

Ni 掺杂黄铁矿型 FeS₂ 的溶剂热合成及其可见光催化活性

龙 飞^{*,1,2} 张 劲² 张明月² 何金云^{1,2} 武晓鹂^{1,2} 邹正光^{1,2}

(¹ 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

(² 桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

摘要: 以 FeSO₄·7H₂O、Na₂S₂O₃·5H₂O 和 NiSO₄·6H₂O 为原料, 采用溶剂热法合成了 Ni 掺杂的黄铁矿 FeS₂ 粉体, 利用 XRD、XPS、FE-SEM、UV-Vis、拉曼光谱等测试手段对所得产物进行了表征分析。结果表明, 掺杂适量的 Ni 可促进白铁矿 FeS₂ 向黄铁矿 FeS₂ 的晶型转变。Ni 掺杂有利于提高 Ni_xFe_{1-x}S₂ 的可见光催化活性, 当 Ni 的掺入量 x 为 0.125 时, 样品的光催化性能最好。在可见光照射 210 min 后, 亚甲基蓝的降解率为 62.8%, 与未掺杂 FeS₂ 相比, 其降解率提高了 26.2%。

关键词: 溶剂热合成; FeS₂; Ni 掺杂; 光催化活性; 亚甲基蓝

中图分类号: O614.81·3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)06-1119-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.179

Ni-Doped FeS₂: Solvothermal Synthesis and the Visible-Light Photocatalytic Properties

LONG Fei^{*,1,2} ZHANG Jin² ZHANG Ming-Yue² HE Jin-Yun^{1,2} WU Xiao-Li^{1,2} ZOU Zheng-Guang^{1,2}

(¹ Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology of Ministry of Education, Guilin, Guangxi 541004, China)

(² School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: Ni-doped pyrite FeS₂ were synthesized through a solvothermal method using FeSO₄·7H₂O, Na₂S₂O₃·5H₂O and NiSO₄·6H₂O as raw materials. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), field emission scanning electron microscope (FE-SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS) and Raman spectroscopy. The results showed that appropriate amount of Ni doping facilitated the transformation of the marcasite to pyrite. After Ni²⁺ doping, the visible-light-driven photocatalytic performance of the FeS₂ was greatly enhanced. Methylene blue (MB) was decomposed 62.8% within 210 min using Ni_{0.125}Fe_{0.875}S₂ as photocatalyst, which was 26.2% higher than that of the pristine FeS₂.

Key words: solvothermal synthesis; FeS₂; Ni doping; photocatalytic activity; methylene blue

0 引 言

CoS₂、FeS₂ 和 MoS₂ 等过渡金属硫化物具有优良的电学、光学和磁学性能, 可广泛应用于太阳能光电转换^[1-2]和锂离子电池^[3]等领域。FeS₂ 作为一种过渡金属硫化物, 具有白铁矿和黄铁矿两种晶体结构^[4]。其中, 立方晶系黄铁矿型 FeS₂ 具有较高的光吸收系数 ($\lambda \leq 700$ nm 时, 光吸收系数不小于 5×10^5

cm⁻¹)、合适的禁带宽度($E_g=0.95$ eV), 并且原料来源丰富、无毒、环境相容性好, 在光伏^[5-6]和锂离子电池^[7-8]等领域都是很有发展潜力的材料。FeS₂ 还有望应用于光催化材料^[9], 但 FeS₂ 的带隙偏小, 光催化活性不高, 尤其是其可见光催化活性未见报导。

金属离子掺杂是改善半导体材料理化性质的一种有效方法, 利用该项技术在催化领域已取得了很好的成效^[10-12]。近些年, FeS₂ 的掺杂改性研究取得

收稿日期: 2014-11-18。收修改稿日期: 2015-04-30。

国家自然科学基金(No.51162005), 广西自然科学基金(No.2012GXNSFFA060007)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: long.drf@gmail.com

了一定的进展:如张辉等^[13]分别采用离子注入和磁控溅射法对 FeS₂ 薄膜进行了 Zn 和 Co 元素掺杂,结果表明,通过离子注入法掺杂 Zn 和 Co 元素后,薄膜的光吸收系数和禁带宽度得到了提高,但薄膜的光学性能有所降低;Xia 等^[14]采用溶剂热法成功合成了 Sn⁴⁺掺杂的 FeS₂ 薄膜,掺杂 Sn⁴⁺后,FeS₂ 薄膜的禁带宽度提高到了 1.71 eV;Han 等^[15]制备了一系列 Co 掺杂的 FeS₂,发现产物的形貌的和磁性能随着 Co 的掺入发生了较大的变化。本课题组的前期工作中,也开展了 FeS₂ 的 Co 掺杂研究,当每摩尔 FeS₂ 中掺入 0.33 mol 的 Co 时,在可见光下照射 210 min 后,亚甲基蓝的降解率达 48.9%^[16]。鉴于这些研究成果,本文通过溶剂热法合成 Ni 掺杂的 FeS₂,对 FeS₂ 的带隙进行调控,试图进一步研究 Ni 元素对 FeS₂ 可见光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 样品合成

FeS₂ 光催化剂的制备:分别称取 5 mmol 的 FeSO₄·7H₂O 和 Na₂S₂O₃·5H₂O 放入 25 mL 乙醇和乙二醇的混合溶剂中(其中:乙醇 5 mL、乙二醇 20 mL),置于磁力搅拌器中搅拌溶解 30 min。待原料完全溶解至溶液澄清后,将溶液转移至带有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,密封后放入烘箱中,在 200 °C 下反应 24 h。反应结束后将其自然冷却至室温取出,将所得产物分别用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次,将洗涤后所得产物放入真空干燥箱中 80 °C 下干燥 8 h,得到黄铁矿 FeS₂ 光催化剂。

Ni_xFe_{1-x}S₂($x=0.1, 0.125, 0.2$)光催化剂的制备:分别称取 5 mmol 的 FeSO₄·7H₂O 和 Na₂S₂O₃·5H₂O 放入 25 mL 乙醇和乙二醇的混合溶剂中(其中:乙醇 5 mL、乙二醇 20 mL),再按照 $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Fe}}=x:(1-x)$ 的比例,加入不同质量的 NiSO₄·6H₂O 于反应溶液中,置于磁力搅拌器中搅拌溶解 30 min;将溶液转移至带有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,密封后放入烘箱中,在 200 °C 下反应 24 h。反应结束后将其自然冷却至室温取出,将所得产物分别用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次,将洗涤后所得产物放入真空干燥箱中 80 °C 下干燥 8 h,制备得到不同 Ni 掺杂量的 FeS₂ 光催化剂。

1.2 样品表征

采用 X 射线粉末衍射仪(荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型)对样品的物相进行分析,工作参数:铜

靶($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),加速电压 40 kV,电流 10 mA,扫描速度 $0.02^\circ\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$;采用 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi 型)对样品的元素存在形态进行分析;采用场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800 型)对合成产物的形貌进行表征;采用紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-3600 型)测定产物的紫外-可见吸收光谱(以 BaSO₄ 作为参比样)。

1.3 光催化性能测试

光催化反应在 BL-GHX-V 型(上海,比朗)光催化反应器中进行。光反应器中心光源为 400 W 的金卤灯(金卤灯与反应器间加入滤光片, $\lambda>420\ \text{nm}$)。在光催化反应中,亚甲基蓝溶液的初始浓度为 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液体积为 50 mL,催化剂的用量为 50 mg。在光催化反应前,将含催化剂的亚甲基蓝悬浮液在黑暗条件下搅拌吸附 40 min 使溶液达到物理吸附和脱附平衡,然后打开光源,在 400 W 金卤灯光源下边照射边搅拌。光照每隔一段时间取出约 5 mL 样液,进行高速离心分离($9\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$),以除去样液中的催化剂颗粒,得到上清液;用 UV-3600 型分光光度计在 664 nm(亚甲基蓝的最大吸收波长)处测定上清液的吸光度。根据 $(C_0-C_t)/C_0$ (其中 C_0 为亚甲基蓝溶液的初始浓度, C_t 为光催化反应不同时间后亚甲基蓝溶液的浓度)公式计算亚甲基蓝溶液的降解率。

2 结果与讨论

2.1 样品的 X 射线衍射图

图 1 是未掺杂 FeS₂ 和 Ni_xFe_{1-x}S₂ ($x=0.1, 0.125, 0.2$)样品的 X 射线衍射图。从图中可以看出,所有产物的特征峰均对应于立方晶系黄铁矿(pyrite)FeS₂(JCPDS No.71-0053)。但未掺杂 FeS₂ 中含有少量的白铁矿(makasite)杂峰,当掺入一定量的 Ni²⁺后,产物中白铁矿的特征峰消失,且衍射峰向低角度方向偏移,但当 Ni 的掺杂量增加到 0.2 时,产物中出现了 NiS₂ 的特征峰。

由于所掺杂的 Ni²⁺与 Fe²⁺离子半径不同($r_{\text{Ni}^{2+}}=0.069\ \text{nm}$, $r_{\text{Fe}^{2+}}=0.061\ \text{nm}$),掺杂少量 Ni²⁺时, Ni²⁺替代了晶格中部分 Fe²⁺的格点形成了替位点缺陷,在替代原子附近,会导致晶格发生一定程度的变化,使这些位置的能量增高,因而促进了白铁矿相向黄铁矿相的转变。而 Ni²⁺替代晶格中部分 Fe²⁺的格点后会导致晶格膨胀,同时也使得原有晶体结构的有序

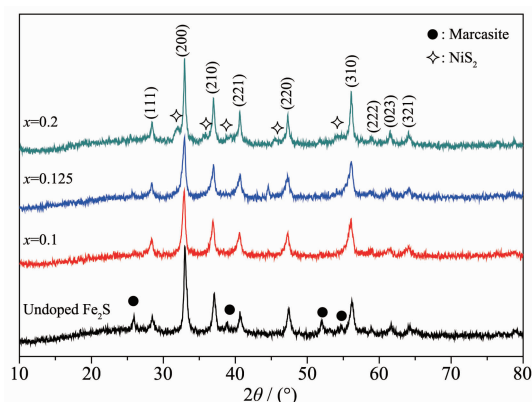


图1 未掺杂 FeS_2 和 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ ($x=0.1, 0.125, 0.2$) 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the undoped FeS_2 and $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ ($x=0.1, 0.125, 0.2$) samples

度降低,因此,产物的衍射峰向低角度偏移并且衍射峰强度略有减弱。继续增大 Ni^{2+} 的掺杂量至 $x=0.2$ 时,产物中出现了 NiS_2 的相,说明此时 $(\text{Ni,Fe})\text{S}_2$ 体系中 Ni 与 Fe 不能形成连续固溶体,过多的 Ni 会使得体系分相。

2.2 样品的拉曼光谱分析

图2为未掺杂 FeS_2 与 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ ($x=0.1, 0.125$) 样品的拉曼光谱图。从图中可以看出:未掺杂的 FeS_2 样品的拉曼光谱图中,分别位于 $344, 381$ 和 430 cm^{-1} 的特征峰与文献报导的黄铁矿 FeS_2 的拉曼光谱相一致^[17],但未掺杂的 FeS_2 样品在 326 cm^{-1} 处出现了较弱的白铁矿的拉曼特征峰,说明样品中含有少量的白铁矿 FeS_2 。当掺入一定量的 Ni^{2+} 后,样品中只有位于 $344, 381$ 和 430 cm^{-1} 的黄铁矿 FeS_2 的特征峰,而没有出现白铁矿的特征峰,说明掺入 Ni^{2+} 后,样品为纯的黄铁矿 FeS_2 ,这与 XRD 的结果相一致。

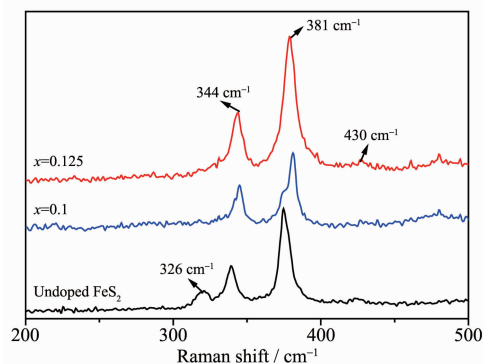
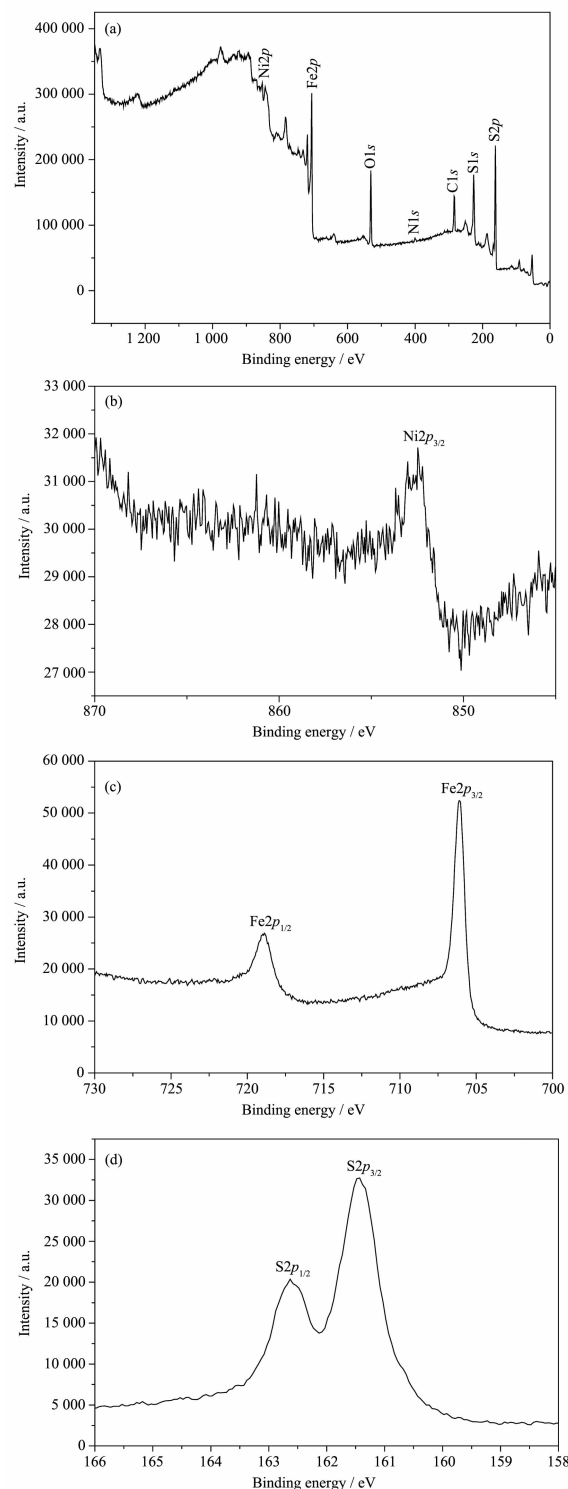


图2 未掺杂 FeS_2 和 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ ($x=0.1, 0.125, 0.2$) 样品的拉曼光谱图

Fig.2 Raman spectras of the undoped FeS_2 and $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ ($x=0.1, 0.125, 0.2$) samples

2.3 样品的光电子能谱分析

为研究样品中存在元素的价态,对 $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$ 样品进行了 XPS 分析,如图3所示。从图3(a)样品



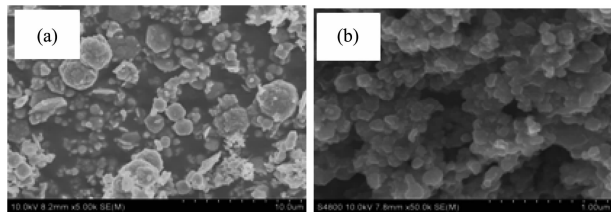
(a) Whole-range spectrum, (b) $\text{Ni}2p$ core-level spectrum, (c) $\text{Fe}2p$ core-level spectrum, (d) $\text{S}2p$ core-level spectrum

图3 $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$ 样品的 XPS 图谱
Fig.3 XPS spectra of $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$ sample

的 XPS 全谱图中可以看出, 样品的表面主要存在 Fe、Ni、S、N、C 和 O 元素, 其中 C、N 和 O 是由于测试仪器以及环境污染引入的元素。图 3(b) 为 Fe 元素的高分辨谱图, 可以看出 $\text{Fe}2p$ 的光电子峰, 其结合能分别为 706.12 和 718.92 eV, 这与晶格中 Fe^{2+} 的结合能相一致^[14]。图 3(c) 中 $\text{Ni}2p$ 轨道的光电子峰的结合能分别为 852.60 和 870 eV, 分别对应于 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}2p_{1/2}$, 说明该样品中 Ni 元素的价态为 +2^[18]。图 3(d) 中位于 161.44 和 162.62 eV 的光电子峰分别对应于 $\text{S}2p_{3/2}$ 和 $\text{S}2p_{1/2}$, 说明 S 元素以 S^{2-} 的形式存在^[14]。

2.3 样品的形貌分析

图 4 为未掺杂 FeS_2 与 $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$ 样品的 FE-SEM 照片。未掺杂时, FeS_2 (图 4a) 主要为球形颗粒, 其粒径分布范围较宽 (1~3 μm), 并存在一定程度的团聚。与未掺杂的 FeS_2 相比, $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$ 样品的形貌发生了较大的变化, 样品变为由大量纳米粒子 (粒径约为 100 nm) 组成的软团聚体, 其颗粒大小分布较均匀 (图 4b)。由此可见, Ni^{2+} 的掺入阻止了 FeS_2 的晶粒生长, 减小了 FeS_2 样品的颗粒尺寸。小颗粒的光催化剂与大颗粒光催化剂相比, 具有更大的比表面积和更好的光催化活性, 因此掺入镍离子后, 将有利于提高 FeS_2 材料的光催化性能。



(a) Undoped FeS_2 , (b) $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$

图 4 样品的 FE-SEM 照片

Fig.4 FE-SEM images of the samples:

2.5 样品的光吸收谱

未掺杂 FeS_2 与 $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$ 样品的紫外-可见漫反射光谱如图 5 所示。从图中可以看出, 未掺杂 FeS_2 与 $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$ 样品在紫外和可见光区均有明显的吸收。掺入镍离子后, 样品在紫外光区的吸收有所减弱, 但其在可见光区的吸收明显增强, 预示了掺杂镍离子样品可见光催化活性的提高。

2.6 光催化性能测试

为了研究镍离子掺杂对黄铜矿 FeS_2 可见光催化性能的影响, 对比了未掺杂 FeS_2 与 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ ($x=0.1, 0.125$) 样品在可见光照射下对亚甲基蓝的降解效果 (如图 6); 可见光照射 210 min 后, 空白对照样

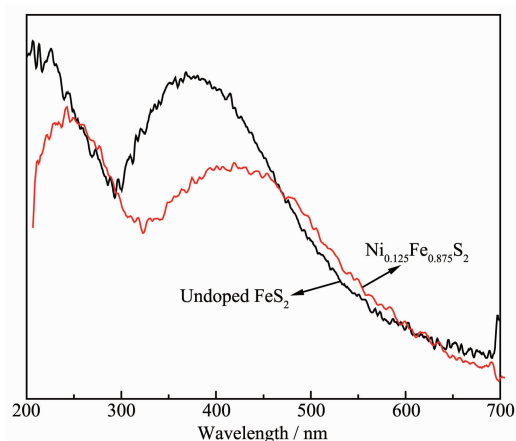


图 5 未掺杂 FeS_2 与 $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$ 样品的紫外-可见吸收光谱

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of the undoped FeS_2 and $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$ samples

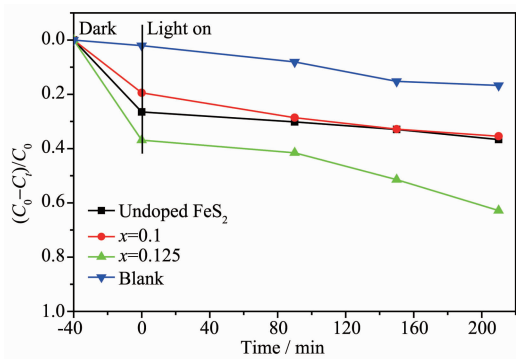


图 6 未掺杂 FeS_2 与 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ ($x=0.1, 0.125$) 样品的可见光光催化活性

Fig.6 Visible-light-driven photocatalytic performance of the undoped FeS_2 and $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$ samples

降解了 16.7%, 说明在可见光照下, 亚甲基蓝自身也会发生一定的光降解; 同等条件下以未掺杂 FeS_2 作为光催化剂, 可见光照射 210 min 后, 亚甲基蓝的降解率为 36.6%。当 Ni 的掺入量 x 小于 0.125, 即 $x=0.1$ 时, 掺杂样品的可见光催化活性与未掺杂 FeS_2 的相差不大。但当 Ni 的掺入量 x 为 0.125 时, FeS_2 的光催化活性得到了很大提高: 光照 210 min 后, 亚甲基蓝的降解率达到 62.8%, 相比于未掺杂的 FeS_2 样品, 提高了 26.2%, 其催化效果也明显优于掺 Co 的 FeS_2 ^[16]。Ni 的掺入量 x 不同时, FeS_2 样品光催化性能不同的原因如下: 当 Ni 的掺入量 x 为 0.1 时, 没有达到合适的掺杂量, 未能有效调控 FeS_2 的带隙; 而当 Ni 的掺量 x 为 0.125 时, FeS_2 的带隙得到了有效的调控, 同时催化剂的颗粒生长得到了有效抑制, 样品的比表面积得到了很大提高, 因而大幅

度地提高了 FeS_2 的可见光催化活性。

掺入镍离子后 FeS_2 样品可见光催化活性得到提高的原因如下:一方面,半导体光催化剂中掺入金属离子后,杂质金属可作为电子的有效受体,捕获从价带激发到导带的光生电子,阻止半导体光生电子与空穴的复合,从而提高半导体材料的可见光催化活性。此外,从 $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$ 样品的紫外-可见吸收光谱可知:掺入镍离子后,样品在紫外光区的吸收有所减弱,同时在可见光区的吸收明显增强,说明带隙得到有效的增加,如此不但增强了对可见光区光子的利用率,而且提高了对有机物的氧化电势,从而改善了 FeS_2 的可见光催化活性。另一方面,

光催化材料的催化活性与材料的比表面积密切相关,掺入镍离子后,减小了 FeS_2 样品的颗粒尺寸,增大了材料的比表面积,因此提高了 FeS_2 样品的可见光催化活性。

图7是可见光下,以未掺杂 FeS_2 和 $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$ 样品为光催化剂时,亚甲基蓝溶液随照射时间变化的吸收光谱图。从图7a可以看出,以未掺杂 FeS_2 为催化剂时,随光照时间的增加,亚甲基蓝溶液的降解较为缓慢。当使用 $\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{S}_2$ 样品为光催化剂时,随着光照时间的增加,亚甲基蓝溶液的浓度不断下降(图7b),说明镍离子掺杂后,增强了 FeS_2 光催化剂的可见光催化活性。

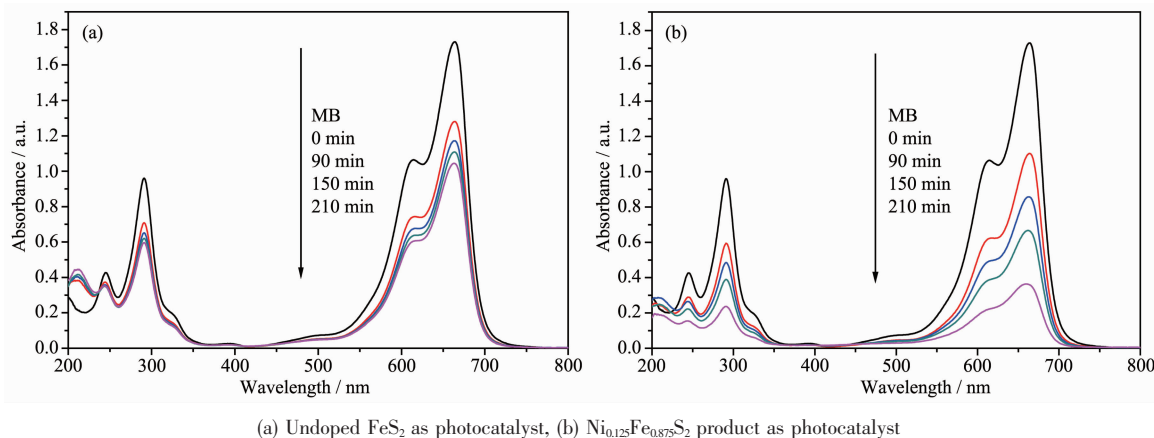


图7 可见光下催化剂降解 MB 吸收光谱的变化

Fig.7 Absorbance changes of MB under visible-light irradiation

3 结 论

利用溶剂热法,合成了黄铁矿 FeS_2 ,但产物中伴有少量白铁矿的杂相;当每摩尔 FeS_2 掺入 0.1~0.125 mol 的 Ni^{2+} 时,促进了产物由白铁矿向黄铁矿的晶型转变,且产物由较大颗粒的微球转变成纳米球形颗粒团聚体。当 Ni 的掺杂量 x 达到 0.2 时,产物中出现了 NiS_2 。随着 Ni^{2+} 的掺入,样品的吸收带边明显红移,样品的可见光催化活性得到了有效改善。当掺入量 x 为 0.125 时,样品的可见光催化性能最好,其可见光下照射 210 min 后,亚甲基蓝溶液的降解率为 62.8%,与未掺杂 FeS_2 相比,其降解率提高了 26.2%,其可见光催化活性明显优于文献报导的 $\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{S}_2$ 的光催化活性。掺入镍离子后,黄铁矿可见光催化活性得到了有效改善的原因是:一方面,抑制了 FeS_2 催化材料的电子和空穴的复合,拓宽了它的光响应范围,从而提高了其在可见光区光子的利用率;另一方面,掺入镍离子后,抑制了 FeS_2

样品的晶粒生长,提高了样品的比表面积。

参考文献:

- [1] WANG Ming-Xu(王明旭), YUE Guang-Hui(岳光辉), GEN Zhong-Rong(耿中荣), et al. *J. Synth. Cryst.*(人工晶体学报), **2007**,**36**(3):650-652
- [2] Ferrer I J, Sanchez C. *Solid State Commun.*, **1992**,**81**(5):371-374
- [3] QIU Bing(邱彬). *Thesis for the Doctorate of Beijing University of Technology*(北京工业大学博士学位论文), **2013**.
- [4] Ennaoui A, Fiechter S, Pettenkofer C, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1993**,**29**:289-370
- [5] Raturi A K, Waita S, Aduda B, et al. *Renewable Energy*, **1999**,**20**:37-43
- [6] Abass A K, Ahmed Z A, Samuel R M. *Phys. State Sol.*, **1990**,**120**:247-251
- [7] FENG Xu(冯旭), HE Xiang-Ming(何向明), PU Wei-Hua(蒲薇华), et al. *Progress in Chemistry*(化学进展), **2008**,**20**(2/3):396-404

- [8] Ding W, Wang X, Peng H F, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2013**, **48**:4704-4710
- [9] Liu S L, Li M M, Li S, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, **268**:213-217
- [10] CHEN Qing-Kong(陈晴空), JI Fang-Ying(吉芳英), GUAN Wei(关伟), et al. *J. Sichuan University*(四川大学学报), **2013**, **45**(5):192-198
- [11] Zhou B, Zhao X, Liu H, et al. *Appl. Catal., B*, **2010**, **99**(1): 214-221
- [12] Nair M G, Nirmala M, Rekha K, et al. *Mater. Lett.*, **2011**, **65** (12):1797-1800
- [13] ZHANG Hui (张辉), ZHANG Ren-Gang (张仁刚), WAN Dong-Yun(万冬云), et al. *Acta Energiæ Solaris Sinica*(太阳能学报), **2006**, **27**(5):423-427
- [14] Xia J, Lu X H, Gao W, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**, **56**: 6932-6939
- [15] Han J T, Huang Y H, Huang W. *Mater. Lett.*, **2006**, **60**:1805-1808
- [16] Long F, He J Y, Zhang M Y, et al. *J. Mater. Sci.*, **2015**, **50**: 1848-1854
- [17] Baruth A, Manno M, Narasimhan D, et al. *J. Appl. Phys.*, **2012**, **112**(5):054328
- [18] Nesbitt H W, Legrand D, Bancroft G M. *Phys. Chem. Miner.*, **2000**, **27**(5):357-366