

水热法制备铜锌锡硫纳米材料及其光催化性能

虎学梅¹, 乔俊强^{1,2}

(1. 甘肃自然能源研究所 兰州 730046; 2. 甘肃省太阳能光伏重点实验室 兰州 730046)

摘 要: 铜锌锡硫($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)在可见光范围内光吸收系数高且具有良好的载流子迁移率,使其在光催化领域表现出了较好的应用前景。然而在实际应用中,其光催化活性及催化稳定性还需进一步提升。以氯化锌、氯化锡、氯化铜、硫脲为水热反应前驱体,添加 PEG400、OP10 为表面活性剂,通过水热反应制备 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)纳米粉体;使用 X 射线衍射、Raman 光谱、X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等手段表征所制备铜锌锡硫材料微观结构,并研究在水热法制备过程中添加不同表面活性剂对所制备 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 纳米粉体的光学带隙和光催化性能的影响。结果表明:所制备铜锌锡硫材料均具有黄铜矿相结构;水热法制备铜锌锡硫纳米粉体反应前驱体中添加 PEG400 和 OP10 可有效调控铜锌锡硫纳米粉体的微观结构、化学元素计量比及光学带隙,进而改变纳米粉体的光催化性能。添加 PEG400 后制备得到 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 在 50 min 内光催化降解亚甲基蓝的降解率可达到 95.7%,具有最优的光催化性能。减小光学带隙和提升结晶性是改善 CZTS 材料光催化活性及稳定性的有效途径,为提高 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 材料的光催化性能提供了新的思路。

关键词: 纳米材料; 水热法; 光催化; 表面活性剂

中图分类号: TB383.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1936-09

网络出版时间: 2022-06-01



Photocatalytic Performance of Copper Zinc Tin Sulfide *via* Hydrothermal Synthesis

HU Xuemei¹, QIAO Junqiang^{1,2}

(1. Gansu Natural Energy Research Institute, Lanzhou 734406, China;

2. Key Laboratory of Photovoltaic, Gansu Province, Lanzhou 734406, China)

Abstract: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ has good photocatalytic application prospects due to its high absorption coefficient in a visible light range and high carrier mobility, but the limited photocatalytic activity and catalytic stability restricts its practical applications. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanomaterial was prepared by a hydrothermal method with zinc chloride, tin chloride, copper chloride and thiourea as precursors, and PEG400 and OP10 as surfactants. The microstructure of the as-prepared $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanomaterial was characterized and the influence of surfactant on the optical band gap and the photocatalytic degradation performance of the samples was determined by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy, respectively. The results show that three kinds of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ materials prepared all have a kesterite micro-phase, and the addition of PEG400 and OP10 into the precursor results in the variation of the microstructure, stoichiometric ratio and optical band gap of the materials, consequently determining their photocatalytic properties. After methylene blue degradation for 50 min, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nano-powder synthesized with PEG400 has an optimum photocatalytic degradation rate (*i.e.*, 95.7%). It is indicated that the photocatalytic activity and stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanomaterials can be improved by reducing the optical bandgap and enhancing the crystallinity, thus paving a promising approach to improve its photocatalytic performance.

Keywords: nanomaterial; hydrothermal method; photocatalysis; surfactant

四元金属化合物铜锌锡硫($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS)是一种 p 型直接带隙半导体材料^[1],光学带隙在 1.4~

1.5 eV 之间^[2]、光吸收系数大于 $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 、在可见光范围内良好的光谱响应^[3],多用于制备太阳能电

收稿日期: 2021-10-08。 修订日期: 2021-11-05。

基金项目: 甘肃省科学院应用研究与开发项目(2014JK-01)。

第一作者: 虎学梅(1991—),女,助理研究员。

通信作者: 乔俊强(1979—),男,博士,研究员。

Received date: 2021-10-08. Revised date: 2021-11-05.

First author: HU Xuemei (1991—), female, Assistant Professor.

E-mail: xmh@gsas.ac.cn

Correspondent author: QIAO Junqiang (1979—), male, Ph.D, Professor.

E-mail: qiao@gsas.ac.cn

池光吸收层、染料敏化太阳能电池对电极等^[4]。同时, CZTS 具有高电导率和良好的载流子输运性能, 在光催化降解有机污染物方面也表现出较好的应用潜力, 但还需进一步提升光催化活性及催化稳定性^[5-6]。已有研究表明, 调控光学带隙和微观形貌是改善 CZTS 光催化活性及催化稳定性的有效途径^[7]。如 Shefali 等通过溶剂热法调控 CZTS 材料中各元素的化学计量比, 有效降低了材料的光学带隙, 从而显著提升了光催化降解染料的催化效率^[8]; Chen 等采用热注入法制备了 Ag 掺杂的 CZTS 纳米材料, 发现当材料体系中缺陷浓度较大时会形成光生电子-空穴的复合中心而影响其光催化性能^[9]; 任青山等通过溶剂热法合成了 CZTS 花状纳米结构粉体, 指出比表面积对其可见光催化性能有显著影响^[10]; Guo 等研究了 CZTS 晶相和晶粒尺寸对光催化性能的影响, 结果表明 CZTS 的晶相和晶粒尺寸会强烈影响其光催化效率^[11]。

水热法是制备纳米材料的高效、廉价及可靠方式, 操作简单、制备过程安全无污染、易于扩大生产^[12], 在水热反应中通过调控反应工艺参数可实现对 CZTS 材料微观形貌、光学性能的高效调控^[13]。同时, 水热法制备的 CZTS 纳米晶材料中常会形成一系列缺陷, 包括空位、位错、晶界等, 会显著影响材料的光学、电学性能^[14]; 此外, CZTS 材料的化学计量比能在保持特定晶体结构的前提下在一定的范围内波动, 进而具备不同的光学、电学性能^[15]。这些因素为通过水热法制备并调控铜锌锡硫纳米材料的光催化活性提供了更多的可能性。在水热法制备纳米粉体材料过程中, 可在前驱体中添加分散剂来保证颗粒稳定或较长时间地悬浮, 减缓纳米粒子团聚^[16]。作为常用的非离子型表面活性剂, 聚乙二醇(PEG400)可以吸附或包覆在被分散颗粒的表面, 抑制晶核生长, 产生的空间位阻也有助于稳定颗粒悬浮状态, 阻止团聚, 进而起到控制颗粒形貌和尺寸的作用^[17]; 而表面活性剂 OP10 的亲水性可随溶液温度变化而改变^[18], 在控制半导体氧化物的微观形貌、电化学特性等方面也具有优异的性能^[19-20]。

基于此, 本研究采用水热法制备 CZTS 粉体材料, 通过在反应过程中添加 PEG400 和 OP10 调控 CZTS 微观形貌、晶粒尺寸、光学带隙, 并考察其对 CZTS 材料光催化降解亚甲基蓝性能的影响。

1 实验

1.1 CZTS 纳米材料制备

采用水热法制备 CZTS 纳米材料, 将 0.467 g 氯

化铜(CuCl_2)、0.183 g 无水氯化锌(ZnCl_2)、0.467 g 五水氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、0.567 g 硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)加入 80 mL 去离子水中混合搅拌至完全溶解, 另取 2 份相同溶液分别加入 1.5 g PEG400、OP10, 磁力搅拌 60 min, 转速 600 r/min。将上述 3 种混合溶液分别倒入 100 mL 水热反应釜中, 在马弗炉中 210 °C 保温反应 28 h 后冷却至室温, 离心 10 min 后取下层沉淀用去离子水冲洗, 重复操作 6 次, 将沉淀在 105 °C 下干燥 30 h 得到 CZTS 粉体, 分别标记为 CZTS-N、CZTS-P 和 CZTS-O。

1.2 表征

采用 BRUKER AXS GMBHE D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$)分析材料晶体结构, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$; 室温 Raman 光谱测试由 HORIBA Jobin Yvon Raman 光谱仪测得(激发波长 532 nm), 测试范围为 200~500 cm^{-1} ; 材料微观形貌及元素分析测试由 JSM 5600LV(加速电压 20 kV)扫描电子显微镜及其附带的能量色散 X 射线光谱仪进行测试。透射电镜和高分辨率透射电镜图由 FEI TECNAI G² TF20 透射电子显微镜测得。采用 Perkin-Elmer Lambda 950 紫外可见近红外分光光度计测量材料的可见光段吸收谱, 测试范围为 200~800 nm。采用 Quantachrome Nova 自动 N_2 吸附-脱附仪分析样品的比表面积及孔结构特性; 采用日立的 F7000 型荧光光谱仪(PL)分析最终样品的光生载流子复合; 采用万通的 AUTOLAB 220E 电化学工作站分析样品的电化学阻抗谱信息。

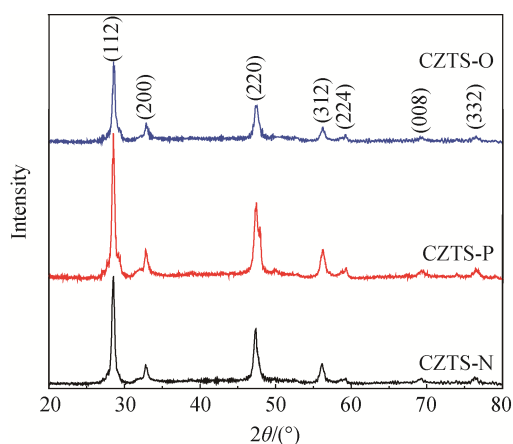
以 5 mg/L 的亚甲基蓝(MB)水溶液降解反应评价所制备的 3 种 CZTS 粉末样品光催化性能。光催化反应在石英玻璃反应器中进行, 光源选用 800 W 氙灯, 环境温度 25 °C。光催化反应前, 将 30 mg 催化剂在暗态条件下浸入 5 mg/L 的 MB 溶液中磁力搅拌 2 h 达到吸附-解吸平衡后进行光催化反应, 以弱化 CZTS 纳米粉体材料自身的吸附性能对反应带来的影响, 光催化反应时将 50 mL MB 溶液进行磁力搅拌(600 r/min), 以开始反应时的 MB 浓度为初始浓度, 每隔 10 min 提取 3 mL 反应溶液, 以 3 000 r/min 离心分离后使用紫外可见分光光度计测量上清液在 400~800 nm 波长范围内的吸收谱, MB 特征吸收峰(664 nm 处)的峰强与染料的浓度成正比^[21], 染料降解率 DE 为 MB 溶液在光催化反应一定时间后的吸收峰强度 A_t 与 MB 溶液在未反应前的初始吸收峰强度 A_0 之比。

2 结果与讨论

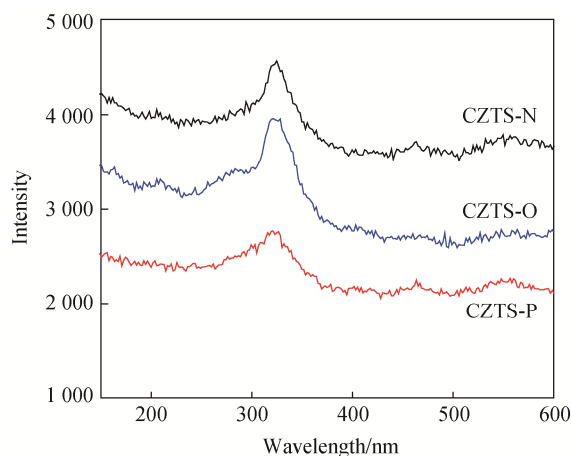
图 1a 为制备所得 CZTS 纳米粉体的 XRD 谱。所制备样品在 2θ 角度为 28.5° 、 32.6° 、 47.3° 、 56.1° 、 58.9° 和 76.4° 处均出现了衍射峰, 分别对应锌黄锡矿结构 CZTS 的 (112)、(200)、(220)、(312)、(224)、(008) 和 (332) 晶面。这表明, 制备得到的 3 种 CZTS 粉体与锌黄锡矿 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (JCPDS No.26-0575) 晶型符合良好, 均具有锌黄锡矿相结构; 样品的 XRD 衍射峰位置均未出现偏移, 表明表面活性剂的添加不会改变制备产物的晶相。由谢乐公式计算得到的 CZTS-N、CZTS-P、CZTS-O 的晶粒尺寸分别为 27、32 nm 和 54 nm。CZTS-N 样品的 (112) 衍射峰有

着最小的半峰宽 (0.381°), 表明 CZTS-N 样品具有更好的结晶性。

由于锌黄锡矿 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的部分 XRD 衍射峰与 Cu_2S 、 CuS 的 XRD 衍射峰相重叠, 为进一步确认所制备纳米粉体的相组成以及纯净性, 采用室温 Raman 光谱对 3 种样品进行表征, 图 1b 为添加不同表面活性剂制备 CZTS 粉体的 Raman 谱, 制备得到的 3 种 CZTS 纳米粉体在 338 cm^{-1} 附近有 CZTS 的特征峰出现 (对应锌黄锡矿 CZTS 中 S 的对称振动), 且均无杂相峰出现^[22]。但相比于未添加表面活性剂制备的 CZTS-N 样品, CZTS-P 以及 CZTS-O 样品的 Raman 特征峰向低波数发生微弱的移动, 这是制备样品的化学元素计量比的波动所导致的^[23–24]。



(a) XRD patterns



(b) Raman patterns

CZTS-N represents the CZTS sample prepared via hydrothermal method without surfactant; CZTS-P and CZTS-O represent the CZTS samples prepared via hydrothermal method with the addition of PEG400 and OP-10 respectively.

图 1 CZTS 纳米粉体的 XRD 谱和 Raman 谱
Fig. 1 XRD and Raman patterns of the CZTS nanopowders

图 2 为制备所得 CZTS 纳米粉体的扫描电子显微镜 (SEM) 照片, 显示样品均为典型的分级结构。CZTS-N 纳米材料 (图 2a) 由厚度为 20 nm 左右的纳米片堆积形成松散的花状结构, 单个颗粒尺寸约 $4\sim 5\text{ }\mu\text{m}$; CZTS-P 纳米材料 (图 2b) 为纳米片堆积形成的多孔球状结构, 纳米片之间有着十分明显的空隙和孔洞, 颗粒尺寸为 $4\sim 5\text{ }\mu\text{m}$; CZTS-O 纳米材料 (图 2c) 中纳米片堆积较为紧密, 形成致密的球状结构, 颗粒尺寸为 $8\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 。以上结果表明, 添加表面活性剂 PEG400 和 OP10 会对 CZTS 纳米材料的微观形貌和颗粒尺寸造成影响。通过扫描电子显微镜附加的能谱仪对 CZTS 纳米材料的元素含量及组成进行测试 (多区域点扫, 取平均值), 如表 1 所示, 所制备 3 类样品元素组成出现了一定波动, 但均在 CZTS 各元素化学计量比的报道范围内^[25–26], 这一

结果与 Raman 谱结果一致。

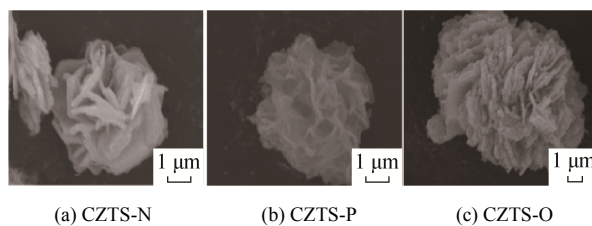


图 2 CZTS 纳米材料的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of CZTS samples

表 1 CZTS 纳米材料的 XRD 参数
Table 1 XRD parameters of the CZTS samples

Samples	$2\theta/^\circ$	$a=b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	FWHM/ $^\circ$
CZTS-N	28.50	5.431	10.803	0.381
CZTS-P	28.49	5.427	10.806	0.407
CZTS-O	28.51	5.432	10.826	0.431

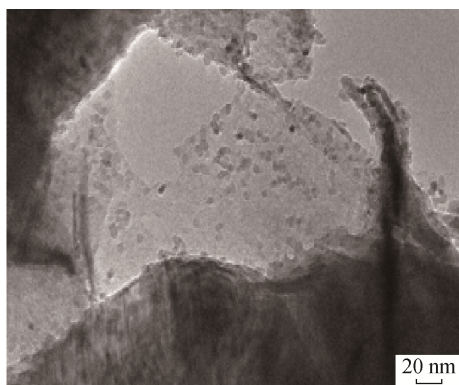
表 2 CZTS 粉体的元素含量及化学计量比

Table 2 Element content and stoichiometric ratio of the CZTS powders

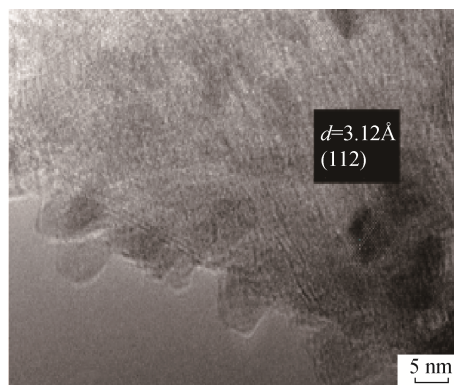
Samples	CZTS-N	CZTS-P	CZTS-O
S	52.6	54.8	48.0
Cu	34.6	23.3	31.7
Zn	7.2	8.2	8.8
Sn	5.5	13.6	11.5
Cu:Zn:Sn:S	2.6:0.6:0.4:4.0	1.7:0.6:1.0:4.0	2.6:0.7:0.9:4.0

图 3 为制备所得 CZTS 纳米粉体的 TEM 和 HRTEM 照片。TEM 照片显示: CZTS-N 样品的(图 3a)晶体颗粒为纺锤形, 大小分布均匀; CZTS-P 的

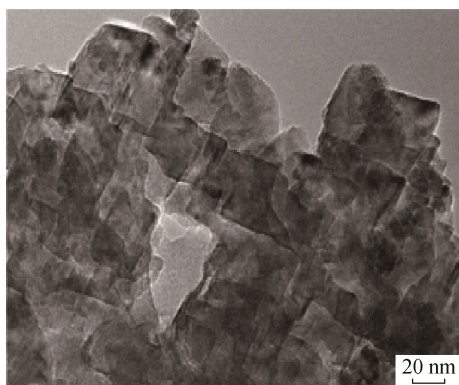
晶体颗粒近似四方型(图 3c), 晶体发育完整; CZTS-O(图 3e)晶体颗粒近似圆形。对比 3 种 CZTS 纳米材料的 TEM 照片, CZTS-N 样品晶粒结晶度最好, CZTS-P 的结晶度次之, CZTS-O 的结晶度最差, 这一趋势与 XRD(图 1a)分析结果一致, 表明在水热反应前驱体中添加表面活性剂会对 CZTS 材料的结晶性能产生影响。CZTS-N、CZTS-P、CZTS-O 的 HRTEM 测试结果分别如图 3b~图 3f 所示, 晶面间距均为 0.3 nm, 与锌黄锡矿结构 CZTS 的(112)晶面所对应的晶格间距标准卡片值(JCPDS No.26-0575, 0.31 nm)一致。



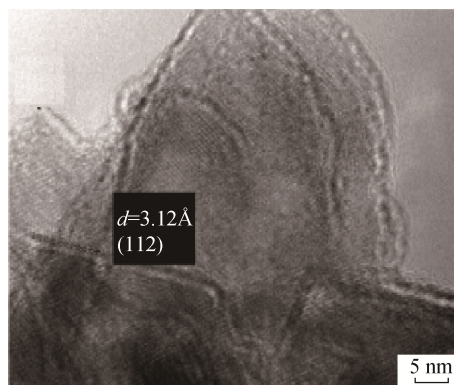
(a) TEM image of CZTS-N



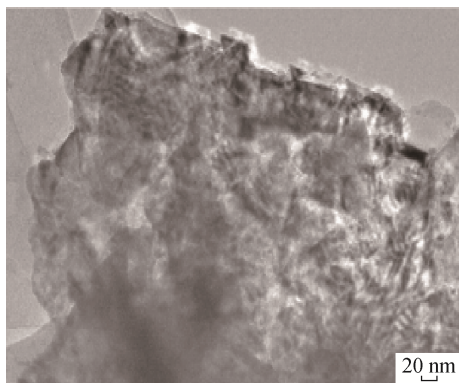
(b) HRTEM image of CZTS-N



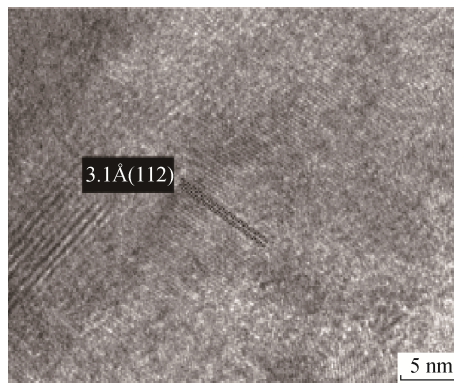
(c) TEM image of CZTS-P



(d) HRTEM image of CZTS-P



(e) TEM image of CZTS-O



(f) HRTEM image of CZTS-O

图 3 CZTS 纳米粉体的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 3 TEM and HRTEM images of the CZTS nanopowders

表面活性剂 PEG400、OP10 对 CZTS 纳米粉体微观形貌及结晶性能的影响可归因于 PEG400、OP10 在水热反应的过程中可形成特定的立体化学构象,进而影响水热反应的反应动力学过程^[27–28]。当非离子型高分子化合物 PEG400 溶解到水溶液中,在水中亲油基团朝内、亲水基团朝外与水分子键合,形成胶束,从而使得 CZTS 晶体以其作为模板生长,同时,胶束的范围也限制了在胶束内生长的晶粒尺寸和纳米片堆积的紧密程度。OP10 作为一种乳化剂,具有的良好分散效果,其分子 $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}]$ 中较长的非极性基团具有很强的疏水能力,当 OP10 加入到水溶液中时,其分子空间构型发生转变并形成一种蛇形曲折结构,使其整个亲水基裸露于外侧,疏水剂被包含在内侧,从而形成较大的亲水基团,进而使得 CZTS 可沿线团结构生长,此外,OP10 可通过分子表面力作用吸附在固体颗粒的表面,其长链结构很容易引起纳米颗粒桥连并引起絮凝,桥连作用引发了 CZTS 纳米晶颗粒团聚,最终导致晶粒长大,形成较为紧密的片状堆积结构。

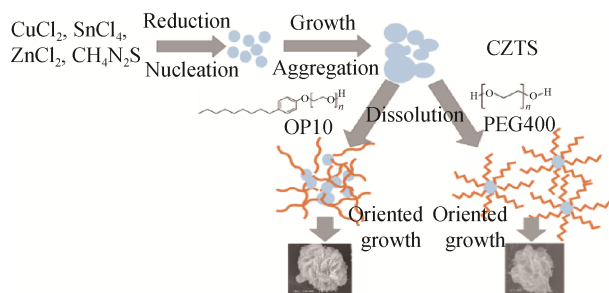
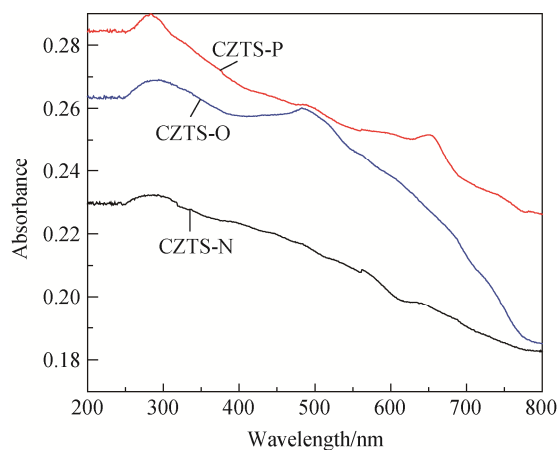


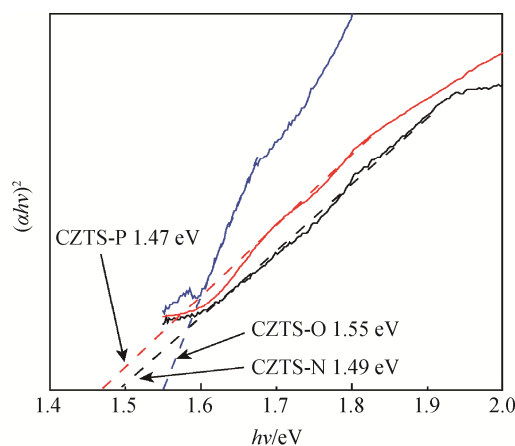
图4 不同表面活性剂对 CZTS 纳米材料微观形貌的影响机理
Fig. 4 Schematic of different surfactants in the process of CZTS preparation

通过紫外-可见吸收光谱分析添加不同表面活性剂的 CZTS 纳米粉体的光学带隙, CZTS 作为直接带隙半导体材料,其禁带宽度可以通过公式 $ah\nu = A(ah\nu - E_g)^{1/2}$ 计算,其中 α 为吸收系数, h 为 Planck 常数, ν 为入射光频率。图 5a 为体系中加入不同表面活性剂后所制备得到的 CZTS 纳米材料在可见光范围内的吸收谱。图 5b 为根据吸收谱计算得到的材料的光学带隙。结果显示, CZTS-N、CZTS-P、CZTS-O 的光学带隙分别为 1.49、1.47 eV 和 1.55 eV,表明所制备的 CZTS 纳米粉体材料在可见光范围内均具备光吸收性能,且水热法制备过程中 PEG400 和 OP10 的添加对于 CZTS 纳米材料的光学带隙有着较为显著的影响。前文对所制备 CZTS 纳米材料

结晶性能、元素组成、微观形貌的表征分析显示,表面活性剂 PEG400 和 OP10 的添加并未明显影响 CZTS 纳米材料的晶相结构,但显著改变了 CZTS 纳米材料的元素组成、微观形貌。CZTS 的光学带隙与其化学元素计量比及微观结构密切相关^[29], CZTS 纳米材料的微观形貌的改变会引起入射光散射,进而导致光学带隙的改变;材料化学元素计量比的改变会影响 CZTS 材料的能带结构,进而导致材料光学带隙的变化,因此所制备 3 种 CZTS 材料的光学带隙的变化可归因于其晶粒尺寸、微观形貌及化学元素计量比的改变。



(a) UV-Vis spectra of CZTS samples



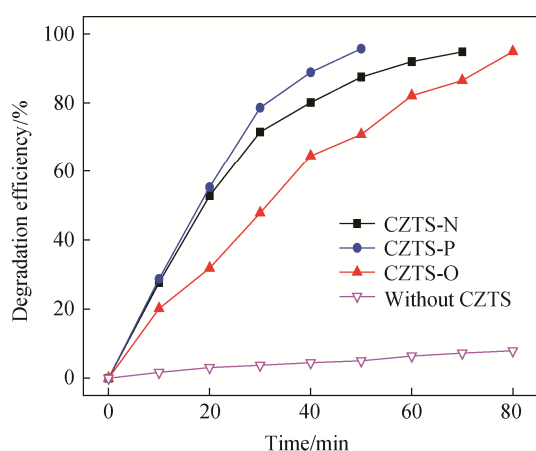
(b) $(ah\nu)^2$ versus $h\nu$ plot of CZTS samples

图5 CZTS 纳米材料的紫外-可见光吸收谱和光学带隙
Fig. 5 UV-Vis spectra and $(ah\nu)^2$ versus $h\nu$ plot of the CZTS samples

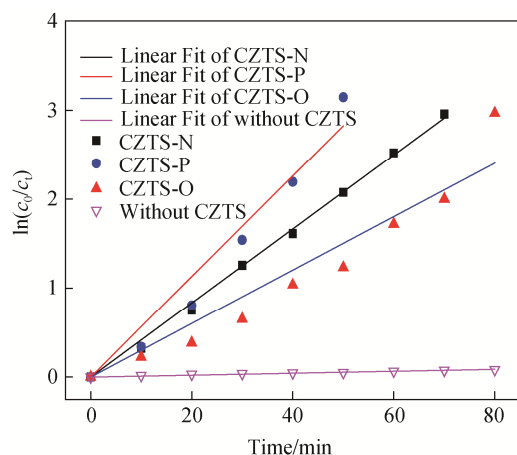
通过 N_2 吸附-脱附实验测试分析添加不同表面活性剂的 CZTS 纳米粉体比表面积,用 BET 法计算得到的 CZTS-N、CZTS-P、CZTS-O 3 种样品的比表面积分别为 29.6、15.6、7.5 m^2/g ,表明在水热反应前驱体中添加表面活性剂会对 CZTS 材料的比表

面积产生影响。

图 6a 为所制备 3 种 CZTS 样品以及不添加 CZTS 样品的空白对照组催化降解 MB 溶液的降解率曲线。在催化反应 50 min 后, CZTS-P 对 MB 降解率达到 95.7%, 而 CZTS-N、CZTS-O 以及空白对照组中对 MB 的降解率分别为 87.4%、70.8%、5.0%, CZTS-N 样品在催化反应 70 min 后 MB 降解率达到 94.5%, CZTS-O 样品在催化反应 80 min 后对 MB 的降解率达到了 94.8%, 而在未添加 CZTS 光催化剂的可见光辐照条件下, 反应 80 min 后 MB 降解率仅为 7.9%, 这表明水热法制备的 CZTS 具备光催化活性, 添加不同表面活性剂可影响其光催化性能。



(a) Photocatalytic degradation of methylene blue in presence of CZTS



(b) First-order kinetic models of methylene blue photocatalytic degradation by CZTS

图 6 CZTS 纳米材料对 MB 的光降解曲线及 CZTS 纳米材料光催化降解 MB 催化的准一级动力学拟合曲线

Fig. 6 Photocatalytic degradation of methylene blue in presence of CZTS and first-order kinetic models of methylene blue photocatalytic degradation by CZTS

通过准一级动力学模型拟合不同 CZTS 纳米粉体材料对 MB 的催化降解过程^[30]。如图 6b 所示,

$\ln(A_0/A_t)$ 与催化时间之间呈现了良好的线性关系, 所制备材料的拟合相关系数均大于 0.98, 表明所有样品光催化降解 MB 的过程均符合准一级动力学模型。相比较未添加 CZTS 时, 可见光催化降解 MB 的反应速率常数为 0.001 min^{-1} , 而反应中添加 CZTS 后, CZTS-N、CZTS-P 和 CZTS-O 对应的降解 MB 反应速率常数分别为 0.042 、 0.056 min^{-1} 和 0.030 min^{-1} , 表明表面活性剂 PEG400 对 CZTS 纳米材料的光催化性能影响最大, 所得产物光催化活性最好。

为了考察 CZTS 纳米粉体光催化降解 MB 的稳定性, 在 3 种 CZTS 纳米粉体每次催化降解 MB 反应结束后, 继续将催化剂回收、水洗、干燥后再次对 MB 进行降解, 结果如图 7 所示。CZTS-N 光催化剂重复使用 3 次后, 催化反应 70 min 后 MB 降解率从 94.5%降为 88.2%, CZTS-P 光催化剂重复使用 3 次后, 催化反应 50 min 后 MB 光降解率从 95.7%降至 89.9%, CZTS-O 光催化剂重复使用 3 次后, 催化反应 80 min 后 MB 降解率从 94.8%降至 91.3%。表明 3 种 CZTS 光催化剂具有良好的稳定性。

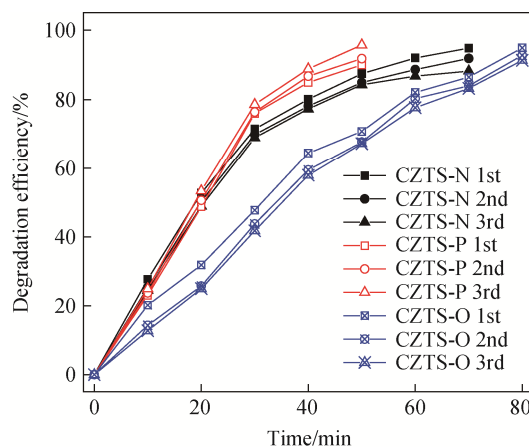


图 7 CZTS 材料光催化降解亚甲基蓝循环稳定性

Fig. 7 Cycle curves of photocatalytic degradation of methylene blue in presence of CZTS

为进一步考察吸附作用对 CZTS 光催化降解 MB 的影响, 在暗态条件下将催化剂浸入 MB 溶液中磁力搅拌 2 h 后, 测试了不同 CZTS 样品对 MB 的吸附率(结果如图 8 所示), 吸附率为 MB 溶液在吸附一定时间后的吸收峰强度 A_t 与 MB 溶液在未吸附前的初始吸收峰强度 A_0 之比。暗态条件下吸附 50 min 后, CZTS-P 对 MB 吸附率为 3.9%, CZTS-N 样品在暗态下吸附 70 min 后对 MB 吸附率为 4.2%, CZTS-O 样品在暗态条件下吸附 80 min 后对 MB 的

吸附率为 3.6%。表明光催化剂表面吸附对 CZTS 光催化降解 MB 的影响较小。

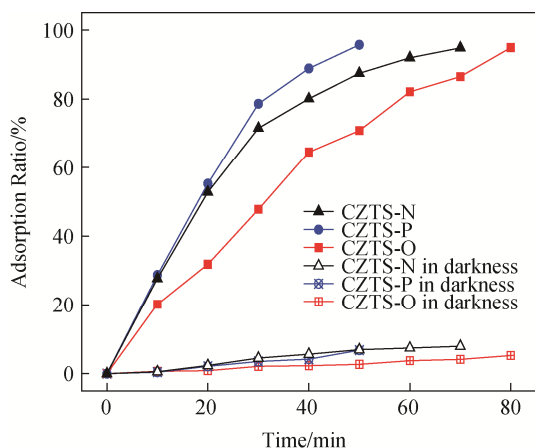


图 8 CZTS 纳米材料光催化降解 MB 与暗态实验对比
Fig. 8 Degradation curves of methylene blue by CZTS under light irradiation and in darkness

为探究光催化过程中起主要作用的活性物，分别以乙二胺四乙酸四钠盐(EDTA)为空穴捕获剂、叔丁醇(TPA)为羟基自由基捕获剂、1,4-对苯二醌(BQ)为超氧自由基捕获剂^[31–32]，向 MB 溶液中加入不同捕获剂进行光催化实验，结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出，在 MB 溶液中加入 EDTA 和 TPA 捕获剂后，MB 的降解率明显降低，光催化降解 50 min 后降解率从 95.7% 分别降至 56.0% 和 60.2%，表明在 CZTS 光催化降解 MB 过程中空穴和羟基自由基起到了重要作用。而加入 BQ 时，MB 的降解率从 95.7% 降至 88.9%，表明超氧自由基在 CZTS 光催化降解过程中参与程度较低。可以看出，CZTS 光催化降解 MB 反应主要通过空穴和自由基进行。

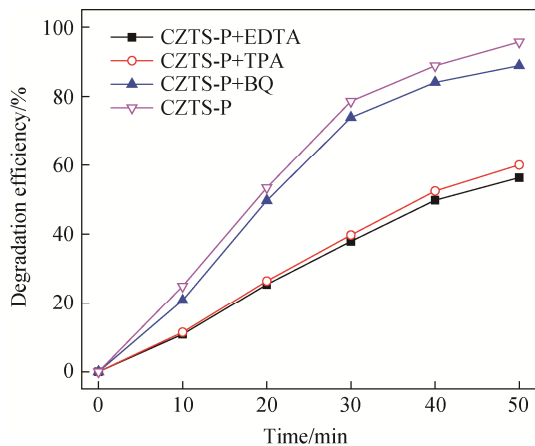
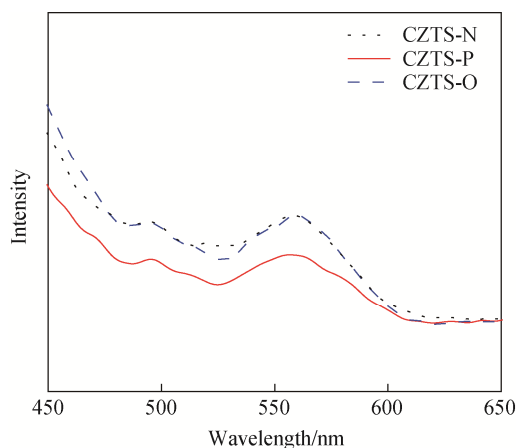
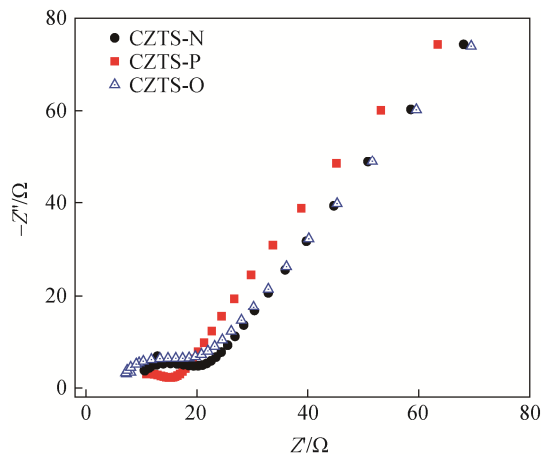


图 9 不同自由基捕获剂对 CZTS 纳米材料光催化降解 MB 的影响
Fig. 9 Effect of the scavengers on photocatalytic degradation of methylene blue in presence of CZTS

为了考察 CZTS 纳米粉体样品的电子-空穴对分离、复合和输运性质，测试了实验制备的 CZTS 材料的光致发光光谱(PL 谱)和阻抗谱(EIS)，分别如图 10a 和图 10b 所示。图 10a 中 3 个 CZTS 样品均在 560 nm 处出现了 PL 发射峰，其中 CZTS-P 在 3 个样品中的发射峰峰强最低，CZTS-P 的发射峰峰强明显低于 CZTS-N 和 CZTS-O，一般而言，光生电子和空穴的复合速率随 PL 峰强的增强而减弱^[21]，表明 CZTS-P 中电子空穴复合速率最低。图 10b 给出了 3 种 CZTS 纳米粉体的电化学 Nyquist 曲线，其中 CZTS-P 的半径最小，电荷输运性能最好^[33]，有助于电荷传输。



(a) PL spectra of CZTS samples



(b) Nyquist plots of CZTS samples

图 10 CZTS 纳米材料 PL 谱和 Nyquist 图
Fig. 10 PL spectra and Nyquist plots of the CZTS samples

基于上述实验结果及分析，CZTS 光催化降解 MB 的过程主要包括：CZTS 材料在可见光辐照下被激发，其价带电子被激发至导带形成光生电子 e^- ，同时电子的缺失使其在价带形成空穴 h^+ ，生成的 e^- 和 h^+ 可以与水溶液中的溶解氧及水分子发生一系列

反应, 生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)等活性基团, 空穴和活性基团能够将 MB 分子氧化分解, 最终矿化为小分子物质^[34-35], 因此, 光催化过程的催化效率与自由基的产生密切相关。减小 CZTS 材料的光学带隙和提升结晶性是促进光生电子及空穴的产生和降低光生载流子复合, 进而提高其光催化性能的重要手段^[36]。在光催化降解 MB 实验中 CZTS-P 比表面积较小但仍然表现出最优的光催化性能, 可归因于 CZTS-P 具有最窄的光学带隙和更好的结晶性能, 使其能够产生更多的光生电子并能抑制光生电子-空穴的复合^[37]; 而 CZTS-O 光学带隙较宽、结晶性能较差, 在同样入射光激发下光生电子的产生效率较低, 同时其结晶性较差意味着材料中存在着更多的空位、晶界等缺陷, 抑制了光生电子的传输, 增强了光生电子-空穴复合, 使得光催化性能降低。

3 结论

在水热法制备 CZTS 过程中添加 PEG400、OP10 会影响纳米粉体材料的晶粒尺寸、微观形貌及化学元素组成比, 进而导致 CZTS 纳米粉体光学带隙、光催化性能变化。添加 PEG 后制备得到 CZTS 光学带隙为 1.47 eV, 在 50 min 内光催化降解 MB 的降解率可达到 95.7%, 具有最优的光催化性能。

参考文献:

- [1] SHIN B, GUNAWAN O, YU Z, et al. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber[J]. *Prog Photovoltaics*, 2013, 21(1): 72-76.
- [2] KATAGIRI H, JIMBO K, MAW W S, et al. Development of CZTS-based thin film solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(7): 2455-2460.
- [3] ALDAKOV D, LEFRANCOIS A, REISS P, et al. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(24): 3756-3776.
- [4] DAI P, GUAN Z, CHEN Y, et al. Porous copper zinc tin sulfide thin film as photocathode for double junction photoelectrochemical solar cells[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(24): 3006-3008.
- [5] WANG J, ZHANG P, SONG X, et al. Surfactant-free hydrothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanocrystals with photocatalytic properties[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(53): 27805-27810.
- [6] LIU C Y, LI Z M, GU H Y, et al. Sodium Passivation of the Grain Boundaries in CuInSe_2 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ for High-Efficiency Solar Cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(8): 16401457.
- [7] LIN Z Y, LI L H, YU L L, et al. Modifying photocatalysts for solar hydrogen evolution based on the electron behavior[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(11): 5235-5259.
- [8] SHEFIAL J, AKANKSHA S, GOVIND G, et al. Precursor ratio optimizations for the synthesis of colloidal CZTS nanoparticles for photocatalytic degradation of malachite green[J]. *J Phys Chem Solids*, 2018, 122: 8-18.
- [9] CHEN X Y, WANG J L, ZHOU W H, et al. Rational synthesis of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals with low defect and tuning band gap[J]. *Mater Lett*, 2016, 181: 317-320.
- [10] 任青山, 王文忠. 不同比表面积铜锌锡硫纳米结构的合成及其光催化性能研究[J]. *中国科学: 技术科学*, 2014, 44(5): 537-542. REN Qingshan, WANG Wenzhong. *Sci Sin Tech (in Chinese)*, 2014, 44: 537-542.
- [11] GUO Y, WEI J, LIU Y, et al. Surfactant-tuned phase structure and morphologies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ hierarchical microstructures and their visible-light photocatalytic activities[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2017, 12(1): 181.
- [12] TIONG V T, YI Z, BELL J, et al. Phase-selective hydrothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals: The effect of the sulphur precursor[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16(20): 4306-4313.
- [13] ZHOU Y L, ZHOU W H, MMI L, et al. Hierarchical $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ particles for a low-cost solar cell: Morphology control and growth mechanism[J]. *J Mater Chem C*, 2011, 115(40): 19632-19639.
- [14] GUO Q, HILLHOUSE H W, AGRAWAL R. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystal ink and its use for solar cells[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 131(33): 11672-11673.
- [15] WALSH A, CHEN S, WEI S, et al. Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [J]. *Adv Energy Mater*, 2012, 2(4): 400-409.
- [16] 许珂敬, 杨新春, 许煜汾. 表面活性剂在胶体制备过程中的作用[J]. *中国有色金属学报*, 1998, 8(S2): 560-563. XU Kejing, YANG Xinchun, XU Yufen. *Chin J of Nonferrous Met (in Chinese)*, 1998, 8(S2): 560-563.
- [17] VIDYASAGAR C C, ARTHOBA N Y. Surfactant (PEG 400) effects on crystallinity of ZnO nanoparticles[J]. *Arabian J Chem*, 2016, 9(4): 507-510.
- [18] ZHU X, LIU Y, LI Z, et al. Thermochromic microcapsules with highly transparent shells obtained through *in-situ* polymerization of urea formaldehyde around thermochromic cores for smart wood coatings[J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 4015.
- [19] HE J, WANG W, FEI L, et al. Hydrothermal synthesis of hierarchical rose-like Bi_2WO_6 microspheres with high photocatalytic activities under visible-light irradiation[J]. *Mater Sci Eng B*, 2012, 177(12): 967-974.
- [20] JIN Y, TAN C, LI W, et al. Preparation of anatase TiO_2 with assistance of surfactant OP-10 and its electrochemical properties as an anode material for lithium ion batteries[J]. *Rare Met*, 2011, 29(5): 505-510.
- [21] 谭冲, 李媛媛, 刘昊, 等. AgBr/ZnO 复合材料光催化剂及其光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 202-210. TAN Chong, LI Yuanyuan, LIU Hao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(1): 202-210.
- [22] 史成武, 史高杨, 陈柱, 等. 铜锌锡硫半导体薄膜材料的制备与表征(英文)[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(7): 1108-1111. SHI Chengwu, SHI Gaoyang, CHEN Zhu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(7): 1108-1111.
- [23] 夏冬林, 郭锦华, 李云峰. 金属前驱体摩尔比对 CZTS 纳米晶微结构的影响[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(12): 2441-2445. XIA Donglin, GUO Jinhua, LI Yunfeng. *J Synth Cry (in Chinese)*, 2018, 47(12): 2441-2445.
- [24] LI Z, LUI A L K, LAM K H, et al. Phase-selective synthesis of

- Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals using different sulfur precursors[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(20): 10874–10880.
- [25] BANRAMZADEH S, ABDIZADH H, GOLOBOSTAN F R M R. Controlling the morphology and properties of solvothermal synthesized Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles by solvent type[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 642: 124–130.
- [26] 赵响, 赵宗彦. 四元化合物半导体 Cu₂ZnSnS₄: 结构、制备、应用及前景[J]. *化学进展*, 2015, 27(7): 913–934.
ZHAO Xiang, ZHAO Zongyan. *Prog Chem (in Chinese)*, 2015, 27(7): 913–934.
- [27] 陈杰, 车明超. 微波辅助草酸盐沉淀法合成钛酸钡纳米粉体的分散性研究[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(12): 3487–3491+3497.
CHEN Jie, CHE Mingchao. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2015, 34(12): 3487–3491+3497.
- [28] HU X, ZHU Q, GU Z, et al. Wastewater treatment by sonophotocatalysis using PEG modified TiO₂ film in a circular photocatalytic-ultrasonic system[J]. *Ultrason Sonochem*, 2017, 36: 301–308.
- [29] ZHOU Y L, ZHOU W H, MEI L, et al. Hierarchical Cu₂ZnSnS₄ particles for a low-cost solar cell: Morphology control and growth mechanism[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(40): 19632–19639.
- [30] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C₃N₄ under visible light irradiation[J]. *Langmuir*, 2010, 26(6): 3894–3901.
- [31] 姜建辉, 邓臣强, 曹钰, 等. Y 和 Si 共掺杂纳米 TiO₂ 的制备及光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(7): 942–950.
- JIANG Jianhui, DENG Chenqiang, CAO Yu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(7): 942–950.
- [32] RENGIFO-HERRERA J A, BLANCO M N, FIDALGO de CORTALEZZI M M, et al. Visible-light-absorbing evonik P-25 nanoparticles modified with tungstophosphoric acid and their photocatalytic activity on different wavelengths[J]. *Mater Res Bull*, 2016, 83: 360–368.
- [33] 黄飞, 李祺, 罗森, 等. ZnIn₂S₄/MIL-125 复合纳米材料的制备及光催化活性[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(6): 1167–1175.
HUANG Fei, LI Qi, LUO Sen, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(6): 1167–1175.
- [34] KUSH P, DEORI K, KUMAR A, et al. Efficient hydrogen/oxygen evolution and photocatalytic dye degradation and reduction of aqueous Cr by surfactant free hydrophilic Cu ZnSnS nanoparticles[J]. *J Mater Chem*, 2015, 3(15): 8098–8106.
- [35] GUAN H, SHEN H, RAZA A. Solvothermal synthesis of p-type Cu₂ZnSnS₄-based nanocrystals and photocatalytic properties for degradation of methylene blue[J]. *Catal Lett*, 2017, 147(7): 1844–1850.
- [36] YU X, SHAVER A, AN X, et al. Cu₂ZnSnS₄-Pt and Cu₂ZnSnS₄-Au heterostructured nanoparticles for photocatalytic water splitting and pollutant degradation[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(26): 9236–9239.
- [37] GUO Y, WEI J, LIU Y, et al. Surfactant-tuned phase structure and morphologies of Cu₂ZnSnS₄ hierarchical microstructures and their visible-light photocatalytic activities[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2017, 12(1): 181.