

Ag₂S/rGO 纳米复合材料的细菌还原制备及光电性能研究

谈碧玉, 石先阳*

(安徽大学 资源与环境工程学院, 合肥 230000)

摘要: 以一种革兰氏阴性菌(*S. oneidensis* MR-1)为生物还原剂, Na₂S₂O₃为电子受体, 在氧化石墨烯(GO)表面原位合成了 Ag₂S/rGO 纳米复合材料, 对其进行了表征和光电性能测试。结果表明, 细菌还原得到粒径约 10 nm 的 Ag₂S 纳米粒子, 均匀分布在还原氧化石墨烯(rGO)上; 光电性能测试表明, 与纯 Ag₂S 相比, Ag₂S/rGO 纳米复合材料电极的光电流密度约提高了 3 倍, 光生电子-空穴对的分离效率更高, 表现出更加优异的光电化学性能。

关键词: 纳米复合材料; 生物合成; 革兰氏阴性菌; 机理; 表征; 光电化学性能

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)03-0001-09

Study on bacterial reduction preparation and photoelectric properties of Ag₂S/rGO nanocomposites

TAN Bi-yu, SHI Xian-yang*

(School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230000, China)

Abstract: Ag₂S/rGO nanocomposites were synthesized *in situ* on the surface of GO using a gram-negative bacterium (*S. oneidensis* MR-1) as a biological reducing agent and Na₂S₂O₃ as an electron acceptor. The results showed that Ag₂S nanoparticles with a particle size of about 10 nm were uniformly distributed on reduced graphene oxide (rGO) surface. The photoelectric performance test showed that the photoelectric current density of the Ag₂S/rGO nanocomposites was about 3 times higher than that of the pure Ag₂S. The separation efficiency of the photoelectron-hole pair was higher than that of Ag₂S, and its photoelectric chemical performance was more excellent.

Key words: nanocomposites; biosynthesis; gram-negative bacteria; mechanism; characterization; photo-electrochemical test

在环境污染和能源危机的压力下, 迫切需要光催化技术来解决环境污染等问题, 确保人类社会的可持续发展^[1-2]。开发活性高、光生载流子分离效率快的催化材料是光催化技术的关键^[3]。太阳能具有可再生、零污染等特性, 被认为是化石燃料最有希望的替代品之一, 因此, 制备能充分利用太阳能的高效光催化剂至关重要^[4]。

氧化石墨烯(GO)作为典型的二维材料, 具有超高的比表面积(2600 m²/g)、优异的载流子迁移率、

良好的导电性等特点, 是一种非常理想的光催化材料^[5-6]。然而, GO 的零带隙结构, 限制了其在光电化学领域的发展。在半导体纳米材料中, 金属硫化物以其独特的光学特性, 在催化、光吸收、电化学等领域有着广阔的应用前景^[7], 可考虑将其引入而制备一种高效的石墨烯基光催化材料^[8]。其中, 纳米 Ag₂S 作为一种窄能隙半导体材料, 由于其表面效应和量子尺寸效应, 而具有很高的化学稳定性和良好的光学特性^[9-12]。

收稿日期: 2021-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51278001); 安徽省科技重大专项(202003a0702014)

第一作者: 谈碧玉, 女, 硕士研究生, 研究方向: 纳米复合材料的生物合成及其应用。E-mail: 1608956085@qq.com

*通信作者: 石先阳, 男, 教授, 研究方向: 污染控制与功能材料。E-mail: shixi381@163.com

目前, 已经有许多制备纳米 Ag_2S 的方法被开发出来^[13], 包括电化学法、溶胶-凝胶法、牺牲模板法等。然而, 传统合成方法存在有毒化学试剂、反应时间较长或反应温度较高等不足, 容易造成环境污染并且有害于人体的健康。因此, 寻找绿色简单、经济便捷、反应条件温和的制备方法, 对于大规模生产 Ag_2S 纳米材料具有重要意义。微生物法可以在温和的条件下合成纳米粒子, 是一种绿色环保的有效途径。*Shewanella oneidensis* MR-1(*S. oneidensis* MR-1)是一种兼性厌氧菌, 在自然界中大量存在, 并且具有较强的还原能力, 这种革兰氏阴性菌已被应用于金属^[14-15]和金属硫化物^[16]的还原。

本文以 *S. oneidensis* MR-1 为还原剂, 将 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子还原为 S^{2-} , 同时将氧化石墨烯(GO)变为还原氧化石墨烯(rGO), 在 rGO 纳米片上负载纳米 Ag_2S , 制备 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ 复合催化剂。对其进行结构和性能表征, 并对 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ 制备的纳米材料光电极进行循环伏安扫描(CV)、线性伏安特性扫描(LSV)、电流-时间($I-t$)等光电化学测试, 研究其光电性能。

1 实验

1.1 试剂

GO 购自拉丁(上海)生化科技股份有限公司; 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)由上海其福青材料科技有限公司生产; AgNO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等均为市售分析纯试剂, 实验用水为超纯水。

微量元素储备液: 称取 1.5 g 次氨基三乙酸, 用超纯水定容 500 mL, 使用 KOH 将 pH 调节至 6.5, 加入 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3.0 g, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.0 g, NaCl 1.0 g, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.18 g, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.18 g, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.025 g, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.02 g, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.01 g, H_3BO_3 0.01 g, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.01 g, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.3 mg, 待全部溶解混合均匀后定容 1000 mL 备用。

1.2 细菌还原制备纳米材料

1.2.1 培养基的配制

Luria-Bertani (LB)培养基: 在 2 L 纯水中溶解 20 g NaCl、20 g 蛋白陈和 10 g 酵母粉制备得到。

厌氧培养基配方为 0.048 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、9.532 g 4-羟乙基哌嗪乙磺酸(HEPES)、0.51 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、4.484 g 乳酸钠、0.93 g NaCl 和 10 mL 微量元素储

备液, 将其溶解于 2 L 纯水中, 搅拌均匀后在每个血清瓶中分装 50 mL 厌氧培养基, 充 N_2 15 min, 在 121°C 下灭菌 20 min 备用。

1.2.2 *S. oneidensis* MR-1 的培养

S. oneidensis MR-1 被接种于 LB 培养基后, 在 30°C 、150 r/min 的恒温震荡培养箱中培养 24 h 后, 得到的菌液在 6000 r/min 离心 5 min, 并用厌氧培养基洗涤 3 次。

1.2.3 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ 复合材料的制备

用厌氧培养基配制 25 mL 1% 的 SDBS, 加入 15 mL 1 mg/mL 的 GO 分散液超声处理, 将 200 mg PVP、0.5308 g AgNO_3 和 0.7756 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 依次加到混合溶液中, 常温下继续搅拌 4 h。用无菌注射器取上述混合液 2 mL 加入到装有厌氧培养基溶液的血清瓶中, 同时加入一定体积洗涤后的 *S. oneidensis* MR-1 溶液, 使血清瓶中菌的初始浓度 $\text{OD}_{600} = 0.5$ (约为 5×10^6 CFU/mL)。将血清瓶在恒温震荡培养箱中于 150 r/min, 30°C 避光培养 48 h。反应结束后, 将混合溶液在 6000 r/min 下离心 10 min, 再以 9000 r/min 离心 8 min, 将收集到的产物用纯水洗涤 3 次, 最后于 60°C 的烘箱中干燥 12 h。得到 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ 复合材料, 用于分析表征和电极制备。rGO 以 GO 分散液为原料和 *S. oneidensis* MR-1 在厌氧培养基中共同培养。将 PVP、 AgNO_3 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 依次加到混合溶液中, 在相同的条件下利用 *S. oneidensis* MR-1 介导合成 Ag_2S 纳米粒子。

1.3 样品分析表征

1) 形貌和结构表征。

用电子透射显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司 JEM-2100 型)表征样品的形貌, 并对其进行元素分析和面元素分布的检测。测试方法是将样品在乙醇溶液中均匀分散, 在铜网上滴入两滴悬浮溶液进行干燥处理。加速电压为 200 kV, 最大放大倍数为 1500 k。

X 射线晶体衍射仪(XRD, 日本 Rigaku 公司 Smart Lab 型)分析材料的晶体结构。检测条件 $\text{Cu-K}\alpha$ 为辐射源, 扫描范围(2θ) $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

用孔隙度分析仪(ASAP 2460)进行 N_2 吸附测试。实验参数: 将液氮在 180°C 的温度下脱气处理 12 h, 得到其比表面(BET)特征。

2) 化学图谱表征

用 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher 公司 ESCALAB 250Xi 型 XPS)测试样品的元素化学形态。以 $\text{Al-K}\alpha$ 为 X 射线辐射源, 以表面污染碳的 C 1s (B.E. = 284.8 eV)为基准校正其他元素的结合能。

用紫外可见分光光度计(UV-Vis)扫描样品的吸收光谱。取定量粉末分散在载台中,以硫酸钡作为参比。

Nexus870 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国 Nicolet 公司, Vertex80+Hyperion2000 型)对粉末样品进行红外光谱扫描测试。

荧光分光光度计(PL, Horiba Fluoro max plus 型)测试材料的荧光光谱,激发光源为 He-Cd 灯。

1.4 光电化学测试

将 40 mg 样品, 5 mg 聚偏二氟乙烯(PVDF)粘合剂和 5 mg 的乙炔黑混合用打浆机制成电极浆料。将浆料均匀涂覆在面积为 1 cm×1 cm 的 FTO 玻璃上制成玻璃电极。

测试三电极系统由铂网、涂上样品的 FTO 玻璃和饱和甘汞电极构成,并用 1 mol/L 的硫酸钠(Na₂SO₄)溶液作为电解液,以 300 W 氙灯做光源,用电化学工作站(上海辰华仪器有限公司 CHI600E 型)对制备材料的光电化学性能进行评价。

2 结果与讨论

2.1 实验材料及仪器

微生物法合成 Ag₂S/rGO 复合材料的可能机理如图 1 所示。首先, SDBS 作为连接剂将 Ag⁺粘附在比表面积较大的 GO 上, S₂O₃²⁻和 *S. oneidensis* MR-1 共同在厌氧培养基中培养。*S. oneidensis* MR-1 作为一种典型的还原菌, Psr 系统和 Sir 系统是它的电子通道, PsrA 和 SirA 起着终端还原酶的作用。S₂O₃²⁻进入到 *S. oneidensis* MR-1 的细胞周质内,接受细胞内源呼吸产生的电子,电子从 Psrc 传递到 Psrc, S₂O₃²⁻被还原成 SO₃²⁻, 生成的 SO₃²⁻被 Sir 系统进一步还原^[24]。SirA 从 MQ 获得电子将 SO₃²⁻还原为 S²⁻, 随后 S²⁻扩散到细胞外与 GO 上的 Ag⁺结合生成 Ag₂S。同时由于 GO 良好的导电能力,电子也可以由 *S. oneidensis* MR-1 直接传递到 GO 上, GO 被还原为 rGO, 最后合成的 Ag₂S 被吸附在 rGO 上形成 Ag₂S/rGO 纳米复合材料。

2.2 形貌和结构表征

2.2.1 形貌和元素分析

图 2 为采用透射电镜对 Ag₂S/rGO 粉末样品进

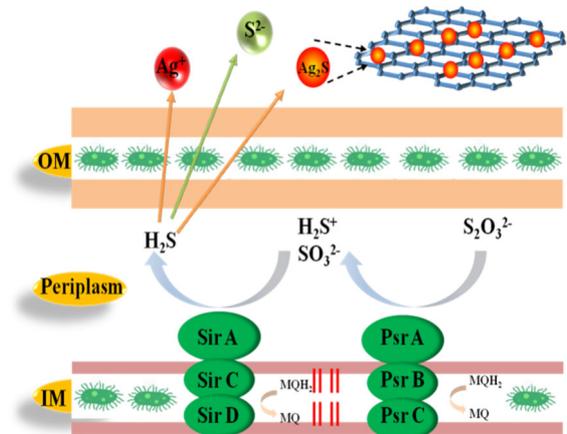


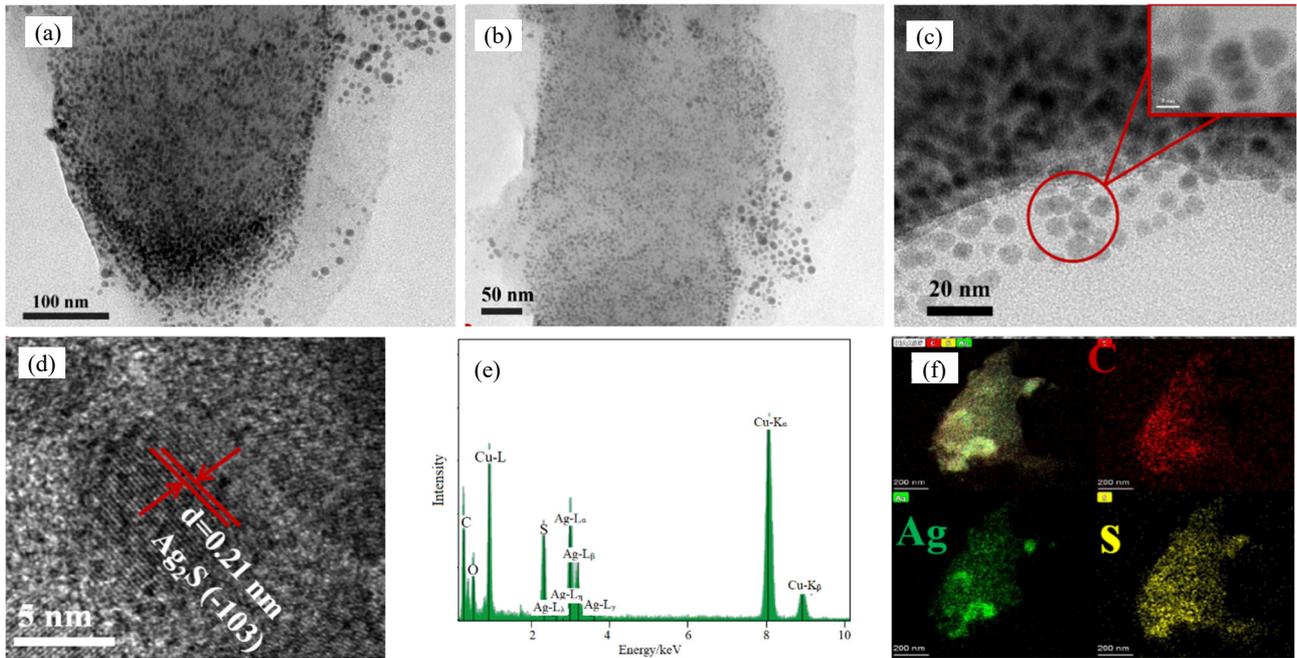
图 1 *S. oneidensis* MR-1 合成 Ag₂S/rGO 的机理示意图

Fig.1 Mechanism diagram of Ag₂S/rGO synthesis by *S. oneidensis* MR-1

行表征的结果。由图 2(a)~(c)可以看出,微生物法一步合成的 Ag₂S 较为均匀地分布在 rGO 的表面上,其粒径大小在 10 nm 左右。比表面积较大的 rGO 能够为其提供较多的活性位点和有效地阻止 Ag₂S 纳米颗粒的团聚。由图 2(d)的高分辨率透射电镜(HR-TEM)图像可以清晰地观察到 Ag₂S 的晶格条纹,说明其具有较高的结晶度。Ag₂S 主要有两种晶型:单斜晶体(α -Ag₂S)和面心立方体(β -Ag₂S)。HR-TEM 晶格间距测量结果显示晶面间距 $d=0.21$ nm, 对应 α -Ag₂S 的(103)晶面。图 2(e)能量色散光谱(EDX)证实 Ag₂S/rGO 纳米复合材料中存在着 C、Ag 和 S 三种元素。图 2(f)的元素选区面扫描图,进一步证实了 C、Ag 和 S 的分布状态,可以看出 Ag₂S NPs 被成功负载地在 rGO 纳米片上。

2.2.2 比表面(BET)测定

图 3 为样品 BET 测定结果。由图 3(a)的 N₂ 吸附-脱附等温曲线可以看出, Ag₂S/rGO 纳米复合材料的比表面积从 Ag₂S 的 2.2 m²/g 增加到 4.3 m²/g, 说明 *S. oneidensis* MR-1 的介导可以合成比表面积更大的催化剂,有利于光催化性能的提高。图 3(b)是样品的孔径分布图,可以看到样品的孔径主要分布在小于 10 nm 的范围内。结合上述 TEM 图也可以看出所制备的 Ag₂S/rGO 纳米复合材料的比表面积较大, Ag₂S 的分散性很好。



(a)/(b). TEM(100/50 nm); (c)/(d). HR-TEM(20/5 nm); (e). 能谱(EDX); (f). 元素分布(Elemental distribution) $\alpha\beta\gamma\lambda$

图 2 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ 的形貌表征 Fig.2 Morphology characterization of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$

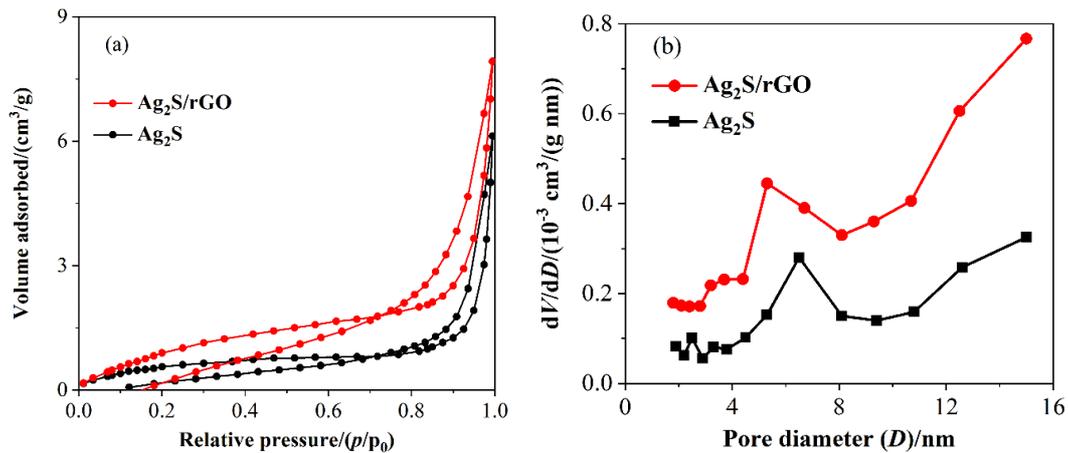


图 3 Ag_2S 和 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ 的比表面测试 N_2 吸附-脱附曲线(a)和孔径分布图(b)

Fig.3 N_2 adsorption-desorption curve (a) and pore size distribution diagram (b) of Ag_2S and $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ BET test

2.2.3 XRD 分析

Ag_2S 、rGO 和 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ 样品的 XRD 图谱如图 4 所示。 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ 纳米复合材料在 2θ 为 28.97° 、 31.52° 、 34.39° 、 36.56° 、 37.72° 、 40.74° 、 43.41° 、 45.42° 和 53.28° 处的特征衍射峰, 分别归因于 α - Ag_2S (JCPDS No.14-0072)的(-111)、(111)、(-112)、(-121)、(121)、(-103)、(031)、(200)和(-213)晶面, 表明 Ag_2S 已成功合成。而在 $2\theta = 20.7^\circ$ 的位置上的特征峰, 这是 rGO 的特征衍射峰, 说明 *S. oneidensis* MR-1 将 GO 还原。

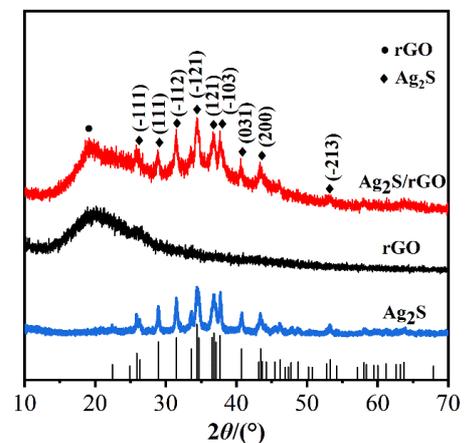


图 4 Ag_2S 、rGO 和 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ 的 X 射线晶体衍射图谱
Fig.4 X-ray crystal diffraction pattern of Ag_2S , rGO, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$

2.3 化学图谱表征

2.3.1 FT-IR 分析

FT-IR 光谱如图 5 所示, GO 的光谱在 1630 cm⁻¹ 和 1392 cm⁻¹ 处出现了两个特征振动峰, 分别归因于 C=O 和 O-H 的伸缩振动峰, 在 1085 cm⁻¹ 处的振动峰证明了 C-O 键的存在^[17-18]。观察 Ag₂S/rGO 纳米复合材料的光谱, 上述特征峰的强度明显降低, 大量的含氧基团的明显减少, 表明 GO 被还原为 rGO。

2.3.2 XPS 分析

XPS 可以提供原子的价态信息, 用于研究纳米材料中的元素组成。Ag₂S/rGO 样品的 XPS 测定结果如图 6 所示。

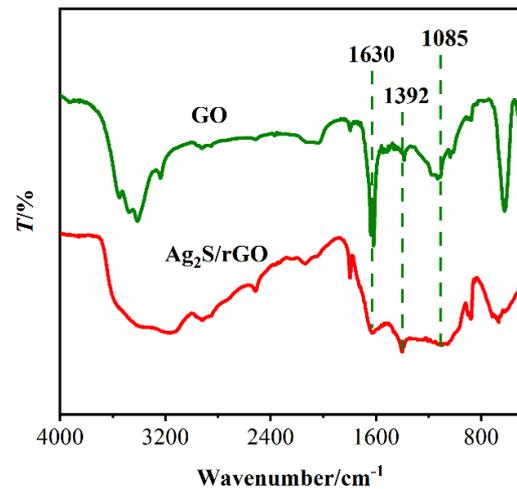
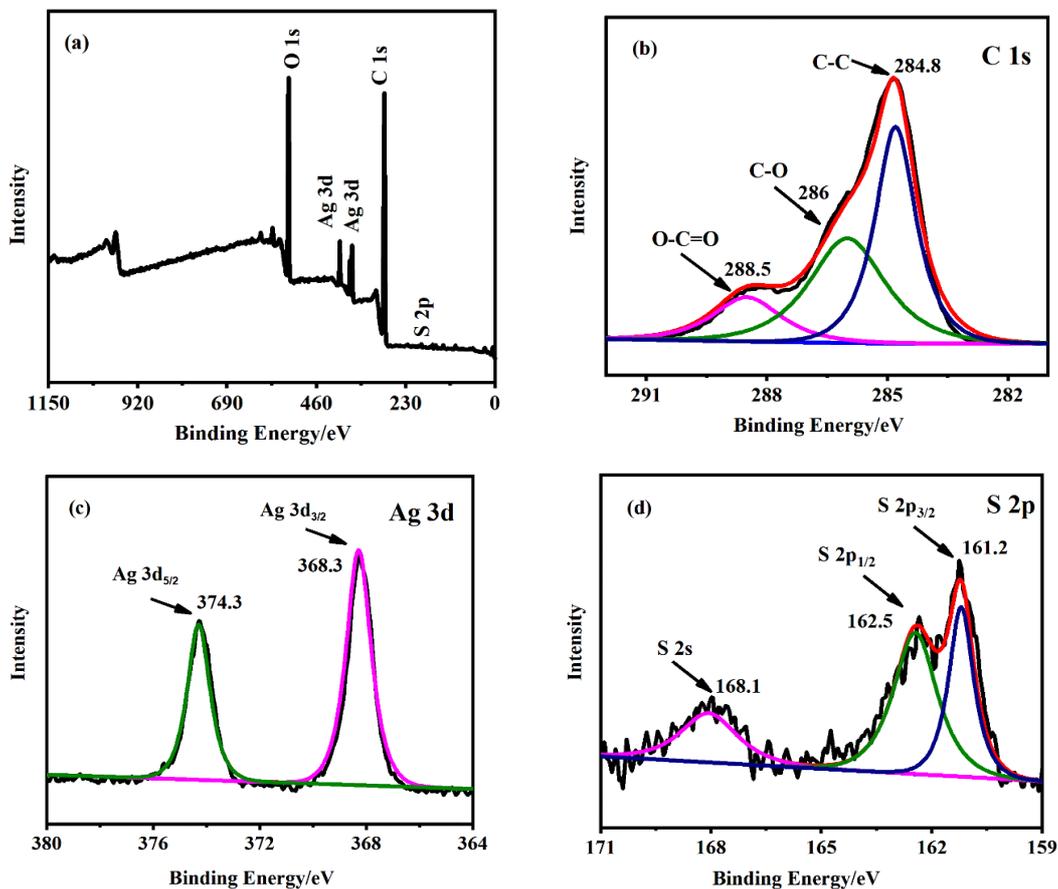


图 5 GO 和 Ag₂S/rGO 的红外光谱图

Fig.5 FT-IR spectrum of GO and Ag₂S/rGO



(a). 全谱图(Full spectrum);(b). C 1s; (c). Ag 3d; (d). S 2p

图 6 Ag₂S/rGO 的 XPS 能谱图

Fig.6 The XPS spectrum of Ag₂S/rGO

图 6(a)为 Ag₂S/rGO 复合材料的全谱图, 从中可以看到有 Ag、O、S 和 C 四种元素及其对应的特征峰。在图 6(b)中, Ag₂S/rGO 的 C 1s 谱图显示出 3 个峰, 位于 284.8、286 和 288.5 eV, 分别对应于 C-C、C-O 和 O-C=O 官能团, 含氧官能团在 XPS 中明

显减少, 结果与 FT-IR 光谱一致, 表明 GO 被成功还原^[19]。图 6(c)为 Ag 3d 的高分辨谱, 在 368.3 eV 和 374.3 eV 的峰对应于 Ag 3d_{5/2} 和 Ag 3d_{3/2} 轨道, 表明 Ag 是以 Ag⁺ 的形式存在的^[20-21]。图 6(d)中 S 2p 的 XPS 谱图, 在 161.2 eV 和 162.5 eV 处的峰对应

于 $S 2p_{3/2}$ 和 $S 2p_{1/2}$ 轨道的结合能, 表明复合材料中的 S 是以 S^{2-} 形式出现。

2.3.3 荧光光谱(PL)分析

为了研究光生电子-空穴对的复合情况, 对 Ag_2S 和 Ag_2S/rGO 纳米复合材料进行 PL 测试, 结果如图 7 所示。由图 7 可见, 在 379 nm 的激发波长下, 分析 480 nm 处强特征峰的变化程度, 结果如图 7。纳米 Ag_2S 由于光生电子和空穴的迅速复合而表现出强烈的发射峰, 而随着 rGO 的引入, Ag_2S/rGO 纳米复合材料表现出明显的荧光淬灭, 证明 rGO 和 Ag_2S 的协同作用提高了光生载流子分离效率。

2.3.4 吸收光谱(UV-Vis)分析

图 8 为紫外可见吸收光谱图。

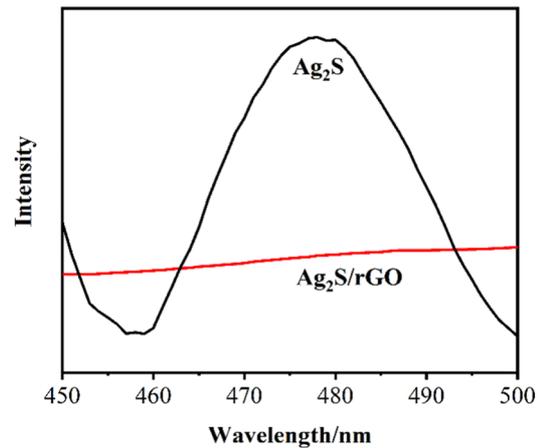


图 7 Ag_2S 和 Ag_2S/rGO 的荧光光谱图

Fig.7 Fluorescence spectra of Ag_2S and Ag_2S/rGO

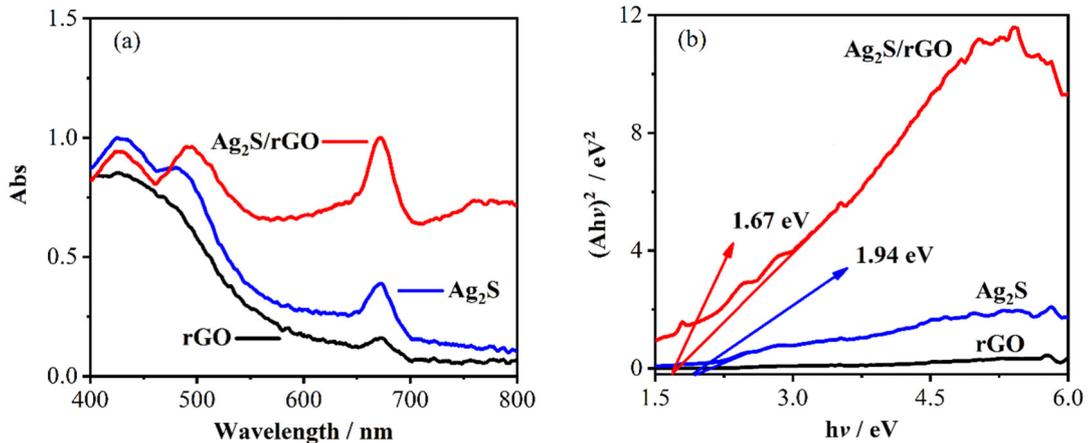


图 8 (a) rGO 、 Ag_2S 和 Ag_2S/rGO 的紫外可见漫反射光谱; (b) rGO 、 Ag_2S 和 Ag_2S/rGO 的 $(Ah\nu)^2$ - $h\nu$ 曲线

Fig.8 (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra of rGO , Ag_2S and Ag_2S/rGO ; (b) $(Ah\nu)^2$ vs. $h\nu$ curves of rGO , Ag_2S and Ag_2S/rGO

图 8(a)表明, 与 Ag_2S 相比, Ag_2S/rGO 复合材料对可见光的吸收性能明显增强, 在 500~800 nm 处的吸收增强幅度较大, 改善了 rGO 和 Ag_2S 纳米材料对于可见光的吸收效果。在可见光区域, Ag_2S/rGO 纳米复合材料吸收光的响应强度在不断增加, 可以充分利用太阳光中的可见光。导体材料的禁带宽度与其光学和电学性能密切相关, 根据禁带宽度的计算公式^[22]:

$$Ah\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

式中, A 为吸收系数, h 为普朗克常数, ν 为光的频率, K 为吸收常数, E_g 为禁带宽度。

计算结果如图 8(b)所示, 与 Ag_2S 的禁带宽度 1.94 eV 相比, 本研究制备的 Ag_2S/rGO 纳米复合材料的禁带宽度减小到 1.67 eV。表明由于 rGO 的掺入, Ag_2S/rGO 纳米复合材料的禁带宽度变窄, 使得

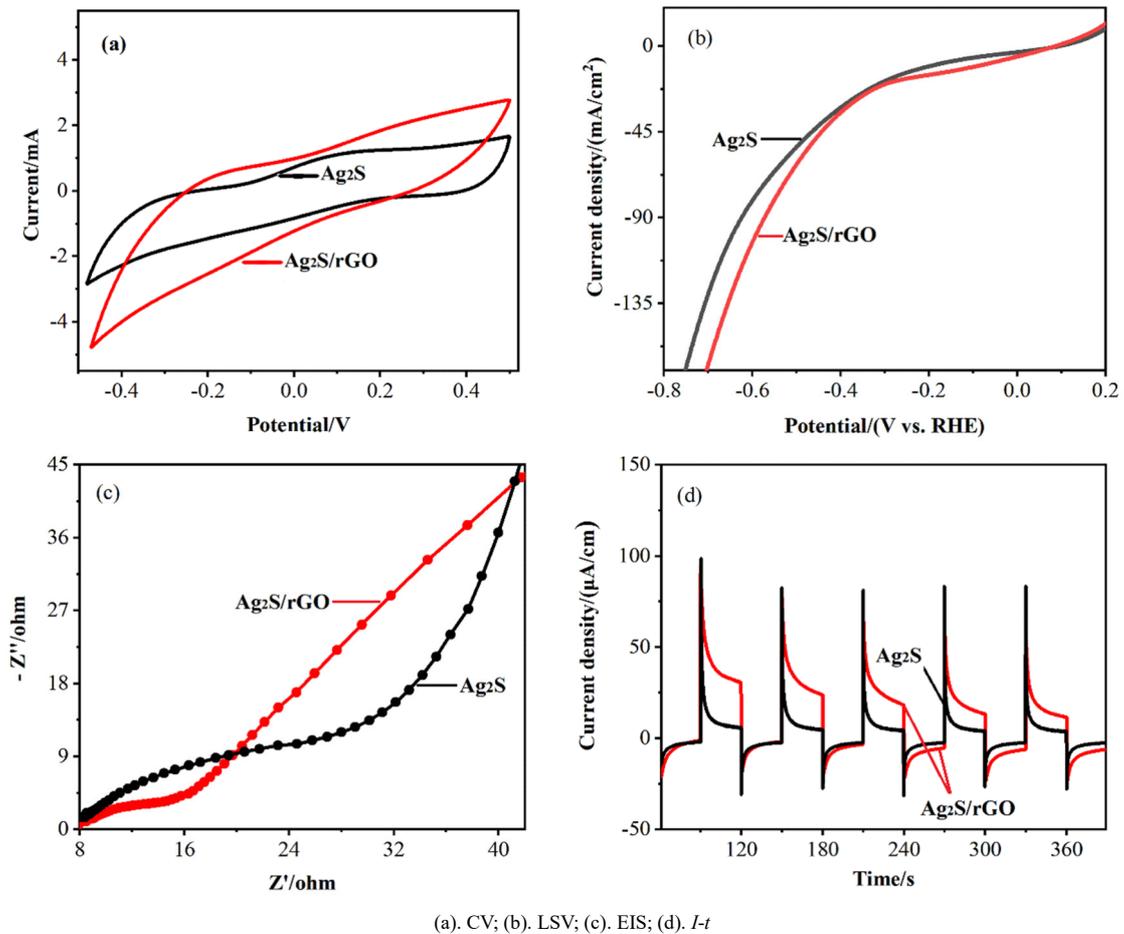
光响应范围拓宽到可见光区域, 增强了纳米材料对可见光的利用效率, 提高了光催化剂在可见光下的催化活性。

2.4 材料的光电性能

2.4.1 测试结果

用电化学工作站三电极系统进行 Ag_2S 和 Ag_2S/rGO 两种纳米材料所制作电极的光电化学测试, 结果如图 9 所示。

图 9(a)为两种电极的 CV 曲线。由图可见, Ag_2S 的电导率和电活性相对较弱, 所以它的 CV 电流较低; Ag_2S/rGO 纳米复合材料的 CV 电流远远高于 Ag_2S 纳米材料。在相同的条件下, 用 Ag_2S 和 Ag_2S/rGO 分别作为光电极进行 LSV 测试, 以观察其光电特性, 结果如图 9(b)所示, Ag_2S/rGO 纳米复合材料的起始电位小于纳米 Ag_2S , 从而更容易进行

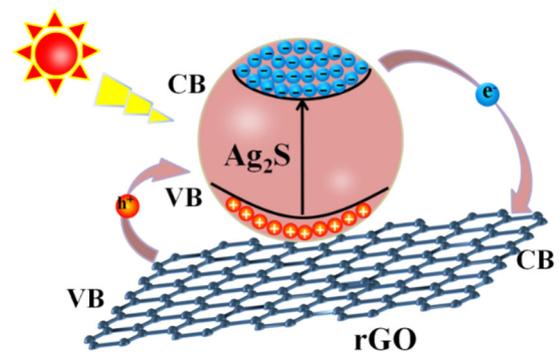
图9 Ag₂S/rGO 和 Ag₂S 纳米材料电极的电化学性能测试曲线Fig.9 Electrochemical performance test curves of Ag₂S/rGO and Ag₂S nanomaterial electrode

催化反应。通过电化学阻抗谱(EIS)测试 Ag₂S 和 Ag₂S/rGO 纳米复合材料中载流子的产生和迁移能力。一般而言, 电化学阻抗半圆的直径越小, 电荷在移动的过程中的电阻就越小, 从而显示出更大的表面电极响应^[23]。如图 9(c)所示, Ag₂S/rGO 纳米复合材料的圆弧半径小于 Ag₂S, 说明 Ag₂S/rGO 复合材料具有更好的导电性, 证实 rGO 的加入增强了复合材料的电导率和电荷分离能力。综合 LSV 与 EIS 曲线可以得出, Ag₂S/rGO 纳米复合材料中光生电子-空穴对复合的几率大大地降低, 因此, 它的光催化活性更高。*I-t* 的测试是在相等的时间间隔内, 保持暗电流与光电流之间的来回切换, 观察光电流响应的变化程度。图 9(d)展示了 Ag₂S 和 Ag₂S/rGO 纳米复合材料的瞬态光电流测量结果, Ag₂S/rGO 纳米复合材料的光电流强度出现了显著的增强, 最高可以达到 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 并且 Ag₂S/rGO 纳米复合材料的光电流密度约为 Ag₂S 纳米材料(13 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 的 3 倍, 表明复合材料中光生电子-空穴对的分离效率更高。这可能是由于 Ag₂S 和 rGO 纳米片之间的相互作用,

从而延长了电子-空穴对的寿命。

2.4.2 Ag₂S/rGO 的光电性能机理分析

基于本文的实验结果, 针对 Ag₂S/rGO 纳米复合材料提出了一种促进电子-空穴对分离的可能机制, 如图 10 所示。

图 10 Ag₂S/rGO 纳米复合材料中电子迁移的示意图Fig.10 Schematic diagram of electron migration in Ag₂S/rGO nanocomposites

在可见光的照射下, Ag_2S 与 rGO 中的电子从价带(VB)被激发到导带(CB), 从而在 CB 中产生电子, 在 VB 中留下空穴。由于 rGO 具有优异的载流子迁移率, Ag_2S CB 中的电子会被转移到 rGO 的 CB 上^[11, 25], rGO VB 上的一部分空穴又会转移至 Ag_2S 的 VB 中, 从而有效地促进电子-空穴对的分离^[26]。因此, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ 纳米复合材料的构建可以大大提升载流子的分离效率, 从而提升纳米材料光电极的光电化学响应。

3 结论

1) 利用 *S. oneidensis* MR-1 的介导原位合成 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ 纳米复合材料。*S. oneidensis* MR-1 作为还原剂, 不仅可以同时还原 GO 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 合成的纳米材料具有良好的生物相容性和优异的光学性能。

2) 表征测试结果表明, 生物合成法将 GO 成功还原为 rGO, 粒径大小在 10 nm 左右的 Ag_2S NPs 较均匀地分布在 rGO 的表面, rGO 巨大的比表面积有效地阻止 Ag_2S 纳米颗粒的团聚。

3) 在相同条件下, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ 的光电流密度($40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)明显大于 Ag_2S ($13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ 纳米复合材料有效地提高了光生电子-空穴对的分离效率, 从而获得更加优异的光电化学响应。

参考文献:

- [1] HU H H, WEI W, JIANG Z F, et al. *In situ* formation of small-scale Ag_2S nanoparticles in carbonaceous aerogel for enhanced photodegradation performance [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 292: 111476-111486.
- [2] YE Y, ZANG Z G, ZHOU T W, et al. Theoretical and experimental investigation of highly photocatalytic performance of CuInZnS nanoporous structure for removing the NO gas [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 357: 100-107.
- [3] KUMAR K R, MOHAN B S, ANJANEYULU R B, et al. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanocomposite photocatalyst: Effective degradation of 4-Nitrophenol [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2018, 553(15): 190-194.
- [4] ZHANG G, LIU G, WANG L, et al. Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(21): 5951-5984.
- [5] MIZUTARU T, MARZUN G, KOHSAKOWSKI S, et al. Peptide cross-linkers: Immobilization of platinum nanoparticles highly dispersed on graphene oxide nanosheets with enhanced photocatalytic activities [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(11): 9996-10002.
- [6] SIM U, MOON J, LEE J, et al. Double-layer graphene outperforming monolayer as catalyst on silicon photocathode for hydrogen production [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(4): 3570-3580.
- [7] AWADALLAH O, CHENG Z. Study of the fundamental phase formation mechanism of sol-gel sulfurized $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using in situ Raman spectroscopy [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 176: 222-229.
- [8] 曾斌, 曾武军, 刘万锋. 通用法制备石墨烯/硫化铜微米花和石墨烯/硫化亚锡微米花及在水污染处理中的应用[J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(3): 494-498.
ZENG B, ZENG W J, LIU W F. Synthesis of graphene/copper sulfide micron flowers and graphene/stannous sulfide micron flowers by general method and their application in water pollution treatment [J]. *Journal of Artificial Crystals*, 2019, 48(3): 494-498.
- [9] JING L, XU Y, ZHANG M, et al. Novel Ag_2S quantum dot modified 3D flower-like SnS_2 composites for photocatalytic and photoelectrochemical applications [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(1): 63-72.
- [10] AYODHYA D, VEERABHADRAM G. Synthesis and characterization of g- C_3N_4 nanosheets decorated Ag_2S composites for investigation of catalytic reduction of 4-nitrophenol, antioxidant and antimicrobial activities [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1186: 423-433.
- [11] DASARI A, GUTTENA V. Sunlight-driven competent photocatalytic degradation of crystal violet using sonochemically produced GO capped Ag_2S nanocomposites [J]. *Materials Today Communications*, 2019, 19: 157-169.
- [12] 许达, 姜义田, 曾科南, 等. $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}/\text{MoS}_2$ 的制备及在无酶电化学过氧化氢传感中的应用[J]. *中国科学技术科学*, 2019, 49(12): 1495-1506.
XU D, JIANG Y T, ZENG K N, et al. Preparation of $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}/\text{MoS}_2$ and its application in electrochemical hydroperoxide sensing [J]. *Science China: Technical Science*, 2019, 49(12): 1495-1506.
- [13] 张慧勇. $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}$ 核壳结构纳米粒子的合成及光热转换性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2019, 31(11): 1916-1920.
ZHANG H Y. $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}$ synthesis and photothermal conversion properties of core-shell nanoparticles [J]. *Chemical Research and Application*, 2019, 31(11): 1916-

- 1920.
- [14] KANG C H, SO J S. Antibiotic and heavy metal resistance in *Shewanella putrefaciens* strains isolated from shellfishes collected from West Sea, Korea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 112(1): 111-116.
- [15] XU Y S, ZHENG T, YONG X Y, et al. Trace heavy metal ions promoted extracellular electron transfer and power generation by *Shewanella* in microbial fuel cells [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 542-547.
- [16] XIAO X, ZHU W W, YUAN H, et al. Biosynthesis of FeS nanoparticles from contaminant degradation in one single system [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2016, 105: 214-219.
- [17] CUI C, WANG Y, LIANG D, et al. Photo-assisted synthesis of Ag₃PO₄/reduced graphene oxide/Ag hetero-structure photocatalyst with enhanced photo-catalytic activity and stability under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 158/159: 150-160.
- [18] CHEN X, DAI Y, GUO J, et al. Novel magnetically separable reduced graphene oxide (RGO)/ZnFe₂O₄/Ag₃PO₄ nanocomposites for enhanced photocatalytic performance toward 2,4-dichlorophenol under visible light [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(3): 568-578.
- [19] GUO S N, MIN Y L, FAN J C, et al. Stabilizing and improving solar H₂ generation from Zn_{0.5}Cd_{0.5}S nanorods @MoS₂/RGO hybrids via dual charge transfer pathway [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 8(5): 2928-2934.
- [20] SOLOMON G, MAZZARO R, YOU S, et al. Ag₂S/MoS₂ nanocomposites anchored on reduced graphene oxide: fast interfacial charge transfer for hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(25): 22380-22389.
- [21] ZHAO W, TU X Y, WANG X M, et al. Novel p-n hetero-junction photocatalyst fabricated by flower-like BiVO₄ and Ag₂S nanoparticles: Simple synthesis and excellent photocatalytic performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1173-1181.
- [22] LI Q, SHI T, LI X, et al. Remarkable positive effect of Cd(OH)₂ on CdS semiconductor for visible-light photocatalytic H₂ production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 229: 8-14.
- [23] KUMAR A, REDDY K L, KUMAR S, et al. Rational design and development of lanthanide-doped NaYF₄@CdS-Au-RGO as quaternary plasmonic photocatalysts for harnessing visible-near-infrared broadband spectrum [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(18): 15565-15581.
- [24] BURNS J L, DICHRISTINA T J. Anaerobic respiration of elemental sulfur and thiosulfate by *Shewanella oneidensis* MR-1 requires psrA, a homolog of the phsA gene of *Salmonella enterica* Serovar *Typhimurium* LT2 [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2009, 75(16): 5209-5217.
- [25] HUO P, LIU C, WU D, et al. Fabricated Ag/Ag₂S/reduced graphene oxide composite photocatalysts for enhancing visible light photocatalytic and antibacterial activity [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 57: 125-133.
- [26] LI X, SHEN D, LIU C, et al. Fabricated rGO-modified Ag₂S nanoparticles/g-C₃N₄ nanosheets photocatalyst for enhancing photocatalytic activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 554: 468-478.