

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 的制备及光催化性能研究

郑丹丹 常薇* 席强 郁翠华

(西安工程大学环境与化学工程学院, 西安 710048)

摘 要 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为包覆剂,通过共沉淀法成功合成了不同配合比的硫锌镉($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$)材料。利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和红外光谱(FT-IR)等手段对其形貌、结构和光学性质进行了表征,并研究了制得的材料对亚甲基蓝和罗丹明 B 的光催化降解性能和重复使用率。结果表明, $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 材料具有较好的光催化性能,在光照 75min 条件下, $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 对亚甲基蓝和罗丹明 B 的降解率分别达到 60% 和 70%。 $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 重复使用 5 次,对亚甲基蓝的降解率是原降解率的 80% 以上。

关键词 硫锌镉,共沉淀法,光催化

Preparation and photocatalytic activity of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$

Zheng Dandan Chang Wei Xi Qiang Yu Cuihua

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xian Polytechnic University, Xi'an 710048)

Abstract Zinc cadmium sulfide ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$) nanomaterials with different ratio were successfully synthesized by co-precipitation method used polyvinylpyrrolidone (PVP) as coating agent. The morphology, structure and optical characteristics of materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The photocatalytic degradation property and the repetition rate of prepared materials to methylene blue and rhodamine B were studied. The results showed that $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ had better photocatalytic activity. The degradation rate of $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ to methylene blue and rhodamine B reached 60% and 70% respectively under light irradiation for 75min. The degradation rate of methylene blue was more than 80% of original degradation rate when $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ was repeated use for 5 times.

Key words $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, co-precipitation method, photocatalysis

有机污染物对环境的污染严重,光催化降解有机污染物由于降解效率高,不需要进行二次净化处理,非选择性降解和低成本等特点已引起广泛的研究兴趣。开发可见光响应的半导体光催化剂^[1-3]更为切实可用,将有相似晶格结构和相近的原子半径的硫化锌(ZnS)与硫化镉(CdS)合成硫锌镉($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$)固溶体,由于这种固溶体的价带和导带位置可通过改变固溶体中锌与镉的摩尔配合比来进行调控^[4-7],且光生电子-空穴可以在连续的价带和导带中移动,而不是在离散的施主杂质能级或受体杂质能级中移动^[8],因此 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 固溶体的光催化性能优良。采用共沉淀法^[9]制备 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 固溶体的反应条件温和,不需要高温高压,对设备要求不高,体系化学均匀性好,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是线型高分子聚合物,毒性低,具有良好的溶解性、高分

子表面活性和复配能力,可通过动力学控制金属颗粒在不同晶面上的生长速率从而生成各向异性的纳米粒子^[10]。本研究以 PVP 为包覆剂,通过共沉淀法合成 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 固溶体,并研究了制得的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 对有机染料的光催化降解率和重复利用率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸锌 [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]、醋酸镉 [$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]、硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)、氢氧化钠(NaOH),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分析纯),德国 BASF 公司。

电子天平(AL204 型),梅特勒-托利多仪器(上

基金项目:西安工程大学学科建设项目(107090817);陕西省协同创新项目(2015ZX-25);大学生创新创业项目(1721)

作者简介:郑丹丹(1994-),女,硕士,主要研究方向为光催化材料的制备及性能研究。

联系人:常薇(1972-),女,博士,教授,主要从事光催化材料的制备及性能研究。

海)有限公司;恒温磁力搅拌器(94-2 型),上海梅颖浦仪器制造有限公司;旋转蒸发仪(RE-2000B 型),上海亚荣生化仪器厂;低速离心机(TGL-16G 型),上海安亭科学仪器厂;光催化反应仪(BL-GHX-V 型),西安比朗生物科技有限公司;真空管式炉(BTF-1500C 型),安徽贝意克设备技术有限公司;自动程控烘箱(DGG-9070BD 型),杭州卓驰仪器有限公司;超纯水机(Milli-Q Reference 型),美国默克密理博公司;扫描电子显微镜(SEM,Quanta 型),美国 FEI 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Frontier 型),铂金埃尔默仪器有限公司;X 射线衍射分析仪(XRD,Dmax-Rapid II 型),日本理学株式会社;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-2450 型),上海精密科学仪器有限公司。

1.2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 的制备

将 2.1g PVP 加入 100mL 蒸馏水,搅拌使其溶解;待溶液澄清透明后,根据 Zn^{2+} 与 Cd^{2+} 不同摩尔配合比(1:0、1:0.25、1:0.50、1:0.75、1:1.00)分别加入不同体积的 0.1mol/L 的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 0.1mol/L 的 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液,边加边搅拌,再用 NaOH 调节溶液 pH 至 8~9,加入 30mL 0.2mol/L 的 CH_3CSNH_2 水溶液;60℃ 恒温并搅拌反应 5h,停止反应后陈化 12h;得到的溶液采用旋转蒸发仪(RE-2000B 型,上海亚荣生化仪器厂)浓缩后,加入蒸馏水并搅拌,待其出现沉淀后静置,离心,用蒸馏水清洗样品 3 次后采用真空管式炉(BTF-1500C 型,安徽贝意克设备技术有限公司)45℃ 下烘干,得到样品 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$)。

1.3 光催化性能测试

光催化降解实验在具有石英夹套和通过循环水冷却的光化学反应仪中进行,其中氙灯和反应器表面之间的距离固定为 8cm。利用 300W 氙灯作为光源,亚甲基蓝和罗丹明 B 有机染料作为模拟废水,用所制备的材料降解上述染料。

首先,配制浓度为 2×10^{-5} mol/L 的亚甲基蓝溶液,置于 250mL 容量瓶中储存,称取 30mg 所制备的样品于试管中,并设置一组空白对照,分别量取 30mL 亚甲基蓝水溶液于各试管中,放置于光催化反应仪(BL-GHX-V 型,西安比朗生物科技有限公司)中。然后在暗室搅拌吸附 60min,使其达到良好的分散性和吸附-脱附平衡,打开光源,每隔 15min 取样 1 次,离心分离,取上清液在 668nm 测定亚甲基蓝溶液的吸光度。

采用同样方法测试样品对罗丹明 B 的降解性能,在 554nm 测定罗丹明 B 溶液的吸光度。

1.4 重复使用性测试

称取 30mg $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 于试管中,加入 30mL 亚甲基蓝溶液,暗室 1h,达到吸附-脱附平衡,取样 1 次,离心,测试;倒掉试管中的上清液并烘干,再次加入 30mL 亚甲基蓝溶液,重复上述过程 5 次。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,波数 1642 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,波数 1421 和 1285 处表示 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动, $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 特征吸收峰的存在,说明产品中有包覆剂 PVP,从催化实验看出,PVP 可增强产品的溶解性,使产品充分与染料溶液接触,光催化效果增强;此外,1004 处为 Cd-S/Zn-S 振动吸收峰^[11-12],没有吸收较弱的杂质峰出现,说明制得的样品纯度较高。

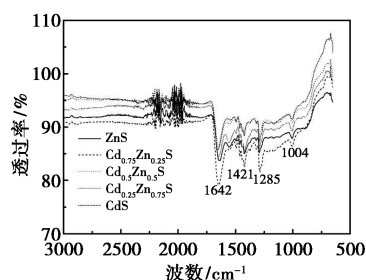
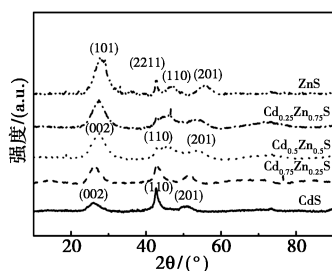


图 1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 的 FT-IR 谱图

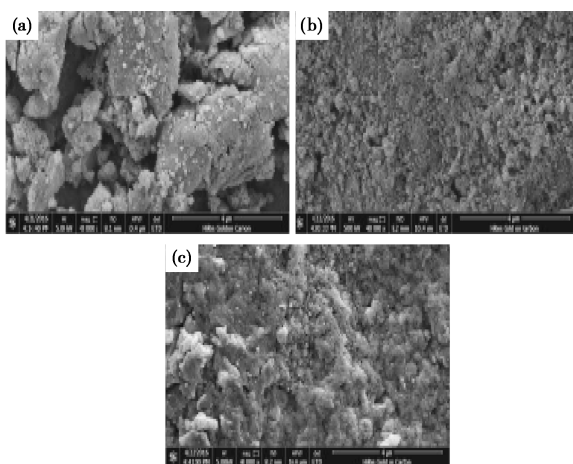
2.2 XRD 分析

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 材料的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,ZnS 在 2θ 值为 30.521° (101)、 47.561° (110)、 57.579° (201) 处有 3 个衍射峰,与 ZnS 的标准卡片(PDF # 36-1450)对照后,确定所制备的材料是六方晶型的 ZnS; 2θ 值为 42.801° (2211) 处衍射峰与 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的标准卡片(PDF # 20-1436)相符,该吸收峰的存在归结于 ZnS 制备过程产生的中间产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,并溶于蒸馏水未被完全去除的部分;图中 CdS 与标准卡片对照后,确定为六方晶型的 CdS,所制得的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 材料与标准卡片(PDF # 40-0836)对照后,确定这 3 种材料均为立方型和六方型的混晶结构,并且随着 Zn 含量的增加,材料的衍射峰从 CdS 到 ZnS 转移到一个更高的角度,XRD 曲线的连续移位表明制得的晶体不是 ZnS 和 CdS 的简单混合,而是 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 固溶体^[13-15]。

图 2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 材料的 XRD 谱图

2.3 SEM 分析

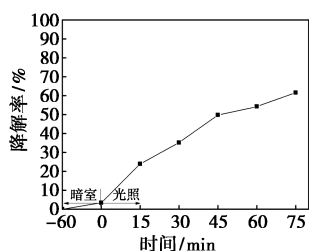
$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 的 SEM 图见图 3。从图 3(a)可以看出, Zn 含量较少时, 制得的材料呈块状, 这是因为陈化温度为室温, 粒子定向聚集能力较低, 纳米级粒子的表面活性较高, 易产生粘连。从图 3(b)和图 3(c)可以看出, 随着 Zn 含量的增加, 材料表面较分散, 空隙增多, 与染料溶液接触充分, 有利于吸附溶液中的有机物分子及光催化降解。

图 3 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 的 SEM 图

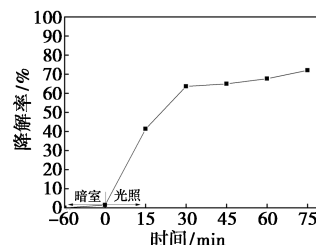
[(a) $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$; (b) $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$; (c) $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{S}$]

2.4 光催化性能分析

$\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 对亚甲基蓝的催化降解曲线见图 4。从图可以看出, $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 对亚甲基蓝的降解率随着光照时间的延长呈逐步增长态势, 在光照 75min 后, $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 对亚甲基蓝的降解率达到 60%。

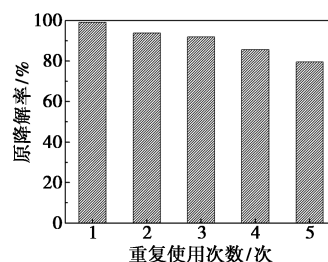
图 4 $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 对亚甲基蓝的催化降解曲线

$\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 对罗丹明 B 的催化降解曲线见图 5。从图可以看出, 在光照开始至 30min 时, $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 对罗丹明 B 的降解率呈快速增长态势, 在光照 30min 后对罗丹明 B 的降解率呈平稳增长态势, 在光照 75min, $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 对罗丹明 B 的降解率达到 70%。

图 5 $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 对罗丹明 B 的催化降解曲线

2.5 重复利用率分析

重复使用 5 次 $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 对亚甲基蓝的降解图见图 6。从图可以看出, $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 重复使用 5 次对亚甲基蓝的降解率都为原降解率的 80% 以上, 具有较好的降解性能, 重复利用率好。

图 6 重复使用 5 次 $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 对亚甲基蓝的降解图

3 结论

以 PVP 为包覆剂, 通过共沉淀法成功合成了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 材料。光催化结果表明, $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 对有机染料的催化降解效果最好, 在光照 75min 条件下, $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ 对亚甲基蓝和罗丹明 B 的降解率分别达到 60% 和 70%。从重复利用率分析可得, 制得的样品重复 5 次光催化降解亚甲基蓝的效率都在 80% 以上, 说明制备光催化剂的重复利用率好。材料制备方法简单, 光催化活性好, 且易于回收重复利用, 有望用于染料废水的处理。

参考文献

- [1] Zhang W, Zhong X. Facile synthesis of ZnS-CuInS_2 -alloyed-nanocrystals for a color-tunable fluorochrome and photocatalyst[J]. Inorg Chem, 2011, 50(9): 4065-4072.
- [2] Niu P, Zhang L, Liu G, et al. Graphene-Like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities[J]. Adv Funct Mater, 2012, 22(22): 4763-4770.

(下转第 187 页)