

# 纳米硫化镉制备条件对光催化活性的影响

曹维良 张凯华 张敬畅\*

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘 要:** 以光降解苯酚溶液为探针反应, 考察了  $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{S}^{2-}]$ 、表面过剩  $\text{S}^{2-}$  和表面修饰剂 PVP 等纳米硫化镉 (CdS) 晶粒制备条件对其光催化活性的影响。结果表明, 在  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$  浓度较低时, 无论 PVP 是否存在,  $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{S}^{2-}]$  的不同均不影响光催化活性; 当表面无过剩  $\text{S}^{2-}$  时, 不加 PVP 的样品光催化活性优于加入 PVP 的样品; 当表面有过剩  $\text{S}^{2-}$  但无表面修饰剂 PVP 时, 光催化活性的差异主要由过剩  $\text{S}^{2-}$  浓度不同引起的, 过剩  $\text{S}^{2-}$  浓度越高样品的光催化活性越低; 当表面有过剩  $\text{S}^{2-}$  时, 样品光催化活性的差异不仅与过剩  $\text{S}^{2-}$  浓度有关, 还与 PVP 存在与否有关。此外, 总结了光催化活性最佳时 CdS 催化剂的制备条件。

**关键词:** 纳米 CdS; 光催化;  $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{S}^{2-}]$ ; 表面过剩  $\text{S}^{2-}$ ; 表面修饰剂 PVP

**中图分类号:** TQ132

半导体纳米材料的光催化特性引起世界的普遍关注<sup>[1-2]</sup>。在目前广泛研究的光催化剂中,  $\text{TiO}_2$ 、CdS、ZnO 等成为最引人注目的几种。对太阳光敏感且具有光催化特性的半导体能隙一般为 1.9 ~ 3.1 eV, 能隙太宽则吸收太阳光的波长范围窄, 太窄则氧化还原能力较低。 $\text{TiO}_2$  和 ZnO 因能隙较宽 (分别为 3.2 eV 和 3.4 eV), 光吸收仅限于紫外区, 尚达不到照射到地面太阳光谱的 10%; CdS 因能隙较窄 (2.4 eV), 吸收太阳光的波长范围宽而颇具优势; 因此, 深入探索 CdS 纳米粒子的光催化特性, 使纳米 CdS 光催化剂真正应用到现实中去, 是比较有研究价值的课题。

半导体纳米材料的光催化性能因存在各种各样的问题至今无法得到广泛的工业应用, 因此人们开展了各种各样的改性工作以提高光催化效率。但是改性研究主要是从外界引入物质到半导体制备体系中, 如掺杂金属离子、贵金属沉积、半导体复合等, 而很少优化纳米半导体自身的制备条件以得到最佳的光催化效率。本文在前期工作的基础上<sup>[3]</sup>, 以光降解苯酚溶液为探针反应, 对已制得的纳米 CdS 晶粒, 重点考察制备条件即  $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{S}^{2-}]$ 、表面过剩  $\text{S}^{2-}$  和表面修饰剂 PVP 三者对其光催化活性的影

响, 并总结了光催化活性最佳时样品的制备条件。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

硝酸镉  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 北京市化学试剂厂; 硫化钠  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; PVP (聚乙烯基吡咯烷酮 K30), 化学纯, 北京化学试剂公司; 硫酸锌  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 化学纯, 北京化学试剂三厂; 苯酚, 分析纯, 北京化工厂。

### 1.2 纳米催化剂的制备

按文献<sup>[3]</sup>的方法制备纳米 CdS 晶粒。表 1 是 8 组样品的制备条件。

### 1.3 光催化反应

CdS 纳米粒子光催化降解苯酚溶液的反应装置如图 1 所示。用紫外分光光度计在苯酚特征吸收峰 270 nm 处测 0.1 g/L 苯酚溶液的初始吸光度  $A_0$ 。取该溶液 300 mL 倒入反应器中, 加入 0.3 g 催化剂, 用磁力搅拌器搅拌, 同时通入空气, 在紫外灯照射下反应 6 h。取样间隔时间 1 h, 高速离心分离 2 次, 取上层清液, 测清液吸光度  $A_t$ 。降解率 计算如下

$$= \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

### 1.4 仪器

11 W 紫外灯 (波长 254 nm), 北京电光源研究所; 透射电子显微镜 TEM (日立 H-800); 粉末 X-射

收稿日期: 2003-06-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20076004)

第一作者: 男, 1943 年生, 教授

\* 通讯联系人

E-mail: zhangjingchang @263.net

表 1 样品的制备

Table 1 Preparation of the samples

样品号	[Cd <sup>2+</sup> ]/(mol/L)	V <sub>Cd<sup>2+</sup></sub> /mL	[S <sup>2-</sup> ]/(mol/L)	V <sub>S<sup>2-</sup></sub> /mL	[Cd <sup>2+</sup> ]/[S <sup>2-</sup> ]	PVP 体积/mL
A	0.1	10	0.1	10	1	23.74
A	0.1	10	0.1	10	1	0
B	0.1	10	0.1	7.66	10/7.66	23.74
B	0.1	10	0.1	7.66	10/7.66	0
C	0.1	7.66	0.1	10	7.66/10	23.74
C	0.1	7.66	0.1	10	7.66/10	0
D	0.5	7.66	0.5	10	7.66/10	23.74
D	0.5	7.66	0.5	10	7.66/10	0

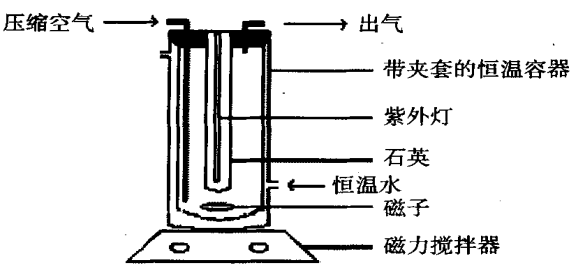


图 1 光催化装置的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the photocatalysis set-up

线衍射仪 XRD(岛津 HR6000,Cu 靶,X 射线管管压 40.0 kV,管流 30 mA,扫描角度 15°~70°);751 型紫外-可见分光光度计,北京光学仪器厂;岛津 UV-2100S 紫外-可见分光光度计。

2 结果与讨论

2.1 XRD

实验中对未经修饰的 4 组样品均进行了 XRD 测试。以样品 C 的 XRD 分析为例(图 2),最强的三个衍射峰相应的晶面间距是 0.335 0,0.207 5,0.176 5 nm,分别对应于闪锌矿 CdS 的(111),(220),(311)三个晶面。另外 3 组样品的 XRD 分析的结果与 C 一致。由此确定未经表面修

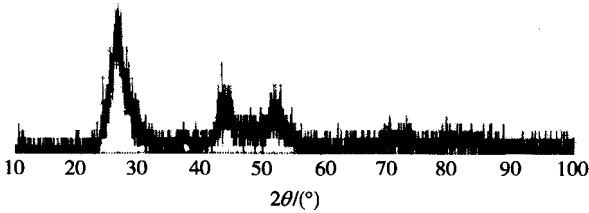


图 2 CdS 纳米粒子的粉末 X-射线衍射谱图

Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns of the CdS nanoparticles

饰的 CdS 样品是闪锌矿构型。由文献[3]知,经 PVP 修饰的 4 组样品 A,B,C,D 也是闪锌矿构型。8 组样品晶型一致,说明光催化活性的差异与晶型无关。

2.2 [Cd<sup>2+</sup>]/[S<sup>2-</sup>]对 CdS 光催化活性的影响

图 3 是所制备的 8 组催化剂的光降解率随时间的变化曲线,反应完毕的光降解率见表 2。

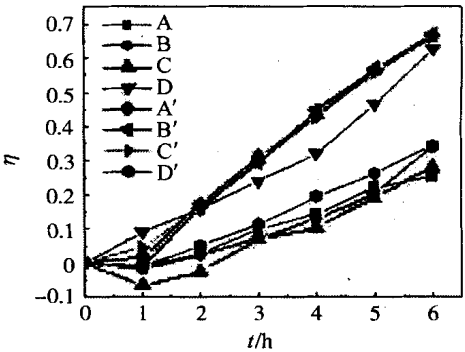


图 3 苯酚光降解率与时间的关系

Fig. 3 Relations between phenol photo-degrading rate and time

表 2 反应完毕的光降解率

Table 2 Photo-degrading rate at reaction ending

样品号	样品号
A 0.252	A 0.668
B 0.338	B 0.670
C 0.279	C 0.663
D 0.629	D 0.341

可以看出 A,B,C 三组样品和 A',B',C' 三组样品的光催化活性均相差不大。6 组样品的 Cd<sup>2+</sup>,S<sup>2-</sup> 浓度均较低,为 0.1 mol/L;A,B,C 三组样品加入等量的表面修饰剂 PVP,A',B',C' 三组样品不加 PVP;前三组样品和后三组样品制备时 [Cd<sup>2+</sup>]/

$[S^{2-}]$  依次是 1, 10, 7.66, 7.66, 10。说明在  $Cd^{2+}$ ,  $S^{2-}$  浓度较低时, 无论 PVP 是否存在,  $[Cd^{2+}]/[S^{2-}]$  的不同均不影响光催化活性。

从催化剂的粒径及形貌方面看(以 A, B, C 三组样品为例): 当半导体超微粒子的粒度小到约 10 nm 左右, 尤其在小于 10 nm 时, 量子尺寸效应变得显著, 主要表现在能隙变宽, 价带电位变得更正, 导带电位变得更负, 从而增加光生电子和空穴的氧化-还原能力, 提高半导体光催化氧化有机物的活性<sup>[4]</sup>。由文献[3]知, 三者的粒径范围依次是 12 ~ 15 nm, 27 ~ 30 nm, 7 ~ 10 nm, 均大于或等于 10 nm 左右, 量子尺寸效应都不很显著。也可根据 Brus 公式<sup>[5]</sup>

$$E_R^* = E_g + \frac{h^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.786e^2}{R}$$

式中:  $E_R^*$  为最低激发态的能量,  $E_g$  为块体的带隙能;  $R$  为粒子尺寸,  $m_e$  和  $m_h$  分别为电子及空穴的有效质量,  $\epsilon$  为半导体介电常数,  $h$  为普朗克常数。由三种粒径计算出半导体  $E_R^*$  之间没有明显区别, 说明  $[Cd^{2+}]/[S^{2-}]$  对量子态粒子的光谱性质影响不大, 表现在光催化活性上也差异不大。

从光催化降解机理看: C, C 两样品表面  $S^{2-}$  过剩, 但因过剩浓度较低, 过剩浓度间的差异对光催化活性的影响处于次要地位, 所以 C 样品的光催化活性与 A, B 两组样品差别不大, 而 C 样品的光催化活性与 A, B 两组样品差别不大(见 2.4(2) 节)。

### 2.3 表面修饰剂 PVP 对 CdS 光催化活性的影响

A, B, A, B 四组样品, 表面均无过剩  $S^{2-}$ , 之所以后两组样品的光催化活性远大于前 2 组样品, 主要原因在于后二者无 PVP 而前二者有, PVP 的存在使光催化效率降低的缘故。

光催化效率高低是由量子效率  $\phi$ <sup>[6]</sup> 决定

$$\phi = \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R}$$

式中:  $k_{CT}$  为载流子输运/俘获速率;  $k_R$  为电子、空穴复合速率。量子效率  $\phi$  越高, 即载流子输运/俘获速率  $k_{CT}$  越大, 光催化效率越高。本文加入表面修饰剂 PVP, 其作用之一是它能在催化剂表面形成一层分子膜, 阻碍颗粒之间相互接触, 同时增大颗粒之间距离, 防止了颗粒团聚增大<sup>[3]</sup>; 但是 PVP 的存在, 却使得一层高分子有机物“厚厚地”覆盖于 CdS 微粒表面, 阻碍了光生载流子与反应液苯酚之间的接触, 实质上使载流子输运/俘获速率  $k_{CT}$  降低, 从而光催化效率降低。

另外, PVP 有机物紧裹于催化剂表面, 不排除 PVP 自身被降解的可能, PVP 的降解消耗一部分活性羟基, 从而不利于苯酚氧化降解(具体原因正深入研究中)。

因此, 当表面无过剩  $S^{2-}$  时, 不加 PVP 的样品光催化活性高于加入 PVP 的样品。

### 2.4 表面过剩 $S^{2-}$ 对 CdS 光催化活性的影响

C, D 两样品的光降解率相差近一倍。两者在制备时,  $[Cd^{2+}]/[S^{2-}]$  相同, 均小于 1, 且均无 PVP 存在; 但因为两者  $Cd^{2+}$ ,  $S^{2-}$  浓度不同, 分别为 0.1 mol/L 和 0.5 mol/L, 所以表面过剩的  $S^{2-}$  浓度不同(见表 3)。C, D 两样品光催化活性的差异正是由

表 3 C, C, D, D 样品制备时表面过剩  $S^{2-}$  浓度

Table 3 The surface excess  $S^{2-}$  concentration of the samples C, C, D, D during preparation

样品号	C	C	D	D
表面过剩 $[S^{2-}] \times 10^2 /$ (mol/L)	0.56	1.32	2.8	6.6

表面过剩  $S^{2-}$  浓度的差异引起的。原因分析如下:

(1) 漫反射光谱(图 4)说明, 2 组样品的光吸收带彼此间略有位移, 但无显著差异。原因也是因为粒径偏大, 量子尺寸效应不显著。因此 C, D 两样品的漫反射光谱反映不出光催化活性的差异。

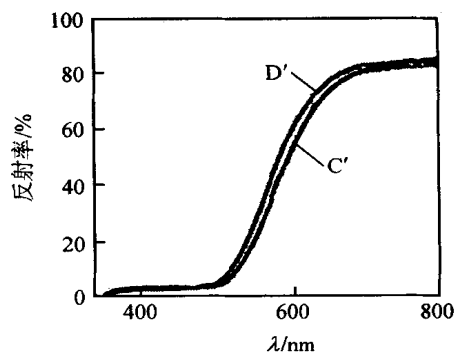
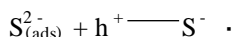


图 4 样品的 UV-Vis 漫反射光谱

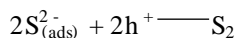
Fig. 4 Diffuse reflectance UV-Vis spectra of the samples

(2) CdS 光催化降解机理一般认为是由光生空穴  $h^+$  与催化剂表面吸附的  $H_2O$  或其他离子反应生成具有强氧化性的羟基, 活性羟基具有 402.8 MJ/mol 反应能, 高于有机物中各类化学键能, 如 C—C (83 MJ/mol), C—H (99 MJ/mol), C—N (73 MJ/mol), C—O (84 MJ/mol), H—O (111 MJ/mol), N—H (93 MJ/mol), 因而能有效分解各类有机物, 最终生成  $CO_2$  和  $H_2O$ 。但是当催化剂表面有过剩  $S^{2-}$

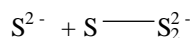
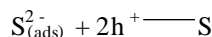
时,  $S^{2-}$  与光生空穴  $h^+$  结合生成  $S^-$  自由基



也可能生成多硫化物的非自由基



或是



从而消耗一定数量的光生空穴  $h^+$ , 使生成活性羟基的数量减少, 不利于苯酚氧化降解, 光催化效率降低<sup>[7]</sup>。光催化效率降低的程度与过剩  $S^{2-}$  浓度有关, 浓度越高影响越显著。D 样品表面过剩  $S^{2-}$  浓度是 C 样品的 5 倍(见表 3), 因此 D 样品光催化效率远低于 C 样品。

因此, 当表面有过剩  $S^{2-}$  但无表面修饰剂 PVP 时, 光催化活性的差异主要由过剩  $S^{2-}$  浓度的差异引起, 过剩  $S^{2-}$  浓度越高的样品光催化活性越低。

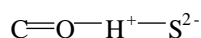
## 2.5 光催化活性最佳时样品的制备条件

本文按制备条件将 8 组样品分类进行比较, 通过综合考察  $[Cd^{2+}]/[S^{2-}]$ 、表面过剩  $S^{2-}$  及表面修饰剂 PVP 三者对它们光催化活性的影响, 总结出了光催化活性最佳时样品的制备条件。

由表 2 知, D、A、B 和 C 四组样品表现出最佳的光催化活性, 其中 A、B 两组样品的光催化活性及制备条件已在 2.2 及 2.3 节详细分析。下面主要分析 C 和 D 两组样品。

由 C、C 两组样品光降解率的比较, 结果表明: 在表面过剩  $S^{2-}$  浓度较低(见表 3)时, 不加 PVP 的样品光催化活性高于加入 PVP 的样品。原因为 PVP 的存在降低了载流子的输运/俘获速率; 且 PVP 自身有可能被降解。因此, 当表面有过剩  $S^{2-}$  且过剩  $S^{2-}$  浓度较低时, 光催化活性的差异主要由 PVP 存在与否决定, 过剩  $S^{2-}$  浓度的差异(C 样品表面过剩  $S^{2-}$  浓度是 C 样品的 2.3 倍)对光催化活性的影响处于次要地位。

D、D 样品光催化活性的比较, 得出结论: 在表面过剩  $S^{2-}$  浓度较高(见表 3)时, 加入 PVP 的样品的光催化活性高于不加 PVP 的样品。原因也可从两方面解释: 第一, 样品制备时 D 样品表面过剩  $S^{2-}$  浓度低于 D 样品, 有利于 D 样品光降解; 第二, 由文献[3]知, 在  $S^{2-}$  过剩且有表面修饰剂 PVP 时, 过剩的  $S^{2-}$  与 PVP 的 C=O 键之间键合结构为



即 PVP 和表面过剩的  $S^{2-}$  以氢键结合, 从而消耗一部分  $S^{2-}$ , 使自由  $S^{2-}$  浓度大大降低, 消耗活性羟基数量减少, 从而减弱光催化活性降低的趋势。所以, D 样品表面过剩的自由  $S^{2-}$  浓度更加低于 D 样品, 更利于 D 样品光降解。因此, 当表面有过剩  $S^{2-}$  且过剩  $S^{2-}$  浓度较高时, 光催化活性的差异主要由过剩的自由  $S^{2-}$  的浓度的差异决定, PVP 对光催化活性的影响处于次要地位。

## 3 结论

(1) 在  $Cd^{2+}$ 、 $S^{2-}$  浓度较低时, 无论 PVP 是否存在,  $[Cd^{2+}]/[S^{2-}]$  的不同均不影响光催化活性。

(2) 当表面无过剩  $S^{2-}$  时, 不加 PVP 的样品光催化活性高于加入 PVP 的样品。

(3) 当表面有过剩  $S^{2-}$  但无表面修饰剂 PVP 时, 光催化活性的差异主要由过剩  $S^{2-}$  浓度的差异引起, 过剩  $S^{2-}$  浓度越高的样品光催化活性越低。

(4) 当表面有过剩  $S^{2-}$  时, 样品的光催化活性还与 PVP 存在与否有关: 如果过剩  $S^{2-}$  浓度较低, 过剩  $S^{2-}$  浓度的差异对光催化活性的影响处于次要地位, 光催化活性的差异主要由 PVP 存在与否决定, 不加 PVP 时制得样品的光催化活性高于加入 PVP 的样品; 如果过剩  $S^{2-}$  浓度较高, 光催化活性的差异主要由过剩的自由  $S^{2-}$  浓度的差异决定, PVP 存在与否对光催化活性的影响处于次要地位。

## 参 考 文 献

- [1] Fu X, Zeltner W A, Anderson M A. The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titanate-based catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 1995(6): 209
- [2] 石庆平, 王闻生, 曾晓丽, 等. 光催化研究与发展的文献计量分析[J]. 催化学报, 1999, 20(3): 293 - 296
- [3] 曹维良, 张凯华, 张敬畅. 表面修饰纳米 CdS 制备中两个重要影响因素及结构表征[J]. 无机化学学报, 2002, 18(10): 997 - 1002
- [4] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001, 89 - 130
- [5] 张青红, 高 濂, 郭景坤. 二氧化钛纳米晶的光催化活性研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(3): 556 - 560
- [6] 肖 奇, 邱冠周, 徐 兢, 等. 纳米  $TiO_2$  表面修饰理论与实践[J]. 功能材料, 2002, 33(1): 9 - 11
- [7] 陈德文, 刘延秋, 易筱筠, 等. 表面过剩  $S^{2-}$  对 CdS 光催化的影响与带位匹配[J]. 物理化学学报, 2001, 17(9): 781 - 787

## Effects of conditions for preparation of nano-CdS on photocatalysis activity

Cao Wei-liang Zhang Kai-hua Zhang Jing-chang

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The effects of the conditions for preparation of nano-CdS on the photocatalysis activity, namely  $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{S}^{2-}]$ , superfluous  $\text{S}^{2-}$  and coating material PVP, were investigated through a photodegrading phenol solution as a probe reaction. The results show that whether or not there is PVP,  $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{S}^{2-}]$  has no effect on the photocatalysis activity under the condition of low  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{S}^{2-}$  concentrations. The photocatalysis activity of the samples without PVP is higher than that of the samples with PVP when there is no superfluous  $\text{S}^{2-}$ . The difference in superfluous  $\text{S}^{2-}$  concentration determines the difference in photocatalysis activity and the higher  $\text{S}^{2-}$  concentration is, the lower photocatalysis activity is without PVP but superfluous  $\text{S}^{2-}$ . The difference in photocatalysis activity bears not only on the difference in superfluous  $\text{S}^{2-}$  concentration, but also on that whether there is PVP or not where there is superfluous  $\text{S}^{2-}$ . In addition, the conditions for preparation of nano-CdS with the optimal photocatalysis activity were summarized.

**Key words:** nano-CdS; photocatalysis;  $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{S}^{2-}]$ ; superfluous  $\text{S}^{2-}$ ; coating material PVP

(责任编辑 曾宪玉)

(上接第 65 页)

## A study of electron-beam radiation-damage on nano-materials by TEM

Shi Yong-xi Yu Ying-chun Li Yang Li Yu

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The damage-effect on nanosized calcium carbonate caused by electron-beam radiation was observed by using TEM under different magnifications and various time periods of exposure to radiation. The different damaging-mechanisms on morphologies and structures of nanosized calcium carbonate were studied by observing its micrograph and diffraction patterns. It is concluded that the higher the magnification or the longer the exposure time, the severer the damage on the sample is. In the research, a thin carbon film was coated on the surface of the samples which effectively reduced the radiation damage to the morphology and structure of the samples, and a fidelity image of the nano-materials is obtained.

**Key words:** TEM; nano-material; radiation damage

(责任编辑 曾宪玉)