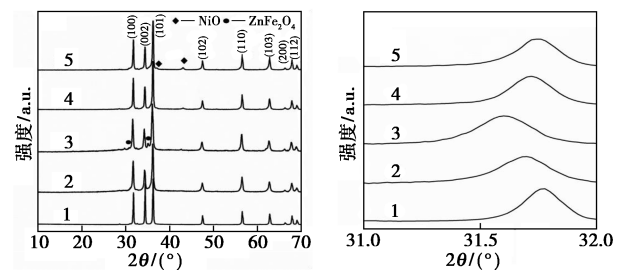
$$\text{亚甲基蓝的降解率}(\%) = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为亚甲基蓝的初始浓度; C_t 为亚甲基蓝降解 t 时间后的浓度。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

ZnO 和 $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Fe, Ni, 0.00 \leq x \leq 0.06$) 样品的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1(a)可知,所有样品均出现了氧化锌的特征衍射峰,与 PDF 标准卡片(JCPDS No. 36-1451)一致,属于六方纤锌矿结构。当 $x = 0.04$ 时, $Zn_{0.96}Fe_{0.04}O$ 样品中没有出现 Fe 金属团簇或者 Fe^{3+} 固溶相杂质。然而,随着 Fe 摩尔分数的增加, $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O$ 样品中出现了杂质相 $ZnFe_2O_4$ 的特征衍射峰,与文献[18]中的报道类似。而在 $Zn_{1-x}Ni_xO$ 样品中,均出现了杂质相 NiO 的特征衍射峰。从图 1(b)的(100)衍射峰发现,与纯 ZnO 晶体相比,掺杂后 $Zn_{1-x}M_xO$ 的 XRD 衍射峰向小角度方向移动,说明 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 均在一定程度上进入了 ZnO 的晶体结构,与 Salem^[19] 和 Kumar^[8] 报道的结果一致。



(a) XRD 谱图

(b) XRD 谱图放大

1—ZnO; 2— $Zn_{0.96}Fe_{0.04}O$; 3— $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O$;
4— $Zn_{0.96}Ni_{0.04}O$; 5— $Zn_{0.94}Ni_{0.06}O$

图 1 ZnO 和 $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Fe, Ni, 0.00 \leq x \leq 0.06$) 样品的 XRD 谱图

根据布拉格公式和谢乐公式对样品的晶体参数和晶粒大小进行计算,结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,Fe 和 Ni 掺杂均会导致 ZnO 晶粒尺寸减小。其中,随着掺杂量的增加,晶粒尺寸减小的更加明显,而且 Fe 掺杂对 ZnO 晶粒尺寸的影响大于 Ni。此外,Fe 和 Ni 掺杂后样品的晶胞参数变大,且随着掺杂浓度的升高,晶胞参数呈现线性变化。这是因为 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 与 Zn^{2+} 的离子半径不同, Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 以填隙式进入晶格或者替代 Zn^{2+} 的位置,使晶格参数

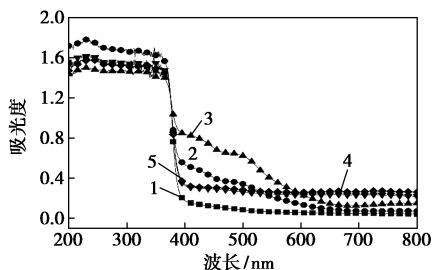
发生变化^[5-6],从而进一步证明 Fe³⁺和 Ni²⁺进入了 ZnO 晶体结构。

表 1 根据布拉格公式和谢乐公式计算得到的微结构参数

样品	2θ(100)/ (°)	d(002)/ nm	d(101)/ nm	a/nm	c/nm	D/nm
ZnO	31.78	0.2603	0.2476	0.3251	0.5206	42.90
Zn _{0.96} Fe _{0.04} O	31.71	0.2608	0.2481	0.3256	0.5216	31.40
Zn _{0.94} Fe _{0.06} O	31.61	0.2615	0.2486	0.3266	0.5230	29.33
Zn _{0.96} Ni _{0.04} O	31.76	0.2605	0.2477	0.3251	0.5210	36.62
Zn _{0.94} Ni _{0.06} O	31.72	0.2606	0.2478	0.3253	0.5213	33.99

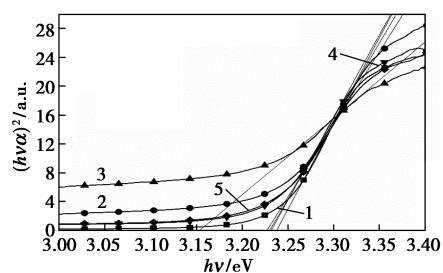
2.2 光学性质分析

ZnO 和 Zn_{1-x}M_xO (M = Fe、Ni, 0.00 ≤ x ≤ 0.06) 样品的 UV-Vis 谱图如图 2 所示。由图 2 可知,所有样品在 200~380 nm 的紫外光区均有较高的吸收值,而在可见光区,纯 ZnO 的光吸收几乎为零。掺杂 Fe 和 Ni 之后,Zn_{1-x}M_xO 样品在紫外光区的吸收几乎保持不变,并且在可见光区有明显的吸收,此外,样品的吸收带边均发生明显的红移。这是由于 Fe 和 Ni 进入 ZnO 的晶格,导致 ZnO 的价带电子与晶格中 Fe³⁺和 Ni²⁺的 d 轨道电子之间发生 sp-d 杂化作用,引起光吸收边红移^[6]。ZnO 和 Zn_{1-x}M_xO 的带隙曲线如图 3 所示。根据图 3 可推测出各样品的光学带隙 E_g,通过计算得知 ZnO、Zn_{0.96}Fe_{0.04}O、Zn_{0.94}Fe_{0.06}O、Zn_{0.96}Ni_{0.04}O、Zn_{0.94}Ni_{0.06}O 的能隙 E_g 分别为 3.24、3.22、3.15、3.23、3.23 eV。因此,掺杂后 Zn_{1-x}M_xO 样品的带隙变窄,这是由于 Fe³⁺和 Ni²⁺进入到 ZnO 的晶格,使 ZnO 导带的 s、p 电子与 Fe 和 Ni 的 d 电子发生强烈的 sp-d 能量交换,引起导带位置降低,从而降低了禁带能量^[20]。而 Zn_{0.94}Fe_{0.06}O 样品的禁带宽度降幅最大,这是由于杂质相 ZnFe₂O₄ 具有较低的禁带宽度引起的。



1—ZnO; 2—Zn_{0.96}Fe_{0.04}O; 3—Zn_{0.94}Fe_{0.06}O;
4—Zn_{0.96}Ni_{0.04}O; 5—Zn_{0.94}Ni_{0.06}O

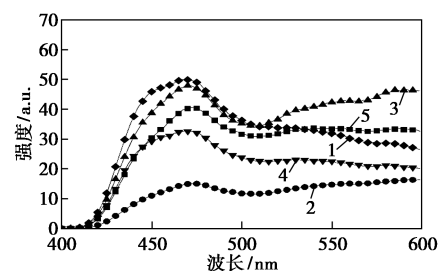
图 2 ZnO 和 Zn_{1-x}M_xO (M = Fe、Ni, 0.00 ≤ x ≤ 0.06) 的 UV-Vis 谱图



1—ZnO; 2—Zn_{0.96}Fe_{0.04}O; 3—Zn_{0.94}Fe_{0.06}O;
4—Zn_{0.96}Ni_{0.04}O; 5—Zn_{0.94}Ni_{0.06}O

图 3 ZnO 和 Zn_{1-x}M_xO (M = Fe、Ni, 0.00 ≤ x ≤ 0.06) 的带隙曲线

ZnO 和 Zn_{1-x}M_xO (M = Fe、Ni, 0.00 ≤ x ≤ 0.06) 样品的光致发光光谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出,所有样品在 475 nm 左右出现了蓝光发射峰,这主要来源于锌填隙原子缺陷能级到价带能级间的跃迁^[21]。与纯 ZnO 相比,掺杂后 Zn_{1-x}M_xO 的蓝光发射峰向低波长方向移动。所有样品在 500~600 nm 范围出现了 1 个较宽的绿色发光峰,这是由于氧空位与空穴的相互作用引起的^[22]。与纯 ZnO 相比,Zn_{0.96}Fe_{0.04}O 和 Zn_{0.96}Ni_{0.04}O 样品中的蓝光发射峰强度减弱,这是由于 Fe 和 Ni 掺杂阻碍电子和空穴的复合,增加了非辐射过程,从而导致发射峰减弱。但是,随着掺杂量的增加,杂质能级将表现为复合中心,引起发射峰增强。



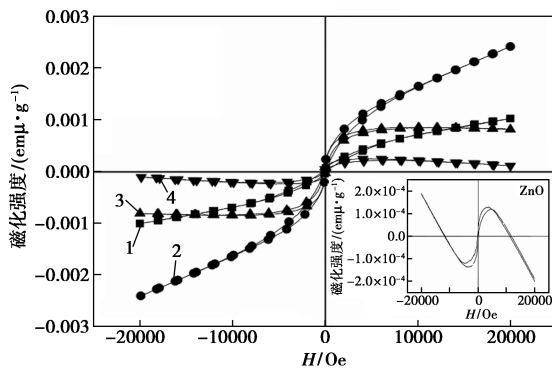
1—ZnO; 2—Zn_{0.96}Fe_{0.04}O; 3—Zn_{0.94}Fe_{0.06}O;
4—Zn_{0.96}Ni_{0.04}O; 5—Zn_{0.94}Ni_{0.06}O

图 4 ZnO 和 Zn_{1-x}M_xO (M = Fe、Ni, 0.00 ≤ x ≤ 0.06) 的光致发光谱图

2.3 磁性分析

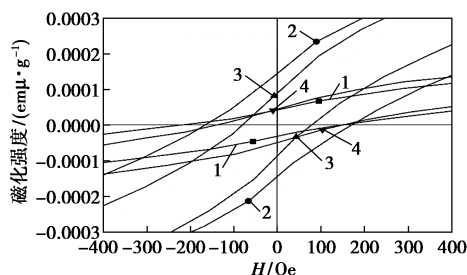
样品 Zn_{1-x}M_xO (M = Fe、Ni, 0.00 ≤ x ≤ 0.06) 在室温下测得的 M-H 曲线如图 5 所示,其中心放大的 VSM 图谱如图 6 所示。由图 5 可知,在外场强度较小时,纯 ZnO 样品出现了磁滞回线,具有一定的铁磁性,这是由于本征缺陷诱导材料产生的铁磁性。随着外场强度的增大,纯 ZnO 又表现出抗磁性。Fe 和 Ni 掺杂后,所有 Zn_{1-x}M_xO 样品均表现出磁滞回

线特性,说明样品均具有室温铁磁性。从图 6 可以看出,随着 Fe 掺杂量的增加, $Zn_{1-x}Fe_xO$ 的饱和磁化强度 M_s 和剩余磁化强度 M_r 呈现逐渐增加的趋势, $Zn_{0.96}Fe_{0.04}O$ 和 $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O$ 的 M_r 分别为 $4.23 \times 10^{-5} \text{ emu/g}$ 和 $1.43 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$ 。而 $Zn_{0.96}Fe_{0.04}O$ 和 $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O$ 的矫顽力 H_c 分别为 213 Oe 和 163 Oe, 呈现下降的趋势。随着外磁场强度增强, $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O$ 样品的铁磁性被顺磁性所压制,这是由于杂质相 $ZnFe_2O_4$ 引起的。 $Zn_{0.96}Ni_{0.04}O$ 样品的 M_s 和 M_r 分别为 $8.10 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$ 和 $8.72 \times 10^{-5} \text{ emu/g}$, 而 $Zn_{0.94}Ni_{0.06}O$ 样品的 M_s 和 M_r 分别降低为 $2.31 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$ 和 $4.23 \times 10^{-5} \text{ emu/g}$ 。随着 Ni 掺杂量的增加, $Zn_{1-x}Ni_xO$ 样品的 M_s 和 M_r 均呈现逐渐降低的趋势。说明 $Zn_{1-x}Ni_xO$ 样品中尽管有杂质相生成,但是室温铁磁性主要来源于 $Zn_{1-x}Ni_xO$ 的本征磁性。



1— $Zn_{0.96}Fe_{0.04}O$; 2— $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O$;
3— $Zn_{0.96}Ni_{0.04}O$; 4— $Zn_{0.94}Ni_{0.06}O$

图 5 ZnO 和 $Zn_{1-x}M_xO$ ($M=Fe, Ni$, $0.00 \leq x \leq 0.06$) 样品的 VSM 图谱



1— $Zn_{0.96}Fe_{0.04}O$; 2— $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O$;
3— $Zn_{0.96}Ni_{0.04}O$; 4— $Zn_{0.94}Ni_{0.06}O$

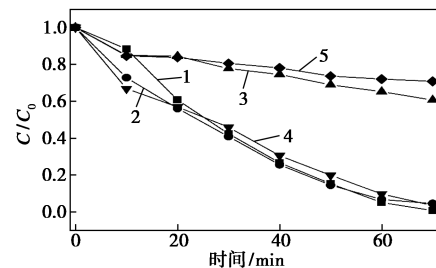
图 6 ZnO 和 $Zn_{1-x}M_xO$ ($M=Fe, Ni$,

$0.00 \leq x \leq 0.06$) 样品中心放大的 VSM 图谱

2.4 光催化性能分析

ZnO 和 $Zn_{1-x}M_xO$ ($M=Fe, Ni, 0.00 \leq x \leq 0.06$) 样品光催化降解亚甲基蓝的结果如图 7 所示。由图

7 可以看出,所有样品对亚甲基蓝都有一定的降解效果。纯 ZnO 、 $Zn_{0.96}Fe_{0.04}O$ 和 $Zn_{0.96}Ni_{0.04}O$ 样品经过 60 min 光照后,降解率分别达到 94.9%、93.3% 和 90.3%。随掺杂浓度提高, $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O$ 和 $Zn_{0.94}Ni_{0.06}O$ 样品经过 60 min 光照后的降解率降低至 34.8% 和 27.9%。由此可见,当掺杂浓度较低时,掺杂后的 $Zn_{0.96}Fe_{0.04}O$ 和 $Zn_{0.96}Ni_{0.04}O$ 样品能保持和纯氧化锌相当的光催化降解活性。然而,提高 Fe 和 Ni 的掺杂浓度, $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O$ 和 $Zn_{0.94}Ni_{0.06}O$ 样品的光降解效果反而低于纯氧化锌。这是因为在 Fe 和 Ni 掺杂量较多的情况时,晶体缺陷增多,杂质能级成为了电子和空穴的复合中心,引起光生载流子的失活,导致了光催化降解活性的降低,这与文献 [6] 中的报道一致。



1— ZnO ; 2— $Zn_{0.96}Fe_{0.04}O$; 3— $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O$;
4— $Zn_{0.96}Ni_{0.04}O$; 5— $Zn_{0.94}Ni_{0.06}O$

图 7 ZnO 和 $Zn_{1-x}M_xO$ ($M=Fe, Ni$,

$0.00 \leq x \leq 0.06$) 样品的光催化降解性能

3 结论

采用草酸-氨水两步共沉淀法成功制备了 Fe、Ni 掺杂的 $Zn_{1-x}M_xO$ 材料。所有掺杂后的样品都具有六方纤锌矿结构,并且 $Zn_{1-x}Ni_xO$ 中出现了 NiO 杂质相,而 $Zn_{0.94}Fe_{0.06}O$ 中出现第二相 $ZnFe_2O_4$ 。Fe、Ni 掺杂后提高了 ZnO 在可见光的吸收,吸收带边均发生明显的红移,并且随着掺杂浓度增加,带隙宽度逐渐减小。低浓度的 Fe、Ni 掺杂降低了 ZnO 的发光强度,而提高掺杂浓度又增加了其发光强度。掺杂后的 $Zn_{1-x}M_xO$ 样品出现明显的室温铁磁性,磁性随掺杂浓度升高而减弱。随着 Fe 掺杂浓度的增加, $Zn_{1-x}Fe_xO$ 的磁性增加,而 $Zn_{1-x}Ni_xO$ 呈现相反的趋势。Fe、Ni 的掺杂浓度对 ZnO 的光催化降解性能有较大的影响,高浓度掺杂降低了 ZnO 的光催化降解性能。

参考文献

[1] Pascariu P, Homocianu M. ZnO-based ceramic nanofibers: Prepara-

- tion, properties and applications [J]. *Ceramics International*, 2019, 45: 11158–11173.
- [2] 胡轶, 徐思伟, 李想, 等. 自供能 ZnO/ZnS 异质结紫外探测器的性能研究 [J]. *材料研究学报*, 2019, 33(7): 523–529.
- [3] Liu J L, Wang Y H, Ma J Z, *et al.* A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 783: 898–918.
- [4] Dielt T, Ohno H, Matsukura F, *et al.* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors [J]. *Science*, 2000, 287: 1019–1022.
- [5] Tariq M, Li Y, Li W X, *et al.* Ferromagnetic coupling of Fe³⁺-VO-Fe³⁺ polarons in Fe-doped ZnO [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 71–75.
- [6] Kayani Z N, Abbas E, Saddiqe Z, *et al.* Photocatalytic, antibacterial, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nano-particles prepared by sol-gel [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 88: 109–119.
- [7] Hadimani P L, Ghosh S S, Sil A. Preparation of Fe doped ZnO thin films and their structural, magnetic, electrical characterization [J]. *Superlattices and Microstructure*, 2018, 12: 199–208.
- [8] Kumar S, Vats P, Gautam S, *et al.* Electronic structure, magnetic and structural properties of Ni doped ZnO nanoparticles [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 59: 377–381.
- [9] Dar T A, Agrawal A, Choudhary R J, *et al.* Electrical and magnetic transport properties of undoped and Ni doped ZnO thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2015, 589: 817–821.
- [10] Pal B, Sarkar D, Giri P K. Structural, optical, and magnetic properties of Ni doped ZnO nanoparticles: Correlation of magnetic moment with defect density [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 804–811.
- [11] Ghosh S S, Choubey C, Sil A. Photocatalytic response of Fe, Co, Ni doped ZnO based diluted magnetic semiconductors for spintronics applications [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2019, 125: 271–280.
- [12] Goktas A, Mutlu I H, Yamada Y. Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2013, 57: 139–149.
- [13] 张玲玲, 魏智强, 常迎杰, 等. Fe、Ni 掺杂 ZnO 纳米棒的水热法制备与磁性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2013, 42: 2104–2120.
- [14] 贺小文, 孟大维, 刘长珍, 等. ZnO 以及 Fe 掺杂 ZnO 的光学性质和室温铁磁性研究 [J]. *材料工程*, 2012, 12: 66–70.
- [15] Türkyılmaz Ş Ş, Güy N, Özacar M. Photocatalytic efficiencies of Ni, Mn, Fe and Ag doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method: The synergistic/antagonistic effect between ZnO and metals [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 341: 39–50.
- [16] Abdel-wahab M S, Jilani A, Yahia I S, *et al.* Enhanced the photocatalytic activity of Ni-doped ZnO thin films: Morphological, optical and XPS analysis [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2016, 94: 108–118.
- [17] Liu L, Liu Z W, Yang Y X, *et al.* Photocatalytic properties of Fe-doped ZnO electrospun nanofibers [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 19998–20005.
- [18] Liu C Z, Meng D W, Pang H X, *et al.* Influence of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324: 3356–3360.
- [19] Salem M, Akir S, Ghrib T, *et al.* Fe-doping effect on the photoelectrochemical properties enhancement of ZnO films [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 685: 107–113.
- [20] Reddy I N, Reddy C. V, Sreedhar M, *et al.* Effect of ball milling on optical properties and visible photocatalytic activity of Fe doped ZnO nanoparticles [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2019, 240: 33–40.
- [21] Han C, Duan L B, Zhao X R, *et al.* Effect of Fe doping on structural and optical properties of ZnO films and nanorods [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 770: 854–863.
- [22] 张嘉羲, 袁欢, 刘禹彤, 等. Fe 掺杂的 Ag-ZnO 纳米复合材料的合成及光催化性能 [J]. *材料导报(B)*, 2019, 33: 941–946. ■
- (上接第 135 页)
- [2] Xia B Y, Wu H B, Li N, *et al.* One-pot synthesis of Pt-Co alloy nanowire assemblies with tunable composition and enhanced electrocatalytic properties [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(12): 3797–3801.
- [3] Seselj N, Engelbrekt C, Ding Y, *et al.* Tailored electron transfer pathways in Au-core/Pt-shell-graphene nanocatalysts for fuel cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(13): 1702609. 1–12.
- [4] Kim I T, Choi M, Lee H K, *et al.* Characterization of methanol-tolerant Pd-WO₃ and Pd-SnO₂ electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cells [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(3): 813–818.
- [5] Zhang J, Liu X, Xing A, *et al.* Template-oriented synthesis of nitrogen-enriched porous carbon nanowhisker by hollow TiO₂ spheres nanothorns for methanol electrooxidation [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1: 2758–2768.
- [6] Tan Q, Zhu H, Guo S, *et al.* Quasi-zero-dimensional Cobalt doped CeO₂ dots on Pd catalysts for alcohol electro-oxidation with enhanced poisoning-tolerance [J]. *Nanoscale*, 2017, 9: 12565–12572.
- [7] Tan Q, Shu C Y, Abbott J, *et al.* Highly dispersed Pd-CeO₂ nanoparticles supported on N-doped core-shell structured mesoporous carbon for methanol oxidation in alkaline media [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(7): 6362–6371.
- [8] Mazumder V, Chi M, Mankin M N, *et al.* A facile synthesis of MPd (M=Co, Cu) nanoparticles and their catalysis for formic acid oxidation [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 1102–1106.
- [9] Wang S, Chang J, Xue H, *et al.* Catalytic stability study of a Pd-Ni₂P/C catalyst for formic acid electrooxidation [J]. *Chem Electro Chem*, 2017, 4(5): 1243–1249.
- [10] Hu S, Che F, Khorasani B, *et al.* Improving the electrochemical oxidation of formic acid by tuning the electronic properties of Pd-based bimetallic nanoparticles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 685–692.
- [11] Shen Y, Zhang Z H, Long R R, *et al.* Synthesis of ultrafine Pt nanoparticles stabilized by pristine graphene nanosheets for electro-oxidation of methanol [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(17): 15162–15170. ■