

# 热处理改性天然闪锌矿的可见光催化性能研究

殷义栋, 李 艳, 颜云花, 鲁安怀

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

**摘 要:**天然闪锌矿是一种具有良好可见光催化性能的半导体光催化剂,然而其结构缺陷会成为光生电子的捕获阱,导致其光催化反应效率降低。为了进一步提高其可见光催化效率,本文在空气气氛下对天然闪锌矿进行了 500~1 200℃ 的热处理改性实验研究,并利用 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)对热改性后样品的半导体物理化学性质进行了初步的表征分析,然后以甲基橙为目标降解物进行了热处理样品的光催化实验研究。研究结果显示,空气气氛下的热处理随着温度的逐渐升高,闪锌矿物相先转变为氧化硫酸锌,再转变为红锌矿和锌铁尖晶石,到 1 100~1 200℃ 时样品完全转变为红锌矿-锌铁尖晶石二元复合半导体光催化剂,此时样品在可见光下对甲基橙的降解率从原样的 54.2% 提高到 99.7%,1 100~1 200℃ 改性后样品的可见光催化性能最好。

**关键词:**天然闪锌矿;热处理改性;光催化性能;降解率;复合半导体

中图分类号:P578.2<sup>+</sup>3;P579

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2013)06-0825-08

## A study of the photocatalytic capability of heat-treated sphalerite in visible light

YIN Yi-dong, LI Yan, YAN Yun-hua and LU An-huai

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** As a kind of photocatalytic semiconductor material, natural sphalerite has a considerable photocatalytic capability in visible light. However, its structural defects could be the capture trap of photo-generated electrons, which results in the decrease of its photocatalytic reaction efficiency. To further improve its photocatalytic efficiency in visible light, the authors conducted the heat-treating experimental study of natural sphalerite at 500~1 200℃ in static air. The physical and chemical semiconductor properties of the original and modified samples were analyzed and characterized by using testing means of X-ray Diffraction (XRD) and UV-Vis Diffuse Reflectance Spectra (UV-Vis DRS). Then the photocatalytic experimental study which utilized the original and modified samples to degrade methyl orange was performed. The X-ray diffraction results showed that sphalerite was converted into  $Zn_3O(SO_4)_2$  and then into zincite and franklinite with the increasing heat-treating temperature. Samples were totally converted into ZnO-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> binary compound semiconductor at 1 100~1 200℃. The UV-Vis Diffuse Reflectance Spectra results show that the response of modified samples to visible light is stronger than that of the original sample, and the absorption range of visible light of 900~1 200℃ modified samples is larger than that of 500~800℃ modified samples. The degradation experimental results show that the 1 100~1 200℃ heat-modification of natural sphalerite significantly improved its degradation

收稿日期:2013-10-09;修订日期:2013-10-16

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(41230103);国家自然科学基金面上资助项目(41272003)

作者简介:殷义栋(1990-),男,硕士,材料及环境矿物学专业,E-mail:tafla999@sina.com;通讯作者:鲁安怀,教授,E-mail:ahlu@

rate of methyl orange from 54.2% to 99.7%, which indicates that the photocatalytic capability in visible light of 1 100~1 200°C modified samples is the best. Based on these test and experimental results, the authors infer that the photocatalytic capability in visible light of ZnO-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> binary compound semiconductor is higher than that of the single ZnS semiconductor and other types of compound semiconductor.

**Key words:** natural sphalerite; heat-treating modification; photocatalytic capability; degradation rate; compound semiconductor

利用半导体的光催化性能治理环境污染是当前国际上环境污染治理研究领域的热点课题(Mat-sunaga *et al.*, 1985; Hoffmann *et al.*, 1995; Chen *et al.*, 2010)。半导体材料在一定能量光的激发下,会产生导带电子和价带空穴,可分别参与还原反应和氧化反应(Hoffmann *et al.*, 1995)。在诸多的半导体光催化材料中,闪锌矿具有更负的导带电位,其相对于标准氢电极的氧化还原电势为 -1.04 V(Xu and Schoonen, 2000),在光的激发下能产生还原电位更负、还原能力更强的光生电子。诸多光化学还原过程能够在闪锌矿的光催化作用下发生,如光还原 CO<sub>2</sub>(Kuwabata *et al.*, 1994; Inoue *et al.*, 1995)、RCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(Hoffmann *et al.*, 1995)、RCH<sub>2</sub>CHO、RCH<sub>2</sub>COOH(Chen *et al.*, 2010)等物质。与大多数合成光催化剂类似,合成闪锌矿的禁带宽度较宽,为 3.6~3.9 eV(Vaughan and Craig, 1979),对光的吸收主要集中在紫外区,对太阳光的利用率较低(Tsujii *et al.*, 2005)。

近年来,国内外学者利用半导体复合(Zhao *et al.*, 2008)、过渡金属离子掺杂(Thompson and Yates, 2006)、贵金属沉淀(Linsebigler *et al.*, 1995)及结构缺陷制造(Kanemoto *et al.*, 1992)等手段对半导体光催化剂进行改性,以拓宽其光谱响应范围并提高其在可见光下的催化活性。例如 ZnS 和 ZnO 具有相近的禁带宽度和交错的能带位置,将二者进行复合可以使光生载流子有效分离,提高 ZnS 光生电子参与还原反应的效率进而提高其光催化活性(Zhao *et al.*, 2008)。

值得关注的是,天然闪锌矿含有丰富的 Fe、Co、Ni、Cu、Cd、Ag、Pb 等杂质元素(李艳等, 2006),可在其禁带中引入杂质施主或受主能级,并减小禁带宽度,拓宽其光谱响应范围(Xu *et al.*, 1996)。此外,变价元素 Fe 还是闪锌矿光生空穴的重要捕获体,其捕获空穴的反应过程为  $Fe^{2+} + h^+ \rightarrow Fe^{3+}$ ,该反应可帮助光生电子-空穴对的有效分离,提高光生电子参与还原反应的效率(Stumm and Sulzberger, 1992)。

但天然闪锌矿的结构缺陷同样会成为光生电子的捕获阱,因此通过一些改性手段降低其结构缺陷浓度、提高其结晶度可进一步提高其可见光催化活性(李艳等, 2007)。热处理是将固体材料在一定介质中加热、保温和冷却,以改变其性能的一种工艺。热处理的作用因素包括升温速率、处理温度、保温时间、氧化还原氛围等。研究表明一定条件下的热处理能够改变半导体光催化剂的物相组成、晶体结构(Geng *et al.*, 2006; Cheng *et al.*, 2007),提高结晶度、修复结构缺陷(Jadhav *et al.*, 2011),改变晶粒尺寸、比表面积(Safontseva and Nikiforov, 2001),并进而影响其光催化性能。

本研究尝试在空气气氛下对天然闪锌矿进行不同温度下的热处理改性来提高其结晶度、修复其结构缺陷并生成多元复合半导体材料,从而进一步提高其可见光催化能力。通过对原样及改性样品半导体物理化学性质的测试表征来探讨不同热改性温度对闪锌矿可见光催化性能的影响机制,然后通过原样及改性样品光催化降解甲基橙的实验结果来比较不同温度改性样品的可见光催化还原能力。该研究可为进一步高效利用天然半导体矿物光催化性能处理环境污染提供廉价、有效的改性方法参考。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

实验所用天然闪锌矿来自云南省曲靖市会泽县,棕黄色,致密粒状结构,共生矿物主要有黄铁矿、方铅矿、石英,电子探针测试结果显示其平均晶体化学式为  $(Zn_{0.775}Fe_{0.246}Cu_{0.021}Ni_{0.006}Co_{0.004}Ag_{0.003}Pb_{0.002}Cd_{0.001}Sn_{0.001})_{1.059}S$ (李艳等, 2007)。天然闪锌矿样品的 XRD 图谱如图 1 所示,分析结果显示:主要物相为闪锌矿,杂质物相为黄铁矿和铅矾(3 种物相的 PCPDF 号分别为:77-2100、42-1340、89-3750),其中闪锌矿、黄铁矿、铅矾的质量分数分别为 82.8%、13.4%、3.8%(吴婧等, 2011)。将该天然

闪锌矿人工磨成粉末过 360 目筛,取粒径小于 360 目(约 40  $\mu\text{m}$ )的样品进行后续实验。

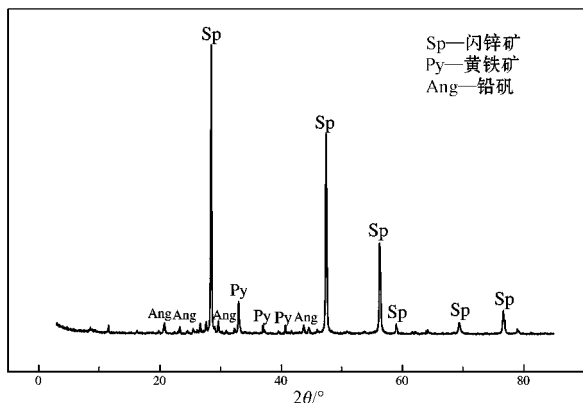


图 1 实验用天然闪锌矿样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the experimental natural sphalerite

所用化学试剂甲基橙、抗坏血酸、氢氧化钠均为分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司生产。

## 1.2 实验步骤

(1) 分别将 8 份等量(每份 10 g 左右)的天然闪锌矿样品放入箱式电阻炉(SX2-5-12 型,天津市中环实验电炉有限公司)中,在 500、600、700、800、900、1 000、1 100、1 200 $^{\circ}\text{C}$  的温度条件下分别灼烧 1 个小时。取出样品进行冷水淬火,然后过 360 目筛。

(2) 在 100 mL 锥形瓶中装入 100 mL  $20 \times 10^{-6}$  的甲基橙溶液,其中的缓冲溶液采用物质总浓度为 0.1 M、pH 值为 3.20 左右的抗坏血酸/抗坏血酸钠溶液,抗坏血酸还可起到空穴捕获剂的作用。采用电子分析天平(AL204-1C 型,上海梅特勒-托利多仪器有限公司)称取 0.025 g 粉末样品放入反应体系中,粉末投入量即为 0.25 g/L。

(3) 用紫外-可见分光光度计(UV-2102 型,上海尤尼柯仪器有限公司)测得上述甲基橙溶液的最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}} = 504 \text{ nm}$ ,然后在 504 nm 处测定该溶液的标准曲线。

(4) 采用 300 W 长弧氙灯(PLS-LAX 500 型,北京泊菲莱科技有限公司)进行照射,反应体系放在磁力搅拌器上,调整搅拌器与氙灯的位置以保证光照组接收的光照强度为  $10.3 \sim 10.5 \times 10^3 \mu\text{W}/\text{m}^2$ 。暗室对照组用锡箔纸包裹以避光。

(5) 反应初始测定体系的甲基橙初始浓度,然后每隔一定时间后用一次性注射器从体系中取出适量溶液,用微孔滤膜(0.22  $\mu\text{m}$ )进行过滤,滤液用紫外-可见分光光度计在 504 nm 处测定甲基橙的浓

度。最终完成甲基橙与空白样、天然闪锌矿原矿、各温度改性样品共 10 个体系的光催化实验及暗室对照实验。

## 1.3 测试表征方法

(1) 天然闪锌矿及其热改性样品的 X 射线衍射(XRD)分析在日本理学 Rigaku-RA 高功率旋转阳极 X 射线衍射仪(12 kW)上完成,辐射源为  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ),步宽为  $0.02^{\circ}$ ,扫描范围  $10^{\circ} \sim 85^{\circ}$ ,扫描速度  $4^{\circ}/\text{min}$ ,电压 40 kV,电流 100 mA,常温下扫描。

(2) 天然闪锌矿及其热改性样品的紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)测试在北京大学化学与分子工程学院的 UV-3100 紫外-可见近红外光度计上完成,以高反射系数的  $\text{BaSO}_4$  作为参比,扫描波长范围为 300~800 nm,狭缝宽度为 20.0 nm,扫描速度为中等。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相组成

#### 2.1.1 XRD 定性分析

用 Jade6 软件对原样、500~1 200 $^{\circ}\text{C}$  改性实验样品的 XRD 数据进行了定性分析,结果如图 2 所示。热处理后的样品共出现了 6 种物相:闪锌矿( $\text{ZnS}$ , sphalerite)、黄铁矿( $\text{FeS}_2$ , pyrite)、铅矾( $\text{PbSO}_4$ , anglesite)、氧化硫酸锌[ $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ ]、红锌矿( $\text{ZnO}$ , zincite)、锌铁尖晶石( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , franklinite),下面分别讨论原物相在升温过程中的物相转变规律。

原样中闪锌矿是主要物相,原样图谱的三强峰 3.1293 nm ( $28.5^{\circ}$ )、1.9142 nm ( $47.5^{\circ}$ )、1.6332 nm ( $56.3^{\circ}$ ) 分别代表闪锌矿的(111)、(220)、(311)面网;闪锌矿的  $28.5^{\circ}$  峰在 700 $^{\circ}\text{C}$  时峰强明显减弱,可能是因为 700 $^{\circ}\text{C}$  时整个体系处于一个物相转化的阶段,到 1 000 $^{\circ}\text{C}$  时峰强为 0,所以认为闪锌矿物相在 1 000 $^{\circ}\text{C}$  时已基本消失。

铅矾和黄铁矿是原样中的杂质物相,由图 2 可知,铅矾的所有峰到 800 $^{\circ}\text{C}$  时峰强突然有所增加,可能是因为 800 $^{\circ}\text{C}$  时整个体系仍处于一个物相转化的阶段,到 1 100 $^{\circ}\text{C}$  时所有峰完全消失,故认为铅矾在 1 100 $^{\circ}\text{C}$  时已完全消失;黄铁矿衍射强度最大的  $33.0^{\circ}$  峰到 1 100 $^{\circ}\text{C}$  时完全消失,故认为黄铁矿在 1 100 $^{\circ}\text{C}$  时已完全消失。

氧化硫酸锌在 500 $^{\circ}\text{C}$  样品中开始出现,因此认为其是闪锌矿向红锌矿转化过程中的过渡物相。氧化

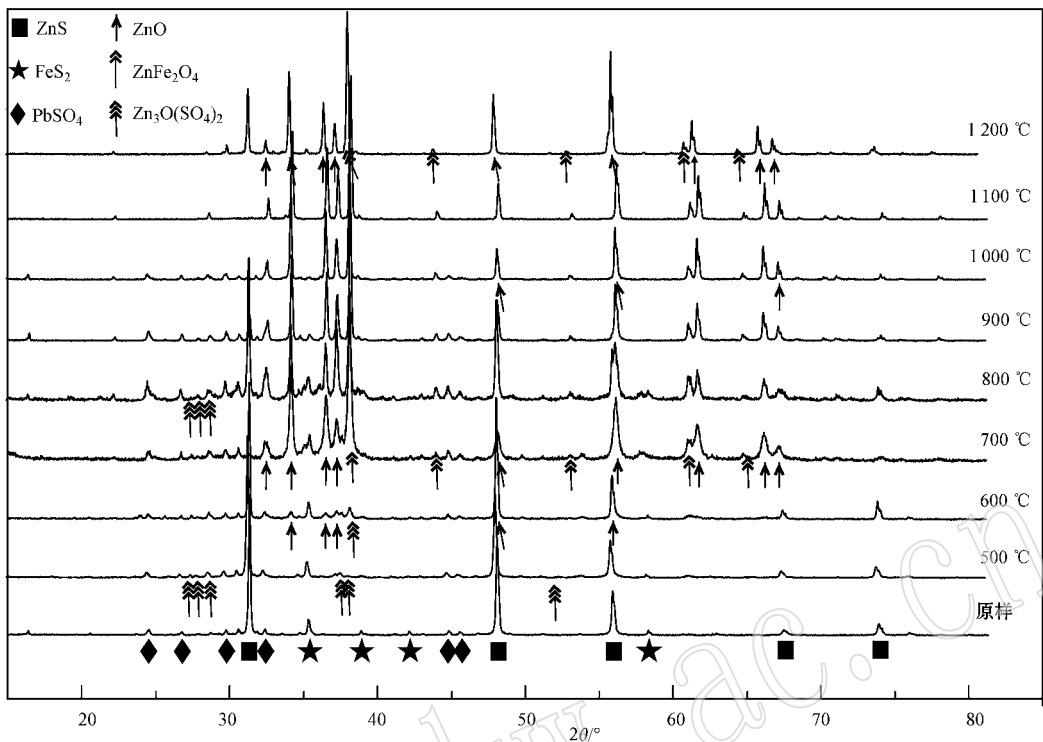


图 2 原样及改性样品的 XRD 图谱

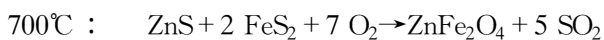
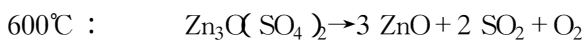
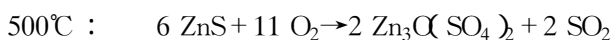
Fig. 2 XRD patterns of original and modified samples

硫酸锌的所有峰在 900℃ 时完全消失,故可以认为氧化硫酸锌在 900℃ 时已完全消失。

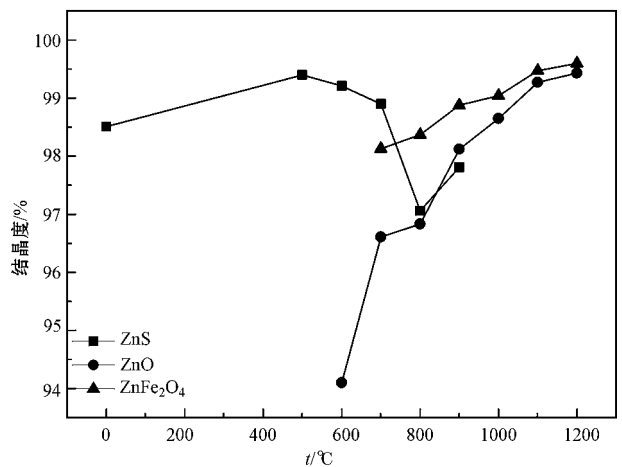
红锌矿在 600℃ 样品中开始出现,其三强峰 2.823 7 nm (31.7°) 2.607 7 nm (34.4°) 2.481 9 nm (36.2°) 分别代表 (100) (002) (101) 面网,到 700℃ 时这些峰的峰强明显增大,一直保持到 1 200℃,在 1 200℃ 时红锌矿已是主要物相。

锌铁尖晶石在 700℃ 样品中开始出现,其特征峰 2.110 8 nm (42.8°) 1.493 4 nm (62.1°) 分别代表 (400) (440) 面网,从 700℃ 升到 1 200℃,这些峰的峰强保持稳中有增,在 1 200℃ 时锌铁尖晶石已是主要物相。

综合分析,本文所用天然闪锌矿在空气气氛中加热的过程中发生的主要反应如下:



计算得到原样及 500~900℃ 改性样品中闪锌矿的结晶度、600~1 200℃ 改性样品中红锌矿的结晶度和 700~1 200℃ 改性样品中锌铁尖晶石的结晶度,如图 3 所示。

图 3 ZnS、ZnO、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 三相结晶度变化图Fig. 3 Crystallinity curve of ZnS, ZnO and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

由图 3 可知,600~800℃ 是物相过渡阶段,故各个物相的结晶度较低,高温改性样品(900~1 200℃)红锌矿与锌铁尖晶石的结晶度都高于低温改性样品;1 100~1 200℃ 改性样品红锌矿与锌铁尖晶石的结晶度都高于原样闪锌矿的结晶度,说明对天然闪锌矿进行高温热处理改性提高了其结晶度,在一定程度上修复了晶体结构缺陷。

### 2.1.2 XRD 定量分析

采用 Jade 软件“RIR(K 值)-绝热法”计算原样、500~1 200℃ 改性样品中闪锌矿、红锌矿、锌铁尖晶石三相的质量分数,三相随着样品改性温度升高的相比例变化如图 4 所示,其中横轴的 0℃ 代表原样。

由图 4 可知,闪锌矿的含量大致上随着改性温度的升高不断减小,在 1 000℃ 时消失。红锌矿在 600℃ 开始出现,其含量基本上随改性温度的升高不断增大,在 1 200℃ 样品中达到了 79.2%;红锌矿含量在 800℃ 时呈现陡降,不符合整体的上升趋势,因为同时观察到闪锌矿含量在 800℃ 时呈现陡增,因此推测,由于 800℃ 是物相过渡阶段故一部分红锌矿会转化为闪锌矿。锌铁尖晶石在 700℃ 样品中开始出现,其含量基本上也随改性温度的升高不断增大,在 1 200℃ 样品中为 20.8%;锌铁尖晶石含量在 800℃ 时呈现陡增,这可能也与红锌矿含量在此温度的陡降有关,其机理有待进一步研究;1 200℃ 样品中锌铁尖晶石含量稍有所下降,这是正常的变化趋势,是由于此时大量增多的红锌矿夺走了锌铁尖晶石中一部分 Zn、O 原子而使锌铁尖晶石含量下降。

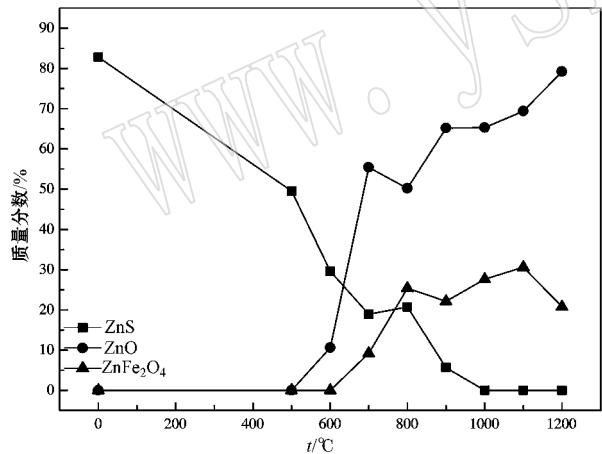


图 4 ZnS、ZnO、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 三相相比例变化图  
Fig. 4 Phase ratios curve of ZnS, ZnO and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 2.2 紫外可见漫反射谱测试

天然闪锌矿及热改性样品的紫外可见漫反射吸收光谱如图 5 所示。纯闪锌矿的禁带宽度能量对应波长在 318~345 nm 之间,即其光谱响应范围仅限于紫外光区域,由图 5 可知原样及热改性样品的吸收陡边对应波长都在可见光区域,说明天然闪锌矿及其改性样品的光谱响应范围同纯闪锌矿相比已经扩展到了可见光区域,即天然闪锌矿及其改性样品

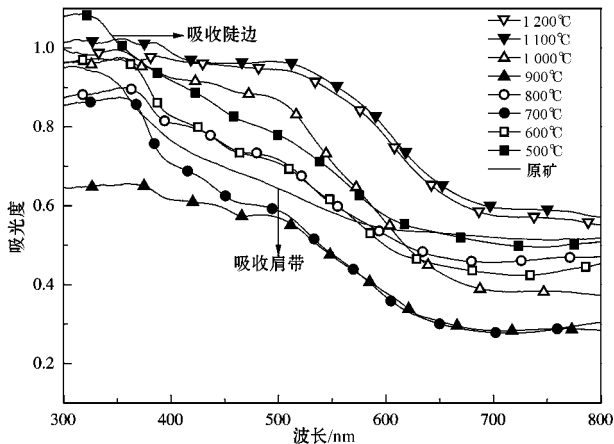


图 5 原矿及改性样品的紫外-可见漫反射吸收光谱  
Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of natural and modified samples

的吸收边向可见光方向发生了红移;另外在可见光区域,原样和改性样品的漫反射吸收光谱显示出一个很宽的吸收肩带,这说明原样和改性样品在可见光区域有着很宽的光谱响应范围。高温样品的吸收陡边很不明显,原因可能是复杂的杂质物相干扰了测试从而掩盖了吸收陡边的出现位置。

### 2.3 光催化还原降解甲基橙实验

#### 2.3.1 低温改性样品实验

低温改性样品(500~800℃)的甲基橙降解率随时间变化的曲线如图 6 所示。

由图 6 可知,低温改性样品的光催化降解率在每一时刻都明显高于其对应的暗室去除率,说明光

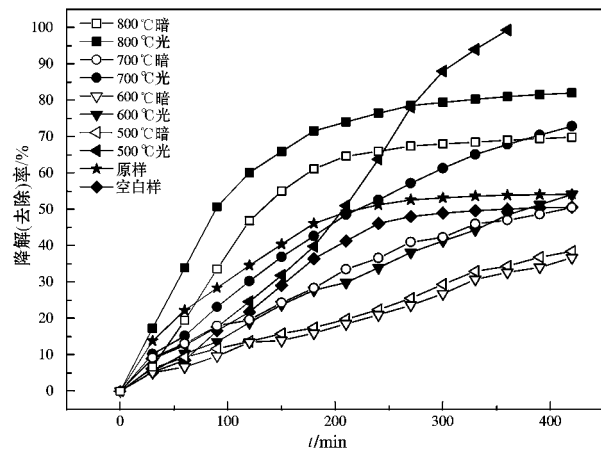


图 6 低温改性样品的光催化降解曲线及其暗室去除曲线

Fig. 6 Photocatalytic degradation and darkroom removal curves of low-temperature modified samples

的作用对降解率的提高作用很明显;光催化降解效果由差到好依次为空白样、600℃样品、原样、700℃样品、800℃样品、500℃样品,说明所有低温样品的降解效果基本上都要好于原样且在低温样品中500℃样品的降解效果最好;600℃样品的降解效果比原样稍差,其原因可能是降解实验的系统误差或600℃样品中出现了一些特殊的物相变化特征;700℃、800℃样品的降解效果比500℃样品差,原因可能是样品在700~800℃处于特殊的物相过渡阶段,与过渡物相的含量变化有一定关联。

### 2.3.2 高温改性样品实验

高温改性样品(900~1200℃)的甲基橙降解率随时间变化的曲线如图7所示。

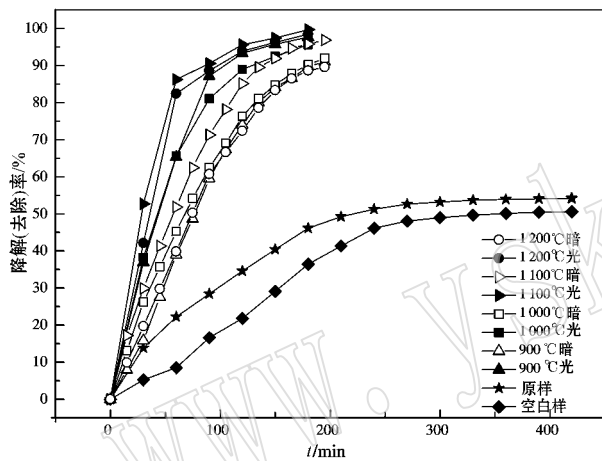


图7 高温改性样品的光催化降解曲线及其暗室去除曲线

Fig. 7 Photocatalytic degradation and darkroom removal curves of high-temperature modified samples

由图7可知,高温改性样品的光催化降解率在每一时刻都高于其对应暗室去除率的现象虽不明显,但这并不代表光的作用对降解率的提高作用不明显,因为高温改性样品的暗室去除率已经很高故降解率不可能比其高出很多,而且光催化的过程本身就是边吸附边降解的过程,因此对于高温改性样品光对降解率的提高作用也很明显;光催化降解效果由差到好依次为空白样、原样、1000℃样品、900℃样品、1200℃样品、1100℃样品,180 min时高温样品的降解率已很接近,均在95%左右,说明高温样品的降解效果都很好且相差不大,亦说明了所有高温样品的降解效果都远好于原样,高温样品的光催化降解效果整体好于低温样品,而且差距很明显。

### 2.3.3 不同热改性温度样品的可见光催化性能影响机制探讨

XRD数据显示红锌矿和锌铁尖晶石分别在600℃、700℃出现且一直保持到1200℃,闪锌矿、红锌矿、锌铁尖晶石的禁带宽度分别为3.6、3.2、1.9 eV(Akhtar *et al.*, 2009),600~1200℃样品中闪锌矿、红锌矿、锌铁尖晶石三相形成了二元、三元复合半导体,如图8所示(Xu and Schoonen, 2000; Boumaza *et al.*, 2010)。一种材料与其它材料形成复合半导体可使光生载流子有效分离从而提高其光吸收效率和光催化活性,故600~1200℃样品与原样相比理应表现出更强的光催化还原能力;500℃样品的光催化性能好于原样的原因可能是其中闪锌矿的结晶度高于原样以及过渡物相氧化硫酸锌的出现,需进行进一步探索。

低温改性样品中500℃样品的降解效果最好,其原因可能是600~800℃是闪锌矿向红锌矿、锌铁尖晶石转化的物相过渡阶段,过渡物相氧化硫酸锌不是半导体,故对于样品光催化活性的提高可能有负效应,而且低温改性样品中500℃样品闪锌矿的结晶度最高,其结构缺陷浓度较低,这也可解释500℃样品光催化性能最好;因为锌铁尖晶石的禁带宽度较小故有其参与的复合半导体的可见光催化活性更高,故600℃样品中闪锌矿-红锌矿的可见光催化活性低于700~800℃样品中有锌铁尖晶石参与的复合半导体,故600℃样品降解效果最差即光催化性能最差。

高温改性样品的降解效果整体明显好于低温改性样品,这可能与非半导体氧化硫酸锌的行为有关,其在500℃出现、900℃消失,即高温样品中均不存在氧化硫酸锌,因此其对低温样品复合半导体光催化活性的负效应可能导致了高温样品降解效果更好;而且高温样品中红锌矿及锌铁尖晶石的结晶度明显高于原样及低温样品,其结构缺陷浓度也较低,这也可解释高温样品的光催化性能最好。1100~1200℃样品中只有两种半导体物相组成的二元复合半导体即红锌矿-锌铁尖晶石,锌铁尖晶石是一种阴离子作面心立方最紧密堆积、 $Zn^{2+}$ 充填于四面体空隙、 $Fe^{3+}$ 充填于八面体空隙的半导体材料,其半导体作用机制与八面体空隙中 $Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 的占位情况有关(Jadhav *et al.*, 2011);Fe是天然闪锌矿含量最高的杂质元素,故热改性样品的光催化还原性能与Fe的行为有很大关联,随着热改性温度的升高,Fe逐渐从闪锌矿转移到锌铁尖晶石中,样品的可见光

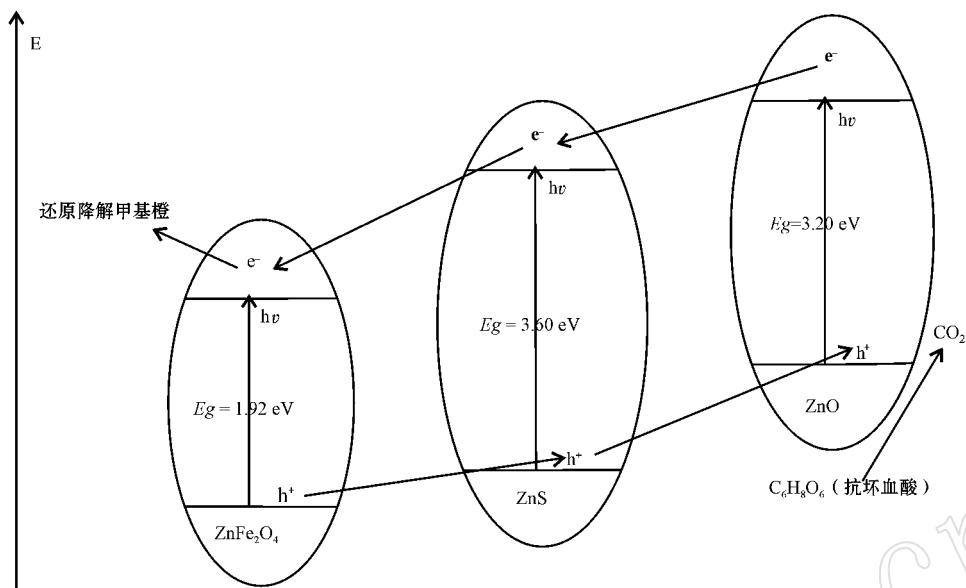


图 8 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnS/ZnO 复合半导体电子转移过程示意图

Fig. 8 Schematic diagram of charge transfer processes in ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnS/ZnO hybrid photocatalysts

催化能力不断提高；降解实验结果表明 1 100 ~ 1 200℃ 样品的光催化还原能力最强，即红锌矿-锌铁尖晶石二元复合半导体的光催化能力强于单一闪锌矿半导体及闪锌矿、红锌矿、锌铁尖晶石的其它类型复合半导体，其原因是红锌矿-锌铁尖晶石较其它类型复合半导体相比能在最大程度上帮助电子空穴对的分离，提高光生电子参与反应的机率即光催化反应活性。

UV-Vis DRS 的数据也验证了以上的一些推断。由图 4 可知，低温样品的吸收陡边对应波长都大于原样，这说明低温样品的可见光催化性能基本上好于原样；且在低温样品中随着改性温度的增加，吸收陡边对应波长有增大的趋势，即在可见光下会越来越强的光吸收能力，这可以解释从 600℃、700℃ 到 800℃ 样品的可见光催化能力越来越强，高温样品的可见光区域吸收肩带明显比原样及低温样品宽，这说明高温样品具有更宽的可见光吸收范围，因此比原样及低温样品具有更好的可见光催化性能。

### 3 结论

(1) 对天然闪锌矿进行热处理改性大大提高了其在可见光下的光催化还原能力；低温改性样品 (500 ~ 800℃) 中可见光催化活性最高的是 500℃ 改性样品，其余样品随着改性温度的升高其光催化活

性越来越高；高温改性样品 (900 ~ 1 200℃) 的可见光催化能力远高于低温改性样品。

(2) 热处理改性样品中的闪锌矿、红锌矿、锌铁尖晶石形成了二元、三元复合半导体导致其光催化还原能力高于原样；500 ~ 800℃ 出现的非半导体过渡物相氧化硫酸锌对改性样品的光催化活性有负效应，天然闪锌矿经过 1 100 ~ 1 200℃ 热处理改性后结晶度明显提高，其结构缺陷浓度也有所降低。

(3) 1 100 ~ 1 200℃ 样品中红锌矿-锌铁尖晶石二元复合半导体的可见光催化能力高于单一闪锌矿半导体及闪锌矿、红锌矿、锌铁尖晶石的其它类型复合半导体。

### References

- Akhtar M J, Nadeem M, Javaid S, *et al.* 2009. Cation distribution in nanocrystalline ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(40): 405 303-1 ~ 9.
- Boumaza S, Boudjemaa A, Bouguelia A, *et al.* 2010. Visible light induced hydrogen evolution on new hetero-system ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SrTiO<sub>3</sub> [J]. *Applied Energy*, 87(7): 2 230 ~ 2 236.
- Chen X B, Shen S H, Guo L J, *et al.* 2010. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation [J]. *Chemical Reviews*, 110: 6 503 ~ 6 570.

- Cheng P, Deng C S, Gu M Y, *et al.* 2007. Visible-light responsive zinc ferrite doped titania photocatalytic for methyl orange degradation [ J ]. *Journal of Materials Science*, 42( 22 ): 9 239~9 244.
- Geng B Y, Liu X W, Du Q B, *et al.* 2006. Structure and optical properties of periodically twinned ZnS nanowires [ J ]. *Applied Physics Letters*, 88( 16 ): 163 104~163 104.
- Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, *et al.* 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [ J ]. *Chemical Reviews*, 95 69~96.
- Inoue H, Moriwaki H, Maeda K, *et al.* 1995. Photoreduction of carbon dioxide using chalcogenide semiconductor microcrystals [ J ]. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 86 : 191~196.
- Jadhav S D, Hankare P P, Patil R P, *et al.* 2011. Effect of sintering on photocatalytic degradation of methyl orange using zinc ferrite [ J ]. *Material Letters*, 65( 2 ): 371~373.
- Kanemoto M, Shiragami T, Pac C J, *et al.* 1992. Effective photoreduction of carbon dioxide catalyzed by zinc sulfide quantum crystallites with low density of surface defects [ J ]. *J. Phys. Chem.*, 96( 8 ): 3 521~3 526.
- Kuwabata S, Nishida K, Tsuda R, *et al.* 1994. Photochemical reduction of carbon dioxide to methanol using ZnS microcrystallite as a photocatalyst in the presence of methanol dehydrogenase [ J ]. *Journal of The Electrochemical Society*, 141( 6 ): 1 498~1 503.
- Li Yan, Lu Anhuai and Wang Changqiu. 2006. An experimental study on photocatalytic reduction of methyl orange by natural sphalerite under visible light irradiation [ J ]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 25( 4 ): 304~308 ( in Chinese with English abstract ).
- Li Yan, Lu Anhuai and Wang Changqiu. 2007. Visible light-induced photoreductive activity of natural Fe-bearing sphalerite [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26( 6 ): 481~486 ( in Chinese with English abstract ).
- Linsebigler A L, Lu G Q and Yates J T. 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results [ J ]. *Chemical Reviews*, 95( 3 ): 735~758.
- Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, *et al.* 1985. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders [ J ]. *FEMS Microbiology Letters*, 29( 1~2 ): 211~214.
- Safontseva N Y and Nikiforov I Y. 2001. Electronic energy structure and the nature of chemical bonding in monoferrites with a spinel structure M( Mg, Mn, Ni, Zn )Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [ J ]. *Journal of Structural Chemistry*, 4( 3 ): 378~384.
- Stumm W and Sulzberger B. 1992. The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56( 8 ): 3 233~3 257.
- Thompson T L and Yates J T. 2006. Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub>-new photochemical processes [ J ]. *Chemical Reviews*, 106 : 4 428~4 453.
- Tsuji I, Kato H and Kudo A. 2005. Visible-light-induced H<sub>2</sub> evolution from an aqueous solution containing sulfide and sulfite over a ZnS-CuS<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>S solid-solution photocatalyst [ J ]. *Angewandte Chemie*, 117( 23 ): 3 631~3 634.
- Vaughan D J and Craig J R. 1979. Mineral chemistry of metal sulfides [ J ]. *NOAA university affairs, Eos Trans, AGU*, 60( 11 ): 159~159.
- Wu Jing, Li Yan, Qin Shan, *et al.* 2011. An In-situ high temperature XRD study on natural sphalerite [ J ]. *Acta Mineralogica Sinica*, 31( 4 ): 647~653 ( in Chinese with English abstract ).
- Xu Y and Schoonen M A. 2000. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals [ J ]. *American Mineralogist*, 85 : 543~556.
- Xu Y, Schoonen M A and Strongin D R. 1996. Thiosulfate oxidation: Catalysis of synthetic sphalerite doped with transition metals [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60( 23 ): 4 701~4 710.
- Zhao J L, Zhao L and Wang X P. 2008. Preparation and characterization of ZnO/ZnS hybrid photocatalysts via microwave-hydrothermal method [ J ]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2( 4 ): 415~420.

## 附中文参考文献

- 李艳, 鲁安怀, 王长秋. 2006. 天然闪锌矿可见光催化还原甲基橙的实验研究 [ J ]. *矿物岩石地球化学通报*, 25( 4 ): 304~308.
- 李艳, 鲁安怀, 王长秋. 2007. 天然含铁闪锌矿的可见光催化还原活性研究 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 26( 6 ): 481~486.
- 吴婧, 李艳, 秦善, 等. 2011. 天然闪锌矿原位高温 X 射线衍射研究 [ J ]. *矿物学报*, 31( 4 ): 647~653.