

Ag 负载 ZnS 光催化剂的制备与光催化制氢

姚忠平, 李春香, 吴昀江, 罗 霄, 姜兆华

(哈尔滨工业大学 化工学院, 150001 哈尔滨, yaozhongping@hit.edu.cn)

摘 要: 为实现光催化制氢, 通过模板剂水热合成和浸渍还原法制备出 Ag 负载 ZnS 光催化剂. 利用 XRD、SEM 和 UV-vis 对样品进行结构和光学性质表征, 利用光催化分解 $\text{Na}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液制氢评价光催化性能. 结果表明: 在酸性条件下, 模板剂质量浓度较低而硫源和锌源较多时, 样品为棒状, 主要以立方闪锌矿结构存在; 反之, 样品主要为球状, 以纤维锌矿结构和闪锌矿结构共存. 碱性条件下, 样品成球状, 以立方闪锌矿结构存在. EDS 分析表明, 少量的 Ag 负载到 ZnS 样品表面. 实验中制备的样品 A 为混晶结构, 其对应的吸收光谱红移最大, 同时负载 Ag 有利于光生电子和空穴的分离, 表现出最佳的光催化制氢性能.

关键词: ZnS 光催化剂; Ag 负载; UV-vis 吸收光谱; 光催化制氢

中图分类号: O643. 364; O614. 24

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2011)12-0100-04

Preparation of Ag-doped ZnS photo catalyst and photocatalytic property for H_2 production

YAO Zhong-ping, LI Chun-xiang, WU Xu-jiang, LUO Xiao, JIANG Zhao-hua

(School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China, yaozhongping@hit.edu.cn)

Abstract: To fulfill photocatalytic hydrogen production, Ag-doped ZnS photo catalyst was prepared by template hydrothermal method and solution infiltration and reduction method. The structure and optical property were studied by XRD, SEM and UV-vis, respectively. The photocatalytic activity of the catalysts was evaluated by splitting $\text{Na}_2\text{S}+\text{Na}_2\text{SO}_3$ solution into H_2 . The results show that in acid bath with a small amount of template and a large amount of Thiourea and $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, the sample is of rod structure and exists mainly in the form of sphalerite; whereas the sample is of ball structure and co-exists in the form of wurtzite and sphalerite. In a base bath, ZnS is of rod structure and exists mainly in the form of sphalerite. EDS analysis indicates that a small amount of Ag is loaded on the ZnS. The sample A has mixed-crystallized structure with bigger red-shifted in UV-vis absorption spectrum, and the doped Ag is liable to separate the photo-induced e^- and h^+ , which presents the best photocatalytic activity for H_2 production.

Key words: ZnS photocatalyst; Ag doping; UV-vis absorption spectrum; photocatalysis for H_2 production

纳米 ZnS 作为一种宽禁带半导体材料, 由于其量子尺寸效应而表现出特异的光、电及催化性能而在光催化、电致发光、传感器等许多领域具有广泛的应用前景^[1-3]. 迄今为止, 大量文献报道了 ZnS 的合成、基本的反应路线和制备方法, 如室温

一步固相反应、元素直接反应、气液相沉淀反应、液相交换反应、模板法和微乳液法等^[4-8]. ZnS 的性能主要依赖于颗粒的组成、大小和分布、形貌及表面的修饰, 就表面修饰和掺杂而言, 目前集中于掺杂 ZnS: Mn, ZnS: Cd 和 ZnS: Cu 等纳米材料的研究^[9-12]. 本文以乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$)、硫脲为原料, 以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为模板剂, 采用水热法制备出不同形貌的 ZnS 颗粒, 并通过浸渍还原法实现 Ag 负载 ZnS 光催化剂的制备,

收稿日期: 2010-08-23.

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2007AA03Z337); 哈尔滨工业大学大学生国家级科技创新项目 (2009).

作者简介: 姚忠平 (1971—), 男, 博士, 副教授;
姜兆华 (1956—), 男, 教授, 博士生导师.

并对其光催化制氢性能进行了研究。

1 实 验

1.1 Ag 负载 ZnS 光催化剂制备

将一定量的 CTAB 溶解在蒸馏水中,搅拌待充分溶解后,分别加入 $(\text{Zn}(\text{Ac})_2)$ 和硫脲,继续搅拌 30 min,用 HCl 或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 至 4.4 或 9~10,将混合溶液添加至聚四氟乙烯反应釜内,填充度为 80%,密封.将反应釜于 100 ℃ 反应,待反应至所需时间后自然冷却至室温.抽滤,产物经纯净水、95%乙醇各洗涤 3 次,在 70 ℃ 真空干燥 24 h,将干燥产物于 150 ℃ 氮气保护下烧结 2 h 即得 ZnS 样品。

将制得的 ZnS 样品置于 0.5 mmol/L AgNO_3 溶液中,充分搅拌,加入少量硼氢化钠,继续搅拌 10 min,过滤,蒸馏水清洗 3 次,将过滤物于 60 ℃ 下自然干燥,即可获得单质 Ag 负载 ZnS 样品.制备工艺条件见表 1。

表 1 ZnS 样品制备工艺条件

样品	CTAB/g	硫脲/g	乙酸锌/g	<i>t</i> /h	pH
A [#]	0.30	1.253 2	1.084	48	4.4
B [#]	0.60	0.626 6	0.542	96	4.4
C [#]	0.15	0.626 6	0.542	48	9~10

1.2 催化剂表征方法

在 Bede D1 X-射线衍射仪(Cu 靶 K_{α} 辐射,波长为 0.154 18 nm)上进行 X 射线衍射分析,10°~80°范围扫描,确定 Ag 负载 ZnS 的相组成.据 Scherrer 公式 $D = \alpha\lambda/(\beta\cos\theta)$ (D 为粒子平均粒径; α 为几何因子,取 0.89; $\lambda = 0.154\ 8\ \text{nm}$,为入射 X 射线的波长; β 为衍射半峰宽,取弧度; θ 为

衍射峰位角度),对不同反应条件下制备的 Ag 负载 ZnS 晶粒尺寸进行估算.采用场发射型(FE-SEM, S-4800, Hitachi)扫描电子显微镜观察 Ag 负载 ZnS 的表面形貌,并配以 EDX 分析样品的元素组成.采用美国 PE-3010 紫外可见分光光度计测试 ZnS 的光学吸收特性。

1.3 光催化制氢评价

光催化制氢装置主要由圆柱型石英反应器(内径 27 mm,高 115 mm)、光源(紫外灯)及气体收集装置组成.固定光源与石英反应器的距离为 40 mm.以 50 mL 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 0.05\ \text{mol/L}$ Na_2S 牺牲剂为光催化媒介物质,加入 0.05 g Ag 负载 ZnS 催化剂,以高压汞灯($P = 125\ \text{W}$, $\lambda_{\text{em}} = 200 \sim 580\ \text{nm}$)为紫外光源,通过气相色谱(SP211A,中国北分)分析光催化过程的产氢量变化,评价所制备催化剂的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 Ag 负载 ZnS 光催化剂 SEM 表面形貌

图 1 为 3 种样品的 SEM 图.比较样品 A 和 B 可以发现,酸性条件下模板剂质量浓度较小($\approx 0.007\ \text{g/mL}$)、而硫源($\approx 0.031\ \text{g/mL}$)和锌源($\approx 0.027\ \text{g/mL}$)较多时,样品主要为棒状;反之,模板剂质量浓度较高($\approx 0.015\ \text{g/mL}$)、硫源和锌源较少时,样品主要为球状,且尺寸较小.而当溶液 pH 值为碱性时,如样品 C 所示,所得样品也为球状.样品形貌既与模板剂所成胶束形状和大小有关,也与硫源和锌源的质量浓度以及 pH 值有关.因此,通过调整配方及 pH 值就可以有效地调控样品的表面形貌以及颗粒尺寸大小。

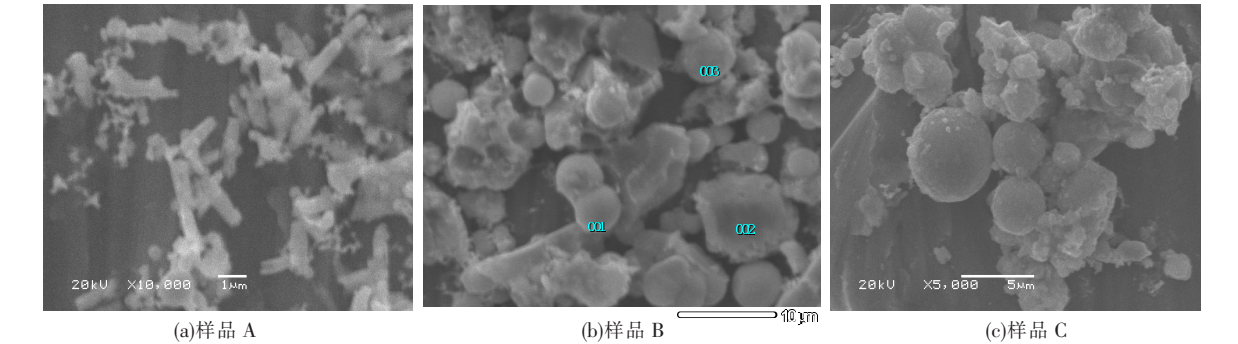


图 1 3 种 Ag 负载 ZnS 样品扫描电镜图

2.2 Ag 负载 ZnS 光催化剂晶型及元素组成

从 SEM 分析可知,Ag 负载 ZnS 形貌受反应条件影响;同样,反应条件也改变了硫化剂的晶相结构及晶粒大小.图 2 是不同条件下制备的 Ag 负载 ZnS 光催化剂的 XRD 图.可以看出,Ag 负载 ZnS 具有立方闪锌矿结构 Sphalerite 和纤维锌矿

结构 wurtzite 两种晶型.样品 A 和 B 相比,在酸性条件下,当模板剂用量增多、而锌源和硫源较少时,B 样品 ZnS 结晶完好,主要以纤维锌矿结构存在,晶粒尺寸为 2.23 nm,同时还有少量闪锌矿结构,且晶粒尺寸为 2.11 nm;反之,A 样品中以立方闪锌矿结构大量存在,其晶粒尺寸为 3.86 nm,

而纤维锌矿晶粒尺寸为 2.49 nm.在碱性条件下,即样品 C 的 ZnS 主要以立方闪锌矿结构存在,其晶粒尺寸为 2.24 nm.这表明 ZnS 的晶型与模板剂的量以及 pH 有关,但是除了样品 A 的闪锌矿结构的晶粒略大一点外,其他条件下晶粒尺寸基本相近.

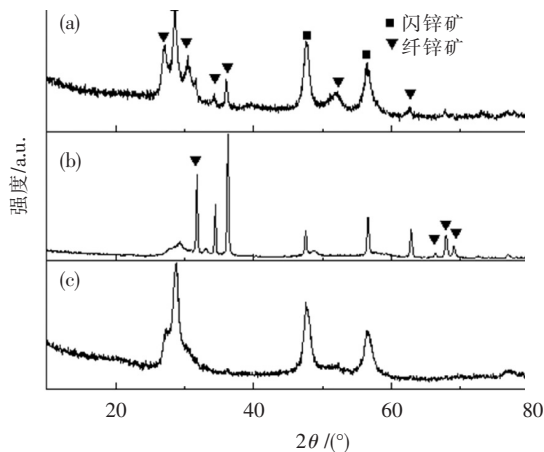


图 2 3 种 Ag 负载 ZnS 样品 X-射线衍射谱图

但是 XRD 分析中没有检测出催化剂负载 Ag.为了进一步证实负载 Ag 的存在,选择样品 B,在其表面选 3 个微区(图 1(b)所示)进行 EDS 分析,结果如图 3 所示.可以看出,样品中含有大量的锌和硫,少量的银以及碳和氧等.因而浸渍还原的 Ag 的确负载到 ZnS, Ag 原子百分比约为 1.89%,只是因其负载量很少而没有被 XRD 检出.另外硫和锌原子百分比为 1.23 :1,表明硫元素有点过量,但与 1 相差不大,这应与在样品制备中硫源的加入量大于锌源的加入量(摩尔比)有关.而 EDS 分析中检测到的碳和氧则可能是模板剂去除不净所致.

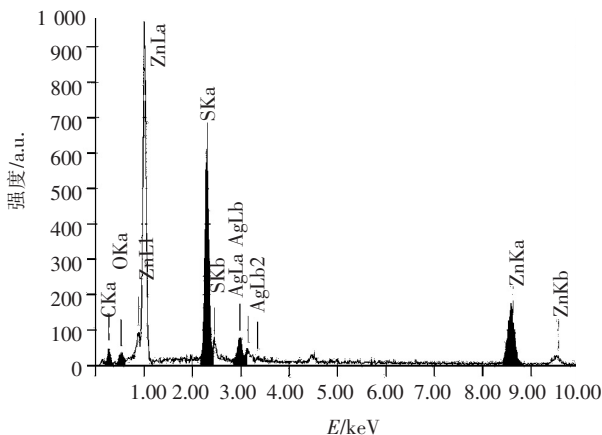


图 3 样品 B 能谱 EDS 分析

2.3 Ag 负载 ZnS 光催化剂吸收光谱特性

图 4 为不同反应条件下制备的 Ag 负载 ZnS 的紫外/可见吸收光谱.其中样品 A 的吸收边位置

大约为 280 nm,样品 B 约为 260 nm,而样品 C 约为 250 nm.结合 XRD 分析表明,在 ZnS 晶粒尺寸相差不大的情况下,样品吸收边位置应主要与立方闪锌矿结构和纤维锌矿结构两种晶型有关.其中两种晶型大量共存时,即样品 A,吸收光谱红移最为明显;而两种晶型相比,立方闪锌矿结构的样品不如以纤维锌矿结构的样品光谱红移明显.

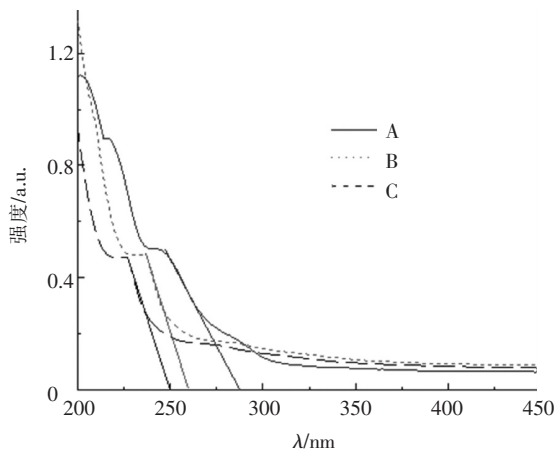


图 4 3 种 Ag 负载 ZnS 样品紫外/可见吸收光谱

2.4 Ag 负载 ZnS 光催化剂光催化性能

图 5 为不同反应条件下制备的 Ag 负载 ZnS 在 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ 溶液中光催化制氢量随时间变化曲线.可以看出,样品 A 和 B 在反应初始阶段其产氢量基本相当,但是在制氢反应 4 h 后,样品 A 的效果要好于样品 B,样品 C 的制氢效果较差,但是 3 种样品都要好于没有催化剂时的空白实验效果.

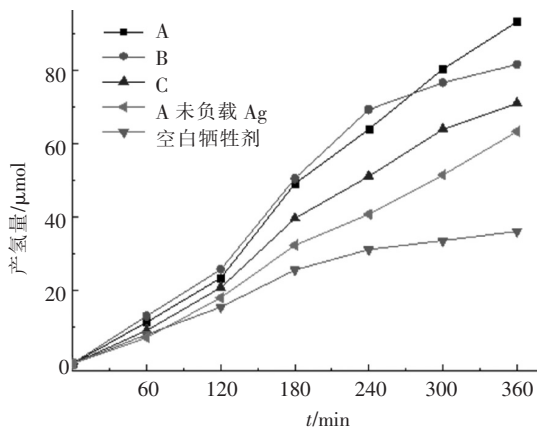


图 5 ZnS 样品光催化制氢实验产氢量随时间变化

催化剂制氢性能与其结构、组成及光谱性质有关.根据前面的分析知,样品 A 为混晶结构,其对应的吸收光谱范围最宽,因而表现出最佳的光催化制氢性能.样品 B 次之,样品 C 第 3,即其光催化制氢性能依次下降.

为了比较 Ag 负载前后的催化剂制氢实验效果,对没有负载 Ag 的 A 样品进行光催化制氢实验,结果见图 5,可以看出其光催化性能要小于负

载 Ag 的样品 A,这是由于负载的 Ag 有利于光生电子和空穴的分离,提高了光生电子的利用效率,从而进一步改善了催化剂的光催化制氢性能。

3 结 论

1) 反应配方及制备条件影响 Ag 负载 ZnS 的组成、大小和分布及形貌。在酸性条件模板剂质量浓度较小而硫源和锌源较多时,样品主要为棒状,具有立方闪锌矿结构;反之,样品为球状,主要为纤维锌矿结构。碱性条件下,样品成球状,以立方闪锌矿结构存在。EDS 分析表明少量的 Ag 负载到 ZnS 样品表面。

2) 样品吸收边位置应主要与立方闪锌矿结构和纤维锌矿结构两种晶型有关。样品 A 的吸收边位置大约为 280 nm, 样品 B 约为 260 nm, 而样品 C 约为 250 nm。

3) 催化剂制氢性能与其结构、组成及光谱性质有关。样品 A 为混晶结构,其对应的吸收光谱范围最宽,并且由于负载的 Ag 有利于光生电子和空穴的分离,表现出最佳的光催化制氢性能,而样品 B 和 C 光催化制氢性能依次下降。

参考文献:

[1] YANG H M, HUANG C H, SU X H, *et al.* Microwave-assisted synthesis and luminescent properties of pure and doped ZnS nanoparticles [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 402: 274-277.

[2] ZHANG T, YUAN H P, SUO H L. Water-soluble CdSe/ZnS quantum dots passivated by poly(glycino amino acid) phosphazenes [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2009, 19:645-650.

[3] DU Y Y, JIE W Q, LI H Y. Synthesis of ZnS whiskers and their photoluminescence properties [J]. *Journal of Semiconductors*, 2009, 30(8):083005-083006.

[4] 李小兵, 田蔚, 孙玉静, 等. ZnS 纳米粒子的水热法和溶剂热法制备[J]. *压电与声光*, 2002, 24(4): 306-307.

[5] LI Z Q, SHI J H, LIU Q Q, *et al.* Effect of [Zn]/[S] ratios on the properties of chemical bath deposited zinc sulfide thin films[J]. *Appl Surf Sci*, 2010, 257(1): 122-126.

[6] ZHAI Y Q, YAO Z H, DING S W, *et al.* Preparing nanocrystalline ZnS by using on the improved precipitation method [J]. *Materials Science and Technology*, 2003, 11(1): 97-100.

[7] 李启厚, 何显达, 陈松, 等. 溶剂热处理对 ZnS 和 CdS 超细粉末结构形貌的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(4):1026-1030.

[8] YAN L G, ZHANG W M, YANG J, *et al.* Photoluminescence of Mn^{2+} -doped ZnS nanoparticles synthesized in microemulsion [J]. *Luminescence*, 2010, 25(2): 149-150.

[9] XIN M, CAO W H. X-ray excited luminescence property of ZnS: Cu, Tm fine particles synthesized by hydrothermal method[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(8): 5833-5839.

[10] GU F, LI C Z, WANG S F. Solution-chemical synthesis of carbon nanotube/ZnS nanoparticle core/shell heterostructures [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(13): 5543-5348.

[11] QUAN Z W, WANG Z L, YANG P P, *et al.* Synthesis and characterization of high-quality ZnS, ZnS: Mn^{2+} , and ZnS: Mn^{2+} /ZnS (core/shell) luminescent nanocrystals [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(4): 1354-1360.

[12] GHINEIM D. Influence of zinc on optical, electrical and structural properties of $(Zn_xCd_{1-x})S$ films [J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2010, 12(5): 1058-1064.

(编辑 刘 彤)