

AgInS₂ 纳米粒子的制备及其可见光催化活性

魏清莲 赵雪伶 姚平平 穆 劲*

(华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要: 以水为溶剂, 硫代乙酰胺为硫源, 巯基乙酸为包覆剂, 于低温下制备了正交相的 AgInS₂ 纳米粒子。用 TEM、EDS 和 XRD 对所制备的 AgInS₂ 纳米粒子的形貌、组成和晶相进行了表征。并考察了反应时间对 AgInS₂ 纳米粒子的晶相及其可见光催化降解活性的影响。结果表明, 延长反应时间可以提高 AgInS₂ 纳米粒子的结晶性和可见光催化活性。

关键词: AgInS₂ 纳米粒子; 硫代乙酰胺; 巯基乙酸; 低温液相合成; 可见光催化

中图分类号: O611.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2011)04-0692-05

Preparation and Visible Light Photocatalytic Activity of AgInS₂ Nanoparticles

WEI Qing-Lian ZHAO Xue-Ling YAO Ping-Ping MU Jin*

(School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: AgInS₂ nanoparticles with orthorhombic structure were prepared via a wet chemical route at low temperature using water as solvent, thioacetamide as sulfur source and mercaptoacetic acid as capping agent. The morphology and composition as well as crystal phase of AgInS₂ nanoparticles were characterized by TEM, EDS and XRD. The effects of reaction time on the crystal phase and the visible light photocatalytic degradation activity of AgInS₂ nanoparticles were also investigated. The results showed that the extension of preparation time could improve the crystallinity as well as the visible light photocatalytic activity of the particles.

Key words: AgInS₂ nanoparticles; thioacetamide; mercaptoacetic acid; low temperature wet chemistry synthesis; visible light photocatalysis

进入 21 世纪, 能源危机和环境污染成为人类社会可持续发展中面临的非常重要的两大课题。半导体光催化, 尤其是利用廉价的太阳光作为光源, 来实现污染物的可见光催化降解, 是一项低能、环保的新技术。目前, 光催化利用的大多是紫外光。因此, 制备高效、稳定的可见光响应的光催化剂已经成为光催化研究中的一个重要方向^[1]。

近年来, 三元硫化物 AB_mC_n (A=Zn、Cd、Cu, etc; B=Al、Ga、In; C=S、Se、Te) 因其禁带宽度较窄, 在可见光区有较强吸收, 并具有独特的光电和催化性能, 在发光二极管、非线性光学器件、太阳能电池、光催化等领域的潜在应用, 使其受到人们的广泛关注^[2-11]。AgInS₂ 是 I-III-VI₂ 族三元硫化物, 有黄铜矿和正交

两种晶相, 其带隙值分别为 1.87 和 1.98 eV^[12-14]。尽管 AgInS₂ 的带隙值比作为光电池吸收材料的最佳值 1.45 eV 大, 但因其具有合适的晶格常数, 可以与 CdS 和 CuInSe₂ 半导体形成匹配性良好的异质结, 使其成为有前途的制备高效串联太阳能电池的材料^[15]。

目前, AgInS₂ 的制备方法主要有: 布里曼晶体生长法^[16]、垂直梯度冷凝法^[17]、热压法^[18-19]、喷雾热解法^[20]以及热壁外延生长法等^[21]。这些传统制备方法一般都存在着高温、高压、设备昂贵、工艺复杂、制备周期长等缺点, 导致生产成本高不适合工业化生产。并且在高温、高压条件下进行制备还会导致材料产生空位或间隙缺陷, 进而使材料的晶体质量和光学性

收稿日期: 2010-09-25。收修改稿日期: 2010-10-27。

国家自然科学基金(No.20933007)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jinmu@ecust.edu.cn; 会员登记号: S060000183M。

能变差。低温化学方法具有使材料尺寸、分布以及形貌易于控制等优点,因而被广泛用于纳米材料的合成中^[22]。然而,低温合成方法通常会用到有毒的有机溶剂和有机前驱体,例如以有毒气体为硫源^[23]。因此,亟需发展一种低温、环保、制备周期短、尺寸形貌可控且成本低的 AgInS₂ 纳米材料的制备方法。

基于上述考虑,本工作采用低温溶液合成路线,以水为溶剂,硫代乙酰胺为硫源,巯基乙酸为包覆剂,制备了 AgInS₂ 纳米粒子。利用 XRD、TEM、EDS 等测试手段对所制备的 AgInS₂ 纳米粒子进行了表征,并研究了不同反应时间下所获得的 AgInS₂ 纳米粒子对甲基橙的可见光催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸银,北京化学试剂公司;硝酸铜,中国医药集团上海化学试剂公司;硫代乙酰胺(TAA),国药集团化学试剂有限公司;巯基乙酸,上海化学试剂公司;甲基橙,中国医药(集团)上海化学试剂公司。以上试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 AgInS₂ 纳米粒子的制备

将 AgNO₃ 溶液(0.3 mL, 0.2 mol·L⁻¹), In(NO₃)₃ 溶液(0.85 mL, 0.2 mol·L⁻¹) 和巯基乙酸溶液(9 mL, 0.2 mol·L⁻¹) 依次加入到盛有 200 mL 水的三口烧瓶中, 搅拌 15 min 后加入硫代乙酰胺溶液(15 mL, 0.2 mol·L⁻¹), 再继续搅拌 10 min 后放入 70 °C 的恒温水浴锅中, 反应 3~9 h。反应溶液经减压浓缩、丙酮萃取和洗涤, 并在真空干燥箱中常温干燥 6 h, 得到 AgInS₂ 粉体。

1.3 测试与表征

样品的形貌通过透射电镜(日本 JEOL JEM-1200EX II, 测试电压为 60 kV, 电流为 50 μA)进行观测。采用美国 EDAX FALCON EDX 能谱仪(管电压为 15 kV)对产品的组成进行分析。粉末 X 射线衍射测试在日本理学 D/Max2550 VB/PC 型 X 射线衍射仪上进行, 采用铜靶 Kα 线, 靶电压和靶电流分别为 40 kV 和 200 mA。辐射源波长为 0.154 06 nm(经 Kα₂ 剥离处理), 用石墨单色器滤波, X-射线计数的类型为 CPS, 用闪烁体探测器进行测试。扫描范围为 10°~80°。用上海 Unico UV-2102 型紫外-可见分光光度计测定光催化反应液的紫外-可见光谱。用 SHIMADZU UV-3101 PC 型固体紫外-可见漫反射光谱仪测试粉体催化剂的紫外-可见漫反射光谱(狭

缝宽度为 20 nm)。

1.4 光催化实验

AgInS₂ 纳米粒子的光催化降解甲基橙的实验在自制反应器中进行。以 1 000 W 卤钨灯作为可见光源, 光源与反应器的距离约为 15 cm, 可见光降解时, 在反应器前放置滤光片, 截掉波长小于 420 nm 的光。实验中所用甲基橙溶液的浓度是 3.0 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹, 催化剂用量为 0.5 g·L⁻¹。暗吸附达平衡后开始光照, 光照一定时间后, 离心分离反应液, 取上清液用于紫外-可见光谱分析。选择甲基橙的最大吸收波长 464 nm 为分析波长, 由下面公式计算甲基橙的降解率。

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

其中, η 为降解效率, A_0 为光照前甲基橙最大吸收波长处的吸光度, A 为光催化降解后甲基橙最大吸收波长处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 1 示出经不同反应时间合成的 AgInS₂ 纳米颗粒的 XRD 图。由图知, 随着反应时间的延长, 所得产物的衍射峰逐渐变窄、变尖锐, 说明随着反应时间的延长, 产物的结晶性提高。图中出现的主要衍射峰都与正交相的 AgInS₂ 的标准图(PDF No. 25-1328)一致, 表明以 TAA 作硫源得到的产物具有正交相结构。对于 I-III-VI₂ 族化合物, 低温条件下一般优先生长成黄铜矿结构, 但本实验在 70 °C 下得到了在高温

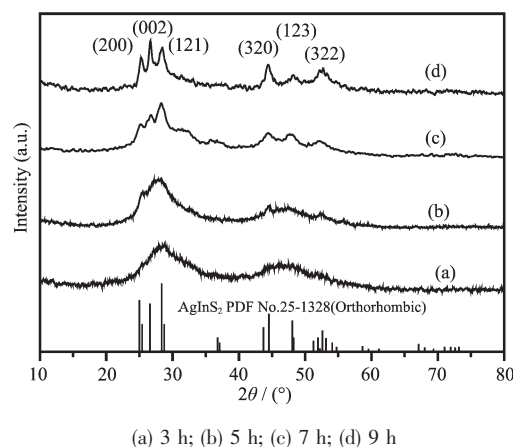


图 1 经不同反应时间所合成的 AgInS₂ 纳米颗粒的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the AgInS₂ nanoparticles prepared for different reaction time

条件下才形成的正交相 AgInS_2 ^[24]。以 TAA 作为硫源释放 S^{2-} 离子的速度比较慢, 70 °C 下热处理使 S^{2-} 离子的释放速度加快, 同时过量的 TAA 能吸附在成核粒子的表面, 与包覆剂巯基乙酸一起起着晶体修饰剂作用, 提供了正交相 AgInS_2 粒子的生长环境。

2.2 显微结构

如图 2(a) 透射电镜 (TEM) 所示, 反应 3 h 后, 得到了直径约为 30~40 nm 的纳米粒子, 且粒子之间相互交联。进一步延长反应时间至 9 h, 如图 3 所

示, 纳米粒子之间的交联程度大大减弱, 且均长大为粒径分布在 100~200 nm 范围内的纳米雪花状结构。这一现象可归因于 Ostwald 熟化效应^[25]。图 2(b) 示出了反应 3 h 的 AgInS_2 纳米粒子的 EDS 图。经分析得知: 产物中 Ag、In、S 的物质的量之比约为 1:1:2, 表明得到的产物是组成符合化学计量比的 AgInS_2 。另外, 在能谱图中也观察到了 C 和 O 元素, 它们主要来自于包覆剂巯基乙酸。

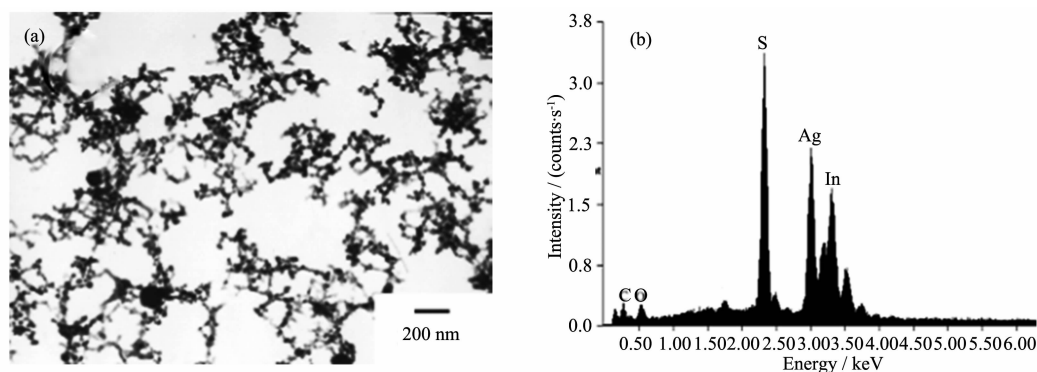


图 2 反应 3 h 所合成的 AgInS_2 的 TEM 和 EDS 图

Fig.2 TEM image and EDS pattern of the AgInS_2 nanoparticles prepared for 3 h

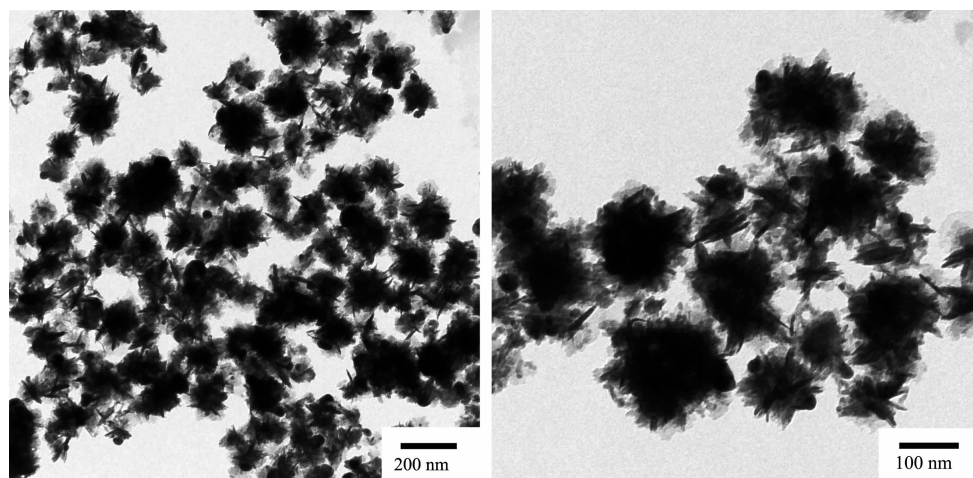


图 3 反应 9 h 合成的 AgInS_2 纳米粒子的 TEM 图

Fig.3 TEM images of the AgInS_2 nanoparticles prepared for 9 h

2.3 光催化活性

图 4 示出经不同反应时间所得 AgInS_2 纳米粒子可见光降解甲基橙的动力学曲线和降解效率比较图。由图可见, AgInS_2 纳米粒子表现出高的可见光催化活性, 且其活性与 AgInS_2 纳米粒子的制备时间有关, 随着反应时间的延长, 所得 AgInS_2 纳米粒子的光催化降解甲基橙的活性增强。可见光照射 10 min, 使用反应 3 h 所合成的 AgInS_2 纳米粒子时,

甲基橙的降解率为 53%; 当使用反应 9 h 所合成的 AgInS_2 纳米粒子时, 甲基橙的降解率达到 83%。反应时间对产物光催化活性的影响可归因于以下 3 个方面: (1) 反应时间短, 部分包覆剂的存在可能会影响到 AgInS_2 纳米粒子的光催化活性。(2) 根据前述 XRD 的结果可知, 随着反应时间的延长, AgInS_2 纳米粒子的结晶性逐渐变好, 而结晶性的提高则有利于纳米粒子的缺陷减少, 进而减小光生电子和空穴

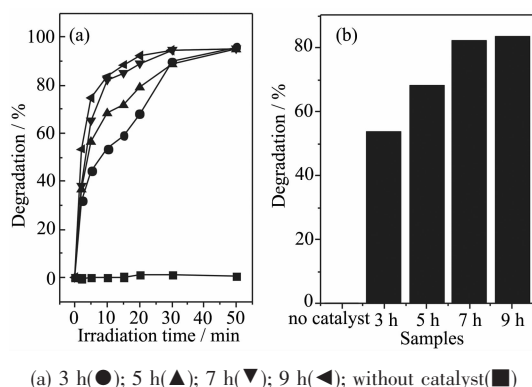


图4 (a)经不同反应时间所合成的AgInS₂纳米粒子在可见光照射下降解甲基橙的动力学曲线;(b)可见光照射10 min后,反应不同时间所制备的AgInS₂纳米粒子对甲基橙的降解效率图,催化剂用量为0.5 g·L⁻¹

Fig.4 (a) Kinetic curves of photocatalytic degradation of methyl orange under visible light irradiation in the presence of the AgInS₂ nanoparticles, (b) Degradation efficiency of methyl orange in the presence of the AgInS₂ nanoparticles prepared for different reaction time under 10 min visible light irradiation and without catalyst or with the photocatalyst of 0.5 g·L⁻¹

的复合几率,使AgInS₂纳米粒子光催化活性得到提高。(3)为了更好地解释反应时间对产物光催化活性的影响,我们研究了所制备的AgInS₂纳米粒子的固体紫外-可见漫反射光谱。如图5所示,随着反应时间的延长,AgInS₂纳米粒子的吸收边带逐渐从近红

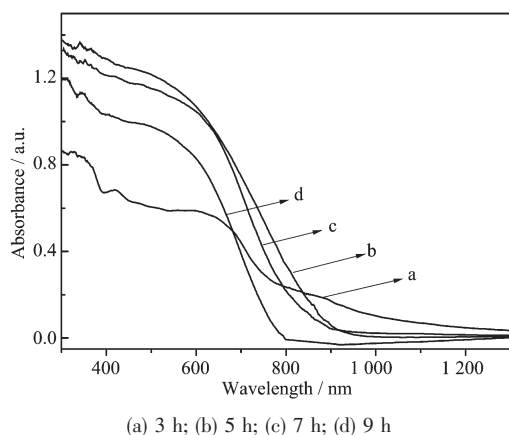


图5 以TAA为硫源经不同反应时间所合成的AgInS₂纳米粒子的固体紫外-可见漫反射光谱图

Fig.5 Solid diffuse reflectance UV-Vis spectra of as-synthesized AgInS₂ nanoparticles using TAA as sulfur source at different reaction time

外区蓝移至可见区。说明延长催化剂的制备时间,有利于提高其在可见光区的光催化活性。反应9 h所合成的AgInS₂纳米粒子的带隙约为1.58 eV,小于AgInS₂单晶的带隙^[12-14]。

3 结论

采用湿化学法,在低温条件下,以巯基乙酸作包覆剂,以TAA为硫源制得了具有正交结构的AgInS₂纳米粒子。延长回流时间发现所得AgInS₂纳米粒子的粒径逐渐变大,粒子的形貌由链条状结构逐渐变化为雪花状结构。同时考察了所制备的AgInS₂纳米粒子在可见光下降解甲基橙的活性。结果表明,随着反应时间的延长,AgInS₂纳米粒子光催化降解甲基橙的活性逐渐增强。当反应时间为9 h,所获得的雪花状AgInS₂纳米粒子,在可见光照射10 min时对甲基橙的光催化降解活性达到了83%。与已报道的方法相比,该法反应条件温和,操作过程简便,不需要复杂的仪器设备以及有毒的有机溶剂和单源前驱体。

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**:69-96
- [2] Lei Z B, You W S, Liu M Y, et al. *Chem. Commun.*, **2003**, **17**:2142-2143
- [3] Gou X L, Cheng F Y, Shi Y H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:7222-7229
- [4] Du W M, Qian X F, Yin J, et al. *Chem. Eur. J.*, **2007**,**13**: 8840-8846
- [5] Ortega-Lpez M, Vigil-Galn O, Cruz Gandarilla F, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2003**,**38**:55-61
- [6] Ng M T, Boothroyd C B, Vittal J J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**:7118-7119
- [7] Wang D S, Zheng W, Hao C H, et al. *Chem. Commun.*, **2008**,**22**:2556-2558
- [8] LIU Xiao-Yu(刘小雨), WANG Guang-Jun(王广君), TIAN Bao-Li(田宝丽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(12):2035-2038
- [9] WEI Qing-Lian(魏清莲), MU Shuai(穆帅), YAN Ya(严亚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(2): 269-273
- [10] Li Y X, Dillert R, Bahnemann D. *Thin Solid Films*, **2008**, **516**:4988-4992
- [11] Li Y X, Wang J X, Peng S Q, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**,**35**:7116-7126

- [12]Hu J Q, Lu Q Y, Tang K B, et al. *Chem. Commun.*, **1999**, **12**:1093-1094
- [13]Albor Aguilera M L, Aguilar Hernandez J R, Gonzalez Trujillo M A, et al. *Thin Solid Films*, **2007**,**515**:6272-6275
- [14]Albor Aguilera M L, Ortega-Lpez M, Snchez Resendiz V M, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**,B102:380-384
- [15]Tian L, Elim H I, Ji W, et al. *Chem. Commun.*, **2006**,**41**: 4276-4278
- [16]Joshi N V, Martinez L, Echeverria R. *J. Phys. Chem. Solids*, **1981**,**42**:281-285
- [17]Yoshino K, Mitani N, Sugiyama M, et al. *Physica B*, **2001**, **302-303**:349-356
- [18]Yoshino K, Kinoshita A, Nomoto K, et al. *Phys. Stat. Sol.*, **2006**,**3**:2648-2651
- [19]Yoshino K, Komaki H, Kakeno T, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**,**64**:1839-1842
- [20]Aissa Z, Amlouk M, Nasrallah T B, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**,**91**:489-494
- [21]You S H, Hong K J, Lee B J, et al. *J. Cryst. Growth*, **2002**, **245**:261-266
- [22]Moon J, Li T. *J. Mater. Res.*, **1997**,**12**:189-197
- [23]Pouget J P, Jozefowicz M E, Epstein A J, et al. *Macromolecules*, **1991**,**24**:779-789
- [24]Landry C C, Lockwood J, Barron A R. *Chem. Mater.*, **1995**, **7**:699-706
- [25]Hsu W P, Ronnquist L, Matijevic E. *Langmuir*, **1988**,**4**:31-37