



# 纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 的制备及其光催化性能

王 松, 李红丽, 冯诗璇, 李超荣

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 为了提高 ZnO 光催化效率和实现光催化剂的回收重复利用, 首先以天然棉纤维为原料, 通过粉碎、氢氧化钠溶液活化, 将活化后的棉纤维配置为棉纤维纺丝液, 运用静电纺丝技术制备出纳米棉纤维。接着以水热法将 ZnO 纳米棒负载到纳米棉纤维上, 然后通过循环离子吸附法将 Ag<sub>2</sub>S 沉积到 ZnO 表面, 最后制备出纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S。通过扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射等对样品进行表征, 结果表明成功制备出纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 样品。光催化实验表明, 纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S-2 样品在可见光下对亚甲基蓝的降解率达到 88%, 循环降解亚甲基蓝 4 次以后降解率只有约 10% 的下降。实验结果表明, 制备的复合样品具有对亚甲基蓝优良的光催化降解能力和优异的循环稳定性。

**关键词:** 纳米棉纤维; ZnO; Ag<sub>2</sub>S; 光催化; 稳定性

中图分类号: O649.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2020) 01-0025-07

## Preparation and photocatalytic properties of cotton cellulose nanofibers/ZnO/Ag<sub>2</sub>S

WANG Song, LI Hongli, FENG Shixuan, LI Chaorong

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In order to improve the photocatalytic efficiency of ZnO and achieve recycling of photocatalyst, firstly, the natural cotton fiber was used as a raw material, and the activated cotton fiber was configured as a cotton fiber spinning solution by pulverization and activation of a sodium hydroxide solution. The electrospinning technique was used to prepare cotton cellulose nanofibers. Then, ZnO nanorod was loaded onto cotton cellulose nanofibers by hydrothermal method, and Ag<sub>2</sub>S was deposited onto the ZnO surface by cyclic ion adsorption. Finally, cotton cellulose nanofibers/ZnO/Ag<sub>2</sub>S was prepared. The samples were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and XRD, etc. The characterization result indicated cotton cellulose nanofibers/ZnO/Ag<sub>2</sub>S was prepared successfully. The photocatalytic experiments showed that the cotton cellulose nanofibers/ZnO/Ag<sub>2</sub>S-2 samples could degrade 88% of methylene blue (MB) under visible light. After four cycles of degradation of methylene blue, the degradation rate decreased by only about 10%. The results show that the samples exhibit good photocatalytic activity and cycling stability for degradation of MB.

**Key words:** cotton cellulose nanofibers; ZnO; Ag<sub>2</sub>S; photocatalysis; stability

收稿日期: 2019-04-20 网络出版日期: 2019-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51172209)

作者简介: 王 松(1990-), 男, 山东邹平人, 硕士研究生, 主要从事光催化方面的研究。

通信作者: 李超荣, E-mail: crli@zstu.edu.cn

## 0 引言

棉纤维作为一种常见的天然高分子材料,在各类化工以及日常民用领域被广泛应用,其衍生产品也在生产生活中扮演着重要角色。棉纤维素作为棉花中最重要的成分,因其多糖结构的属性而受到关注,并被认为是非常理想的原材料。同时棉纤维素还具有可重复利用、高度功能化、亲水、易于生物降解和被改性等特点<sup>[1]</sup>。目前,已有学者<sup>[2-5]</sup>通过静电纺丝法制备出了功能化的纳米棉纤维,并且将其与无机材料相结合,实现了在光催化降解、制氢和抗紫外吸收等方面的应用。这些研究结果表明,以功能化的棉纤维作为载体,可以有效地提高催化剂的光催化性能。

众所周知,ZnO作为一种典型的宽禁带半导体材料,具有独特的能带结构,可以作为一种优良的半导体催化剂<sup>[6-8]</sup>。同时其独特的物理特性,如很高的电子迁移率和更长寿命的载流子,使其在光催化降解方面具有得天独厚的优势<sup>[9]</sup>。ZnO材料的形貌可控性较高,可应用多种制备方法获得形貌多样的ZnO纳米材料。综上所述,ZnO在催化领域的应用优于其它传统半导体<sup>[10]</sup>。尽管ZnO存在这些优良特性,但其催化效果仍然可以得到进一步提高。对于该类材料而言,主要存在以下几个影响应用的问题:一是ZnO的载流子复合率较高,大量的光生载流子复合将会急剧降低有效光生载流子的数目,从而降低了光催化降解的效率;二是禁带宽度较大,其3.2 eV的禁带意味着对太阳光的响应只能在紫外区或近紫外区,而紫外线在太阳光中仅占4%,极大地限制了该类材料对于太阳光的利用率<sup>[11]</sup>;三是较强的光腐蚀性,大大缩小了该类材料的应用范围。因此有必要对ZnO的能带结构以及稳定性进行一定的调控,从而有效提高载流子分离率和耐光腐蚀性,进而增强它在可见光区域的降解效率。

Ag<sub>2</sub>S是一种直接窄带隙的半导体,有良好的化学稳定性以及较高的光响应性能,并被视为一种极具潜力的修饰材料应用于光催化领域<sup>[12-13]</sup>。迄今为止,研究人员通过不同的方法,已经制备出多种形貌的Ag<sub>2</sub>S纳米材料,如硫化银纳米线、硫化银量子点等<sup>[14-15]</sup>,并将上述独特的纳米Ag<sub>2</sub>S引入其它宽带半导体光催化剂以拓宽光响应范围,进而提高光催化的效率。例如Sadollahkhani等<sup>[16]</sup>将Ag<sub>2</sub>S与ZnO纳米粒子结合,制备出核壳结构的ZnO/Ag<sub>2</sub>S复合材料,将ZnO的光响应范围拓展到可将光区

域。Khanchandani等<sup>[17]</sup>将Ag<sub>2</sub>S与ZnO纳米棒结合,应用在可见光下降解亚甲基蓝。陈熙等<sup>[18]</sup>通过微波水热法制备出了颗粒状的ZnO/Ag<sub>2</sub>S复合结构,使得ZnO的光响应发生红移,增加了对光的利用率。这些研究通过复合方法提高了氧化锌的光响应范围,但由于这些光催化剂宏观上都是以粉末形式存在的,在回收重复利用方面存在一定的限制。

基于以上原因,本文以静电纺丝技术制备的纳米棉纤维作为基底材料,通过水热法在其表面负载ZnO棒状阵列,在ZnO棒状上以离子循环吸附法负载Ag<sub>2</sub>S粒子,实现ZnO与Ag<sub>2</sub>S的复合,制备出了纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S异质结构,制备出的纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S可以实现回收再利用。本文对纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S异质结构进行表征,并探索在可见光范围内对于亚甲基蓝(MB)的降解能力。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

天然白棉纤维((C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>,浙江省农科院),氢氧化钠(NaOH, AR, 天津永大试剂公司),甲醇(CH<sub>3</sub>OH, AR, 天津永大试剂公司),无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, AR, 天津永大试剂公司);N,N-二甲基乙酰胺(DMAc, ≥99.95%, 天津博迪公司);氯化锂(LiCl, ≥97.0%, 上海恒信化学试剂有限公司),醋酸锌(Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, AR, 天津市博迪化工有限公司);硝酸锌((Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, ≥99.0%, 天津科密欧化学试剂有限公司),六次亚甲基四胺(HMTA, ≥99%, 天津市科密欧化学试剂有限公司),硝酸银(AgNO<sub>3</sub>, ≥99.8%, 西陇化工股份有限公司),硫化钠九水合物(Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O, ≥99.8%, 麦克林化工试剂有限公司),亚甲基蓝(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S, AR, 天津永大试剂公司)。

### 1.2 纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S的制备

纳米棉纤维(CCNFs)的制备:使用微型植物粉碎机对天然棉纤维进行粉碎处理,收集粉碎好的棉纤维,将其浸入质量分数为17.5%的氢氧化钠溶液中,90℃下水浴3h,用去离子水过滤冲洗多次直至溶液呈中性,用循环水式真空泵进行抽滤。将上述处理得到的纤维在甲醇和N,N-二甲基乙酰胺中各浸渍1h并抽滤,重复3次,将得到纤维产品在鼓风干燥箱中120℃烘干。称量已作烘干处理的氯化锂1.7g加入到20mL的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中,配制成8.5%的LiCl/DMAc混合溶液,将282mg干燥棉纤维加入到8.5%LiCl/DMAc中,90℃水浴加热搅

拌成透明溶液。静电纺丝制备纳米棉纤维的条件如下:高压电源电压 16 kV,针头距离滚筒的距离为 15 cm,用除湿器保持室内湿度不高于 40%。

纳米棉纤维/ZnO 的制备:配制浓度为 15 mM 的醋酸锌乙醇溶液,将纳米棉纤维裁剪成 1.5 cm × 1.5 cm 的方块状纳米棉纤维,120 °C 下以醋酸锌浸涂纤维膜正反面各 15 次,然后加热至 150 °C 并保持 3 h,让醋酸锌( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )在 150 °C 下裂解成 ZnO 晶种。将上述制备的纳米棉纤维/ZnO 晶种以水热法制备纳米棉纤维/ZnO 棒。配制 20 mL 浓度为 25 mM 的硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )和六次甲基四胺( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )溶液,将混合溶液和纳米棉纤维/ZnO 晶种密封于反应釜中,90 °C 温度下水热反应 10 h,将制备的纳米棉纤维/ZnO 样品用去离子水 and 无水乙醇洗涤 3 次,50 °C 干燥 12 h。

纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 的制备:通过循环离子吸附法制备纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S,使 Ag<sub>2</sub>S 粒子沉积于 ZnO 棒表面。将纳米棉纤维/ZnO 浸入 40 mM 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液 3 min,随后取出用去离子水 and 无水乙醇洗涤两次去除未吸附的银离子,再将其浸入 20 mM 的 Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O 溶液 3 min,随后取出用去离子水 and 无水乙醇洗涤两次,上述过程为一个循环。将该循环重复 0, 2, 4, 8 次,将所制备纳米棉纤维复合材料纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 记为 C-Zn-Ag<sub>2</sub>S-X (X=0, 1, 2, 3)。

### 1.3 材料表征

以带有能谱仪 EDS 的扫描电镜 (SEM, Hitachi, S-4800) 观察材料的形貌;用透射电镜 (TEM JEOL, JEM-2100, 200 kV) 来表征样品的微观形貌和结构;X-射线粉末衍射仪 (布鲁克 D8 Discover) 测试样品的物相结构,测试条件:扫描采用 Cu K $\alpha$ ,工作电压 40 kV 工作电流 40 mA,扫描步进 0.2°, 2 $\theta$  范围为 20° ~ 80°。使用 Hitachi U-3900 紫外分光光度计测定样品和亚甲基蓝的紫外可见吸收性能。荧光光谱用荧光分光光度计 (PL, F-700) 在室温下测定。

### 1.4 光催化测试

卤钨灯 (PHILIPS, 500 W,  $\lambda \geq 420$  nm) 为光源,距离溶液面的距离是 15 cm,在 50 mL 亚甲基蓝 (MB, 浓度 10 mg/L) 溶液中加入 25 mg 样品,光催化反应前暗处理 30 min,达到吸附-脱附平衡,20 min 取一次样 4 mL,用紫外-可见分光光度计 (Hitachi U-3900) 测量亚甲基蓝 (MB) 的吸光度的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 扫描电镜 (SEM) 分析

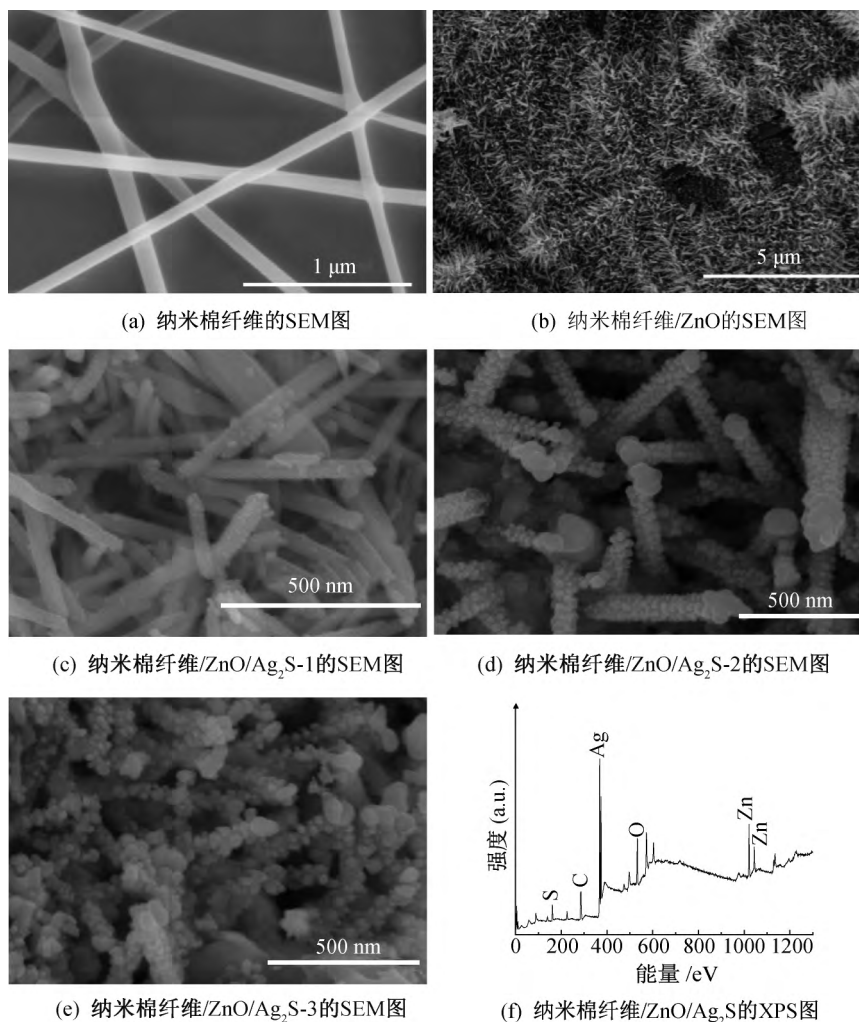
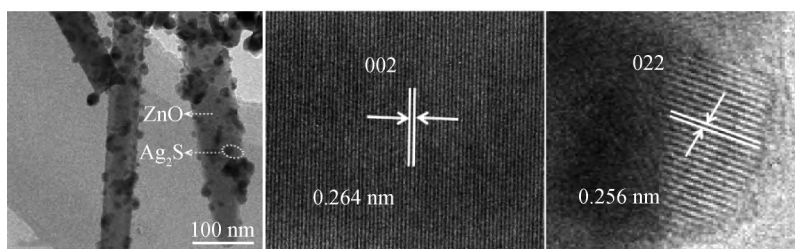
图 1(a) 为通过静电纺丝得到的纳米棉纤维的扫描电镜图,如图所示,刚制备的纳米纤维均匀、连续,且具有很高的长径比和光滑的表面,其直径约为 100 ~ 200 nm。图 1(b) 是经过醋酸锌乙醇溶液浸涂高温加热裂解,并通过进一步水热得到的纳米棉纤维/ZnO 样品的扫描电镜图。可以看出经过一系列反应之后,纳米棉纤维表面变得粗糙,而且棉纤维表面已经生长了大量有序的 ZnO 纳米棒阵列。图 1(c) - (e) 是以离子循环法吸附不同次数所制备的纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S,显然,随着循环次数增加,ZnO 纳米棒表面逐渐出现了 Ag<sub>2</sub>S 粒子,并随循环次数增加,表面纳米颗粒逐渐变多,当循环次数为 8 次时,ZnO 纳米棒表面的粒子出现大量团聚,变得非常致密。图 1(f) 是纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 的 XPS 全谱图,从图中可以看出样品中含有 C、O、Zn、Ag、S 等元素,是组成纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 的主要元素。

### 2.2 透射电镜 (TEM) 分析

图 2 为样品纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 的 TEM 图。其低倍 TEM 如图 2(a) 所示,可以看到 ZnO 表面存在大量纳米颗粒,表明 ZnO 纳米棒已经负载了一定量的 Ag<sub>2</sub>S 颗粒,该结果与 SEM 结果相一致。图 2(b) 是 ZnO 的高分辨 TEM 图,通过晶格条纹计算,其晶格间距为 0.264 nm,对应于氧化锌的 (002) 面。图 2(c) 是 Ag<sub>2</sub>S 的高分辨 TEM 图,其晶格间距为 0.256 nm,对应于硫化银的 (022) 面。通过上述 TEM 结果,并结合 SEM,可以有效证明 ZnO 棒已经生长在纳米棉纤维表面且 Ag<sub>2</sub>S 粒子成功负载在氧化锌棒表面。上述形貌可以提供大量的比表面积和活性位点,十分有利于光催化进行。

### 2.3 X 射线衍射 (XRD) 光谱分析

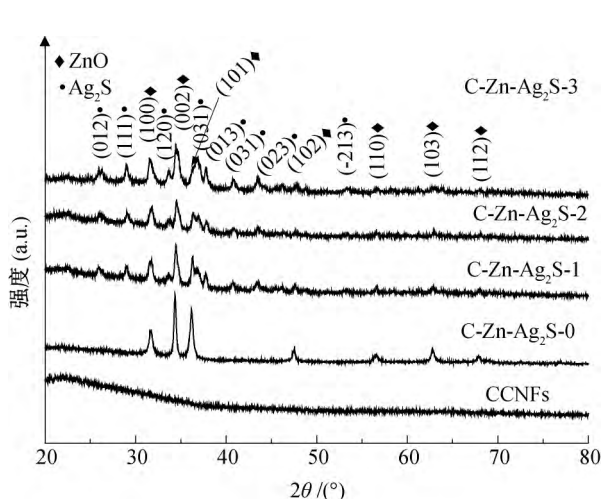
图 3(a) 是纳米棉纤维和的不同修饰比例的纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 的 XRD 图谱,如图所示,单一的纳米棉纤维没有出现明显的峰,其原因在于静电纺丝技术制备的纯纳米棉纤维属于无定型的结构。经过醋酸锌乙醇溶液浸涂和加热裂解最后水热制备的纳米棉纤维/ZnO 复合材料则出现了明显的氧化锌的衍射峰,其中位于 31.7°, 34.4°, 36.2°, 47.5°, 56.6°, 62.8° 和 67.9° 处的明显的衍射峰,分别对应于六方纤锌矿型氧化锌的 (PDF # 36-1451) 的 (100), (002), (101), (102), (110), (103) 和 (112)

图1 样品的SEM图以及纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S的XPS图图2 纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S的TEM图和ZnO、Ag<sub>2</sub>S的TEM高分辨图

面。值得注意的是,随着 Ag<sub>2</sub>S 的引入,在 26.3°, 28.9°, 33.6°, 36.8°, 37.1°, 40.7° 和 43.6° 处出现了新的特征衍射峰,且衍射强度随着沉积次数逐渐增加,通过对比标准 PDF 卡片,上述衍射峰分别对应于 Ag<sub>2</sub>S(PDF # 14-0072)的(012), (111), (120), (121), (013), (031) 和 (023) 晶面。通过 XRD 分析表明样品主要由六角纤锌矿型的 ZnO 和 Ag<sub>2</sub>S 组成,且制备过程中 ZnO 的晶型未发生变化,表明氧化锌纳米棒阵列具有较高的物理-化学稳定性,该特性有利于光催化的稳定性。

## 2.4 紫外可见漫反射(UV-vis DRS)光谱分析

图4 是不同循环次数纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 的 UV-vis DRS 图,从图中可以看到纳米棉纤维在只负载 ZnO 而没有负载 Ag<sub>2</sub>S 的情况下,在紫外光区域有很强的吸收强度,在占太阳光比重很高的可见光区域内吸收强度相对较低,通过计算,吸收边约在 380 nm 左右,其源自于 ZnO 的本征带隙。随后以 Ag<sub>2</sub>S 粒子对纳米棉纤维/ZnO 进行复合改性,可以看出随离子吸附循环次数增加,Ag<sub>2</sub>S 含量增加,其在可见光区域出现了明显的可见光吸收增强,并

图 3 不同纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 的 XRD 图

且吸收边出现了一定的红移,该结果有利于提高对可见光的利用率,进而增强光催化性能。

## 2.5 光致发光(PL)光谱分析

图 5 是不同纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 样品在 325 nm 激发光下的光致发光光谱。从图中可以看出,在 325 nm 波长的光激发下,未经 Ag<sub>2</sub>S 负载的纳米棉纤维/ZnO 所产生的荧光强度较高,经过 Ag<sub>2</sub>S 负载以后的样品,其荧光强度明显减小。值得注意的是,当循环吸附 4 次时,对应的纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S-2 样品的荧光强度最小,其原因可归结为 Ag<sub>2</sub>S 和 ZnO 形成的异质结结构进行了有效的电子和空穴的分离<sup>[19]</sup>,因而有着最低的载流子复合率。纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S-3 的荧光强度反而高于纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S-2 样品的荧光强度,其原因可能是 ZnO 表面过于致密的 Ag<sub>2</sub>S 粒子成了载流子的复合中心从而制约了分离效率。该结果表明,Ag<sub>2</sub>S 异质结修饰可以有效降低光生载流子复合,促进电子-空穴对的分离,从而提高光催化的效率。

## 2.6 光催化降解性能分析

图 6(a)是纳米棉纤维、纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S-0,1,2,3 对 MB 的光催化降解曲线图。依据朗伯比尔定律  $A = \lg(1/T) = Kbc$ , 其中:  $A$  为吸光度,  $T$  为透光度,  $K$  为摩尔吸收系数,  $b$  为吸收溶液的厚度,  $C$  为溶液浓度, 可知, 吸光度  $A$  和溶液的浓度  $C$  成正比。因此, 降解率  $D = (C_0 - C)/C_0 = (A_0 - A)/A_0$ , 其中:  $A_0$  是溶液初始吸光度值,  $A$  是任意时刻溶液吸光度值,  $C_0$  为溶液初始浓度,  $C$  为任意时刻溶液浓度的最大吸光度值。从图 6(a)中可以看出, 只加单纯未加任何修饰纳米棉纤维时, 亚甲基蓝的吸收光谱

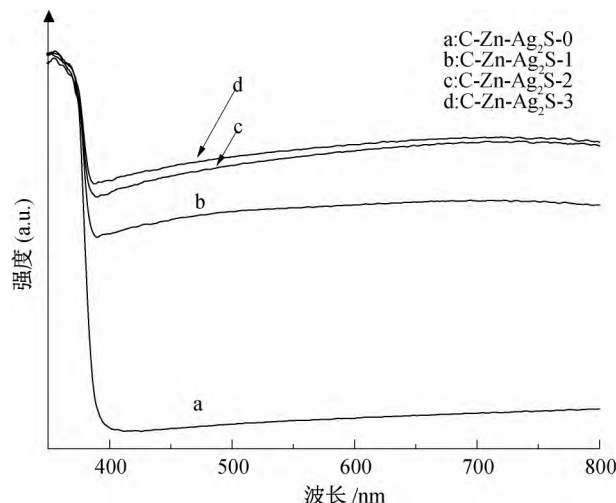
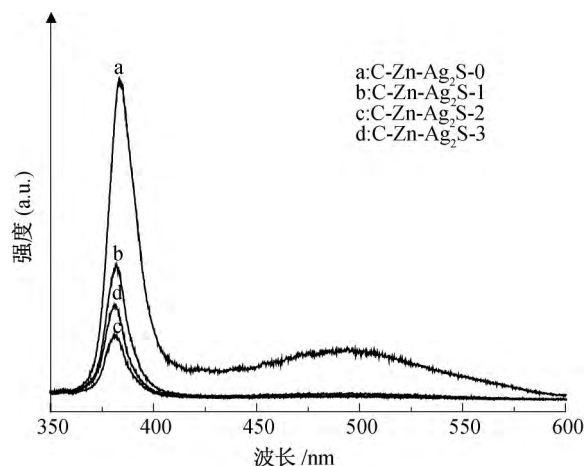
图 4 不同纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 的 UV-vis DRS 图

图 5 不同纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 样品的紫外-可见漫反射图。曲线变化很小, 吸光度值降低主要归结于纳米棉纤维对于亚甲基蓝有一定的吸附作用。随着 ZnO 纳米棒的沉积, 相较于未加任何修饰纳米棉纤维, 纳米棉纤维/ZnO 对于亚甲基蓝溶液展现了明显的降解能力, 降解率大约在 40%, 其原因可归结为亚甲基蓝作为一种有机染料对 ZnO 有一定的敏化作用, 从而使得 ZnO 的光吸收范围向可见光方向有所增加<sup>[20]</sup>, 进而在可见光照射下对亚甲基蓝降解率也有 40% 左右。随着纳米棉纤维/ZnO 经过进一步的 Ag<sub>2</sub>S 负载以后, 可以看出在光照下, 亚甲基蓝的吸收光谱曲线出现了明显的变化, 亚甲基蓝的最大吸光度呈现显著降低, 80 min 后纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S-2 对于亚甲基蓝的降解率达到 88%, 这说明纳米棉纤维/ZnO/Ag<sub>2</sub>S 对亚甲基蓝具有很好的光催化降解作用。图 6(b)是降解过程的一级动力学拟合直线图, 以  $\ln(C_0/C) = kt$  方程为基础,  $\ln(C_0/C)$  对  $t$  作拟合直线, 其中  $C_0$  是亚甲基蓝溶液的初始浓度,  $C$  为亚甲基蓝的任意时刻浓度,  $k$  是反应速率常

数。通过计算,纳米棉纤维和纳米棉纤维/ $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{S}$ -0、1、2、3的速率常数分别为0.0013,0.0078,0.0142,0.0267,0.0198  $\text{min}^{-1}$ ,该结果与图6(a)的分析相一致,表明了纳米棉纤维/ $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{S}$ -2具有最优的反应速率,其反应速率是未经 $\text{Ag}_2\text{S}$ 负载的3.4倍,证明了经过 $\text{Ag}_2\text{S}$ 负载以后,光催化降解的效果有明显提升。但需要注意的是,对亚甲基蓝的

光催化降解性能,随着 $\text{Ag}_2\text{S}$ 负载量的增加先增加后降低,其原因可归结为 $\text{Ag}_2\text{S}$ 粒子的增加可以有效地提高可见光利用率,同时 $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{S}$ 异质结可以有效地降低光生电子-空穴复合率,进而提高光催化降解效率,然而过量的 $\text{Ag}_2\text{S}$ 粒子使得 $\text{ZnO}$ 表面 $\text{Ag}_2\text{S}$ 粒子聚集致密,不仅影响了光能利用率,还降低了溶液的扩散,最终降低了光催化效果。

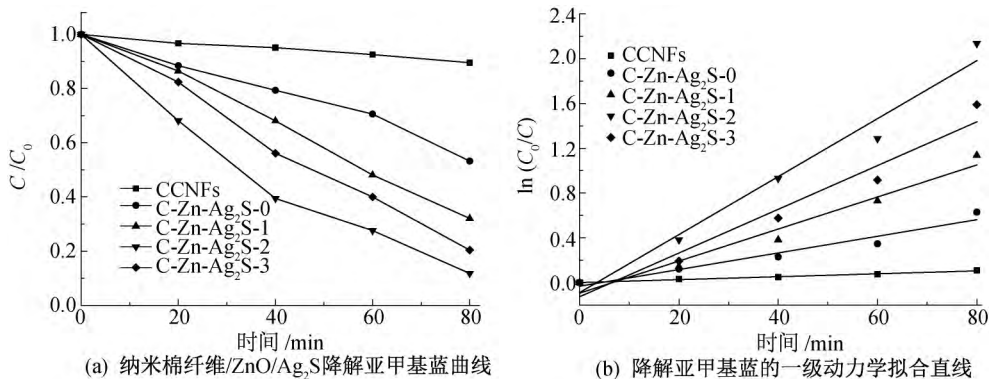


图6 纳米棉纤维/ $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{S}$ 降解亚甲基蓝曲线图和一级动力学拟合直线图

## 2.7 样品循环稳定性分析

图7是纳米棉纤维/ $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{S}$ -2样品降解的循环图,经过4次循环以后降解率有所下降但未见大幅度降低,只下降约10%,说明纳米棉纤维/ $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{S}$ 有比较好的循环稳定性,回收循环利用提供了理论可能。

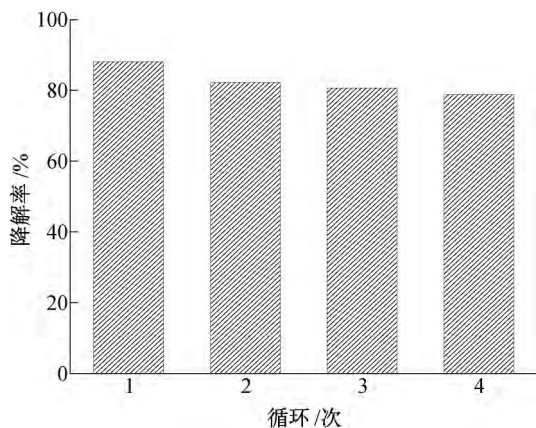


图7 纳米棉纤维/ $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{S}$ -2样品的循环降解率

## 3 结论

采用静电纺丝的方法制备出纳米棉纤维,以此为基底材料并结合水热法制备出纳米棉纤维/ $\text{ZnO}$ ,并以循环离子吸附法将 $\text{Ag}_2\text{S}$ 引入纳米棉纤维/ $\text{ZnO}$ ,研究了 $\text{Ag}_2\text{S}$ 含量对催化性能的影响。实验结果表明:适量引入 $\text{Ag}_2\text{S}$ 可以有效提高复合体系的光催化性能,降解的最佳效率可以达到88%,纳

米棉纤维/ $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{S}$ 的动力学反应常数是纳米棉纤维/ $\text{ZnO}$ 的3.4倍,循环降解4次以后降解率只有约10%的下降。其原因可以归结为 $\text{Ag}_2\text{S}$ 可以有效拓宽复合体系的光响应范围,而 $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{S}$ 异质结则可以有效提高载流子分离效率,进而延长载流子寿命,此外,三维的纳米棒结构还可以有效提高比表面积。综上优势,使得复合结构的光催化性能出现了明显的提高,循环降解的测试证明了制备的纳米棉纤维/ $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{S}$ 具备了优异的循环稳定性。

## 参考文献:

- [1] Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44 (22):3358-3393.
- [2] Li C R, Chen R, Zhang X Y, et al. Fabrication and characterization of electrospun nanofibers of high DP natural cotton lines cellulose[J]. Fibers and Polymers, 2011, 12(3):345-351.
- [3] Liu Q Y, Li J, Cao J, et al. Synthesis of composite  $\text{TiO}_2$ /natural cotton cellulose nanofiber with photocatalytic property [J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 665: 393-396.
- [4] Li C R, Xie Y, Liu Q Y, et al. The formation and UV-blocking property of flower-like  $\text{ZnO}$  nanorod on electrospun natural cotton cellulose nanofibers [J]. Fibers and Polymers, 2014, 15(2): 281-285.
- [5] Li J, Cao J, Zhang X Y, et al. Preparation of cotton

- cellulose nanofibers/ZnO/CdS nanocomposites and its photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(2): 1479-1484.
- [6] 余花娃,王晶,夏蔡娟,等.CTAB辅助水热合成花状氧化锌及其光催化性能[J].*纺织高校基础科学学报*,2017, 30(4):541-546.
- [7] Boppella R, Anjaneyulu K, Basak P, et al. Facile synthesis of face oriented ZnO crystals: Tunable polar facets and shape induced enhanced photocatalytic performance [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 117(9):4597-4605.
- [8] 方向明,曾值,高世勇,等.ZnO 纳米锥丛林阵列的低温制备和光催化性能[J].*材料研究学报*,2018, 32(12): 946-950.
- [9] 曾珺雅,吴燕红.纳米 ZnO/碳材料复合光催化剂的研究进展[J].*广东化工*,2017,44(22):83-84.
- [10] 王虎,朱国梁.不同尺寸 ZnO 的光催化性能比较及 Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 修饰纳米 ZnO 性能评价[J].*材料导报*, 2016,30(27):1-4.
- [11] Ansari S A, Khan M M, Ansari M O, et al. Biogenic synthesis, photocatalytic and photoelectrochemical performance of Ag-ZnO nanocomposite [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117 (51): 27023-27030.
- [12] Neves M C, Nogueira J M F, Trindade T, et al. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> by Ag<sub>2</sub>S and its catalytic activity on phenol photodegradation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2009, 204(2/3):168-173.
- [13] Shen S H, Guo L J, Chen X B, et al. Effect of Ag<sub>2</sub>S on solar-driven photocatalytic hydrogen evolution of nanostructured CdS [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(13):7110-7115.
- [14] Wang D S, Hao C H, Zheng W, et al. Ultralong single - crystalline Ag<sub>2</sub>S nanowires: Promising candidates for photoswitches and room-temperature oxygen sensors[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(13):2628-2632.
- [15] Wu Q, Zhou M, Gong Y, et al. Three - dimensional bandgap-tuned Ag<sub>2</sub>S quantum dots/reduced graphene oxide composites with enhanced adsorption and photocatalysis under visible light[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018,8(20):5225-5235.
- [16] Sadollahkhani A, Kazeminezhad I, Nur O, et al.Cation exchange assisted low temperature chemical synthesis of ZnO@Ag<sub>2</sub>S core-shell nanoparticles and their photocatalytic properties [J]. *Materials Chemistry and Physics*,2015,163:485-495.
- [17] Khanchandani S, Srivastava P K, Kumar S, et al. Band gap engineering of ZnO using core/shell morphology with environmentally benign Ag<sub>2</sub>S sensitizer for efficient light harvesting and enhanced visible-light photocatalysis [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(17):8902-8912.
- [18] 陈熙,李莉,张文治,等.微波水热两步法合成高可见光响应 Ag<sub>2</sub>S/ZnO 及其光催化性能、机理[J].*无机化学学报*,2015, 31(10):1971-1980.
- [19] Subash B, Krishnakumar B, Pandiyan V, et al. An efficient nanostructured Ag<sub>2</sub>S - ZnO for degradation of Acid Black 1 dye under day light illumination[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 96 (33):204-213.
- [20] Chang S M, Lin C L, Chen Y J, et al. Improved photovoltaic performances of dye - sensitized solar cells with ZnO films co-sensitized by metal-free organic sensitizer and N719 dye[J]. *Organic Electronics*, 2015, 25:254-260.

(责任编辑:唐志荣)