

微波水热两步法合成高可见光响应 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 及其光催化性能、机理

陈 熙^{1,2} 李 莉^{*,1,2,3} 张文治² 宋 强² 李奕萱²

(¹ 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

(² 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

(³ 黑龙江省高校精细化工重点实验室, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 在不同的制备条件下,通过微波水热两步法获得了一系列 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 光催化剂,采用 X 射线粉末衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis/DRS)、扫描电子显微镜(SEM)和 N_2 吸附-脱附等测试手段对产物结构和形貌进行了表征。结果表明,产物以六方纤锌矿 ZnO 为主,其晶型结构并未随着反应温度和 Ag_2S 物质的量的增加而改变。 Ag_2S 的引入显著增强了光催化剂在可见光区的吸收,使吸收边带发生红移,同时抑制了 ZnO(001)晶面的生长。另外,所得产物的形貌随着 Ag_2S 物质的量的增加从爆米花状转变为少量的柱体颗粒,且 BET 比表面积经过复合后明显减小。以罗丹明 B 为目标降解物,研究并比较了一系列 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 光催化剂对罗丹明 B 的光降解性能。结果表明, $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}=1:10$ 时,光催化剂在紫外光、可见光和模拟日光的照射下具有最好的光催化效果,优于目前应用最广泛的市售 P25。另外,所制备的光催化材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 经 4 次循环使用后,其降解效率没有明显下降,表明该催化材料具有一定的光催化稳定性。经捕获实验研究发现,在 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的光催化反应中空穴起主要作用,并根据绝对电负性估算了复合材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的能带位置,据此提出了可能的光催化反应机理。

关键词: 微波水热法; $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$; 可见光响应; 光催化; 罗丹明 B

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)10-1971-10

DOI: 10.11862/CJIC.2015.269

Photocatalytic Performance and Photolysis Mechanism of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ with Visible-Light Response Prepared by Microwave Hydrothermal Two-Step Method

CHEN Xi^{1,2} LI Li^{*,1,2,3} ZHANG Wen-Zhi² SONG Qiang² LI Yi-Xuan²

(¹College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

(²College of chemistry and chemical engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

(³College of Heilongjiang Province Key Laboratory of Fine Chemicals, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

Abstract: Under different synthetic condition, the $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ photocatalyst with visible-light response was prepared by microwave hydrothermal two-step method. The phase structures, physicochemical properties and morphologies were well-characterized via X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-vis diffuse reflectance absorption (UV-Vis/DRS), Scanning electron microscopy (SEM) and N_2 adsorption-desorption tests. Results indicate that the synthetic product is mainly hexagonal wurtzite ZnO, of which phase structure has been changed with the temperature of reaction and the $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ increased. The presence of Ag_2S enhances the light absorption of the photocatalyst under the visible-light region, redshifting the absorption band,

收稿日期: 2015-01-30。收修改稿日期: 2015-08-17。

国家自然科学基金(No.21376126), 黑龙江省自然科学基金(No.B201106, B201314), 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(No.12511592), 黑龙江省省政府博士后资助经费(No.LBH-Z11108), 黑龙江省普通高校绿色化工技术重点实验室开放课题资助项目(2013 年)和黑龙江省政府博士后科研启动金(No.LBH-Q13172)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: qqhrll@163.com, Tel: 0452-2738206; 会员登记号: S06N2317M1508。

and suppresses the growth of ZnO along the (001) crystal plane. In addition, with the $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ increased, the morphology of synthetic $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ realizes a transformation from the shape of popcorn to cylinder, moreover, the BET values reduce obviously. Compared to pure ZnO, when the $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ was 1:10, the composite performs the highest photocatalytic activity to degrade Rhodamine B under the irradiation of ultraviolet, visible and simulated sunlight, far superior than P25 which was the most widely used at present. Moreover, there is no significant change in the degradation efficiency of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10 after four times of recycling, which shows the photocatalytic stability to a certain extent. In addition, the capture experiments proved that holes brought out main effect on the photocatalytic reaction of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$. Accordingly, a potential reaction mechanism was proposed.

Key words: microwave hydrothermal synthesis method; $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$; visible-light response; photocatalysis; Rhodamine B

0 引言

当今社会,日新月异的科学技术不仅给人们的工作和生活带来了方便和舒适,同时也带来了环境问题和能源危机。太阳能具有廉价、清洁、可再生等优点,因此,如何高效地利用太阳能已被广泛研究。而光催化技术是一项绿色环保技术,具有氧化能力强、无二次污染、耗能低、操作简单等特点,开创了去除环境污染物的新局面。

目前,最常用的光催化材料有 TiO_2 、CdS 等^[1-5]。纳米 ZnO 作为光催化材料的研究依然是光催化领域的研究热点之一,这是因为 ZnO 有着 TiO_2 光催化材料无法比拟的优点。在一定条件下,ZnO 的光催化活性要强于 TiO_2 光催化材料,同时其利用太阳光的能力以及量子效率均要高于 TiO_2 ,这对于 ZnO 作为光催化材料的实际应用是很有意义的。纳米 ZnO 是一种重要的直接宽带隙半导体($E=3.27\text{ eV}$),具有六角晶系结构,其激子束缚能高达 60 meV,具有较高的激子浓度,在光催化、液晶显示器、薄膜晶体管、发光二极管等方面中均有应用,是一种多功能的新型无机材料^[6-8]。由于 ZnO 具有无毒、易制备、低成本、高催化活性以及纳米 ZnO 具有非常小的尺寸等优点,并且具备纳米材料特有的量子效应、体积效应和表面效应等特殊性质,使其在光催化领域中取得了高速的发展。例如,ZnO 纳米颗粒、纳米棒阵列、纳米薄膜等均在光催化领域中得到了较好的应用^[9-11]。但是 ZnO 也有一定的劣势,例如,ZnO 的光响应主要在紫外光区域,可见光活性较小,其电子-空穴对的复合率较高,光腐蚀性较强,因而如将 ZnO 与其他材料进行复合则可以有效改善其光催

化性能。

近年来,纳米复合材料受到材料界和产业界的普遍关注,成为纳米材料产业化的主要领域之一。通过调控纳米复合材料的结构参数,利用其复合效应可以使材料在各个方面获得综合性能。其中,利用二元或多元组分构筑复合光催化剂是提高光催化活性的重要手段之一。因此,利用纳米 ZnO 和其它纳米材料的复合可以弥补 ZnO 自身的缺点,从而提高其光催化性能^[12-13]。

微波是频率在 300 MHz~300 GHz 范围的电磁波,具有波长短、频率高和穿透性强的特点。微波通过偶极极化和离子传导的形式从溶剂内部直接进行加热,具有加热速度快、反应灵敏、受热均匀、无温度梯度等优点。微波水热是合成纳米材料及材料形貌控制研究的一种新方法,即将常规的水热合成法与微波场相结合,利用微波作热源对反应物进行加热,可以得到粒度分布窄、相纯度高、表面缺陷较少的高质量纳米晶体^[14-15]。

据此,本文通过微波辅助水热法将 ZnO 与 Ag_2S 进行复合,一方面希望通过与窄带隙半导体的复合来有效地改变光的吸收,使其吸收边带红移,以达到较高的太阳光谱利用效率。另一方面,在复合材料的界面构筑了异质结,通过改变光生载流子的传导途径来提高其光生电荷的分离效率,从而改善复合材料的光催化反应活性。另外,本文通过改变微波反应温度和 Ag_2S 物质的量进一步考察了实验条件对上述光催化剂的结构和催化性能的影响。同时,在紫外光、可见光和模拟日光等多模式光催化条件下,考察了 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 催化剂的光催化活性,并通过捕获实验初步探讨了复合材料可能的光催化

反应机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 购于天津市东丽区天大化学试剂厂; $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 购于天津市凯通化学试剂有限公司; AgNO_3 购于天津市赢达稀贵化学试剂厂。氢氧化钠、无水乙醇和罗丹明 B 等均为市售分析纯,全部实验用水均为二次蒸馏水。MDS-8G 微波反应器(上海新仪微波化学科技有限公司); BL-GHX-V 光化学反应仪(西安比朗生物科技有限公司); TU-1901 紫外-可见双光束分光光度计(UV-Vis, 北京普析通用公司)。

1.2 催化剂制备

1.2.1 ZnO 制备

首先,称取 0.005 mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 20 mL 去离子水中;再将 0.01 mol NaOH 溶解于 10 mL 去离子水搅拌至溶解。在搅拌状态下将 NaOH 溶液逐滴加入到 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液并持续搅拌 5 min,得到乳白色胶体。最后,将混合溶液转入带聚四氟乙烯衬底的反应釜中,控制混合溶液体积为 35 mL,保持溶液温度为 160 °C 微波辐射 30 min。反应结束后将水热釜自然冷却至室温,得到乳白色沉淀。产物用去离子水和无水乙醇反复洗涤,并在 60 °C 下干燥 12 h,研磨后即可获得 ZnO 纳米颗粒。

1.2.2 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 制备

称取一定质量的 ZnO 纳米颗粒溶于 20 mL 去离子水,超声分散 5 min,得到乳白色悬浮液;称取不同物质的量 x 的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 使其溶解,并滴加到 ZnO 的乳白色悬浮液中,得到淡黄色溶液。搅拌 1 h 后,缓慢滴入物质的量为 $2x$ 的 AgNO_3 溶液,溶液由淡黄色逐渐转变为黑色,证明生成了 Ag_2S 沉淀。继续搅拌 1 h 后置于 100 mL 聚四氟乙烯内衬的水热釜中密封,控制混合溶液体积为 35 mL,分别保持在 120、160 和 200 °C 的反应温度下微波辐射 30 min。待反应结束后,用去离子水和无水乙醇反复洗涤,放入烘箱 60 °C 干燥 12 h,最终研磨得到 $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}=1:10$ 的 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 分别在室温、120、160 和 200 °C 的反应温度下的复合产物,标记为 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 1-10、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 120° 1-10、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 160° 1-10 和 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10。同时,保持 200 °C 的合成条件不变,改变合成产物 $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ 为 1:5、1:20,所得的复合产物分别标记为 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-5 和 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200°

1-20。

1.3 催化剂表征

样品的 XRD 谱采用德国 Bruker-AXS (D8)X 射线衍射仪进行分析。样品的 XPS 谱采用 VG-ADES400 X 射线光电子能谱仪(以 $\text{Al K}\alpha$ X 射线($h\nu=1486.4$ eV)作为激发源,真空度为 10^{-6} Pa)进行测定。样品的紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-vis/DRS)由北京普析通用公司生产的 TU-1901 型紫外-可见分光光度计(积分球)测定。样品的 SEM 分析采用日本日立公司 S-4700 的扫描电镜(工作电压是 5 kV)。样品的比表面积和孔径由美国康塔公司的 Quantachrome NovaWin2 型物理吸附仪测定(测定温度为 77 K)。样品溶液的吸光度由北京普析通用公司生产的 TU-1901 型紫外-可见分光光度计在 λ_{max} 处测定。

1.4 光催化实验

光催化实验装置由圆柱形石英外管和石英玻璃套环绕的内置光源构成,紫外光源为 125 W 高压 Hg 灯(主要发射线位于 313.2 nm)。可见光光源为 400 W Xe 灯(主要发射线大于 410 nm,内套管采用 11 号玻璃制作以滤去 Xe 灯发射的紫外光)。微波辅助光催化反应装置及微波无极灯类型见之前的报道^[6]。模拟日光实验采用外置式 1 000 W Xe 灯,其与反应液距离为 8.5 cm。实验中反应液(如 RhB)的浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,紫外光催化时催化剂用量为 0.15 g,反应液体积 90 mL;可见光催化时催化剂用量 0.3 g,反应液体积 220 mL;模拟日光催化时催化剂用量为 0.15 g,反应液体积 90 mL。

光催化反应过程:将催化剂分散于反应液中,形成悬浮液,超声 10 min,避光搅拌 30 min,达到吸附-脱附平衡。将光强度稳定的光源置于反应液中(模拟日光催化时将灯置于反应液外),实验过程中不断磁力搅拌,每隔一段时间取样一次(3 mL),离心分离除去催化剂后,取上层清液并用 TU-1901 紫外-可见双光束分光光度计在 λ_{max} 处测定其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

为了考察合成产物 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的晶型结构,对样品进行了 X 射线衍射分析,结果如图 1 所示。由图 1 可见,各样品的衍射峰位置与 ZnO 的标准卡片 JCPDS NO.36-1451 相吻合,其衍射晶面从左至右分

别为 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201) 和 (004) 晶面, 表明所获产物主要晶型结构为六方纤锌矿结构, 且各个晶面的衍射峰较尖锐, 峰强较高, 证明具有良好的结晶度。另外, 带 ☆ 号的小峰则对应于标准卡片 No.65-2356 上属于 Ag_2S 的衍射峰, 说明所合成的复合材料中 Ag_2S 的纯度较好, 并未产生其他物相。同时, 从图 1 中各样品复合 Ag_2S 以后的衍射峰来看, ZnO 的晶型结构并未随着反应温度和 Ag_2S 物质的量的增加而改变, 但 Ag_2S 的衍射峰强度却随着反应温度和物质的量的增加而增强。

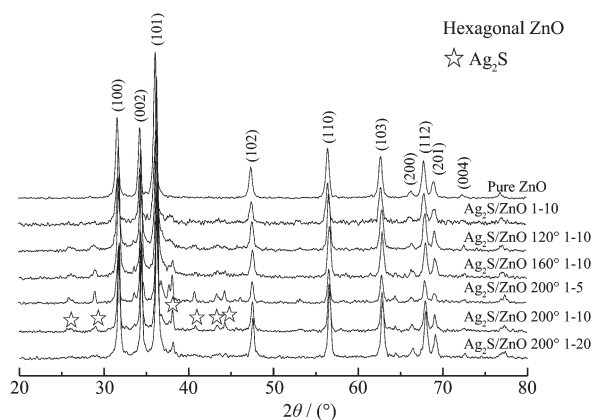


图 1 纯 ZnO 及不同样品 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of the pure ZnO and different $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ samples

根据 Scherrer 公式 $d = K\lambda / (B \cos \theta)$ 分别计算了各合成产物的平均晶粒尺寸, 结果见表 1。其中, d 为晶粒的平均晶粒直径, K 为常数 0.89, B 为样品衍射峰的半高宽度, λ 为 X 射线波长 0.154 178 nm, θ 为最高衍射峰对应的布拉格角^[17]。由表 1 可见, 与纯 ZnO 相比, 未经微波处理的 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 1-10 具有较小的平均晶粒尺寸, 这可能是由于 ZnO 经过复合,

其晶界产生了一定的缺陷, 从而抑制了晶粒的生长。与没有微波处理的复合材料相比, 微波处理可使晶体生长速度增加, 平均晶粒尺寸明显增大, 并随着 Ag_2S 物质的量的增加而增加。另外, 由图 2 可知, 增加反应温度对 ZnO 的晶胞参数几乎没有影响, 然而, 随着 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 物质的量之比的增加, ZnO 的晶胞参数 a 值增大而 c 值却减小。如图 3 所示, 结果表明, Ag_2S 的引入有利于抑制 $\text{ZnO}(001)$ 晶面的生长。

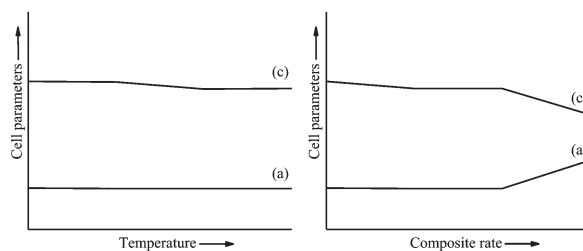


图 2 微波反应温度和 $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ 与晶胞参数变化关系图

Fig.2 Diagram for relation between microwave reaction temperature and cell parameters as well as $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ and cell parameters

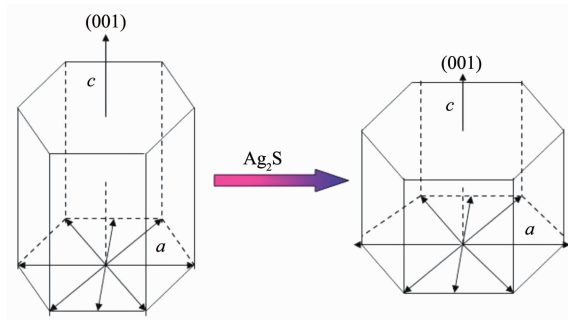


图 3 Ag_2S 与 ZnO 复合前后晶格变化示意图

Fig.3 Lattice variation of ZnO before and after composites to Ag_2S

表 1 各合成产物的晶胞参数、晶粒尺寸 d 、带隙能 E_g 和 BET 比表面积 S_{BET}

Table 1 Crystal parameter, crystallite sizes, energy band gaps and BET specific surface area of different synthesized composites

Sample	Crystal parameter		d / nm	E_g / eV	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
	a / nm	c / nm			
ZnO	0.326 0	0.521 9	28.1	3.25	27
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 1-10	0.325 5	0.522 4	23.8	3.13	22
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 120° 1-10	0.324 7	0.521 3	28.6	3.08	21
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 160° 1-10	0.324 8	0.508 5	27.7	3.11	26
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-5	0.376 9	0.460 5	32.4	2.93	19
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10	0.324 8	0.509 2	29.2	3.04	17
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-20	0.324 9	0.509 3	27.6	3.19	24

2.2 UV-Vis/DRS 分析

为了考察纯 ZnO 及不同样品 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的光学吸收性能, 本文对其进行了紫外-可见漫反射吸收光谱分析。由图 2(a)可见, ZnO 在 400 nm 处对可见光的吸收急剧减小, 说明纯 ZnO 的吸收边低于 400 nm。而 Ag_2S 的引入不仅使 ZnO 的吸收带边发生明显的红移, 并且随着 Ag_2S 物质的量的增加, 红移现象和可见光区的吸收强度都明显提高。另外, 复合材料在 420~480 nm 范围有强吸收, 其可归因于 Ag 的等离子体共振效应(SPR 效应), 并且该吸收峰的

强度随着 Ag_2S 物质的量的增加更加明显。上述结果表明, Ag 的加入有利于复合材料在可见光区的吸收。图 2(b)为 $(\alpha h\nu)^2$ 与能量($h\nu$)的变化关系图, 利用切线法^[18], 获得的纯 ZnO 及不同 $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ 的禁带宽度结果见表 1。由表 1 中数据可见, 复合材料经过微波处理后, 禁带宽度减少, 并且随着 Ag_2S 物质的量的增加, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的禁带宽度也逐渐减少, 表明微波辅助合成的 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 对可见光具有较高的吸收, 其可见光光催化活性有望得到显著改善。

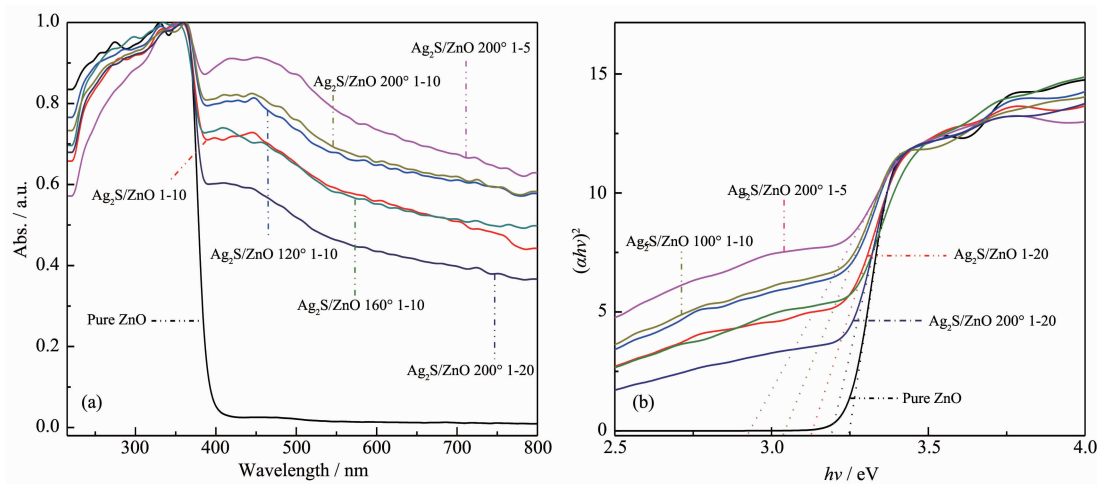


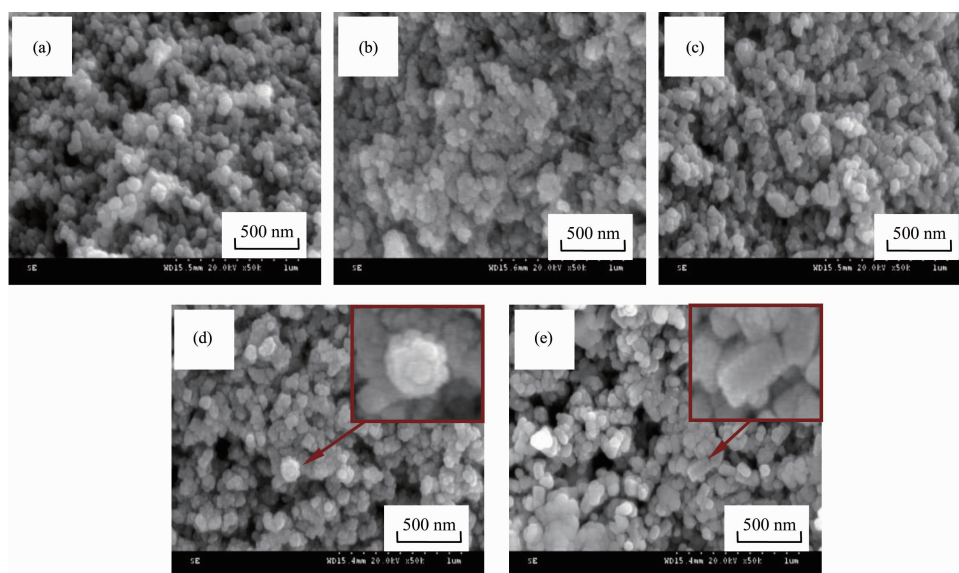
图 4 (a) 纯 ZnO 及不同样品 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的紫外-可见漫反射吸收光谱图; (b) $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的能量曲线图

Fig.4 (a) UV-Vis/DRS spectra; (b) Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus energy ($h\nu$) of pure ZnO and different $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ samples

2.3 SEM 分析

为了考察纯 ZnO 及不同样品 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的表面

形貌, 本文进行了扫描电子显微镜(SEM)分析, 结果见图 5。由图 5 可清楚地观察到, 通过改变 Ag_2S 的



(a) Pure ZnO ; (b) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 1-10; (c) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-20; (d) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10; (e) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-5

图 5 纯 ZnO 及不同样品 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the pure ZnO and different $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ samples

物质的量可以使 ZnO 的形状发生改变。纯 ZnO 由分散性良好的纳米颗粒组成(a)。当 Ag_2S 和 ZnO 的物质的量之比为 1:20 时,可发现颗粒的大小非常不均匀,颗粒之间有团聚现象(c)。增加物质的量之比到 1:10 时,纳米颗粒开始堆积成大块的爆米花状结构颗粒,且晶体的分散性得到改善 (d)。继续增大 $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ 到 1:5 时,可发现“爆米花”上的颗粒继续生长,形成了少量形状较为规则的柱体(e)。另外,如图 5(b)和 5(d)所示,微波处理前, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的团聚现象非常严重,经过微波处理后, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的团聚明显得到改善,颗粒的大小也有一定程度的增加。上

述 SEM 结果表明,复合材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 经过微波处理,不仅提高了晶体的分散性,还能促进晶体的生长。

2.4 XPS 分析

通过 XPS 分析了样品 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的表面组成和元素的价态,如图 6 所示。由全谱图 6(a)可知,材料表面只有 Zn、C、O、Ag 和 S 元素,其中 C 元素来自仪器本身和环境的干扰^[19]。图 6(b)显示处于结合能 1 021.7 和 1 044.9 eV 的峰分别对应于 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Zn}2p_{1/2}$,因此可以证明样品中的 Zn 是以 Zn^{2+} 形式存在的。图 6(c)中, $\text{O}1s$ 在 530.4 和 531.8 eV 处出现的

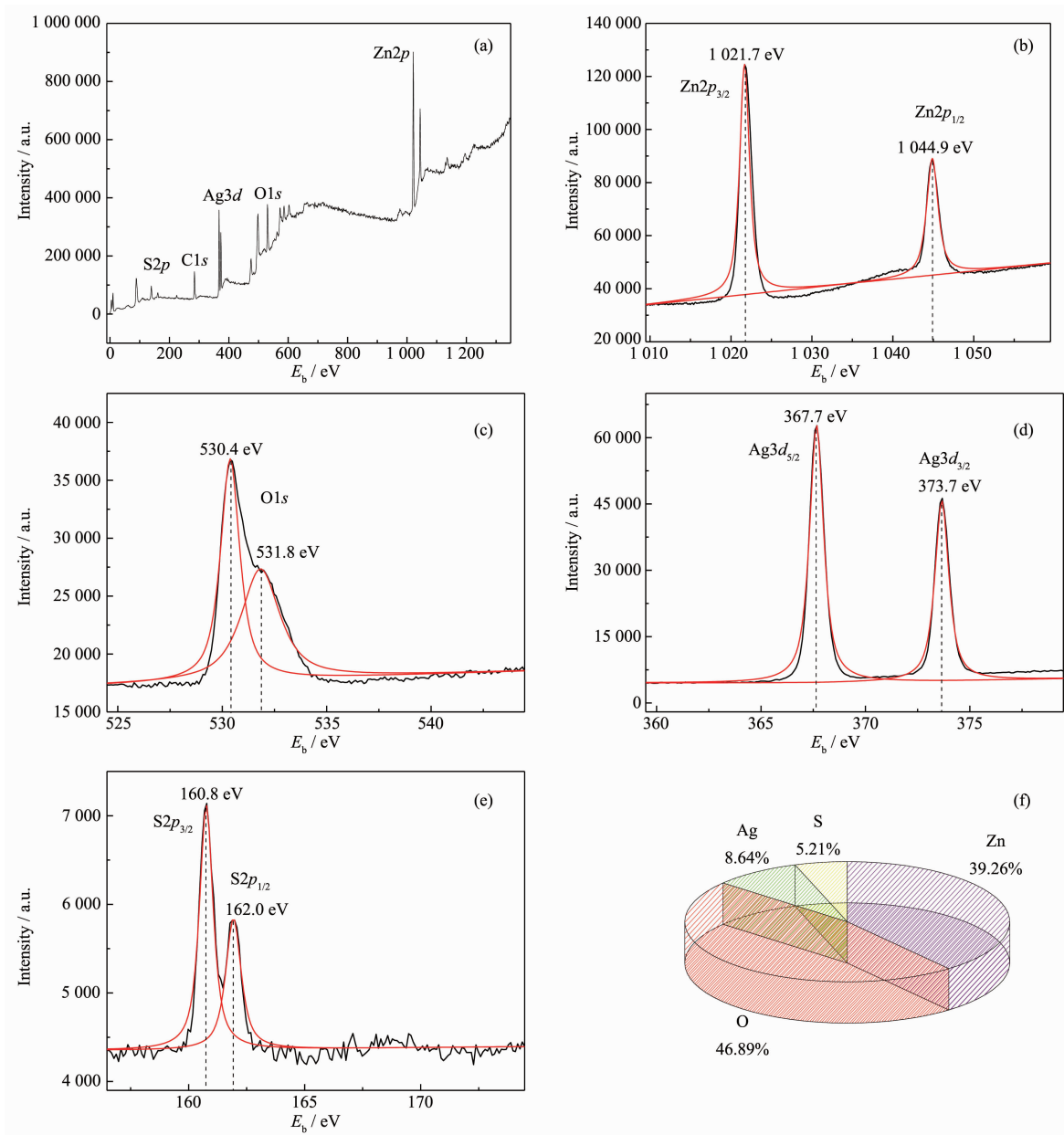


图 6 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10 全谱(a); $\text{Zn}2p$ (b); $\text{O}1s$ (c); $\text{Ag}3d$ (d); $\text{S}2p$ (e) 的 XPS 谱图及其 XPS 定量分析结果图(f)

Fig.6 XPS spectra of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10 (a), $\text{Zn}2p$ (b), $\text{O}1s$ (c), $\text{Ag}3d$ (d), $\text{S}2p$ (e) and its result of the quantitative analysis (f)

特征峰, 分别对应于复合材料晶格氧和吸附氧, 其对应的值表明为-2 价^[20]。图 6(d)显示, 367.7 和 373.7 eV 处分别为 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 的 2 个分裂峰, 证明 Ag 是以一价形式存在的^[21]。图 6(e)显示, S 元素在 160.8 和 162.0 eV 处的结合能显示其为-2 价, 这与 XRD 所得的结果相一致^[21]。图 6(f)为样品 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10 的定量分析结果图, 由图可知, Ag_2S 与 Zn 的比例为 1:9.1。其中, 过量的氧原子来源于复合材料表面的吸附氧, 这与图 6(c)所测得的结果相一致。

2.5 N_2 吸附-脱附测定分析

为考察 Ag_2S 对 ZnO 样品表面物理化学性质的影响, 本文对纯 ZnO 和样品 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10 进行了 N_2 吸附-脱附实验测定, 结果如图 7 所示。根

据 IUPAC 定义, 上述纯 ZnO 和 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10 的等温线均属于 IV 型等温线且具有 H3 型滞后环, 这种等温线的类型及其滞后环是由于毛细管的凝聚和结构中有板状颗粒的聚集所引起的。从图 7 孔径分布曲线来看(插图所示), 上述两样品主要为介孔分布, 但其孔径分布较为宽泛。另外, ZnO 与 Ag_2S 经过微波复合后, 由于纳米颗粒的堆积作用(见 SEM), 其大孔范围的积分孔体积明显减小。由表 1 可见, 与纯 ZnO 相比, 各复合材料的 BET 比表面积均有不同程度的减少, 一般来说, 较大的比表面积在一定程度上可以提高与染料分子的接触面积, 有利于光催化反应的进行。但根据文中 2.6 部分内容, 本文所获 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的比表面积大小并不是影响其光催化活性的主要因素。

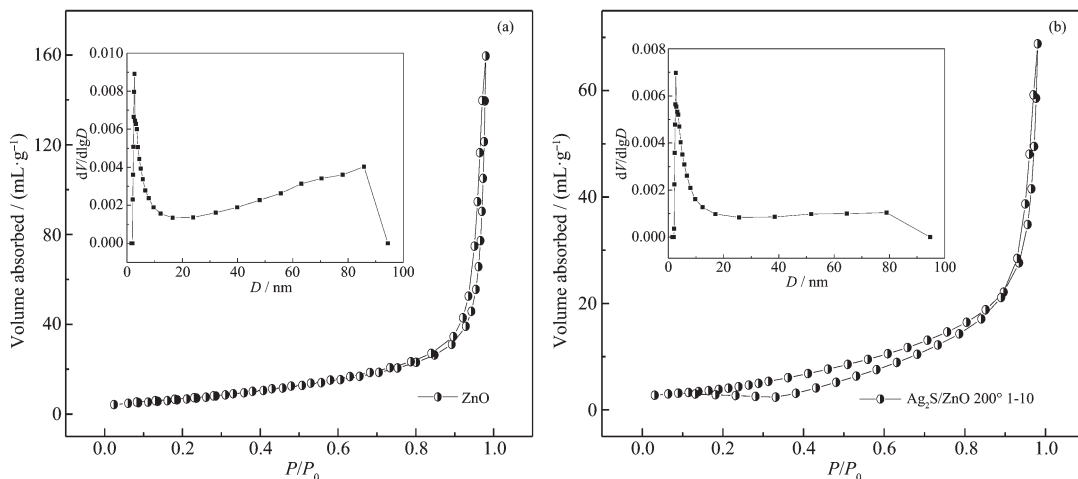


图 7 纯 ZnO (a)和 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10 (b)的 N_2 吸附-脱附等温线及 BJH 孔径分布曲线(插图 (a, b))

Fig.7 Nitrogen-adsorption isotherms and BJH pore size distributions (insets (a,b)) of Pure ZnO (a) and $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10 (b)

2.6 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 光催化性能研究

为了考察微波反应温度和 Ag_2S 物质的量对 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 光催化性能的影响, 本文在紫外光条件下, 以罗丹明 B 作为模型分子进行了紫外光催化实验, 结果见图 8(a)。图 8(a)的结果表明, 适当的物质的量之比比升高微波反应温度更有利于提高催化剂的光催化活性, 且当微波反应温度为 200 °C, $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}=1:10$ 时, 复合材料的紫外光催化活性最好。为了探讨纯 ZnO 及不同 $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ 的样品对降解罗丹明 B 速率的影响, 本文进行了动力学实验结果分析, 见图 8(b)。根据实验数据, 本文按照公式 $-\ln(C_t/C_0)=kt+b$ 进行了计算, 其中, C_t 为染料在 t 时刻的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_0 是染料初始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), k 是速率常数(min^{-1}), b 为常数。由图 8(b)可见, $-\ln(C_t/C_0)$ 与反应时间 t 基本呈线性关系, 这说明催化剂对染料罗丹

明 B 的降解遵循准一级反应动力学^[22]。经计算, 直接光降解、纯 ZnO、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 1-10、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-5、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10 和 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-20 的紫外光催化降解罗丹明 B 的表观反应速率常数分别为 0.005 67、0.021 61、0.057 48、0.043 02、0.065 17 和 0.056 02 min^{-1} 。由此可见, 不同催化剂在紫外光下的活性顺序为: $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10 > $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 1-10 > $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-20 > $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-5 > 纯 ZnO > 直接光降解。

为了考察纯 ZnO 及不同 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的多模式光催化活性, 本文对它们进行了紫外光、可见光和模拟日光条件下的光催化实验, 结果见图 8(c)。由图 8(c)显示, 纯 ZnO 与 Ag_2S 复合后, 其光催化活性得到较大的提高, 其中, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10 在紫外光、可见光和模拟日光的照射下具有最好的光催化效

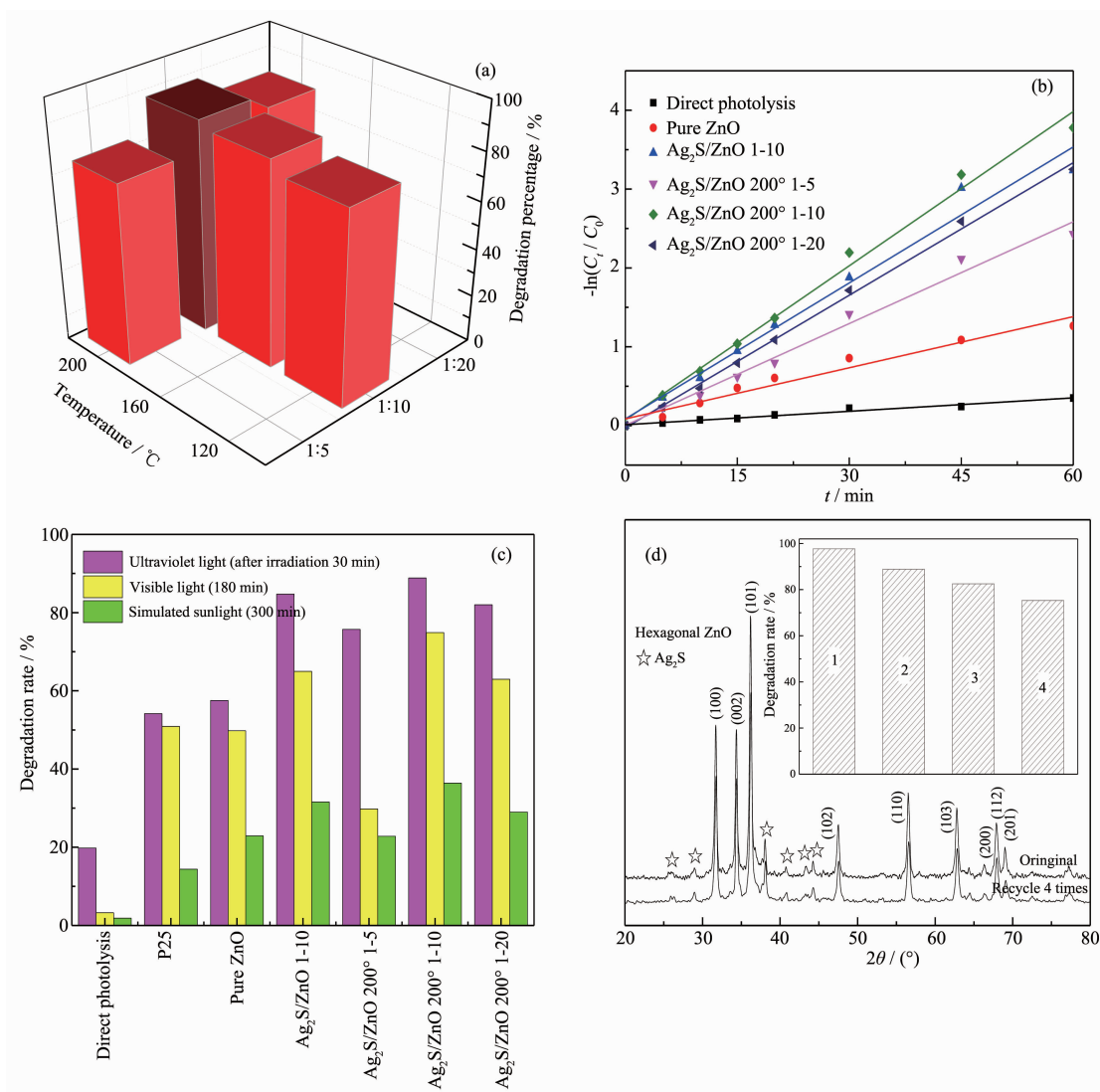


图 8 不同微波反应温度 and 不同物质的量之比的 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 在紫外光下照射 30 min 对罗丹明 B 的降解结果图(a); 不同物质的量之比的 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 紫外光催化降解罗丹明 B 动力学结果图(b); 不同物质的量之比的 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 在紫外光、可见光和模拟日光下催化降解罗丹明 B 降解图(c); 复合材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200 $^{\circ}$ 1-10 经过紫外光照射前与照射后的 X 射线衍射谱图及其循环 4 次紫外光降解罗丹明 B 的实验结果图(插图(d)) (d)

Fig.8 UV photocatalytic degradation Rhodamine B profiles with different microwave reaction temperature and different recombination rate of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ after irradiating 30 min (a); UV photocatalytic degradation Rhodamine B kinetics with different recombination rate of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ (b); Ultraviolet, visible-light and simulated sunlight photocatalytic degradation Rhodamine B profiles with different recombination rate of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ (c); XRD patterns of the composite $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200 $^{\circ}$ 1-10 before and after ultraviolet irradiation and the recycling use results of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200 $^{\circ}$ 1-10 under UV photocatalytic degradation (insets (d)) (d)

果。可见光照射 3 h 和模拟日光照射 6 h 后对罗丹明 B 的降解率分别达到 75% 和 36%，超过市售 P25，具有良好的实际应用价值。这一结果可归因于：当 $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ 小于 1:10 时，光生载流子的分离效率有限，对电子-空穴复合的抑制能力较弱，只能较少地提高光催化活性。然而， Ag_2S 的带隙能非常小

(0.9~1.1 eV)^[23]，其电子-空穴对极易发生复合，当 $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ 大于 1:10 时，数量过多的 Ag_2S 则演变为光生电子和空穴的复合中心，从而降低光催化效率，因而， Ag_2S 的物质的量必须控制在一个合适的范围。为了考察复合材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的光催化稳定性，通过回收 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200 $^{\circ}$ 1-10 在紫外光条件下 (每

次光照时间均为 60 min)循环 4 次降解模型分子罗丹明 B。对比图 8(d)所示的 X 射线衍射图可以看出,光照前后 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 的晶型结构基本吻合,没有新的物相产生,且经 4 次循环使用后,对罗丹明 B 仍有较高的降解率(图 d 中插图所示),表明该复合材料具有一定的光催化稳定性。

2.7 可能的的光催化反应机理

为了考察光催化材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 在光催化反应中主要的活性物质,本文对 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10 进行了捕获实验。其中,选用对苯醌(BQN)捕获超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$),异丙醇(IPA)捕获羟基自由基($\cdot\text{OH}$),乙二胺四乙酸二钠(EDTA)捕获空穴(h^+)。由图 9 可见,未加捕获剂时,紫外光照射 60 min 后,罗丹明 B 几乎完全降解。而加入对苯醌、异丙醇和乙二胺四乙酸二钠后,罗丹明 B 的降解率分别有不同程度的减少,表明 3 种捕获剂对光催化反应中的活性物质均有一定程度的捕获,且复合材料在光催化反应中主要的活性物质为空穴。

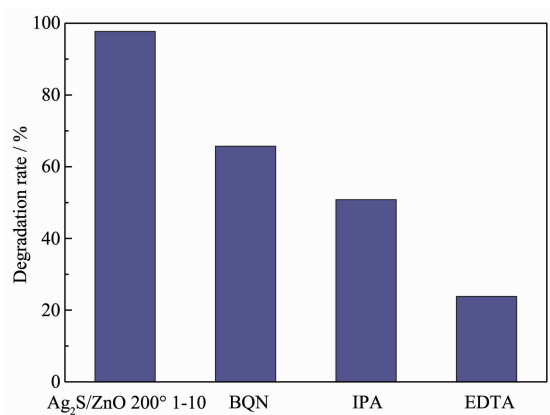


图 9 活性物种捕获实验

Fig.9 Reactive species trapping experiments

为了考察复合材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 光生载流子的迁移途径,本文通过公式(1)和(2)对其能带位置进行了估算。

$$E_{\text{CB}} = X - E_{\text{C}} - 0.5E_{\text{g}} \quad (1)$$

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{g}} \quad (2)$$

X 是指半导体氧化物的绝对电负性,表现为构成化合物的各原子绝对电负性的几何平均值; E_{C} 是

自由电子在标准氢电极的势能 (4.5 eV); E_{CB} 和 E_{VB} 分别为半导体导带和价带的能带位置。

基于上述结果,本文对 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 可能存在的反应机理进行了推测,结果如图 10 所示。当 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 受到光能大于或等于其禁带宽度的光照射后,电子由价带(VB)被激发跃迁到导带(CB),形成光生电子,同时在价带中产生相同数量的空穴 (h^+)。此时吸附在纳米颗粒表面的溶解氧俘获电子形成超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$),而空穴将吸附在催化剂表面的 OH^- 和 H_2O 氧化成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。而超氧自由基和羟基自由基具有很强的氧化性,能将绝大多数的有机物氧化至最终产物 CO_2 和 H_2O 。但是在激发过程中,光生电子和空穴对相互接近,并且通过静电引力相互作用,容易存在电子和空穴的复合。从图 10 可以发现, Ag_2S 的导带比 ZnO 更负,电子能够有效地迁移到宽带隙半导体 ZnO 上;同时,空穴可以发生氧化还原反应,从而减少了载流子之间的复合率,抑制了 ZnO 的光腐蚀。并且, Ag_2S 和 ZnO 复合后,其界面形成了异质结,异质结的存在实现了双光子过程,显著提高了复合材料的光催化活性。通常,2 种

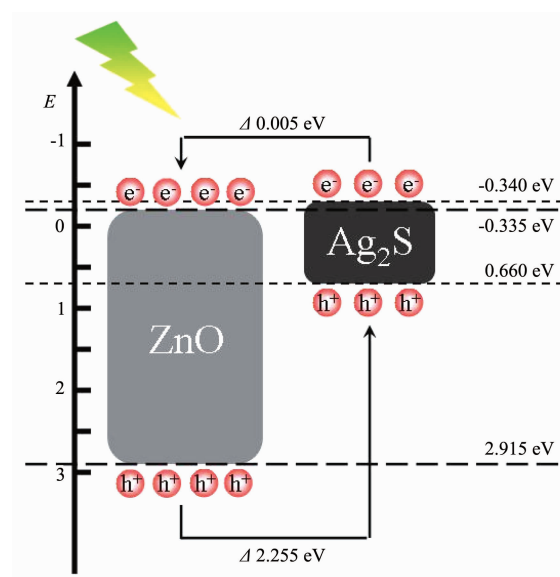


图 10 复合材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 可能的的光催化反应机理图

Fig.10 Photocatalytic reaction mechanism of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ composite

表 2 ZnO 和 Ag_2S 的绝对电负性 X 、带隙能 E_{g} 值、导带 CB 和价带 VB 的能带位置 E

Table 2 Absolute electronegativity (eV), energy band gaps (eV), conduction band and valence band of ZnO and Ag_2S

Semiconductor	X / eV	E_{g} / eV	E_{CB} / eV	E_{VB} / eV
ZnO	5.79	3.25	-0.335	2.915
Ag_2S	4.66	1.00 ^[23]	-0.340	0.660

半导体的能带偏移是分离电子和空穴的驱动力,能级的偏移越大,电荷迁移的驱动力也越大。 ZnO 和 Ag_2S 价带间的电荷驱动力要远大于导带间的电荷驱动力,致使空穴的迁移的能力相对于电子要大得多,表明空穴的迁移能力是提高复合材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 光催化活性的主要原因,这与捕获实验所得的结果相一致。

3 结 论

采用微波水热两步法在不同微波反应温度和 $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ 的条件下合成了一系列结晶度较高的六方纤锌矿 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 光催化剂,且不同微波反应温度和 $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ 并未改变其 ZnO 晶型结构。另外, Ag_2S 的引入有助于提高催化剂在可见光区的吸收,使吸收带发生红移,同时,抑制了 ZnO 晶体(001)面的生长。复合材料通过微波辐射后,纳米颗粒堆积成爆米花状结构,晶体的分散性得到改善,大孔范围内的积分孔体积明显减小。另外, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 对罗丹明 B 染料的光降解性能受到微波反应温度和 $n_{\text{Ag}_2\text{S}}/n_{\text{ZnO}}$ 的影响,其中, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 200° 1-10 在紫外、可见以及模拟日光光催化模式下具有最好的光催化效果,比纯 ZnO 有较大提高。这是由于 Ag_2S 的引入,抑制了复合材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 光生电子和空穴的复合,提高了光生载流子的分离效率,从而改善其光催化活性。

参考文献:

- [1] LU Yong-Hong(卢勇宏), WU Ping-Xiao(吴平霄), HUANG Jun-Yi(黄俊毅), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2015**,**36**(8):1563-1569
- [2] Lu L, Li L, Hu T Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**,**394**(15):283-294
- [3] Li L, Huang X D, Zhang J Q, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**,**443**(1):13-22
- [4] LIN Cai-Fang(林彩芳), CHEN Xiao-Ping(陈小平), CHEN Shu(陈澍), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015**,**31**(1):153-158
- [5] LI Li(李莉), LU Dan(陆丹), ZHAO Yue-Hong(赵月红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(3):451-456
- [6] Hong J I, Choi J, Jang S S, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**(2):576-581
- [7] Hu Y, Klein B D B, Su Y, et al. *Nano Lett.*, **2013**,**13**(11):5026-5032
- [8] Sun H, Zhang Q, Zhang J, et al. *Appl. Phys. B*, **2008**,**90**(3/4):543-546
- [9] Benramache S, Benhaoua B, Bentrach H. *J. Nanostruct. Chem.*, **2013**,**3**(1):54
- [10] Chen C Y, Huang J H, Song J H, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**(8):6707-6713
- [11] Balachandran S, Prakash N, Thirumalai K, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**,**53**(20):8346-8356
- [12] Kandula S and Jeevanandam P. *J. Nanopart. Res.*, **2014**,**16**:2452
- [13] Li L, Wang L L, Hu T Y, et al. *Colloids Surf. A*, **2014**,**457**(5):134-141
- [14] Lovingood D D, Owens J R, Seeber M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**(12):6875-6883
- [15] Kou J, Stamper C B, Varma R S. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2013**,**1**(7):810-816
- [16] Chen X, Li L, Yi T T, et al. *J. Solid State Chem.*, **2015**,**229**:141-149
- [17] Thalluri S M, Suarez C M, Hussain M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**,**52**(49):17414-17415
- [18] Cao S W, Yin Z, Barber J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**(1):418-423
- [19] Wu T S, Wang K X, Li G D, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**,**2**(2):544-550
- [20] WU Guang-Li(武广利), ZHAO Xiao-Hua(赵晓华), LI Meng(李萌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**(1):61-68
- [21] Moulder J F, Stick W F, Sobol P E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp., **1992**:182-183
- [22] ZOU Wen(邹文), HAO Wei-Chang(郝维昌), XIN Xin(信心), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(11):1971-1976
- [23] Lin S, Feng Y, Wen X M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,**119**(1):867-872