

Ag/InP 复合材料的制备、 表征及其性能

Synthesis, Characterization and Properties of Ag/InP Composites

刘淑玲^{1,2}, 韩晓莉^{1,2}, 全建波^{1,2}

(1 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室,
西安 710021; 2 陕西科技大学 化学与化工学院, 西安 710021)

LIU Shu-ling^{1,2}, HAN Xiao-li^{1,2}, TONG Jian-bo^{1,2}

(1 Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical
Industry (Ministry of Education), Shaanxi University of Science and
Technology, Xi'an 710021, China; 2 College of Chemistry and
Chemical Industry, Shaanxi University of Science and
Technology, Xi'an 710021, China)

摘要: 通过溶剂热法制得磷化铟微晶, 然后以光化学还原法成功将 Ag 单质均匀地复合到磷化铟微晶表面, 制备 Ag/InP 复合材料。采用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜等对所得产物进行分析, 结果表明: 复合材料由尺寸为 500 nm 左右的球状微晶组成, 其中 20 nm 左右的 Ag 纳米颗粒均匀附着在立方相 InP 微球表面上, 表面较为粗糙。以刚果红为目标降解物, 利用荧光和紫外光谱对所得产物进行光催化性能测试, 结果发现, 与单体 InP 微晶相比, Ag/InP 复合材料形成后, 其对刚果红的光催化降解活性提高, 这可能是由于 Ag 纳米颗粒均匀附着后, 有效分离 InP 的光生电子和空穴。此外, 对不同银负载量的 Ag/InP 的光催化性能进行研究。研究表明: 当负载量为 73.3% 时, 所得产物的光催化性能最佳, 降解率可达 64%。

关键词: Ag/InP; 荧光光谱; 光催化性能; 复合材料

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.001198

中图分类号: O614.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2017)10-0018-05

Abstract: InP microcrystal was successfully synthesized *via* a facile hydrothermal route, and then Ag nanoparticles were loaded on the surface of InP microcrystal using UV lamp to reduce silver versions. The as-prepared composites were characterized by X-ray diffraction (XRD) and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The results show that Ag/InP composite is composed of lots of spherical microcrystals with a size of 500 nm and Ag nanoparticles with a diameter of 20 nm loaded uniformly on the surface of cubic phase InP microspheres, the surface is rough. Using Congo red as model organic pollutant, the photo-catalytic performance of Ag/InP microspheres is further detected by fluorescence and UV-vis spectra. It is found that the as-prepared composite exhibits a superior photo-catalytic degradation activity as compared to InP, which might be the effective separation of electrons and holes after Ag nanoparticles loaded on the surface of InP microspheres. In addition, the photo-catalytic performance of Ag/InP microspheres with different Ag loads was studied, and the results show that when the loading is 73.3%, the photocatalytic activity of the product is the best, and the degradation rate is 64%.

Key words: Ag/InP; fluorescence spectroscopy; photo-catalytic performance; composite

磷化铟(InP),作为一种典型的 III-V 族半导体材料,常温下禁带宽度为 1.35 eV,电子迁移率为 $5400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [1,2],由于其具有优异的电学和光

学特性,因此在电子和光电子纳米器件中得到广泛应用[3,4]。然而,较高的光生电子和空穴复合率、表面易氧化、稳定性差等缺点[5],限制了其在光催化领域的发

展。贵金属对半导体纳米粒子的表面进行修饰,可以有效地提高单一纳米粒子的稳定性、促进半导体材料的光电转换效应及其他理化性能^[6,7],在众多的贵金属中,金属银由于其价格便宜,储量丰富等优点而成为一种比较有工业前景的复合材料^[8]。

现今关于纳米银与半导体材料复合的制备方法的研究有很多,如溶胶-凝胶法、微波辅助水热法和激光复合加热蒸发法、静电纺丝法等^[9-12],但这些方法大都存在着所用设备复杂成本高或者操作繁琐,周期长等问题。光化学还原法是通过光照的能量使溶液中产生水化电子和还原性的自由基基团,水化电子或自由基基团可以还原溶液中的银离子,在由表面活性剂分子构成的棒状胶束中形成银纳米颗粒^[13],该方法操作简单易行,且还原的金属银不易团聚。本工作采用溶剂热法与光化学还原法相结合制备了 Ag/InP 复合材料,通过 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对所得产物进行了表征。并选择刚果红为目标降解物,来检测产物的光催化性能,探讨了 Ag/InP 复合材料的光催化降解机理。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

硝酸银 (AgNO_3 , 西安化学试剂厂); 氯化铟 ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 成都阿尔法金属材料有限公司); 白磷 (P_4 , 天津市河东区红岩试剂厂); 硼氢化钾 (KBH_4 , 西安化学试剂厂); 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 西安化学试剂厂); 二乙烯三胺 (DETA, 西安化学试剂厂)。所用的原料均为分析纯且未经进一步的纯化处理,水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 磷化铟的制备

准确称取 0.2932g 氯化铟加入盛有 10mL 水的烧杯中,磁力搅拌,待其完全溶解后,称量 5mL 二乙烯三胺加入上述溶液中继续搅拌。30min 后,准确称量 0.2252g 硼氢化钾缓慢加入上述乳白色溶液中,随着强还原剂(硼氢化钾)的加入,溶液由之前的乳白色逐渐变为黑色,继续搅拌 30min。随后,将上述搅拌均匀的黑色溶液转入容积为 20mL 的聚四氟乙烯内衬中,加入 0.6g 白磷,将内衬放入不锈钢釜壳中封釜,180℃ 反应 16h。待其自然冷却后,用苯、乙醇、去离子水交替洗,最后将所得产物在 60℃ 的真空干燥箱中放置 24h。

1.2.2 银/磷化铟复合材料的制备

分别称取 0.1458g 上述制备的磷化铟微球和 0.0100g 十六烷基三甲基溴化铵,超声分散至盛有 50mL 乙醇的烧杯中,超声 30min 后,将其转移至磁力

搅拌器上继续搅拌。准确量取 20mL 浓度为 0.05mol/L 的 AgNO_3 溶液加入上述溶液中,磁力搅拌下利用紫外灯照射 4h。将所得溶液在 1000r/min 的转速下离心分离,弃去上清液,利用水、乙醇交替洗几次,干燥方法同上。同时,通过改变硝酸银溶液(0.01, 0.05, 0.15mol/L)和十六烷基三甲基溴化铵(0.0050, 0.0100, 0.0150g)的浓度来制备不同银负载量的 Ag/InP 复合材料,分别命名为 Sample-1, Sample-2, Sample-3。

1.3 表征方法

产物的物相和结构通过 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪来检测,其中测试电压为 40kV,测试范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率为 $8(^\circ)/\text{min}$ 。产物的形貌和尺寸大小通过 S-4800 型场发射扫描电子显微镜来分析。另外,采用荧光分光光度计对产物的荧光性能进行了测试。

1.4 光催化性能测试

刚果红是一种典型的联苯胺类直接偶氮染料,它在生产和使用过程中流失率高,易进入水体,对环境的危害作用很大^[14]。因此,选择其作为目标降解物,来评定 Ag/InP 复合材料的光催化性能。首先,于 500mL 容量瓶中配置浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 的刚果红溶液,量取 50mL 上述刚果红溶液,加入光化学反应仪中,加入 0.05g Ag/InP 复合材料,置暗处磁力搅拌,确保达到吸附平衡。30min 后,开启光源(选择 500W 汞灯作为光源),每隔 10min 取出 4mL 进行离心分离,最后用紫外可见分光光度计 (DR-5000) 测试其吸光度。

2 结果与分析

2.1 物相表征

图 1 为 InP 单体及 Ag/InP 复合材料的 XRD 图,可以看出,磷化铟单体的所有衍射峰都可以指标化为立方相结构的 InP (PDF # 32-0452, $a=0.4299\text{nm}$, $c=0.701\text{nm}$)。且在 2θ 为 26.28° , 43.60° , 51.61° 的衍射峰分别对应为 InP 单体的 (111), (220), (311) 晶面。另外,复合物均由两组衍射峰组成,分别为立方相结构的 InP 的衍射峰和 Ag (PDF # 04-0783) 的特征衍射峰,其中位于 2θ 为 38.11° , 44.29° , 64.44° , 77.39° 处,对应于银单质的 (111), (200), (220), (311) 晶面。不同硝酸银浓度所得的产物的晶型均较尖锐,且无杂峰,说明产物的结晶性较好,纯度较高。说明 AgNO_3 在紫外灯光照下,成功地被还原为 Ag 单质,且 Ag 并没有进入 InP 的晶格中,而是附着在 InP 表面。

2.2 EDS 表征

为了测量复合材料中 Ag 单质的实际负载量,采

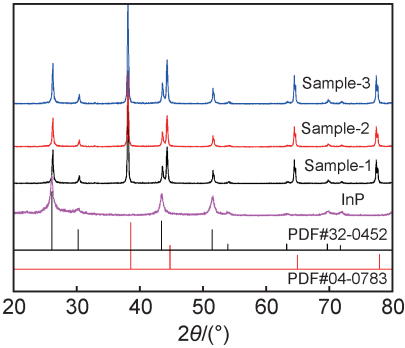


图 1 InP 单体及 Ag/InP 复合材料的 X 射线衍射图
Fig. 1 XRD patterns of InP monomer and Ag/InP composites

用能谱仪(EDS)对样品进行了表征,表 1 为不同元素的含量。从表 1 中可以看出,3 个样品均由 C,O,Ag,

表 1 不同样品的元素含量及 Ag 的实际负载量

Table 1 Element content of different samples and actual loading content of Ag

Sample	Mass fraction of element/%					Actual loading content of Ag/InP/%
	C	O	Ag	In	P	
Sample-1	5.7	8.81	6.78	48.87	30.44	13.87
Sample-2	3.3	6.51	26.69	37.83	25.67	70.54
Sample-3	2.1	3.9	46.96	34.94	12.10	134.37

In,P 这 5 种元素组成,其中 C 来自于导电胶和空气中的 CO₂,O 来自于空气中的 CO₂。三个样品的理论负载量分别为 14.6%,73.38%,146%,从表中得知 3 个样品的实际负载量均与理论负载量相近似。

2.3 形貌分析

产物的形貌和尺寸利用扫描电子显微镜进行了表征且结果如图 2 所示,其中图 2(a),(b)分别为低倍率和高倍率下 InP 单体的 SEM 图。由图 2(a)可以看出,所制备的 InP 微晶为球状结构,微球尺寸均一,其直径约为 500nm。高倍率扫描电镜进一步观察可知,InP 微球表面不是很光滑,在表面上能够清楚的看到球形结构是由大量的小颗粒自组装而成的。图 2(c),(d)分别为低倍率和高倍率下 Sample-2 的 SEM 图,从图 2(c)中可以清楚地看出 InP 微球经光化学还原过程附着 Ag 后,形成的 Ag/InP 复合材料仍保持球形结构,尺寸仍为 500nm 左右,与 InP 单体相比,尺寸无明显变化。但从 Ag/InP 复合材料的高倍率扫描电镜图(图 2(d)),可以清楚地观察到复合材料表面与 InP 微球表面(图 2(c))的不同,复合材料的微球表面附着了一层直径约为 20nm 的纳米粒子,且表面较 InP 单体的表面更粗糙。这一结果与 XRD 结果一致,进一步说明了经光化学还原过程后,硝酸银被还原为银单质,并成功地复合到 InP 单体表面。

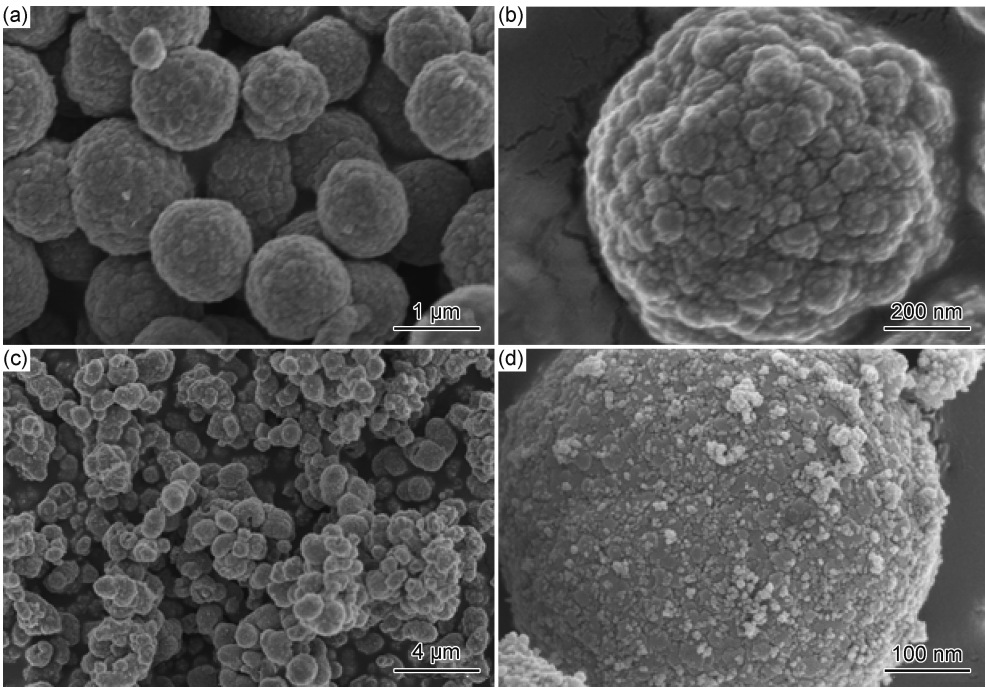


图 2 InP 单体及 Ag/InP 复合材料的 SEM 图

(a)低倍率下 InP 的 SEM 图;(b)高倍率下的 InP 的 SEM 图;(c)低倍率下 Sample-2 的 SEM 图;(d)高倍率下 Sample-2 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of InP and Ag/InP composites

(a)low magnification SEM image of InP;(b)high magnification SEM image of InP;

(c)low magnification SEM image of Sample-2;(d)high magnification SEM image of Sample-2

2.4 Ag/InP 复合材料的荧光性能

图 3 为室温下 InP 单体及 Ag/InP 复合材料的荧光光谱图,激发波长为 368nm。可以看出,InP 单体和 Ag/InP 复合材料的发射峰均出现在 598nm 处,表明金属 Ag 的附着并未使 InP 的发射峰的位置发生改变,但 Ag/InP 复合材料的发射峰的强度较 InP 单体的峰强度发生明显下降,这与 Mushonga 等的报道相一致^[15]。不同硝酸银浓度所制备的 3 个样品的荧光性能不同,Sample-1,Sample-3,Sample-2 依次下降,这表明当银负载量为 70.54% 时,复合材料的荧光强度最弱。在 Ag/InP 复合材料中,金属 Ag 可以作为电子受体,能够有效地俘获电子,促使光生电子和空穴的分离,从而减弱了光致发光谱的强度^[16]。对于光催化剂而言,光生电子和空穴的有效分离可以进一步提高材料的光催化性能^[17]。

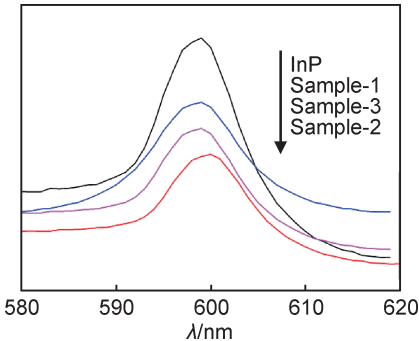


图 3 InP 单体及 Ag/InP 复合材料的荧光光谱图
Fig. 3 PL spectra of InP monomer and Ag/InP composites

2.5 Ag/InP 复合材料的 UV-Vis 吸收光谱

图 4 为 Sample-2 的紫外-可见吸收光谱。可以看出 Ag/InP 复合材料在 200nm 左右出现一个强度比较大的峰,该峰归属为 InP 的吸收峰。此外 Ag/InP 复合材料的吸收峰中在 305nm 处出现了一个小的吸收峰,该峰为金属 Ag 单质的吸收峰。

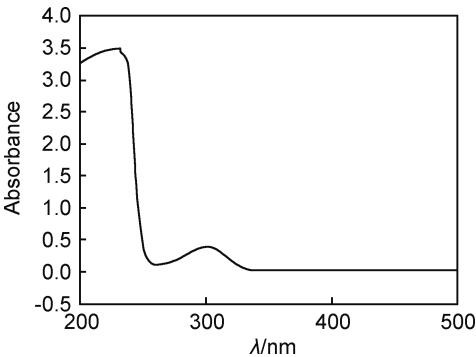


图 4 Ag/InP 复合材料的紫外-可见吸收光谱
Fig. 4 UV-Vis spectrum of Ag/InP composite samples

2.6 Ag/InP 复合材料的光催化性能

图 5 为刚果红染料的光催化降解率图,其中纵坐标为 C/C_0 , C 为不同光照时间的染料的浓度, C_0 为刚果红染料的起始浓度。可以看出,在没有催化剂的情况下,光照 100min 后,染料的自降解率仅为 3.0%。当加入 InP 作为催化剂时,相同情况下,染料的降解率提高到 40.0%。然而,选择等量的 Ag/InP 复合材料作为催化剂时,相同光照时间后,刚果红染料的降解率进一步提高,3 个样品的降解率分别为 52.0%, 64.0%, 55.0%, 与荧光测试结果相对应,表明在该体系中,硝酸银的浓度为 0.05mol/L 时,所得产物的光催化性能最强。

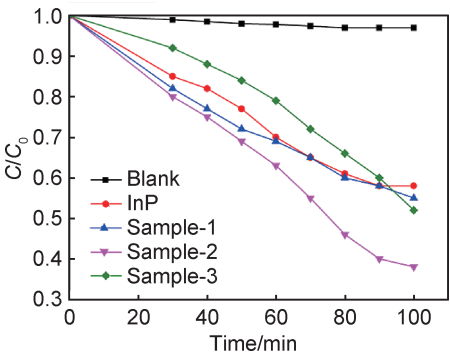
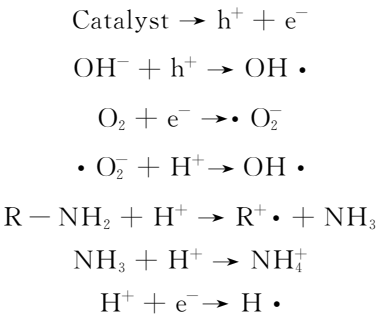


图 5 InP 单体及 Ag/InP 复合材料的光催化降解率图
Fig. 5 Photocatalytic degradation ratios of InP monomer and Ag/InP composites

光催化剂加入后染料之所以降解,是由于光催化剂在紫外光照射下,会产生光生电子和空穴,电子与溶液中的 O_2 结合后产生 $\cdot O_2^-$, $\cdot O_2^-$ 与 H^+ 进一步反应生成 $OH\cdot$, 同时空穴和水溶液中的 OH^- 作用也可以产生 $OH\cdot$ ^[6]。刚果红作为一种典型的偶氮类染料,它的偶氮基与 $OH\cdot$ 作用生成 NH_3 , NH_3 继续与溶液中的 H^+ 反应生成 NH_4^+ , 具体反应方程式如下^[18]:



以上实验结果表明,Ag/InP 复合材料的光催化性能较 InP 的有所提高,这与二者的荧光强度相吻合,进一步证明了 Ag 的加入有效地分离了 InP 的光生电子和空穴。

3 结论

(1)采用光化学还原法对预先制备好的 InP 的表面进行修饰,得到 Ag/InP 复合材料。通过 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对修饰前后的产物进行了表征,表征结果显示 20nm 左右的 Ag 纳米颗粒成功地附着在 InP 微球表面。

(2)通过改变硝酸银浓度来改变磷化铟表面的银负载量,对不同金属银负载量的 Ag/InP 复合材料的荧光性能和对有机染料刚果红的光催化降解性能进行了研究。与 InP 相比,Ag/InP 复合材料的荧光强度明显下降,光催化活性有所提高,且当硝酸银浓度为 0.5mol/L 时,所得产物的光催化性降解性能最强。这是由于 Ag 作为电子受体,抑制了 InP 的光生电子和空穴的结合率。

参考文献

- [1] 于淑珍,缪国庆,金亿鑫,等. Si 衬底上 InP 纳米线的晶体结构和光学性质[J]. 发光学报, 2010, 31(5): 767—772.
YU S Z, MIU G Q, JING Y X, et al. Crystal structures and optical properties of InP nanowires on Si substrates[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2010, 31(5): 767—772.
- [2] YANG H Q, YIN W Y, ZHAO H, et al. A complexant-assisted hydrothermal procedure for growing well-dispersed InP nanocrystals[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2008, 69(4): 1017—1022.
- [3] TAMANG S, LINCHENEAU C, HERMANS Y, et al. Chemistry of InP nanocrystal syntheses[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(1): 2491—2506.
- [4] ZHAO Y S, YU Y L, GAO F M. InP nanowires synthesized *via* solvothermal process with CTAB assisted [J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 371(1): 148—154.
- [5] TIAN S S, WEI Z P, LI Y F, et al. Surface state and optical property of sulfur passivated InP[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 17(1): 33—37.
- [6] 张振飞,刘海瑞,张华,等. ZnO/Ag 微米球的合成与光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(12): 2827—2833.
ZHANG Z F, LIU H R, ZHANG H, et al. Synthesis and photocatalytic properties of ZnO/Ag microspheres[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(12): 2827—2833.
- [7] 陈延明,贾宏伟. ZnO/Ag 复合纳米粒子的制备与表征[J]. 化学研究与应用, 2014, 12(1): 1893—1897.
CHEN Y M, JIA H W. Preparation and characterization of ZnO/Ag composites[J]. Chemical Research and Application, 2014, 12(1): 1893—1897.
- [8] 王岩,刘洋,赵辉,等. 银纳米颗粒及其负载 TiO₂ 的制备与应用研究[J]. 广州化工, 2009, 37(9): 93—96.
WANG Y, LIU Y, ZHAO H, et al. Preparation and application of silver nanoparticles and Ag-loaded TiO₂[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2009, 37(9): 93—96.
- [9] 李洪刚,李巧玲,万郁楠,等. 纳米银负载 TiO₂ 纤维的制备及其杀菌性能[J]. 化工新型材料, 2014, 2(1): 177—179.

- LI H G, LI Q L, WAN Y N, et al. Preparation and antibacterial properties of nano Ag-doped TiO₂ fiber[J]. New Chemical Materials, 2014, 2(1): 177—179.
- [10] 陈淑海,徐耀,吕宝亮,等. Ag 负载 TiO₂ 纳米管微波辅助水热法制备及其光催化性能[J]. 物理化学学报, 2011, 27(12): 2933—2938.
CHEN S H, XU Y, LV B L, et al. Preparation of silver loaded TiO₂ nanotube arrays and their photocatalytic performance[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(12): 2933—2938.
- [11] 崔巍巍,刘娅,王宗良,等. 纳米银/二甲基砷/聚乳酸-乙醇酸静电纺丝人工敷料的制备及生物评价[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(3): 679—685.
CUI W W, LIU Y, WANG Z L, et al. Preparation and biological evaluation of electrospun MSM/PLGA dressing containing nano-silver [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(3): 679—685.
- [12] 许平昌,柳阳,魏建红,等. 溶剂热法制备 Ag/TiO₂ 纳米材料及其光催化性能[J]. 物理化学学报, 2010, 26(8): 2261—2266.
XU P C, LIU Y, WEI J H, et al. Solvothermal preparation of Ag/TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(8): 2261—2266.
- [13] 张德恺. 纳米银掺杂的稀土荧光材料的制备与荧光增强效应研究[D]. 西安:西北大学, 2012.
- [14] 陈益宾,王绪绪,付贤智,等. 偶氮染料刚果红在水中的光催化降解过程[J]. 催化学报, 2005, 26(1): 37—42.
CHEN Y B, WANG X X, FU X Z, et al. Photocatalytic degradation process of azo dye Congo red in aqueous solution[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, 26(1): 37—42.
- [15] MUSHONGA P, OUMA I L A, MADIEHE A M, et al, et al. Synthesis, optical and morphological characterization of doped InP/ZnSe NCs[J]. Physica B Physics of Condensed Matter, 2014, 439(3): 189—192.
- [16] 姚忠平,李春香,吴响江,等. Ag 负载 ZnS 光催化剂的制备与光催化制氢[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2011, 43(12): 100—103.
YAO Z P, LI C X, WU X J, et al. Preparation of Ag-doped ZnS photocatalyst and photocatalytic property for H₂ production[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2011, 43(12): 100—103.
- [17] 尹竞,廖高祖,朱冬韵,等. g-C₃N₄/石墨烯复合材料的制备及光催化活性的研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(3): 735—740.
YIN J, LIAO G Z, ZHU D Y, et al. Preparation and photocatalytic activity of g-C₃N₄/rGO composite[J]. China Environmental Science, 2016, 36(3): 735—740.
- [18] SCHMIDPETER A, LOCHSCHMIDT S, WILLHALM A. Mixed surfactant controlled syntheses of solid Ni₂P and Yolk-shell Ni₁₂P₅ *via* a hydrothermal route and their photocatalytic properties[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 644(7): 140—146.

基金项目:国家自然科学基金(21301113);陕西省自然科学基金(2015JM2059)

收稿日期:2016-10-09;修订日期:2017-06-15

通讯作者:刘淑玲(1974—),女,博士,副教授,主要研究方向:功能半导体纳米材料,联系地址:陕西省西安市未央区陕西科技大学化学与化工学院 310 室(710021), E-mail:shulingliu@aliyun.com

(本文责编:高磊)