

通用法制备石墨烯负载超细硫化锌(镉) 及在水污染处理中的应用

曾 斌^{1,2} 曾武军¹ 陈 丹¹ 刘万锋¹ 金 灿²

(1.湖南文理学院机械工程学院,常德 415000;

2.湖南省洞庭湖生态经济区建设与发展协同创新中心,常德 415000)

摘 要 采用通用法制备了石墨烯负载超细硫化锌(ZnS-G)和石墨烯负载超细硫化镉(CdS-G)的复合物。通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)等手段对样品进行了形貌观察和物相分析,并讨论了氧化石墨烯对复合物形貌的影响。研究表明,ZnS-G和CdS-G具有优异的光催化效果,氧化石墨烯用量为2%(wt,质量分数)条件下制得的ZnS-G,在紫外光照射50min,对甲基橙的降解率达到89.1%;氧化石墨烯用量为4%(wt,质量分数)条件下制得的CdS-G,在可见光照射100min,对甲基橙的降解率达到75.6%。

关键词 石墨烯,超细,水处理

Graphene decorated ultra fine ZnS (CdS) by general method and its application in the water treatment

Zeng Bin^{1,2} Zeng Wujun¹ Chen Dan¹ Liu Wanfeng¹ Jin Can²

(1.College of Mechanical Engineering,Hunan University of Arts and Science,Changde 415000;

2.Hunan Collaborative Innovation Center for Construction and Development of Dongting Lake Ecological Economic Zone,Changde 415000)

Abstract A general approach was developed to prepare graphene decorated ultra fine ZnS (CdS) (ZnS (CdS)-G).Morphology was characterized via scanning electron microscopy (SEM),transmission electron microscopy (TEM),X-ray diffraction pattern (XRD) and fourier transform infrared spectrometer (FT-IR).The effect of graphene oxide (GO) on the morphology of ZnS (CdS)-G was discussed.The water treatment results showed that ZnS-G and CdS-G had the excellent photocatalytic performance.When the GO mass fraction was 2wt% and 89.1% of MO can be degraded under UV-light by ZnS-G in 50min,When the GO mass fraction was 4wt%,75.6% of MO can be degraded under visible-light by CdS-G in 100 min.

Key words graphene,ultra fine,water treatment

随着现代工业的高速发展,水污染已经成为我们必须面对的一个问题,发展一种有效的水污染处理技术,成为当代社会的一项重要任务^[1]。自从报道金属硫化物可以作为光催化材料使用后,金属硫化物作为一类重要的半导体材料已引起科学界及产业界的极大关注^[2-3]。相对于二氧化钛(TiO₂),一般金属硫化物大多能带隙窄,对可见光的有效利用率更高,因此被认为在可见光催化领域具有巨大的应用潜力^[4]。

通常,人们常采用减小颗粒尺寸来达到提高金属硫化物的光催化效率,这是因为颗粒越小活性物质的比表面积越高,进而提供更多的催化点^[5]。超细纳米材料被定义为材料至少某一维度上的尺寸在5nm以下,由于颗粒尺寸极小,处于表面的原子很多,比表面积很大,因此催化效率高。除此之外,由于纳米尺寸效应和量子限域效应的作用,超细纳米材料将能够显示出如下的物理化学性质:(1)量子尺寸效应使其电荷载体显示出量子行为,使导带和价

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51272073);湖南省自然科学基金(2017JJ2191);湖南省高校产学研合作示范基地“凿岩机械研发与产业化”(XJT[2014]239);湖南文理学院重点项目(17ZD01)

作者简介:曾斌(1978-),男,博士,副教授,主要从事碳基复合材料的研究。

带变成分立能级,能隙变宽,增加了光生电子与空穴的氧化还原能力;(2)超细粒子的粒径通常小于空间电荷层的厚度,光生载流子可通过简单的扩散从粒子内部迁移到粒子表面而与电子受体发生还原反应,因此超细纳米材料的光致电荷分离效率非常高^[6]。近年来超细纳米材料的研究成为热点。

然而,超细纳米材料虽然在一定程度上提高了光催化性能,但是纳米材料增大的比表面积一方面使其自身更易团聚而影响其性能,另一方面,由于金属硫化物纳米结构本身导电性差,不利于光生载流子的快速转移,导致光生电子的大量堆积,致使金属硫化物发生光腐蚀反应^[7]。为了解决金属硫化物的团聚和光腐蚀的问题,并进一步提高量子产率,近年来,人们将目光转移到金属硫化物与石墨烯复合研究中来。由于石墨烯具有更高的理论比容量(大于 744mAh/g)、优良的导电性[室温下电子迁移率可达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$]、高比表面积($2630 \text{ m}^2/\text{g}$),因此石墨烯作为一种理想的承载基底,可以改善活性物质的分散,同时促进催化过程中电子空穴的分离^[8]。

本研究发展了一种制备石墨烯负载超细硫化锌(ZnS-G)和石墨烯负载超细硫化镉(CdS-G)复合材料的通用技术,并阐明了复合材料的形成机理,研究了其光催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸钠、高锰酸钾、乙酸锌、乙酸镉、硫代乙酰胺、辛胺、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸,株洲市化学工业研究所;过氧化氢(浓度 30%),长沙湘科精细化工厂;石墨,青岛天元石墨有限公司。

微电脑微波化学反应器(LWMC-201 型),南京陵江科技开发有限责任公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;超声波仪(VGT-1990QT 型)、深圳市固特宏业机械设备有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;X 射线衍射仪(XRD, Siemens D5000 型),德国西门子公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS5 型),美国尼高力公司;X-射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha 1063 型),赛默飞世尔科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型),日本日立公司;透射电子显微镜(TEM, JEOL-3010 型),日本电子株式会社;紫外分光光度计(UV-Vis, UV-2550 型),日本岛津公司。

1.2 样品制备

1.2.1 氧化石墨烯溶液的制备

采用 Hummers 法^[9]制备氧化石墨烯。将 3g 石墨粉末和 3g 硝酸钠加入 150mL 冰浴的浓硫酸中,然后缓慢加入 9g 高锰酸钾,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌一段时间后升温至 40℃后保温 2h。接着加入 150mL 水并将温度升高至 98℃,20min 后加入 30mL 过氧化氢(浓度 30%),再搅拌 10min 后,加入 1000mL 去离子水。将溶液过滤后使用去离子水反复清洗,直到 pH=7,采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)对溶液超声 12h 后,离心去除溶液中的杂质,得氧化石墨烯溶液,烘干后即制得氧化石墨烯粉末。

1.2.2 ZnS-G 的制备

称取 1.83g 乙酸锌加入到辛胺溶剂中,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌 30min 后加入氧化石墨烯粉末,接着加入 0.8g 硫代乙酰胺,将混合溶液搅拌 30min 后,采用微电脑微波化学反应器(LWMC-201 型,南京陵江科技开发有限责任公司)微波加热 10min,得灰色的沉淀物,最后,将灰色沉淀物用无水乙醇反复清洗过滤,将获得的产物采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)在真空 60℃条件下烘干。按照氧化石墨烯在 ZnS-G 产物中所占的用量 0%(wt,质量分数,下同)、1%、2%、3%,制得的样品分别依次标记为 ZnS-G0、ZnS-G1、ZnS-G2、ZnS-G3。

1.2.3 CdS-G 的制备

称取 0.266g 乙酸镉加入到辛胺溶剂中,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌 30min 后加入氧化石墨烯粉末,接着加入 0.075g 硫代乙酰胺,将混合溶液搅拌 30min 后,采用微电脑微波化学反应器(LWMC-201 型,南京陵江科技开发有限责任公司)微波加热 10min,获得灰色的沉淀物,将灰色沉淀物使用无水乙醇反复清洗过滤,将获得的产物采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)在真空 60℃条件下烘干。按照氧化石墨烯在 CdS-G 产物中所占的用量 0%、2%、4%、6%,制得的样品分别依次标记为 CdS-G0、CdS-G2、CdS-G4、CdS-G6。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, Siemens D5000 型,德国西门子公司)对样品进行物相分析。采用 X-射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha 1063 型,赛默飞世

尔科技有限公司)对样品的元素组成进行分析。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS5 型, 美国尼高力公司)对样品进行红外光谱测定。采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型, 日本日立公司)、透射电子显微镜(TEM, JEOL-3010 型, 日本电子株式会社)对样品的形貌进行观察。

光催化性能测试: 分别在 300mL 20mg/L 的甲基橙溶液中加入 20mg ZnS-G0、20mg CdS-G, 在暗处搅拌 30min 以达到吸附平衡后, 采用紫外光对 ZnS-G 样品或可见光对 CdS-G 样品照射, 每隔 5min 取 5mL 样品, 离心处理后采用紫外分光光度计(UV-Vis, UV-2550 型, 日本岛津公司)对样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM、TEM 分析

ZnS-G2 的 SEM 图(a)和 TEM 图(b)见图 1。从图 1(a)可以看出, 纳米 ZnS 颗粒均匀分布在石墨烯表面, 从超薄的边缘可以判断纳米 ZnS 颗粒实际为超细纳米片。从图 1(b)可以看出, 超薄纳米片更加清晰可见, 纳米片直径在 50nm 左右, 卷曲的石墨烯片清晰可见, 并在其表面均匀地分布着 ZnS 纳米片。

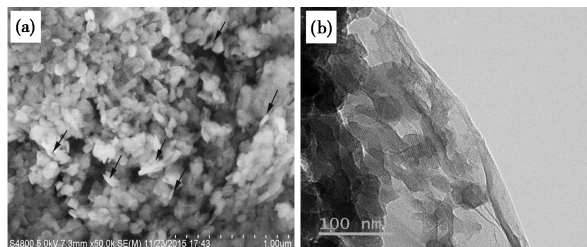


图 1 ZnS-G2 的 SEM 图(a)、TEM 图(b)

CdS-G4 的 SEM 图(a)、TEM 图(b)见图 2。从图 2(a)可以看出, CdS 呈现纳米针状, 并且均匀地分布在石墨烯表面。从图 2(b)可以更加清晰的看到 CdS 纳米针均匀的分布在石墨烯表面, CdS 纳米针直径 5nm 左右, 长度 30nm 左右。

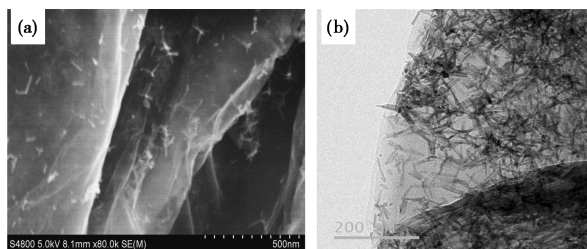


图 2 CdS-G4 的 SEM 图(a)、TEM 图(b)

2.2 XRD、XPS 分析

ZnS-G2、CdS-G4 的 XRD 谱图(a)、XPS 谱图(b)见图 3。从图 3(a)可以看出, ZnS 和 CdS 的特征衍射峰十分明显, 但是石墨(002)晶面的峰并不明显, 说明由于金属硫化物分布在石墨烯表面, 明显减少了石墨烯的团聚。从图 3(b)可以看出, 样品 ZnS-G2 中存在碳(C)、锌(Zn)和硫(S)元素, 样品 CdS-G4 中存在碳(C)、锌(Zn)和硫(S)元素, 进一步证实样品中石墨烯以及 ZnS、CdS 的存在。

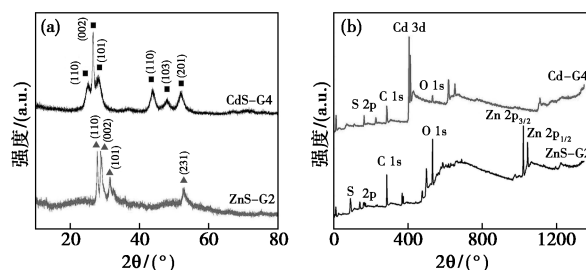


图 3 ZnS-G2、CdS-G4 的 XRD 谱图(a)、XPS 谱图(b)

2.3 FT-IR 分析

氧化石墨烯、ZnS-G2、CdS-G4 的 FT-IR 谱图见图 4。从图可以看出, 氧化石墨烯在 1074cm^{-1} (环氧基 C—O 伸缩振动峰)、 1375cm^{-1} (羧基 O—H 伸缩振动峰)、 1723cm^{-1} (羧基 C=O 伸缩振动峰)、 1618cm^{-1} (氧化石墨烯 C—C 骨架振动峰) 存在明显的红外吸收峰; ZnS-G2 和 CdS-G4 与氧化石墨烯具有相似的红外吸收峰, 但是强度大大降低, 说明还原剂硫代乙酰胺在微波条件下, 能在一定程度将氧化石墨烯还原为石墨烯, 同时石墨烯高效的导电特性将有助于输出 ZnS 或 CdS 内产生的光生电子, 促进光生电子空穴的分离^[10]。

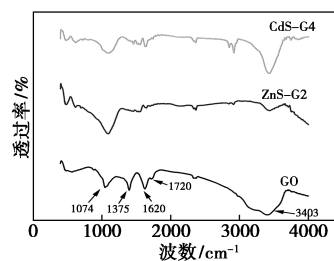


图 4 氧化石墨烯、ZnS-G2、CdS-G4 的 FT-IR 谱图

2.4 氧化石墨烯对复合物形貌的影响

ZnS 添加石墨烯前(a)、后(b)的 SEM 图见图 5。从图 5(a)可以看出, 未添加石墨烯条件下, ZnS 呈片状结构, 而且大量堆积在一起。从图 5(b)可以看出, 添加了 2% 石墨烯后, 由于高比面积的石墨烯均匀地分散了 ZnS 纳米片, ZnS-G2 中 ZnS 纳米片

的片层堆积现象得到明显消除。

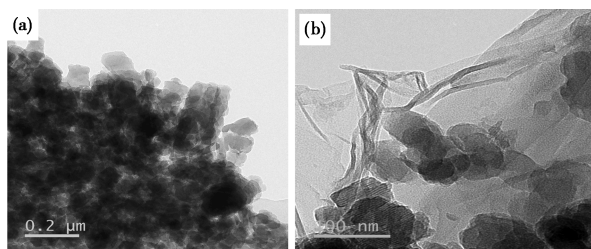


图 5 ZnS 添加石墨烯前(a)、后(b)的 SEM 图

CdS 添加石墨烯前(a)、后(b)的 SEM 图见图 6。从图 6(a)可以看出,没有添加石墨烯时,针状的 CdS 互相交错的堆积在一起。从图 6(b)可以看出,添加 4% 石墨烯后,针状 CdS 分布均匀,CdS-G4 中针状 CdS 没有堆积现象。由此可见,石墨烯对均匀分散活性物质起到非常有效的作用。

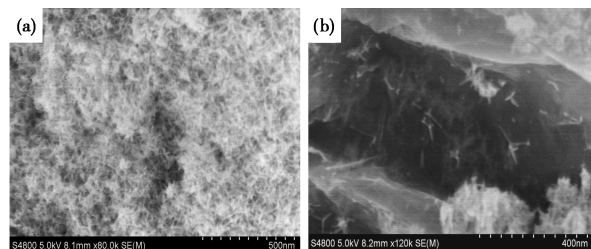


图 6 CdS 添加石墨烯前(a)、后(b)的 SEM 图

2.5 光催化性能分析

分别在 300mL 20mg/L 的甲基橙溶液中加入 20mg 不同氧化石墨烯用量的 ZnS-G、不同氧化石墨烯用量的 CdS-G 条件下,紫外光照射下 ZnS-G (a)、可见光下 CdS-G(b)的光催化性能见图 7。从图 7(a)可以看出,在紫外光照射,加入的氧化石墨烯用量分别为 0%、1%、2%、3% 条件下,制得的 ZnS-G 对甲基橙的降解率分别为 79.3%、81.2%、89.1%、85.3%。从图 7(b)可以看出,在可见光照射下,加入的氧化石墨烯用量分别为 0%、2%、4%、6% 条件下,制得的 CdS-G 对甲基橙的降解率分别为 47.8%、59.3%、75.6%、68.2%。光催化结果表明,加入适量的氧化石墨烯能够促进复合材料对甲

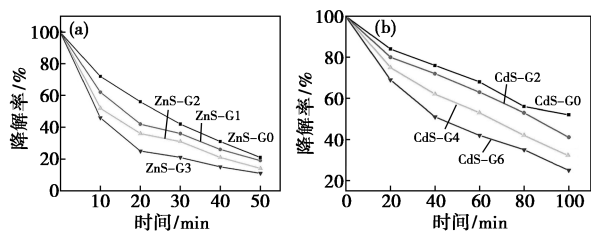


图 7 紫外光照射下 ZnS-G(a)、可见光下 CdS-G(b)的光催化性能

基橙的分解,其中氧化石墨烯用量为 2% 制得的 ZnS-G2 复合物和氧化石墨烯用量为 4% 制得的 CdS-G4 复合物能够表现出最佳的光催化效率。

2.6 ZnS-G、CdS-G 的成形机理分析

ZnS-G、CdS-G 的成形机理。当氧化石墨烯粉末加入到辛酸中后,随着不断的搅拌,氧化石墨烯均匀地分散在辛酸中^[11],随着乙酸盐的加入,氧化石墨烯表面带负电的功能团与锌离子(镉离子)发生静电作用力,锌离子(镉离子)附着在氧化石墨烯表面^[12],当微波反应开始后,氧化石墨烯表面生成少量的纳米硫化物颗粒,同时辛酸吸附到纳米硫化物颗粒的表面,形成超细的 ZnS 纳米片和超细的 CdS 纳米针,同时在微波作用下,氧化石墨烯还原为石墨烯^[13]。

3 结论

(1)发展了在辛酸溶液中制备 ZnS-G、CdS-G 复合物的通用技术。

(2)探讨了氧化石墨烯对 ZnS-G、CdS-G 复合物形貌和性能的影响。添加氧化石墨烯后,对均匀分散活性物质起到非常有效的作用,由于氧化石墨烯表面能生成少量的纳米硫化物颗粒,同时将辛酸吸附到纳米硫化物颗粒的表面,形成超细的 ZnS 纳米片和超细的 CdS 纳米针。

(3)探讨了 ZnS-G、CdS-G 的成形机理。量子尺寸效应使其电荷载体显示出量子行为,使导带和价带变成分立能级,能隙变宽,价带电位变得更正,导带电位变得更负,增加了光生电子与空穴的氧化还原能力,提高了吸附能力。

(4)ZnS-G、CdS-G 具有优异的光催化效果,氧化石墨烯用量为 2% 条件下制得的 ZnS-G,在紫外光照射下 50min,对甲基橙的降解率达到 89.1%;氧化石墨烯用量为 4% 条件下制得的 CdS-G,在可见光照射下 100min,对甲基橙的降解率达到 75.6%。

参考文献

- [1] 陈昱,王京钰,李维尊,等.新型二氧化钛光催化材料的研究进展[J].材料工程,2016,44(3):103-113.
- [2] Liu X J, Pan L K, Lv T, et al. Microwave-assisted synthesis of CdS-reduced graphene oxide composites for photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. Chemistry Communication, 2011(43): 11984-11986.
- [3] Cao J, Liu Q Y, Han D L, et al. Highly enhanced photocatalytic properties of ZnS nanowires-graphene nanocomposites[J]. RSC Advances, 2014, 58(4): 30798-30806.

(下转第 33 页)