

石墨烯/金属硫化物纳米片的通用制备技术及其光催化性能的研究

曾 斌 夏秋英 刘万锋

(湖南文理学院机械工程学院, 常德 415000)

摘 要 发展了一种制备石墨烯/金属硫化物纳米片的通用技术, 包括石墨烯/硫化锌纳米片、石墨烯/硫化镉纳米片、石墨烯/硫化铜纳米片。并以石墨烯/硫化锌纳米片为研究对象, 使用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射分析 (XRD)、拉曼光谱 (RL) 和 X 光电子能谱 (XPS) 等手段对样品进行形貌观察和物相分析, 并对其光催化性能进行了研究, 本通用技术对于研究其他石墨烯/金属硫化物具有重要的借鉴意义。

关键词 石墨烯, 金属硫化物, 水处理

Synthesis and photocatalytic performance of graphene/metal sulphides nanoplates

Zeng Bin Xia Qiuying Liu Wanfeng

(College of Mechanical Engineering, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000)

Abstract One general method was developed for the synthesis of graphene-metal sulphide nanoplates, including graphene/ZnS nanoplates, graphene/CdS nanoplates and graphene-CuS nanoplates. As a concept proof, the graphene/ZnS nanoplates were selected as the model to characterize their morphology and phase by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction pattern (XRD), raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). And their photocatalytic activity was tested. This method demonstrated a general approach towards the fabrication of graphene-metal sulphides nanoplates as promising for the photocatalytic fields.

Key words graphene, metal sulphide, water treatment

近年来, 作为水污染处理的一种有效方法, 光催化技术引起了人们广泛的关注^[1]。金属硫化物由于能带间隙窄, 光响应效果明显, 是一种理想的光催化材料^[2]。近些年的研究表明, 形貌能够显著地影响金属硫化物的性能, 因此可控合成不同形貌的金属硫化物及其性能的研究成为环境科学工作者研究的热点^[3-4]。二维纳米材料由于一个维度的缺失, 通常会伴有表面结构扭曲和电子结构的变化, 从而有利于电荷的快速转移, 并且大的比表面积和薄的厚度决定了二维结构的原子大量裸露在外, 从而能够显著地增加催化位点, 因而越来越多的二维纳米材料被开发应用在催化领域。例如李秀艳课题组^[5]合成的片状 ZnS, 这种纳米片可提供大量的配位不饱和原子作为催化反应的活性位点, 具有显著的光催化效果。本课题组^[6]以辛胺为溶剂, 在微波辅助加热条件下合成了石墨烯负载片状硫化锌复合物,

其相应的光催化降解甲基橙的能力比硫化锌纳米颗粒提高了 1.2 倍。由此可见, 片状金属硫化物有益于光催化性能的提高。但是, 纳米结构增大的比表面积一方面使颗粒之间更易团聚而损害其性能, 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, 堆积的光生载流子致使金属硫化物易发生光腐蚀反应^[7]。

为了解决金属硫化物团聚和光腐蚀的问题, 近年来, 人们将金属硫化物与石墨烯复合, 利用石墨烯优良的导电性和高比表面积, 一方面有效地分散催化颗粒, 减少催化颗粒的团聚; 另一方面有效地导出催化颗粒中的光生电子, 减少光生电子-空穴的复合, 提高量子产率并降低光腐蚀反应^[8]。

基于以上分析, 本研究发展了一种合成石墨烯/片状金属硫化物的通用技术, 并以硫化锌为代表, 对其形貌、物相进行分析, 考察其光催化性能。

基金项目: 国家自然科学基金 (51802096)

作者简介: 曾斌 (1978-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为新型碳材料。

1 实验部分

1.1 石墨烯/硫化锌纳米片的制备

将 10mmol 乙酸锌加入到 60mL 水和乙二醇的混合溶液中(水和乙二醇的体积比为 1:1),搅拌 30min 后加入 10mL 1g/L 氧化石墨烯溶液和 10mmol 硫脲,混合均匀后微波辅助加热 60min,生成灰色的沉淀,用去离子水清洗过滤 5 次,将沉淀物在 60℃ 条件下烘干,获得的灰色粉末标记为石墨烯/硫化锌纳米片。在不加入氧化石墨烯的条件下,将采用同样步骤获得的产物记为硫化锌纳米片。以乙酸锌为锌源,硫脲为硫源,在微波条件下水中反应生成的产物记为硫化锌颗粒。

1.2 石墨烯/硫化铜纳米片的制备

石墨烯/硫化铜纳米片的制备方法方法与石墨烯/硫化锌纳米片的制备方法基本相同,除了乙酸盐采用乙酸铜外。

1.3 石墨烯/硫化铜纳米片的制备

石墨烯/硫化铜纳米片的制备方法方法与石墨烯/硫化锌纳米片的制备方法基本相同,除了乙酸盐采用乙酸铜外。

1.4 复合粉末表征

利用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4800 型,日本日立公司)和透射电子显微镜(TEM, JEOL-3010 型,日本 JEOL 公司)对试样进行形貌观测;采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Siemens D5000 型,德国 Siemens 公司)和 X 射线光电子能谱(XPS, K-Alpha 1063 型,赛默飞世尔公司)进行物相分析和元素组成分析;利用拉曼光谱仪(RL, Hr800 型,法国 HORIBA JobinYvon 公司)对样品进行 RL 分析。

1.5 光催化性能测试

在 200mL 10mg/L 甲基橙溶液中加入 20mg 光催化剂,置于暗室内放置 60min。用 500W 氙灯照射溶液并间隔 10min 取 5mL 样品,离心分离悬浮颗粒后采用紫外分光光度计(UV-2550 型,岛津公司)测量紫外-可见光吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为石墨烯/硫化锌纳米片的 SEM 图。如图 1(a)所示,片层的石墨烯分散在片状颗粒中间。为了进一步观察,对部分区域进行放大[图 1(b)],可以清晰地看到皱褶的石墨烯和片状的纳米颗粒,其中片状纳米颗粒直径在 100~150nm 之间,厚度

仅为 10nm 左右。

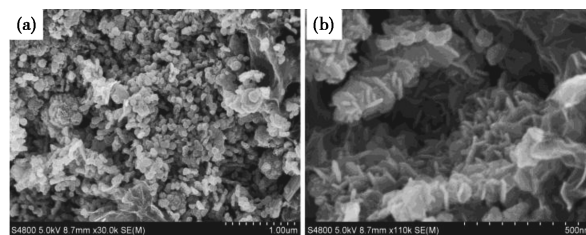


图 1 石墨烯/硫化锌纳米片的 SEM 图

(图 b 为局部放大图)

2.2 TEM 分析

图 2 为石墨烯/硫化锌纳米片的 TEM 图、高清透射(HRTEM)图和 Mapping 图。由图 2(a)可见,半透明的石墨烯清晰可见,其上分布着大量的纳米片,并且纳米片呈现出一种半透明的状态,表面硫化锌纳米片厚度很薄。由图 2(b)可见,纳米片状结构堆叠在一起,晶格条纹(0.31nm)对应于硫化锌的(002)晶面。对 TEM 中的部分区域进行 Mapping 分析,发现硫、锌、碳元素的存在,并且硫元素和锌元素的分布与 TEM 图中纳米片的分布基本一致,而碳元素的分布与 TEM 中的石墨烯分布基本一致,进一步证实生成了石墨烯/硫化锌纳米片复合物。

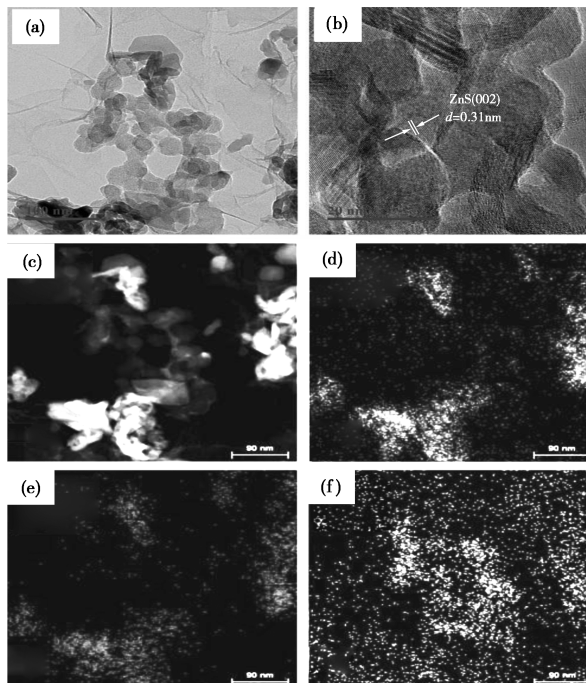


图 2 石墨烯/硫化锌纳米片的 TEM 图(a)、HRTEM 图(b)及面扫描区域(c)、锌元素(d)、硫元素(e)和碳元素(f)的 Mapping 图

2.3 XRD、RL 和 XPS 分析

图 3(a)为石墨烯/硫化锌纳米片的 XRD 谱图。由图可见,29.3°、31.8°、48.1°和 59.2°处特征衍射

峰分别对应于硫化锌的(111)、(101)、(220)和(311)晶面,24.0°处特征衍射峰对应于石墨烯的(002)晶面,这说明形成了石墨烯/硫化锌的复合物^[9]。

图 3(b)为氧化石墨烯和石墨烯/硫化锌纳米片的 RL 谱图。由图可知,氧化石墨烯的 D 峰和 G 峰分别位于 1323cm⁻¹ 和 1592cm⁻¹ 处, $I_D/I_G = 1.08$ 。当形成石墨烯/硫化锌纳米片后,各自的峰位置没有变化,但是 I_D/I_G 值增加到 1.12。 I_D/I_G 值的增加说明复合物中形成了新的石墨区域,进一步证实了氧化石墨烯发生了还原反应^[10]。

图 3(c)为石墨烯/硫化锌纳米片的 XPS 谱图。由图可见,样品中存在 Zn、S、C 元素,其中锌和硫的原子百分比为 45:55,结合 Mapping 图中元素扫描结果,进一步证实生成了石墨烯/硫化锌纳米片。

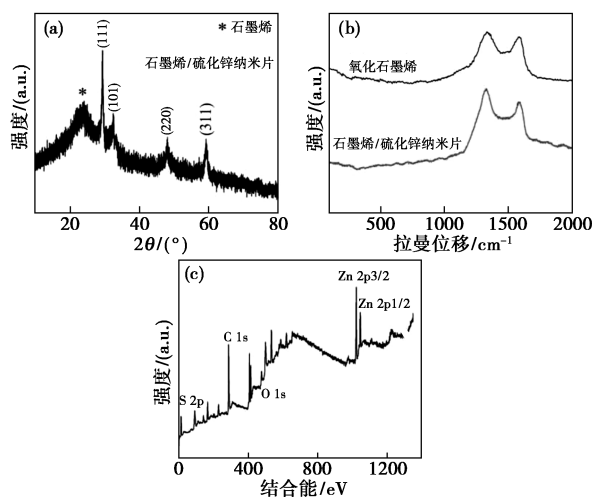


图 3 石墨烯/硫化锌纳米片的 XRD 谱图(a)、RL 谱图(b)和 XPS 谱图(c)

2.4 光催化性能分析

图 4 为石墨烯、硫化锌颗粒、硫化锌纳米片和石墨烯/硫化锌纳米片在紫外光照射下对甲基橙的降解效率变化趋势图,其中 C_0 为样品在吸附-脱附平衡后甲基橙的浓度, C_t 为紫外光照射一段时间后甲基橙的浓度。由图可见,当紫外光照射 30min 后,石墨烯、硫化锌颗粒、硫化锌纳米片和石墨烯/硫化锌纳米片对甲基橙的降解率分别为 18.8%、79.8%、89.8%和 94.4%。由此可见,石墨烯/硫化锌纳米片表现出最佳的光催化活性,造成它良好光催化活性的原因主要包括:(1)硫化锌纳米片高的比表面积和二维结构中表层原子的不稳定性,增加了光催化反应中的活性位点;(2)加入的石墨烯能有效地负载催化物质,减少活性物质的团聚并在光催化反应过程中,促进光生电子-空穴的分离,提高光催化反应效率。

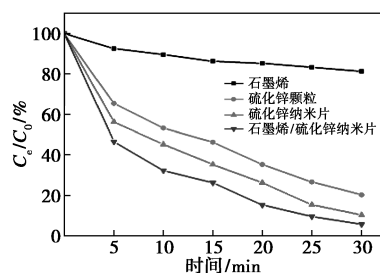


图 4 石墨烯、硫化锌颗粒、硫化锌纳米片和石墨烯/硫化锌纳米片在紫外光照射下对甲基橙的降解效率变化趋势图

2.5 其他石墨烯/金属硫化物纳米片表征分析

以石墨烯/硫化锌纳米片的制备为基础,将其中的乙酸锌用乙酸镉和乙酸铜替换,可以分别得到石墨烯/硫化镉纳米片和石墨烯/硫化铜纳米片。

图 5(a)为石墨烯/硫化镉纳米片的 SEM 图,TEM 图见图 5(b),高清 TEM(HRTEM)图见图 5(c)。由图可见,直径为 50nm 左右的硫化镉纳米片均匀地分布在石墨烯表面,在 TEM 图中更加清晰地看到硫化镉纳米片紧密且均匀地铆接在石墨烯表面,HRTEM 图表明为硫化镉的(002)晶面。

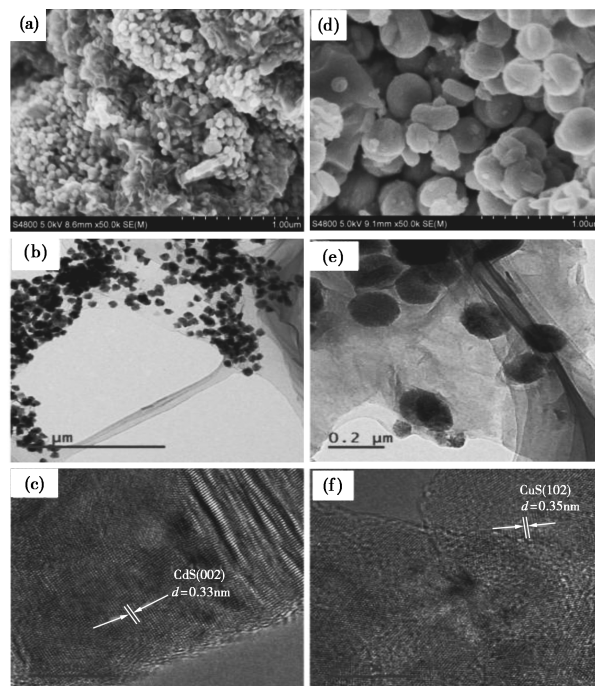


图 5 石墨烯/硫化镉的 SEM 图(a)、TEM 图(b)、HRTEM 图(c)和石墨烯/硫化铜的 SEM 图(d)、TEM 图(e)、HRTEM 图(f)

图 5(d)为石墨烯/硫化铜纳米片的 SEM 图,TEM 图见图 5(e),HRTEM 图见图 5(f)。由图可见,硫化铜直径在 200~300nm 之间,厚度在 50nm 左右,并且有部分破碎的颗粒存在,TEM 表明硫化

(下转第 195 页)