

纳米磁性 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的 制备及其光催化性能研究

刘庆旺*, 陈士昆, 徐 迈, 孟 莹

(淮南师范学院化学与材料工程学院, 安徽 淮南 232038)

摘要:采用水热合成法制备了纳米 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 尖晶石催化剂,在制备 Ag_2S 的过程中采用简单的化学方法制备了异质结 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 复合光催化剂。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-Vis DRS)、扫描电子显微镜 (SEM)、振动样品磁强计 (VSM)、高分辨率透射电镜 (HRTEM) 对所制备 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 进行结构和形态的表征。在可见光照射下降解甲基橙 (MO) 水溶液,考察制备的光催化剂的光催化活性。结果表明, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 降解甲基橙水溶液的一级动力学常数分别是 Ag_2S 和 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的 2.87 倍和 4.39 倍。此外,通过外加磁场可快速从溶液分离出 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 复合材料。循环降解实验表明, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 复合材料在光降解过程中具有稳定的降解能力和晶体结构,可循环利用并高效降解有机污染物。

关键词:水热合成法; $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$; 掺杂; 光催化降解

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)06-0212-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.038

Preparation of nano magnetic $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ and its photocatalytic activity

LIU Qing-wang*, CHEN Shi-kun, XU Mai, MENG Ying

(School of Chemistry and Materials Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China)

Abstract: Nano $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ spinel catalyst is prepared by using hydrothermal synthesis method, and then $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ composite photocatalyst for the formation of heterojunction is prepared by using a simple chemical method in the preparation of Ag_2S . The structure and morphology of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ are characterized by means of spectral techniques such as powder X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible diffuse reflection spectroscopy (UV-Vis DRS), scanning electron microscopy (SEM), vibration sample magnetometer (VSM), and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The photocatalytic activity of the prepared photocatalyst is evaluated through degrading methyl orange aqueous solution under the visible light irradiation. The results show that the first-order kinetic constant of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ for degrading methyl orange aqueous solution is 2.87 and 4.39 times that of Ag_2S and $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$, respectively. In addition, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ composites can be rapidly separated from the solution by using an external magnetic field. Cyclic degradation experiment shows that $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ composite has stable degradation ability and crystal structure during photodegradation, and can be recycled and degrade organic pollutants efficiently.

Key words: hydrothermal synthesis method; $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$; doping; photocatalytic degradation

在光照条件下, 半导体材料可以有效地降解有机污染物是近年来研究热点, 半导体材料光解在环境方面的应用备受关注^[1-3]。故高效催化活性的半导体材料被广泛的研究^[4-5], 如 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[6]、 TiO_2 ^[7]、硫化物 (CuS)^[8] 及 Ag_3PO_4 ^[9] 等。但光催化材料存在如光催化剂不稳定、回收利用率低等问题^[10]。

尖晶石铁氧体 CoFe_2O_4 是一种典型的光催化剂, 具有比表面积大、介孔结构、无毒稳定等优点^[11-12], 纯 CoFe_2O_4 会产生电子-空穴对复合问题, 在光催化活性方面表现较差。研究发现稀土金属元素如 Sm、Dy、Y、Ce 的掺杂可以提高尖晶石铁氧体

CoFe_2O_4 的磁化饱和度以及可见光吸附作用^[13-15], 故尖晶石型 CoFe_2O_4 掺杂稀土金属元素是提高光催化降解活性的有效途径之一, 尖晶石型 CoFe_2O_4 的光催化性能的提高是因为稀土金属阳离子的高磁矩会导致催化剂位点间重排, 使催化剂的光吸收和载流子密度均得到增加^[16]。 Ag_2S 是一种 n 型半导体光催化剂, 尖晶石铁氧体 CoFe_2O_4 是一种典型的窄带隙光催化材料^[17]。但是单个光催化剂自身不能同时具有更窄的间隙宽度和更负的导带和更正的价带, 同时, 由于光生电子-空穴对的复合, 单一光催化剂的光催化性能相对较低, 因此光催化剂界面形

收稿日期: 2022-11-13; 修回日期: 2023-04-02

基金项目: 安徽省教育厅重点项目 (KJ2021A0963)

作者简介: 刘庆旺 (1972-), 男, 硕士, 实验师, 主要研究方向为应用化学, 通讯联系人, 573543828@qq.com。

成异质结是提高光催化活性的有效路径^[18]。

笔者选择尖晶石铁氧体 CoFe_2O_4 掺杂稀有金属元素钇(Y)并采用水热合成法制备 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 纳米磁性材料和 Ag_2S 。通过 SEM、XRD 和 HRTEM 表征了光催化剂 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.96}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.96}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的结构和形态。同时以甲基橙水溶液(MO)为探针考察新制备的 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.96}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.96}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 在可见光的照射下降解甲基橙(MO)水溶液的降解程度和降解效率。

1 实验

1.1 试剂及仪器

AgNO_3 , 上海试剂一厂生产; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 天津市大茂化学试剂厂生产; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 西陇科学股份有限公司生产; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 天津市鼎盛鑫化工有限公司生产; $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 天津博迪化工股份有限公司生产; Y_2O_3 、 HNO_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 NaOH , 中国医药集团化学试剂有限公司生产。所有实验试剂均为分析纯,除甲基橙溶液溶剂为超纯水,其他溶液的配制均用去离子水。

ZQ-GHX-V 型光化学反应仪,上海争巧科学仪器有限公司生产; TU-1901 型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司生产; DX-2800 型 X 射线衍射分析仪,丹东浩元仪器有限公司生产; KYKY-EM3200 型扫描电子显微镜,中科科学技术发展有限公司生产。

1.2 样品的制备

1.2.1 Ag_2S 的制备

预热电子天平 30 min,准确称量 0.849 3 g AgNO_3 置于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 去离子水溶解备用;再称量 0.621 0 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 置于 50 mL 烧杯中,加入 30 mL 去离子水溶解后,将 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液置于恒压滴液漏斗中;将 AgNO_3 溶液放置于恒温磁力搅拌器上,将 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液滴加到硝酸银溶液中,80℃下加热 30 min 后用滤纸过滤后,置于恒温干燥箱中 90℃干燥 3 h 加工成样品。

1.2.2 CoFe_2O_4 的制备

准确称量 1.455 1 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.969 0 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 放入 50 mL 烧杯中,加入 10 mL 去离子水放置于恒温磁力搅拌器上,恒温搅拌 120 min 为溶液 A;然后称取 1.4 g NaOH 放置于 50 mL 的烧杯中,并加入 10 mL 去离子水直到氢氧化钠完全溶解。恒压滴液漏斗中加入 NaOH 溶液,然后在恒温

磁力搅拌器上将溶液 A 匀速搅拌,将恒压滴液漏斗中的氢氧化钠溶液均匀缓慢地滴加到溶液 A 中,调节混合液的 pH 6~7 之间,加入 6 mL 无水乙醇,搅拌均匀后将溶液转入高压反应釜内衬中,置于恒温干燥箱中 180℃烘 18 h 后过滤产物,再用去离子水清洗 2 遍、10 mL 的乙醇洗 1 遍后,将滤纸放入恒温干燥箱中 100℃干燥 2 h,加工成样品。

1.2.3 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的制备

称量 1.455 1 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.939 0 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 放入 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 去离子水置于恒温磁力搅拌器上搅拌均匀为溶液 A,用移液管取 2 滴浓硝酸置于烧杯中并向其中加入 8 mL 去离子水,称量 0.028 2 g Y_2O_3 加入稀释后的硝酸中,加热搅拌直至溶液澄清透明为溶液 B,将溶液 A 和溶液 B 混合后搅拌 120 min。准确取 1.6 g NaOH 溶于 5 mL 的去离子水中,缓慢滴加至混合液中,直至混合液 pH 为 6~7 之间。然后将 10 mL 乙醇加入混合液,搅拌均匀后转入高压反应釜,将釜于 160℃恒温干燥 18 h。然后将产物用滤纸过滤,用去离子水洗 2 遍、10 mL 的乙醇洗 1 遍后,将滤纸放入恒温干燥箱中 90℃干燥 2 h,加工成样品。

1.2.4 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的制备

称取制备的 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 固体粉末 0.650 0 g 于烧杯中,加入 30 mL 蒸馏水,配置成悬浮液,恒温磁力搅拌器 80℃加热 30 min,将含有 0.30 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的溶液加入到 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 悬浮液中,含有 0.424 6 g AgNO_3 溶液置于恒压滴液漏斗中,缓慢匀速滴加至 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 悬浮液中,并用磁力搅拌器 80℃搅拌 30 min,室温超声 30 min,样品置于 100℃恒温干燥箱内 3 h 左右,取出样品冷却、称重、加盖,放入马弗炉中以 5℃/min 升温速率加热至 450℃,恒温 2 h,加工成样品。

1.3 光催化性能实验

以甲基橙溶液(1.0×10^{-5} mol/L)为探针进行光催化实验,研究 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的光催化活性。

准确称量 0.100 0 g 的 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$, 分别分散在 50 mL 1.0×10^{-5} mol/L 的甲基橙水溶液中。向其中加入 5 滴 0.100 0 mol/L 盐酸溶液,2 滴质量分数为 3% 的过氧化氢,光催化剂在遮光条件下和甲基橙染料混合充分,用紫外-可见分光光度计测吸光度,每 30 min

测定 1 次,共 2 次,光催化剂和甲基橙达到吸附-解吸平衡即可。再用光催化仪器进行光降解反应,降解甲基橙,每光照 30 min 取 1 次样,先进行离心操作然后测量光学性质,共测定 8 次,进行离心操作,取上层清液于比色皿中,各个样品的光学性质采用紫外-可见漫反射分光光度计测量。

2 结果与讨论

2.1 复合光催化剂 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 形貌分析和表征

Ag_2S 、 CoFe_2O_4 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 以及 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 复合光催化剂的 XRD、SEM 及 HRTEM 图如图 1 所示。由图 1(a)可知,光催化剂的衍射峰尖锐明显,并且 XRD 曲线良好,说明所制备的光催化剂纳米材料具有良好的样品结晶度。 Ag_2S 在衍射角 2θ 为 25.91、28.97、31.52、34.40、37.73、40.76、43.40、53.36° 均出现明显的衍射峰,分别对应于 Ag_2S 的 (012)、(111)、(-112)、(-121)、(121)、(031)、(200) 和 (-213) 晶面 (JCPDS 14-0072),空间点群为 $P21/n(14)$,晶胞参数 $a=4.229$, $b=6.931$, $c=7.862$ ^[19]。 CoFe_2O_4 在衍射角 2θ 为 30.05、35.42、36.71、43.25、53.06、56.87、62.48° 分别对应于 CoFe_2O_4 的 (220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 特征立方尖晶石型晶面 (JCPDS 22-1086)^[20], CoFe_2O_4 的样品结晶度良好,空间点群为 $\text{Fd}3\text{m}(227)$,晶胞参数 $a=8.3919$, $b=8.3919$, $c=8.3919$ 。掺杂稀土金属元素 Y^{3+} ,使 Y^{3+} 取代了 CoFe_2O_4 中的一部分 Fe^{3+} ,对比 CoFe_2O_4 和 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的 XRD 图发现, $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的衍射峰和 CoFe_2O_4 的衍射峰基本一致,说明 CoFe_2O_4 掺杂 Y^{3+} 后衍射峰强度基本没有变化并处于稳定状态, CoFe_2O_4 的晶体结构并没有因为掺杂稀土元素 Y^{3+} 而造成自身的晶体结构被破坏。因此, $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 与 CoFe_2O_4 具有相同的晶体结构,都属于尖晶石铁氧体,具有比表面积大、介孔结构的特征,是一种典型的半导体催化剂。复合光催化剂 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 在 2θ 为 24.26、28.1、31.13、33.89、35.66、37.07、37.73、47.24° 处分别对应于 Ag_2S 的 (012)、(111)、(-112)、(-121)、(121)、(031)、(200) 和 (-213) 晶面 (JCPDS 14-0072),衍射角 2θ 为 30.14、35.66、37.73、43.04、53.48、57.05、62.63° 处分别对应 (220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和

(440) 晶面属于 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ (JCPDS 22-1086),对比图中各个纳米材料光催化剂,观察到 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的 XRD 衍射峰,相对于 Ag_2S 和 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的 XRD 衍射峰变宽一些,衍射峰的数量减少一些,并且对比几种光催化剂的 XRD 图发现, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 并未出现其他异常衍射峰,说明 Ag_2S 均匀地分散在 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 中, Ag_2S 和 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 两种物质之间成功形成了异质结。

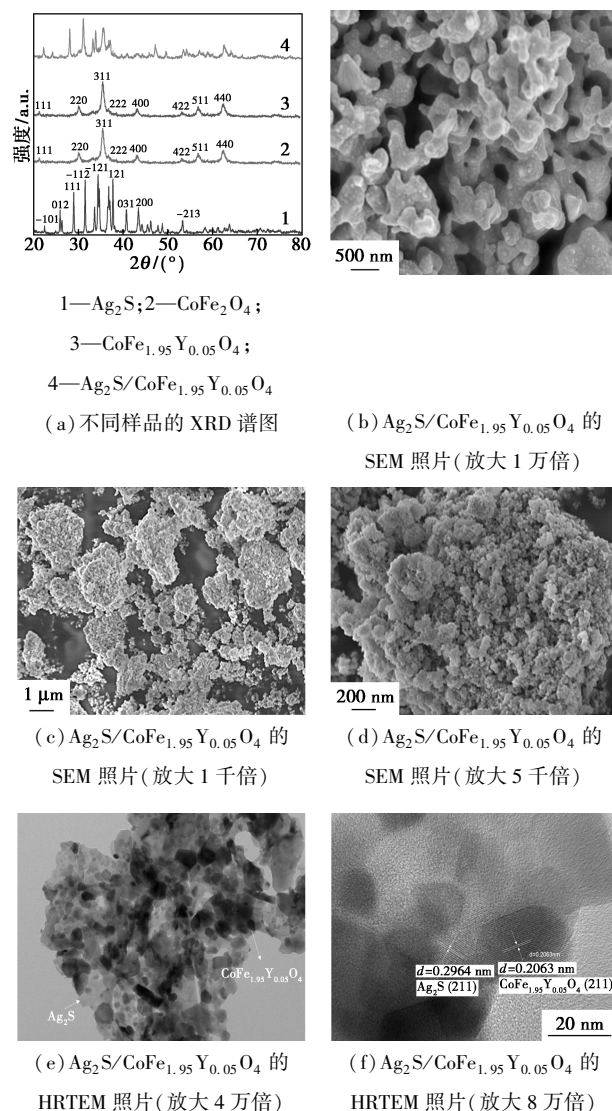


图 1 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 以及 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 复合光催化剂的 XRD、SEM 及 HRTEM 图

从图 1(b)中可以看出, Ag_2S 呈骨架球形结构,说明 Ag_2S 的晶形良好,同时硫化银是骨架球结构,表面积很大,利于 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 均匀地分散在 Ag_2S 晶体上。从图 1(c)、图 1(d)可以看出,目标产物 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的晶体颜色不一致,说明透

光程度不一致,因此, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 存在着不同组成结构的纳米粒子形态。纳米材料 Ag_2S 呈现出蜂窝微孔状结构,根据 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 复合材料出现轻微的团聚趋势,可以推断为微孔结构的 Ag_2S 部分包裹着纳米材料 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 造成轻微团聚,并且 Ag_2S 纳米材料的表面发现了 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 颗粒,并且均匀地分散在 Ag_2S 纳米材料催化剂上,进一步说明在复合光催化剂界面上形成了异质结,同时也说明 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 是一种纳米粒子复合产品。 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 复合催化剂的比表面积增大,复合纳米材料接收光照范围更广,光催化剂的利用率更高,降解效果更显著。

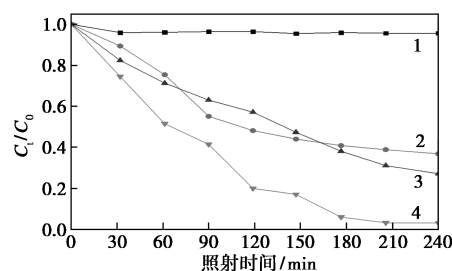
利于光催化活性 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 可以产生异质结,当催化剂内部产生了适当的异质结时,那么就具有能级匹配的晶体之间存在电位差,内部电效应的建立使光电子和空穴的分散速率提高,光催化剂的稳定性、催化效果变得更高。样品 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的晶格条纹 (HRTEM) 照片如图 1(e)、图 1(f) 所示,从图 1(e)、图 1(f) 中可以看出,2 种催化剂 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 分散良好、质地均匀,纳米 Ag_2S 粒子包裹在纳米颗粒 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 表面,形成了核壳结构。采用 Gatan Digital Micrograph 分析了复合材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的晶相和晶面间距,物质 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 晶格条纹的方向和间距有所变化,条纹交错相连,进一步说明了复合光催化材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的界面上成功形成了异质结。

2.2 光催化降解甲基橙性能分析

以甲基橙的水溶液 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 为有机污染物,制备的 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 在可见光的照射下进行光催化降解反应,如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出,在同样时间的可见光的照射下甲基橙水溶液 (MO) 的点线图趋于一条直线,说明甲基橙水溶液在没有加入任何制备的纳米材料光催化剂时,几乎没有发生光降解作用,说明甲基橙水溶液有着良好的稳定性。甲基橙溶液的脱色率 (De) 的计算式为:

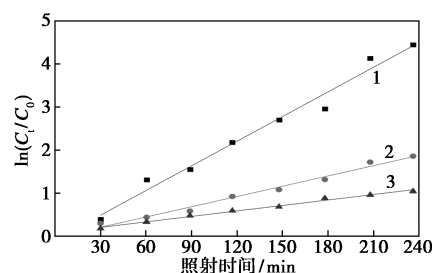
$$De = \frac{(A_0 - A_t/A_0) \times 100\%}{(C_0 - C_t/C_0) \times 100\%} \quad (1)$$

式中: C_0 、 C_t 分别为光照前后甲基橙水溶液浓度, mol/L ; A_0 、 A_t 分别为光照前后甲基橙水溶液的吸光度, Abs 。



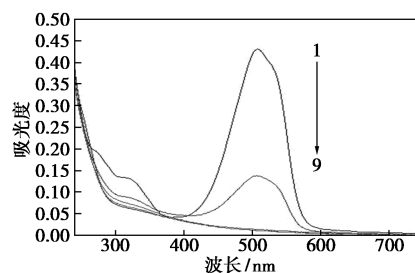
1—MO; 2— $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$; 3— Ag_2S ; 4— $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$

(a) 2 种光催化剂对 MO 水溶液光降解图



1— $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$; 2— Ag_2S ; 3— $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$

(b) 一级动力学图



1—0 min; 2—30 min; 3—60 min; 4—90 min; 5—120 min;
6—150 min; 7—180 min; 8—210 min; 9—240 min

(c) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 吸收光谱

图 2 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 在可见光的照射下的光催化降解反应情况

加入 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的甲基橙水溶液在经过 4 h 的光照后,其对甲基橙水溶液的降解效率分别为 62.47%、72.68%、98.72%,说明形成异质结以后复合材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的光催化活性远远高于单个纳米材料的光催化活性。

由于 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 对于甲基橙水溶液 (MO) 的光降解反应符合一级反应动力学特征,一级反应动力学公式如下:

$$\ln(C_t/C_0) = kt$$

由图 2(b) 中可以看出,纵坐标 $\ln(C_t/C_0)$ 与横坐标光催化时间近似线性,并且符合一级反应动力学方程 $\ln(C_t/C_0) = kt$ 。光降解 MO 的动力学常数如表 1 所示。由表 1 中可以看出, Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 、

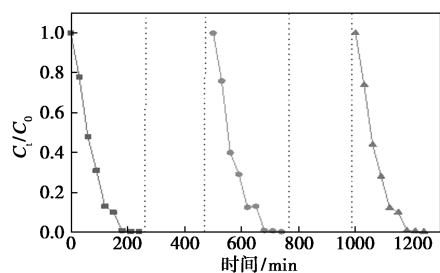
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的光降解反应动力学常数 k (min^{-1}) 分别为 0.005 59、0.003 65、0.016 05。对比 3 种光催化剂的一级动力学常数发现,形成异质结的复合光催化剂 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的一级反应动力学常数最大(0.016 05),分别是单一物质光催化剂 Ag_2S (0.005 59)的 2.87 倍, $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ (0.003 65)的 4.39 倍。形成异质结的复合光催化剂 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的 8 次降解甲基橙水溶液(MO)的吸收光谱图如图 2(c)所示。从图 2(c)中可以看出,所制备的 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的光催化能力很好,90 min 后几乎已经完成了甲基橙溶液的降解。

表 1 光降解反应动力学常数 k

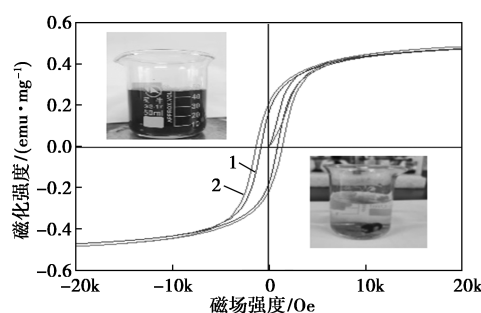
样品	一级动力学常数/ k^{-1}
Ag_2S	0.00559
$\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$	0.00365
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$	0.01605

2.3 光催化剂 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的回收分析

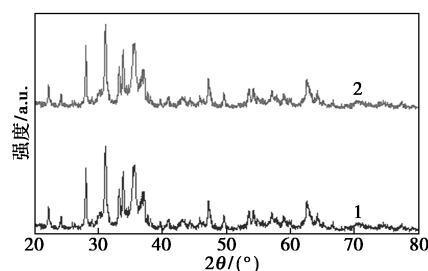
对 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 进行了 3 次光催化剂的回收。通过滤纸将复合光催化剂 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 从甲基橙水溶液中(MO)过滤出来,用 15 mL 去离子水洗涤复合光催化剂 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$,再用 15 mL 无水乙醇进行洗涤,然后放置于恒温干燥箱中 90°C 烘 3 h,冷却、称重并计算回收率,再将回收的复合光催化剂 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 加入滴加 5 滴 HCl (0.1 mol/L)和 2 滴质量分数为 3%的 H_2O_2 的甲基橙水溶液中,再进行一次光催化,重复操作 3 次。3 次光催化循环回收的光降解反应实验结果如图 3(a)所示。从图 3(a)中可以看出,光催化剂降解甲基橙水溶液的效果依旧良好,光催化剂处于稳定状态。3 次循环光催化甲基橙(MO)降解效率如表 2 所示。从表 2 中可以看出,复合光催化剂 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的 3 次循环光催化实验完



(a) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 经 3 次循环光催化降解甲基橙(MO)的反应过程



1— $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$; 2— $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$
(b) $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 和 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的磁滞回线



1—光照前; 2—光照后
(c) 光照前后 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的 XRD 图

图 3 光催化剂磁性回收循环降解效果对比图

表 2 循环 3 次降解 MO 溶液的降解效率

循环降解次数	1	2	3
MO 降解效率/%	97.287	96.509	96.475

成后,甲基橙水溶液(MO)的降解率均在 96% 以上。复合光催化剂稳定性、降解效果良好。

同时为了验证所制备的纳米复合材料的磁性,采用振动样品磁强计(VSM)对 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 和 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 进行磁性测定,如图 3(b)所示。从图 3(b)中可以看出, $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 纳米颗粒的磁饱和强度(M_s)约为 0.471 emu/mg,与单独存在的铁氧体 CoFe_2O_4 相比,掺杂后的材料提高了轨道 L-S 耦合作用,导致阳离子无序和晶体畸形现象的产生,从而调节了磁晶的各向异性。复合纳米材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的磁饱和强度(M_s)约为 0.484 emu/mg,在外磁场的作用下磁铁能够吸引 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 纳米颗粒,使其从多相体系中分离出来。

为了解复合光催化剂 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 循环后的结构特征。对回收后的 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 复合光催化剂进行了 XRD 表征,如图 3(c)所示。从图 3(c)中可以看出,对比光催化反应前后的纳米材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的 XRD 图发现, $\text{Ag}_2\text{S}/$

$\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 几乎没有差异,说明只进行一次光催化的复合纳米材料的结构和进行多次光催化后的复合纳米材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的结构不变。

通过上述实验可知,单个 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 纳米材料光催化剂的降解效率没有复合纳米材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的效率高(见表2),复合纳米催化剂结构稳定,可以循环利用,多次降解有机污染物。

3 结论

通过水热合成法和简单的化学操作方法制备了复合纳米材料 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$,采用振动样品磁强计(VSM)进行实验验证发现, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 表现出优异的磁性分离性能。通过高分辨率透射电镜(HRTEM)可以清楚地观察到 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 之间成功形成了异质结。

通过光催化实验探索了光催化剂 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 光催化活性的高低,同时也得出 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 光降解反应一级动力学常数是所制备单独存在的 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的 2.87 倍和 4.39 倍。分析得出 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的光催化活性高于单独存在 Ag_2S 、 $\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的原因是复合光催化剂 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 形成了异质结。回收试验验证了 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CoFe}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ 的结构稳定、易于回收、可多次重复利用,符合可持续发展理念。

参考文献

- [1] 陈奕桦,胡俊俊,丁同悦,等.CdS/BiVO₄ 复合半导体制备及其光催化性能[J].化学研究与应用,2020,32(5):845-850.
- [2] 张丽,王倩,赵谦.CdS/ZnO 复合光催化剂降解亚甲基蓝的研究[J].化学研究与应用,2018,30(1):137-142.
- [3] 李文进,姚威龙,徐嘉鑫,等.Ho³⁺ 掺杂铁酸铋的制备及光催化性[J].应用化学,2019,36(1):91-96.
- [4] Li G, Wang B, Zhang J, et al. Rational construction of a direct Z-scheme g-C₃N₄/CdS photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity and degradation of erythromycin and tetracycline[J]. Applied Surface Science, 2019, 478: 1056-1064.
- [5] Amiri M, Salavati-Niasari M, Akbari A. Magnetic nanocarriers: Evolution of spinel ferrites for medical applications[J]. Adv Colloid Interface, 2019, 265: 29-44.
- [6] 王丽敏,吕芳莹,宋常超.g-C₃N₄ 基纳米复合材料在光催化领域的研究进展[J].赤峰学院学报(自然科学版),2020,36(10):8-13.
- [7] 吴方棣,陈志成,杨自涛.TiO₂ 及其复合材料光催化降解氨氮废水研究进展[J].化工新型材料,2020,48(10):294-298.
- [8] 梁璇,李俊生,刘婧.CuS/TiO₂NTs 光催化剂的制备及响应面优化的研究[J].哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2020,36(3):291-295.
- [9] 王丹丹,王梦琳,蒋宗瑜.可见光响应 g-C₃N₄/Ag₃PO₄ II 型异质结的调控制备及其光催化活性研究[J].吉林师范大学学报(自然科学版),2021,42(2):106-114.
- [10] Molly B W, Kyle J, Dukovic G. Recent progress in photocatalysis mediated by colloidal II-IV nanocrystals[J]. Israel Journal of Chemistry, 2012, 52(11-12):1002-1015.
- [11] 王美琪,杨帆,黄腾腾,等.CaFe₂O₄ 光催化材料的制备及改性研究[J].化工新型材料,2019,47(7):237-240.
- [12] Rimi Sharma, Komal, Vinod Kumar, et al. Boosting the catalytic performance of pristine CoFe₂O₄ with yttrium (Y³⁺) inclusion in the spinel structure[J]. Mater Res Bull, 2017, 90: 94-103.
- [13] Chen S K, Jiang D C, Zeng G. Dysprosium doped CoFe₂O₄ with enhanced magnetic property and photodegradation activity of methyl orange[J]. Materials Letters, 2021, 284: 128966.
- [14] Chen S K, Jiang D C, Cao Y M. Doping and heterojunction construction dual-regulation: Magnetically recoverable CoFe_{1.9}Y_{0.1}O₄/g-C₃N₄ nanosheets with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2021, 287: 129275.
- [15] 景红霞,高明星,王星梅.稀土 Ce³⁺ 掺杂纳米 CoFe₂O₄ 的制备及其吸波性能[J].材料研究学报,2018,32(6):449-454.
- [16] Martínez R, Zuluaga C. Influence of rare-earth substitution on the structural, magnetic, optical and dielectric properties of ZnO nanoparticles[J]. MRS Advances, 2019, 4(12):675-682.
- [17] Taukeer K M, Abdullah A, Mohd S. Effect of Ag₂S nanoparticles on optical, photophysical and electrical properties of P₃HT thin films[J]. Luminescence, 2021, 36(3):761-768.
- [18] Zhang C J, Fei W H, Wang H Q. P-n Heterojunction of BiOI/ZnO nanorod arrays for piezo-photocatalytic degradation of bisphenol A in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123109.
- [19] Jiang W, Wu Z M, Yue X N, et al. Photocatalytic performance of Ag₂S under irradiation with visible and near-infrared light and its mechanism of degradation[J]. RSC Advances, 2015, 5: 24064-24071.
- [20] Kamlesh V Chandekar, Mohd Shkir, Salem AlFaify. Tuning the optical band gap and magnetization of oleic acid coated CoFe₂O₄ NPs synthesized by facile hydrothermal route[J]. Materials Science & Engineering B, 2020, 259: 1573. ■