

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

2、微纳状结构 α -Fe 的生长过程

1

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

李灿课题组采用溶剂法合成了 $(\text{CuIn})_{0.09}\text{Zn}_{1.82}\text{S}_2\text{S}_2$ 固溶体，在担载 5wt.%Ru、以 SO_3^{2-} 和 S^{2-} 为牺牲剂条件下，其产氢速率高达 $13\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。他们制备的 ZnIn_2S_4 固溶体在有电子给体条件下，连续光照 150h，光催化活性没有任何降低。

陈刚课题组以吡啶为溶剂制备的 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ 和 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ 纳米多孔固溶体硫化物，在可见光下，在含有 SO_3^{2-} 和 S^{2-} 牺牲剂的水溶液中表现出优异的光催化分解水性能，无需负载贵金属，表观量子产率高达 19.8% 和 22.6%。

4

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

1.2 XRD

$\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ 粉末在 $2\theta=28.45^\circ$ 、 47.56° 和 56.36° 位置出现了与 ZnS 闪锌矿立方晶型 (111)、(200)、(311) 晶面相匹配的衍射峰。

Ag^+ 加入后，在 $20\sim 26.84^\circ$ 出现了与 ZnS 闪锌矿六方晶型对应的衍射峰，说明 Ag^+ 的掺入使固溶体的晶型结构从立方相转变为六方相。

衍射峰的位置随着 Ag^+ 的加入向小角方向发生偏移，表明所制备的 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ 为固溶体结构，这与文献报道的结果一致。

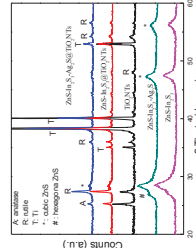
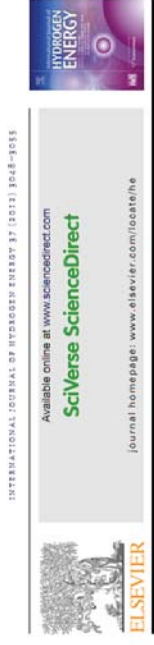


图 (a) TiO_2NTs , $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$, $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{@TiO}_2\text{NTs}$ 和 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}@TiO_2\text{NTs}$ 的 XRD 谱

7

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析



Solvothermal synthesis $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ solid solution coupled with $\text{TiO}_2\text{-xS}_x$ nanotubes film for photocatalytic hydrogen production

Fangzhou Jia^{a,b}, Zhongping Yao^{a,b}, Zhaochua Jiang^{a,*}

^aSchool of Chemical Engineering and Technology, State Key Lab Urban Water Resource & Environment, Institute of Technology, No. 92, Xixiangjie Street, Ningbo, 315001, PR China
^bMaterials Research Lab, The Pennsylvania State University, University Park, PA, 16802, USA

2

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

我们采用溶剂热法直接将硫化物固溶体负载在 TiO_2 纳米管表面，并对 TiO_2 纳米管负载硫化物固溶体的结构、界面键合机制、光吸收性质和光催化分解水制氢性能进行了系统的研究。

纯钛基体二氧化钛纳米管制备条件如下：

NaF 浓度 0.14 mol/L、

H_3PO_4 浓度 40 g/L 的水溶液中，

氧化电压 20V，氧化时间 90min。

再将制备好的纳米管阵列放入管式炉中 400°C 煅烧 1h，

使其由非晶相变为锐钛矿和金红石的混合晶型。

5

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

1.2 XRD

TiO_2 纳米管阵列经过 400°C 煅烧后在 $20\sim 25.22^\circ$ 的衍射峰归属于锐钛矿 (101) 晶面， $20\sim 27.42^\circ$ 、 35.95° 、 48.04° 、 54.21° 的衍射峰分别属于金红石 (110)、(101)、(200)、(211) 晶面，其中锐钛矿 (101) 晶面的衍射峰强度相对较高，表明锐钛矿为主晶相。 TiO_2NTs 经过溶剂热方法处理后，晶型发生了明显的变化，锐钛矿 (101) 晶面的衍射峰减弱，金红石 (110) 晶面的衍射峰增强。

表明在溶剂热条件下发生了由锐钛矿相向金红石相的转变。此外，在 $2\theta=28.5^\circ$ 出现了 ZnS 立方相的衍射峰，表明 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ 和 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ 附着在 TiO_2NTs 上。

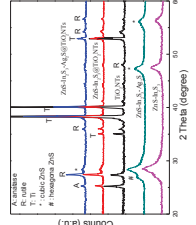


图 (a) TiO_2NTs , $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$, $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{@TiO}_2\text{NTs}$ 和 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}@TiO_2\text{NTs}$ 的 XRD 谱

8

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

TiO_2 纳米管具有大的面容比、高取向性、优异的界面电子传输特性，以及开放的介孔形貌等特点，并易于纳米颗粒在其表面沉积，因此是一种纳米颗粒固定化的理想载体。

近年来报道的溶剂热或水热法制备的多金属硫化物在光催化领域显示出很好的应用前景，通过控制多元金属间的比例可以制备出禁带宽度连续变化的新型催化剂材料，既可以提高可见光响应范围和光催化剂的量子效率，又使其光稳定性大大提高。

3

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

1.1 表面形貌

图 4-1a 为阳极氧化得到的膜层表面与截面形貌，管长约 700nm，管径约 100nm。

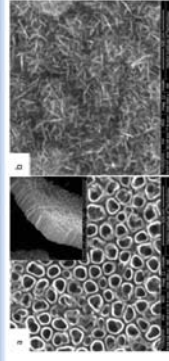


图 4-1b 为制备的 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ 纳米粉体的表面形貌，

粉体呈针状纳米棒结构。

图 4-1 (a) TiO_2NTs , (b) $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, (c) TiO_2NTs 的 SEM 图

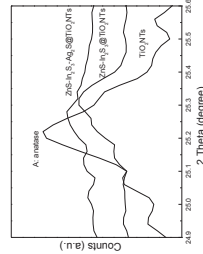
6

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

1.2 XRD

图 4-2b 为 TiO_2 纳米管阵列负载 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ 和 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ 前后锐钛矿 (101) 晶面衍射峰的放大图。与负载前的膜层相比，负载 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ 后膜层中 (101) 晶型的衍射峰发生的不同程度的右移。

根据布拉格方程，可计算出 TiO_2NTs 、 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{@TiO}_2\text{NTs}$ 和 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}@TiO_2\text{NTs}$ 三种膜层 TiO_2 (101) 晶面间距分别为 1.8078nm、1.8015 nm 和 1.8043 nm。



TiO_2 纳米管阵列负载 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ 后锐钛矿 (101) 晶面的间距变小，表明 TiO_2 纳米管与硫化物固溶体之间存在强相互作用。

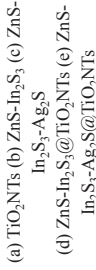
9

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

1.3 XPS分析

在ZnS-In₂S₃-Ag₂S@TiO₂NTs样品上出现的Zn、In、Ag、S等元素的信号峰，表明ZnS-In₂S₃-Ag₂S固溶体在TiO₂NTs表面的存在。

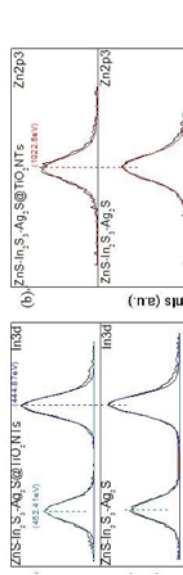
对于ZnS-In₂S₃、ZnS-In₂S₃-Ag₂S粉体样品，在-532eV处出现较弱的信号峰，对应于样品表面的吸附氧。



10

ZnS-In₂S₃-Ag₂S@TiO₂NTs样品，Zn2p_{3/2}和In3d_{5/2}的结合能位置与ZnS-In₂S₃-Ag₂S粉体样品的接近，表明Ag⁺的加入抑制了Zn²⁺和In³⁺在TiO₂NTs表面与O²⁻的键合。

这可能与ZnS-In₂S₃-Ag₂S形成固溶体有关，固溶体中Ag⁺具有较大的离子半径使得Zn²⁺和In³⁺与TiO₂NTs表面O²⁻距离增大，无法键合。



13

图 催化剂样品的高分辨XPS谱图(b) S2p

ZnS-In₂S₃-Ag₂S@TiO₂NTs样品，S 2p可以拟合出4个峰，结合能在161.51eV和162.69eV 对应于负载在纳米管上ZnS-In₂S₃-Ag₂S的S 2p_{3/2}和S 2p_{1/2}，另一对S 2p_{3/2}和S 2p_{1/2}的信号峰的结合能在163.78eV和164.96eV，这对S 2p信号峰与O-Ti-S键相对应。表明通过固溶体中的阴离子S²⁻，固溶体与TiO₂纳米管在界面发生键合，形成了O-Ti-S键。

三元固溶体的形成使阳离子与TiO₂纳米管表面晶格O²⁻距离增加，但是使其阴离子与TiO₂纳米管表面晶格Ti⁴⁺距离减少而发生键合作用。

16

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

1.3 XPS分析

ZnS-In₂S₃样品中 Zn 2p_{3/2}和In 3d_{5/2}的结合能分别在1023.1eV和445.44eV

Ag⁺的加入使Zn 2p_{3/2}和In 3d_{5/2}信号峰的出峰位置向结合能减小的一方偏移，其结合能分别为1022.5eV和444.87eV。

可能与不同金属离子半径和电荷密度的差异有关，Zn²⁺、In³⁺、Ag⁺的离子半径分别为74、80、115pm，电荷密度更高的Zn²⁺、In³⁺可以吸引半径大的Ag⁺外层电子，使得Zn²⁺与In³⁺电子屏蔽效应增加，导致Zn 2p_{3/2}和In 3d_{5/2}向低结合能方向移动

11

图 为 ZnS-In₂S₃-Ag₂S 和 ZnS-In₂S₃-Ag₂S@TiO₂NTs 样品Ag 3d高分辨XPS谱图。

负载前后ZnS-In₂S₃-Ag₂S 中Ag3d的结合能位置基本没有发生变化。

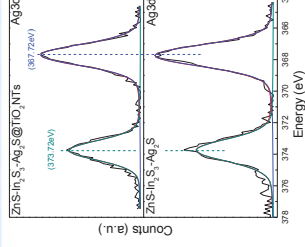


图 催化剂样品的高分辨XPS谱图(a) Ag3d

14

图4-6a为各样品的Ti 2p的精细扫描图，

与TiO₂NTs样品相比，ZnS-In₂S₃@TiO₂纳米管之间存在In-O和Zn-O键的耦合作用，ZnS-In₂S₃@TiO₂NTs样品中的Ti 2p信号峰向低结合能方向移动，

与之相反，对于ZnS-In₂S₃-Ag₂S@TiO₂NTs样品，Ti 2p信号峰位置向高结合能方向移动，可以归因于O-Ti-S的生成，结果与S2p的精细扫描图一致。

图 4-6 催化剂样品的高分辨XPS谱图

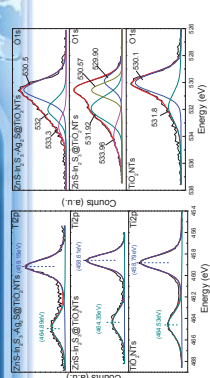


图 4-6 催化剂样品的高分辨XPS谱图

17

1.3 XPS分析

ZnS-In₂S₃@TiO₂NTs样品Zn2p_{3/2}和In3d_{5/2}可以拟合出2个峰，低结合能位置~1022.71eV(Zn2p_{3/2})和444.82eV(In3d_{5/2})对应物质为ZnS-In₂S₃，

高结合能位置~1024.23eV(Zn2p_{3/2})和446.37eV(In3d_{5/2})对应的是Zn与In的氧化态，可以归为O-Zn-S和O-In-S。

样品在合成过程中是在惰性气氛(Ar)保护下进行的，而且合成的ZnS-In₂S₃样品没有发现Zn与In氧化物的存在，这表明O-Zn-S和O-In-S键边缘于TiO₂NTs与ZnS-In₂S₃的界面键合作用，即硫化物中的阳离子与TiO₂纳米管的氧离子发生键合。

12

图为各样品S_{2p}的精细扫描图

ZnS-In₂S₃样品，S 2p_{3/2}和S 2p_{1/2}的结合能分别在162.0eV和163.18eV，

随着Ag⁺的加入，S 2p的结合能向低结合能处移动，这可能是由于新生成的Ag-S键对S电子密度的影响造成的。

与ZnS-In₂S₃粉体相比，ZnS-In₂S₃@TiO₂NTs样品的S 2p_{3/2}和S 2p_{1/2}的结合能较高，为162.88和164.06eV，对应的是O-Zn-S和O-In-S的S的化学态，与Zn与In的XPS精细扫描图结果吻合。

图 催化剂样品的高分辨XPS谱图(b) S2p

15

图4-6b为各样品的O1s的精细扫描图，

对于ZnS-In₂S₃@TiO₂NTs样品可以拟合出4个峰，属于Zn-O或In-O(529.9eV)，TiO₂的晶格氧(530.57eV)，TiO₂表面的羟基氧(531.92eV)以及吸附氧(533.96eV)。

对于ZnS-In₂S₃-Ag₂S@TiO₂NTs样品，可以拟合为3个峰，分别归属于TiO₂的晶格氧(530.5eV)，TiO₂表面的羟基氧(532.0eV)和吸附氧(533.3eV)。

与TiO₂NTs样品相比，负载硫化物后膜层表面的羟基氧比例具有不同程度的增加，ZnS-In₂S₃@TiO₂NTs样品表面的羟基氧含量增加尤为明显，这可能是因为硫化物与TiO₂发生界面相互作用时电荷不平衡使得薄膜表面吸附更多的羟基氧。

图 4-4 催化剂样品的高分辨XPS谱图

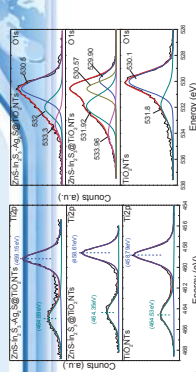


图 4-4 催化剂样品的高分辨XPS谱图

18

综合分析Zn、In、S、Ti的XPS精细扫描图，可知ZnS-In₂S₃、ZnS-In₂S₃-Ag₂S两种固溶体与TiO₂纳米管阵列间发生了键合作用，但是键合作用的方式不同。

(1) 在ZnS-In₂S₃固溶体与TiO₂NTs之间的作用表现为TiO₂表面的晶格氧与Zn²⁺与In³⁺形成O-Zn和O-In键。锌和铟的电负性小于钛，所以负载后在界面形成的O-Zn和O-In键中O更靠近Ti一些，即TiO₂晶格受到压缩，晶面间距变小，这XRD分析结果相对应。

(2) ZnS-In₂S₃-Ag₂S固溶体与TiO₂NTs之间表现为S与TiO₂表面晶格中的Ti形成S-Ti-O键。硫的电负性小于氧，使得S-Ti-O键中的Ti-O相互作用相对增强，TiO₂晶面间距相应减少，这也与XRD分析结果相对应。

(3) 从XPS拟合结果中可以明显看出O-Zn和O-In键合的比例大于S-Ti-O键，因此对TiO₂晶面间距的压缩作用，也必然是前者大于后者，即前者引起的TiO₂晶面间距收缩更大。

19

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

1.5 光学性质分析

TiO₂NTs的吸收边在415nm，对应的是锐钛矿与金红石混合晶型结构。

ZnS-In₂S₃为白色粉末，吸收边在378nm，随着Ag⁺的加入，ZnS-In₂S₃-AgS的吸收边红移至425nm，颜色变黄。

固溶体粉末在TiO₂NTs表面部分负载，因此ZnS-In₂S₃@TiO₂NTs和ZnS-In₂S₃-AgS@TiO₂NTs样品对光的吸收表现为TiO₂纳米管阵列与固溶体共同的光吸收性质。

22

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

1.7 TiO₂纳米管负载硫化物固溶体的影响因素分析

从上面的分析可以发现

ZnS-In₂S₃固溶体与TiO₂NTs之间的作用表现为TiO₂表面的晶格氧与Zn²⁺与In³⁺形成O-Zn和O-In键，

ZnS-In₂S₃-Ag₂S固溶体中的S²⁻与TiO₂晶格表面的Ti⁴⁺形成S-Ti-O键。

那么这种不同两种键合方式与什么因素有关呢？

为了进一步理解这种界面的键合作用，

我们从二氧化钛晶型和三元固溶体的构成元素进行了进一步分析。

25

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

1.4 拉曼光谱分析

ZnS-In₂S₃虽属ZnS闪锌矿立方晶型，但其拉曼峰的出峰位置与ZnS不同，在599.8cm⁻¹和1112.4cm⁻¹出现了两个宽的拉曼峰，Ag⁺的加入没有影响ZnS-In₂S₃-Ag₂S拉曼峰位置。

由于硫化物固溶体负载的量较少，因此在负载的样品中没有检测出固溶体的拉曼峰。

图4-7 催化剂样品的拉曼谱图

(a) ZnS-In₂S₃ (b) ZnS-In₂S₃-Ag₂S
(c) TiO₂NTs (d) ZnS-In₂S₃@TiO₂NTs (e) ZnS-In₂S₃-Ag₂S@TiO₂NTs 20

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

1.5 光学性质分析

ZnS-In₂S₃@TiO₂NTs样品，其吸收边与ZnS-In₂S₃粉体相近，稍微有所红移。这种吸收边的红移是由于两种半导体在界面发生键合而引起的耦合作用。

ZnS-In₂S₃-Ag₂S@TiO₂NTs样品，其吸收边红移至可见光区域，达到435nm，这也是由于界面发生键合而引起的耦合作用

图 TiO₂NTs, ZnS-In₂S₃, ZnS-In₂S₃-Ag₂S, ZnS-In₂S₃@TiO₂NTs 和 ZnS-In₂S₃-Ag₂S@TiO₂NTs的紫外可见光谱图

23

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

TiO₂纳米管阵列晶型的影响

对于非晶相和金红石晶相的TiO₂纳米管阵列溶剂热负载硫化物后，在337cm⁻¹拉曼位移处没有发现Ti-S的振动峰，表明硫化物在非晶相和金红石相的TiO₂表面生成时没有发生键合生成S-Ti-O键。

非晶相的TiO₂NTs膜层，溶剂热负载硫化物后，也没有出现TiO₂的拉曼振动峰，说明非晶相的TiO₂纳米管阵列在180°C的溶剂热条件下，没有发生TiO₂的晶化反应。

图4-12 不同晶型TiO₂纳米管负载硫化物后膜层的拉曼谱图

(a) amorphous (b) anatase (c) rutile

26

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

在143、393.7、445.3、521.6、631.1cm⁻¹拉曼位移处的峰对应于TiO₂的振动膜，

在1447.3和1567.3cm⁻¹位移处的峰对应于碳拉曼峰，来自于溶剂吡啶和硫代乙酰胺在高温高压下少量的碳化。

值得注意的是，对于ZnS-In₂S₃-Ag₂S@TiO₂NTs样品，在337cm⁻¹位移处出现了拉曼峰，属于Ti-S键A₁振动膜。进一步表明了在溶剂热合成ZnS-In₂S₃-Ag₂S样品时，固溶体与TiO₂纳米管在界面发生键合，出现S-Ti-O键。

图4-7 催化剂样品的拉曼谱图

(a) ZnS-In₂S₃ (b) ZnS-In₂S₃-Ag₂S
(c) TiO₂NTs (d) ZnS-In₂S₃@TiO₂NTs (e) ZnS-In₂S₃-Ag₂S@TiO₂NTs 21

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

1.6 光催化制氢性能

TiO₂NTs的产氢活性最低，对应产氢速率为18.87 μmol h⁻¹，

ZnS-In₂S₃@TiO₂NTs 和 ZnS-In₂S₃-Ag₂S@TiO₂NTs显示出比较高的光催化活性，对应的产氢速率分别为22.92和25.02 μmol h⁻¹

与TiO₂纳米管阵列相比，ZnS-In₂S₃@TiO₂NTs光催化活性的增加归功于ZnS-In₂S₃与TiO₂NTs之间的耦合效应，由于Zn 4s4p的导带电势高，ZnS-In₂S₃的导带比TiO₂的更负，在500W氙灯照射下，光子电子从ZnS-In₂S₃的导带通过S-Zn-O和S-In-O的桥连作用注入到TiO₂的导带，从而抑制了光生载流子的复合，提高光催化制氢性能。

24

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

纯锐钛矿TiO₂纳米管负载硫化物纳米管阵列，

在337cm⁻¹拉曼位移处出现了Ti-S键振动峰，且峰的强度比具有锐钛矿和金红石晶相TiO₂纳米管负载硫化物纳米管的膜层要高，

这表明S-Ti-O键合只发生在锐钛矿与硫化物纳米管负载硫化物固溶体之间，锐钛矿的含量越多，S-Ti-O键合越多。

图4-12 不同晶型TiO₂纳米管负载硫化物后膜层的拉曼谱图

(a) amorphous (b) anatase (c) rutile

27

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

对于纯锐钛矿相TiO₂纳米管阵列负载硫化铜锌银后的膜层,其吸收带边在527nm处,与具有锐钛矿和金红石混合晶相TiO₂纳米管阵列负载硫化铜锌银的膜层的吸收带边(435nm)相比明显红移,这可归因于硫化铜锌银固溶体与纯锐钛矿TiO₂NTs相互作用过程中更多发生S-Ti-O键合,导致膜层中吸收带边进一步红移,这一结果与拉曼分析相一致。

不同样品在紫外区吸收峰强度的差别则主要归因于TiO₂的晶型对光吸收的影响。

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

图4-15为负载Ag⁺不同量膜层的紫外可见漫反射吸收谱图,膜层的吸收边逐渐红移,红移的原因有两个,一个是固溶体中由于Ag⁺量增多引起吸收带边的红移,一个是S-Ti-O键增多引起的红移。

其中,S-Ti-O键合是引起膜层吸收带边红移的主要因素。

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

(2) 单质Ag的影响

通过类似银镜反应原理在TiO₂纳米管阵列表面负载一层纳米银颗粒,膜层表面为银黑色。

通过对负载Ag的TiO₂NTs膜层能谱分析(如图4-18),膜层中Ag的含量约为0.11At. %。

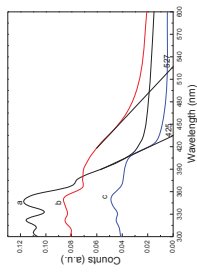


图4-13不同晶型TiO₂纳米管阵列负载硫化铜锌银后膜层的紫外可见漫反射吸收谱图

(a) amorphous (b) anatase (c) rutile

28

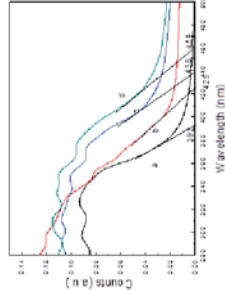


图4-15 TiO₂NTs负载不同Ag⁺含量硫化铜锌银固溶体的紫外可见漫反射吸收谱图

(a) 0.0025mmol (b) 0.075mmol (c) 0.125mmol (d) 0.175mmol

31

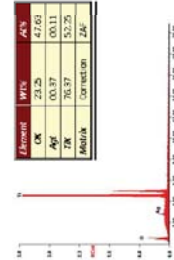


图4-18 Ag@TiO₂NTs膜层的EDS能谱分析

34

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

Ag的影响

从前面的知识,我们知道银在ZnS-In₂S₃-Ag₂S固溶体与TiO₂纳米管之间形成S-Ti-O键中具有重要的作用,并且使其拉曼光谱和光学吸收谱都发生变化。

下面我们选取了两个角度研究了银对这种界面作用的影响:

- 一是在形成三元硫化物固溶体改变AgNO₃的加入量,
- 二是利用还原法在二氧化钛纳米管表面制备单质银,然后再溶剂热硫化处理负载三元固溶体,

研究上述两种情况银对拉曼光谱和光学吸收谱的影响,从而进一步分析固溶体和纳米管间的界面作用机制。

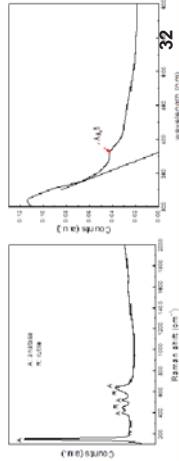
29

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

反应釜中AgNO₃的加入量0.6mmol时TiO₂纳米管阵列负载硫化物膜的拉曼谱图。

负载硫化物的TiO₂纳米管膜层在347cm⁻¹附近没有与Ti-S键相对应的拉曼振动峰,

即当加入AgNO₃的含量过多时,溶剂热所生成的硫化物与TiO₂纳米管之间不会发生键合,生成Ti-S键。



见左图

32

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

膜层对光的吸收性质如图4-19所示,

与负载前的膜层相比,负载纳米管后膜层对光的吸收强度有所提高,并且在450nm-650nm之间出现了纳米金属Ag的吸收峰。

图4-19 Ag负载前后TiO₂NTs的紫外可见漫反射吸收谱

(a)TiO₂NTs (b)Ag@TiO₂NTs

35

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

银离子加入量的影响

保持溶液中的Zn²⁺、In³⁺的含量不变,增加反应釜中Ag⁺的含量,分别为0.0025mmol、0.075mmol、0.125mmol、0.175mmol。

随着Ag⁺含量的增加,负载在纳米管阵列上的粉体的颜色逐渐加深,由浅黄色变为深褐色。

图4-14为负载Ag⁺不同量固溶体的拉曼谱图,在337cm⁻¹出的Ti-S拉曼峰随着Ag⁺的加入量的增多而增强,当Ag⁺的加入量为0.175mmol时,Ti-S键的拉曼峰超过了锐钛矿B_{1g}的振动峰。这表明在一定范围内,随着Ag⁺加入量的增多,S-Ti-O键就越多

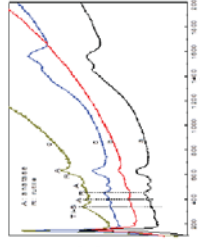
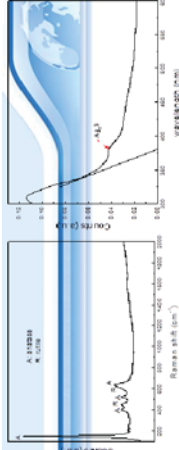


图4-14 TiO₂NTs负载不同Ag⁺含量硫化铜锌银的拉曼谱图

(a) 0.0025mmol (b) 0.075mmol (c) 0.125mmol (d) 0.175mmol

30



见右图

膜层的吸收谱带存在2种类型的吸收边界,即膜层存在2种不同的能带结构,吸收带边在378nm可归属为ZnS-In₂S₃所产生的吸收带边,箭头所指的新的吸收峰可以归属于溶液中的Ag⁺在溶剂热过程中硫化产生的Ag₂S。

当AgNO₃的含量过多时,Ag⁺不会与Zn²⁺、In³⁺、S²⁻形成硫化铜锌银的固溶体结构,而是生成ZnS-In₂S₃与Ag₂S的混合相。

结果发现不论是AgNO₃的加入量为0还是过量,都不会发生S取代TiO₂中晶格氧的反应,只有加入适量的AgNO₃与溶液中的Zn²⁺、In³⁺、S²⁻在锐钛矿TiO₂纳米管表面生成硫化铜锌银固溶体时反应,才会在界面形成S-Ti-O键。

33

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

把膜层放入装有Zn、In离子和过量硫代乙酰胺的反应釜中溶剂热18h,膜层的颜色变为黄褐色,通过对膜层的紫外可见漫反射测试(如图4-20),

发现与负载ZnS-In₂S₃的膜层相比,负载Ag/ZnS-In₂S₃纳米管阵列的吸收边发生了红移,且吸收边比较陡,没有明显的拐点,表明金属Ag掺入了ZnS-In₂S₃的晶格,形成了AgS-ZnS-In₂S₃固溶体结构。

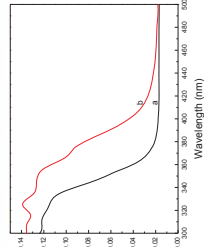


图4-20 Ag负载前后TiO₂NTs溶剂热膜层的紫外可见漫反射吸收谱

(a)TiO₂NTs (b)Ag@TiO₂NTs

36

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

通过对膜层的拉曼测试发现(图4-21),

膜层在 347cm^{-1} 附近出现 Ti-S 键的拉曼振动峰, 表明金属银在与 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ 形成固溶体的过程中, 同时 S^{2-} 在界面与 TiO_2 晶格中的 Ti^{4+} 发生了键合。

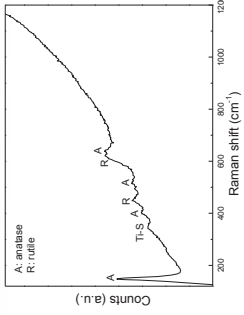


图 4-21 Ag@TiO₂NTs 溶剂热后膜层的拉曼谱图

37

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

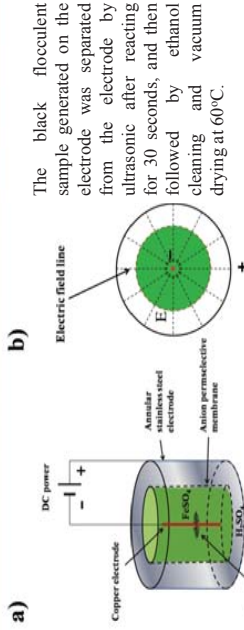
(1) XPS、Raman、UV-Vis DRS 等测试结果表明, TiO₂ 纳米管阵列与 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ 和 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ 硫化物固溶体之间存在界面键合作用, TiO_2 NTs 与 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ 界面间是通过 Zn-O-Ti 和 In-O-Ti 键合, 而 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ 固溶体与 TiO_2 纳米管界面通过 S-Ti-O 键合。光催化制氢结果表明硫化物固溶体与 TiO_2 纳米管阵列之间的耦合作用可以提高了负载膜层的光催化制氢性能。

(2) 硫化铜锌银固溶体在 TiO_2 纳米管阵列形成时 S-Ti-O 键, 在一定范围内增加 Ag^+ 的含量会提高 S-Ti-O 键合比例, 但是加入过量 Ag^+ 则不会形成硫化铜锌银的固溶体结构, 而是生成 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ 与 Ag_2S 的混合相; 在 TiO_2 纳米管阵列上负载一层纳米金属 Ag 同样能实现硫化铜锌银固溶体的制备; S-Ti-O 键只发生在锐钛矿与硫化铜锌银固溶体间, 锐钛矿的含量越多, S-Ti-O 键合比例越大;

(3) 相同摩尔量的 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 与 $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$ 形成的固溶体与 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ 固溶体相似, 吸收带边红移顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Ni}^{2+}$ 。

40

Electric field-induced and electrochemical reduction method



The black flocculent sample generated on the electrode was separated from the electrode by ultrasonic after reacting for 30 seconds, and then followed by ethanol cleaning and vacuum drying at 60°C .

43

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

其它非银元素的影响

保持反应釜溶液中的 Zn^{2+} 、 In^{3+} 的含量不变, 用摩尔含量相同 Cu^{2+} 或 Ni^{2+} 来代替 Ag^+ (0.125mmol) 掺杂。

通过对膜层进行拉曼测试(图4-22)发现, Cu^{2+} 与 Ni^{2+} 的加入同样在 347cm^{-1} 拉曼位移处出现了 Ti-S 键的拉曼振动峰, Cu^{2+} 加入时 Ti-S 键的振动峰强度很高, 表明 Ti-S 键合程度很高。

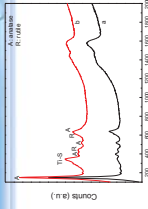
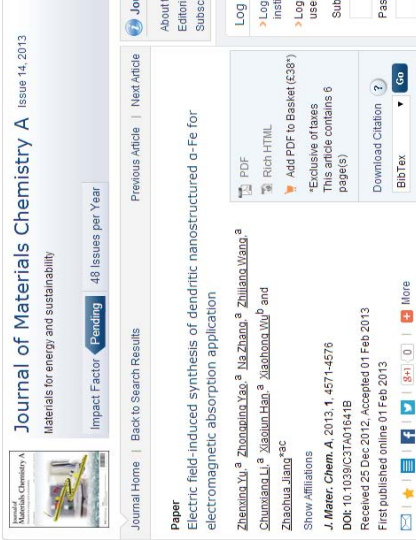


图4-22 (a) $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS-NiS}$ 、(b) $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS-CuS}$ 、(c) $\text{ZnS-CuS@TiO}_2\text{NTs}$ 膜层的拉曼谱图

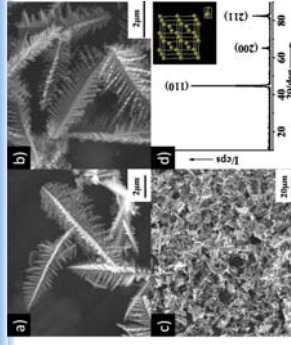
38

2、微纳枝状结构 $\alpha\text{-Fe}$ 的生长过程分析



41

Dendritic Micro-nano Structure $\alpha\text{-Fe}$



Electron microscopy images and XRD pattern of dendritic $\alpha\text{-Fe}$ fractals synthesized under the current density of 30 A cm^{-2} for 30 seconds.

44

1、硫化物固溶体与二氧化钛纳米管界面键合分析

图4-23(a)、(b)为 $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS-NiS}$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS-CuS}$ 负载前后的紫外可见漫反射吸收光谱图,

负载前与 $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ 相比(吸收带边在 378nm)、 $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS-NiS}$ (吸收带边在 394nm)与 $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS-CuS}$ (吸收带边在 500nm) 的吸收带边均发生了红移, 表明 Ni^{2+} 或 Cu^{2+} 与 In^{3+} 、 Zn^{2+} 、 S^{2-} 反应均能生成单一的固溶体相。

负载后由于 Ti-S 键合作用, $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS-NiS@TiO}_2\text{NTs}$ 样品的吸收带边红移至 422nm , 而 $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS-CuS@TiO}_2\text{NTs}$ 样品在 450nm-650nm 区域产生一个吸收带。

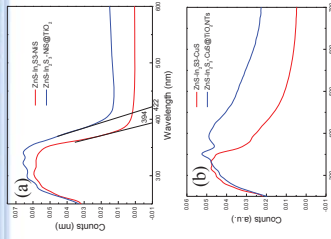
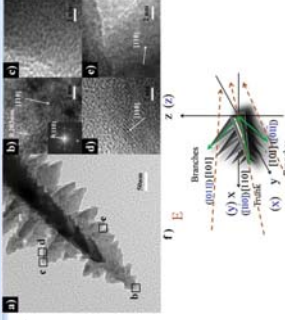


图 4-23 (a) $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS-NiS}$ 、(b) $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnS-CuS}$ 负载前后的紫外可见漫反射吸收谱图

Herein, we established a novel and facile electric field-induced and electrochemical reduction method to directly synthesize dendritic nanostructure metal materials.

This method for preparing the dendritic nanostructure $\alpha\text{-Fe}$ shows incomparable advantages mainly including environmental-friendliness, extremely low cost and high efficiency.

42



the same lattice spacing of 0.203 nm corresponding to the distance between two (110) crystal planes of $\alpha\text{-Fe}$ (0.20268 nm).

the growth directions of trunk and branches is perpendicular to the (110) crystal planes, demonstrating that both of the trunk and branches grow along the $\langle 110 \rangle$ -directions.

SAED image converted from figure b shows the dendritic $\alpha\text{-Fe}$ is polycrystalline.

TEM images and growth schematic diagram of dendritic $\alpha\text{-Fe}$ fractal

45

Under the dendritic growth, the growth rate of the dendritic electrode is **preferentially** along the [100] direction, which is in accordance to the crystallographic field line and the surface energy of the electrode. S. The tip of the dendrite grows larger and larger. Dendritic growth is a Ploy-crystal growth. dendritic growth

46

Magnetic property

The M_s value of the dendritic α -Fe is

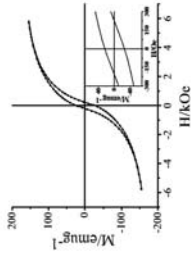
154.49 emu g^{-1} .

-----lower than the bulk Fe, higher than the flake shape Fe

The H_c value of the dendritic α -Fe is

215.16 Oe.

-----a high-frequency resonance



Electromagnetic absorption performance

$$RL(dB) = 20 \log \left| \frac{Z_m - 1}{Z_m + 1} \right|$$

$$Z_m = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \cdot \frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \cdot \epsilon_r} \cdot f \cdot d \right]$$

Formation mechanism of dendritic α -Fe

Two factors:

the electric-field strength, Fe^{2+} concentration gradient from the electrolyte to the electrode surface.

The nuclei are preferentially and quickly formed on the electrode surface bulges

When the thickness and the density reach a certain value,

the internal area of generated dendritic α -Fe cannot receive enough Fe^{2+} ions supplied from the deep electrolyte, which lead to the sharp decline of the Fe^{2+} concentration. The hydrogen bubbles further reduces the Fe^{2+} concentration.

47

Electromagnetic absorption performance

α -Fe (70 w.%) as fillers and wax (30 w.%) as binder

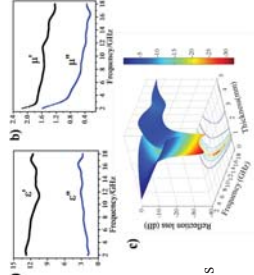
dielectric loss tangents ($\tan \delta_e = \epsilon''/\epsilon'$)
magnetic loss tangents ($\tan \delta_m = \mu''/\mu'$)

The electromagnetic absorption performance of dendritic α -Fe is mainly attributed to the magnetic loss rather than dielectric loss. The dendritic structure of α -Fe contributes to the polarization of electrical charge. The poly-crystal structure leads to the changes of electronic spin and charge polarization of dendritic α -Fe, which further impacts the complex permeability and permittivity.

The resultant dendritic nanostructure α -Fe exhibits high absorption efficiency:

below -10 dB ---10 GHz when the thickness is about 1.5 mm

The minimum reflection loss value (-32.3 dB) is peaked at about 10 GHz with a thickness of 1.9 mm.

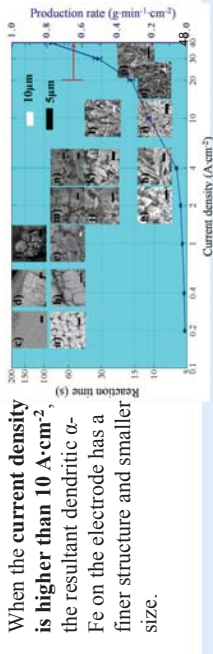


The effects of current density and time

The α -Fe on the electrode is metal cluster which consists of the nanoscale grass-like Fe **under low current density**.

With the reaction time increasing, the metal clusters evolve to the plane consisting of grass-like α -Fe

In the current density range from 2 to 10 A \cdot cm $^{-2}$, the dendritic α -Fe quite regularly forms during the short reaction time



小测验2 (2017-4-10)

1. 固体表面的突出特点
2. Si(111)-(√3×√3)-30°-Pb表示的是什么意思?
在一有序晶体表面上, 低温下可以生长惰性气体的单晶薄膜, 其表面结构为 ()
3. 固体表面重排机理有哪些?
4. 气体在固体表面化学吸附排列规则
5. 清洁表面的实现方法及清洁表面的本征表面态