

ZnS 光催化剂对不同偶氮类染料光降解的光催化性能的比较

邓玲娟^a 黄方千^a 高丰琴^a 杨 阳^a 杨改秀^b 陆天虹^{b*}

(^a咸阳师范学院化学系 咸阳; ^b南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏省生物功能材料重点实验室 南京 210097)

摘 要 在表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)存在时,合成了 ZnS 光催化剂。采用 X 射线衍射和透射电子显微镜等测试技术结果表明,制得的 ZnS 粒子尺寸均一,无团聚现象,平均粒径约为 3.5 nm。研究了 ZnS 光催化剂在紫外光下对不同染料的光催化降解效率,结果表明,ZnS 光催化剂对一些含—N=N—基团的偶氮类染料,如甲基橙(MO)、酸性嫩黄(AY)、酸性橙 II(AO II)光催化降解效率高达 88% 以上,甲基红(MR)的光催化降解效率也达 59.63%。表明—N=N—基团容易降解。染料分子本身的吸光性也起一定的作用,虽然二甲酚橙(XO)和亚甲基蓝(MB)分子中均不含—N=N—基团,但由于 XO 的最大吸收峰分布于 430 nm 的紫外光区,其光催化降解效率可达 43.83%,而 MB 最大吸收峰分布于 664 nm 可见光区,因此,其光催化降解效率则非常低。

关键词 纳米 ZnS 光催化剂,十六烷基三甲基溴化铵表面活性剂,光催化降解,染料

中图分类号:O614.2; O613.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)06-0705-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90432

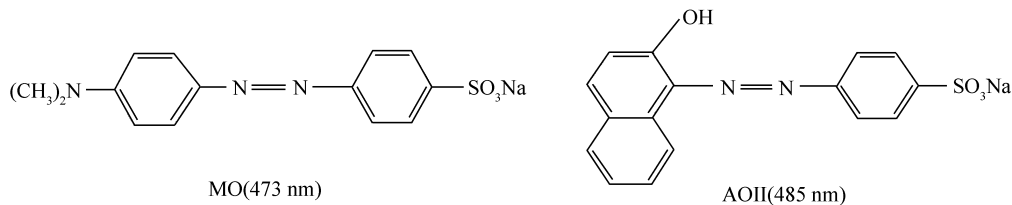
ZnS 是一种常见的半导体材料,主要应用于化工、国防、电子等领域^[1]。特别是纳米 ZnS 材料除了具有半导体材料的特性外,还具有非线性光学性、量子尺寸效应等独特的物理化学性质^[2~4]。目前,已报道的纳米 ZnS 材料的制备方法主要有元素直接反应法^[5]、化学沉淀法^[6]、微乳液法^[7,8]、水热法^[9]、电化学沉积法^[10]等多种方法^[11]。但用这些方法合成 ZnS 一般均具有工艺繁琐和由于 ZnS 微粒表面自由能高而容易出现团聚现象^[12]。为了合成尺寸均一、且无团聚现象发生的纳米 ZnS 材料,本文在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)存在时,合成了纳米 ZnS 材料。结果发现,得到的粒子分散性好、平均粒径小。在此基础上,本文研究了纳米 ZnS 材料对不同结构的偶氮类染料光降解的光催化性能。结果发现,偶氮类染料的结构和吸光性对纳米 ZnS 材料的光催化性能有很大影响。

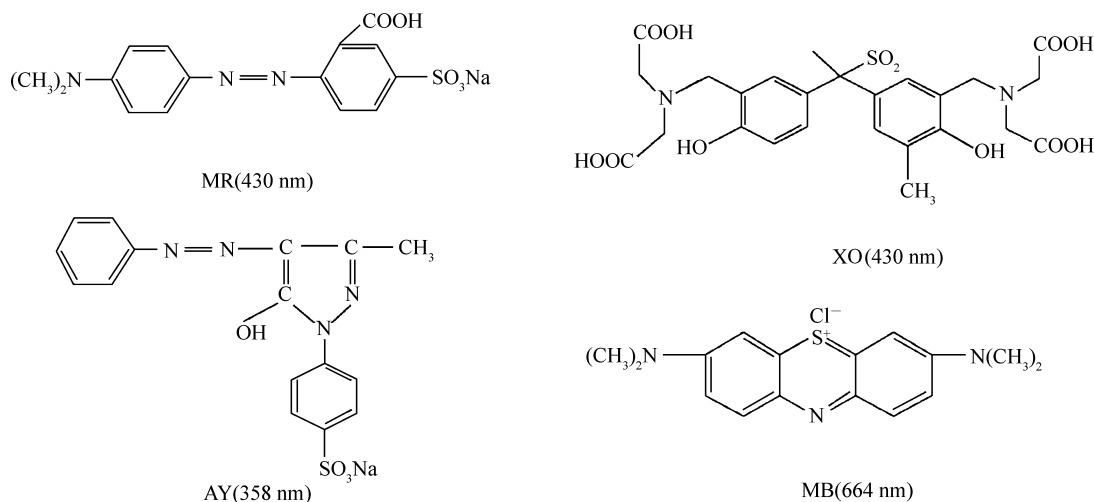
1 实验部分

1.1 试剂和仪器

NaS·9H₂O、CTAB、ZnCl₂ 和 6 种偶氮类染料甲基橙(MO)、酸性嫩黄(AY)、酸性橙 II(AO II)、甲基红(MR)、二甲酚橙(XO)和亚甲基蓝(MB)等试剂均为分析纯。Scheme 1 为 6 种染料的结构及其最大吸收波长。

日本 SHIMADZU 公司 IR Prestige-21 型红外光谱仪,KBr 压片,扫描范围 4 000~400 cm⁻¹;日本岛





Scheme 1 Structures of six dyes and their adsorption wavelength at the largest absorbance

津公司 XRD-7000 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 射线, 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$; 日本 JEM-3010 型透射电子显微镜, 加速电压 300 kV; 美国 Perkin-Elmer 公司 Lambda17 型 UV-Vis 吸收光谱仪, 扫描范围 190 ~ 600 nm; 北京瑞利公司 722 型分光光度计。

1.2 ZnS 合成

将 3.114 4 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 25 mL 蒸馏水中, 再将 1.515 1 g ZnCl_2 溶于 25 mL 蒸馏水中, 将 ZnCl_2 溶液逐滴加入 Na_2S 溶液中, 得白色沉淀, 然后立刻加入 0.945 8 g CTAB, 于 30°C 下强力搅拌 24 h, 然后静置 48 h, 抽滤, 充分水洗, 空气中晾干, 得 1.074 g ZnS 粗产品。然后, 将粗产品用 0.1 mol/L 盐酸的乙醇溶液回流萃取 48 h, 抽提除去 CTAB。

1.3 染料光降解效率测试

在进行测量染料光催化降解效率时, 使用主要波长为 254 nm 的 18 W 紫外灯光源。在 50 mL 染料溶液中, 加入一定量的 ZnS 催化剂粉末, 先避光搅拌 15 min, 使其达到吸附平衡。然后在光照反应时, 每隔 10 min 取样, 离心机离心, 吸取上层清液, 用分光光度计于染料的最大吸收波长处测定染料的吸光度值, 用脱色率 $D(\%)$ 表示染料的光降解效率:

$$D(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

式中, A_0 为光照前染料溶液在最大吸收峰处的吸光度, A 为染料溶液在光照一定时间后在最大吸收峰处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 样品的合成与表征

图 1 为在抽提掉 CTAB 前后 ZnS 的 IR 光谱图。在含 CTAB 的 ZnS 的光谱中(图 1 谱线 a), 在 $2900 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了较强的吸收峰, 这是 CTAB 中 C—H 伸缩振动, 而位于 $1300 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰为 CTAB 中 C—H 的弯曲振动; 在抽提去 CTAB 后(图 1 谱线 b), $1300 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 的峰几乎消失, 位于 $2900 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的强度明显变小, 说明 ZnS 中的表面活性剂已经基本除去, 同时说明采用酸性乙醇回流是去除 CTAB 行之有效的方法。在抽提掉 CTAB 前后 ZnS 的 IR 谱中, 在 1100 和 653 cm^{-1} 处均有吸收峰, 这是 ZnS 的吸收峰^[13, 14], 说明合成的样品确实为 ZnS 材料。

图 2 为制得的 ZnS 的 XRD 图。由图可见, 谱线中的衍射峰峰位与 ZnS 的标准图谱(JCPDS, No. 05-0566)一致, 且没有其它杂质峰出现, 说明合成的 ZnS 纯度较高。根据 Scherrer 公式^[15] 计算得 ZnS 粒子的平均粒径为 3.5 nm, 说明在 CTAB 存在时, 制得的 ZnS 粒子的平均粒径很小。

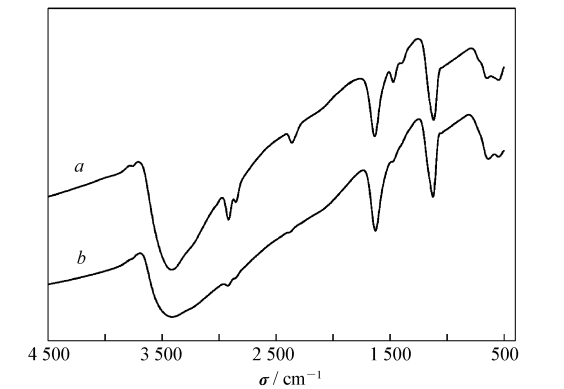


图1 抽提掉 CTAB 前(a)和后(b)ZnS 的 IR 光谱
Fig.1 IR spectra of ZnS (a)with and (b)without CTAB

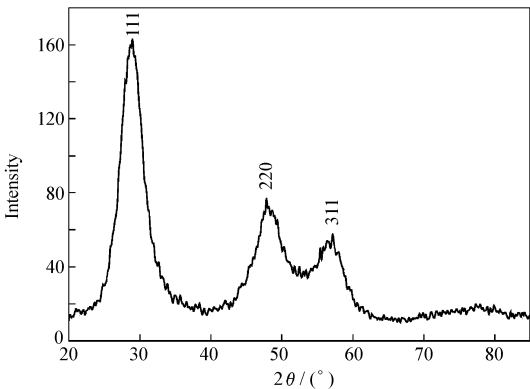


图2 ZnS 的 XRD 谱
Fig.2 XRD pattern of ZnS

图3为ZnS的TEM图片。由图可见,制得的ZnS颗粒大小较为均一,约为10 nm,且粒子分布比较均匀,未出现团聚现象,这主要是在制备过程中加入的CTAB防止了ZnS粒子聚集。一般由TEM测得的粒子平均粒径均大于XRD测得的结果。

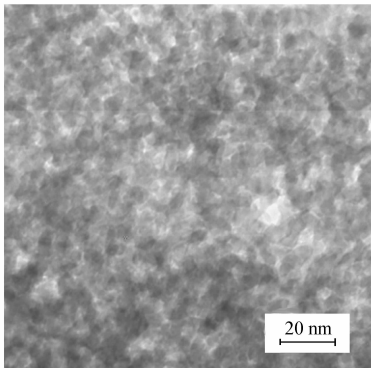


图3 ZnS 的 TEM 照片
Fig.3 TEM image of ZnS

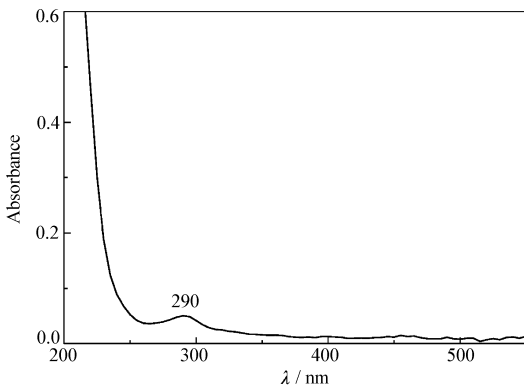


图4 ZnS 的 UV-Vis 吸收光谱
Fig.4 UV-Vis absorption spectrum of ZnS

图4为ZnS的UV-Vis吸收光谱图。由图可见,ZnS粒子在290 nm处出现了吸收峰,与ZnS体材料340 nm处的吸收峰相比^[16],发生了明显的蓝移,原因可能是由合成的粒子尺寸较小,量子尺寸效应所致^[17]。

2.2 ZnS 对 MO 光降解的条件对其光催化性能的影响

图5为MO的光降解效率图。由图可知,若不加ZnS光催化剂,只将染料溶液暴露于紫外光下,MO基本上不发生光降解(图5曲线a);使用了ZnS光催化剂,但不用紫外光光照,60 min后MO降低很少,只有2.97%,因为没有光照,染料不可能降解,因此MO量的降低只可能是一小部分MO吸附在ZnS引起的。当1.0 g/L ZnS光催化剂和光激发同时存在时,在60 min内,MO的光催化降解效率高达96.2%,表明纳米ZnS对MO的光降解有优异的光催化降解活性。

将该光催化剂离心回收,未经处理,立刻进行二次使用。结果发现,在60min后,MO的光催化降解效率只有64.4%,表明纳米ZnS光催化剂重复使用性不太好。几次重复使用时,光降解效率基本上保持在这个水平,说明重复使用时,光降解效率的降低可能不是形成ZnO的缘故,而是由于染料分子在ZnS表面的吸附引起的。

图6为ZnS用量对20 mg/L MO光降解效率的影响。由图可见,当ZnS质量浓度为0.5 g/L时,在60 min内,MO的光降解效率只有66.67%;而ZnS质量浓度为1.0 g/L时,在60 min内,MO的光降解效率可高达96.2%。结果表明,对于20 mg/L MO溶液,1.0 g/L的ZnS光催化剂用量是比较合适的。

图7为MO溶液浓度对其光催化降解效率的影响。由图可见,MO的光催化降解效率随MO质量浓度的增加而降低。例如,当MO质量浓度为20 mg/L,在60 min内,MO的光降解效率可高达96.2%,但

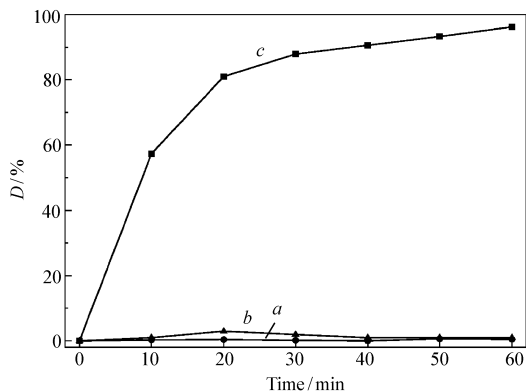


图5 不同条件下,20 mg/L MO 的光降解效率
Fig. 5 Light degradation efficiency of 20 mg/L MO at the presence of (a) light, (b) 1.0 g/L ZnS and (c) 1.0 g/L ZnS + light

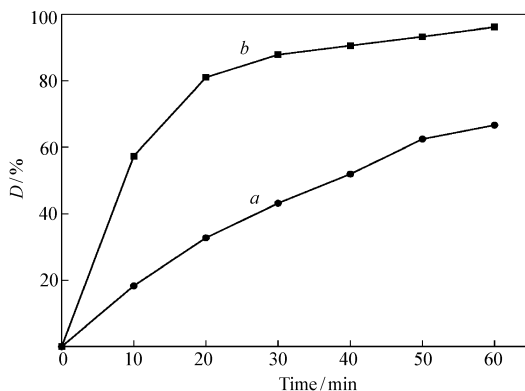


图6 ZnS 用量不同时,20 mg/L MO 的光降解效率
Fig. 6 Light degradation efficiency of 20 mg/L MO in the presence of (a) 0.5 and (b) 1.0 g/L ZnS

当 MO 质量浓度为 50 mg/L 时,在 60 min 内,MO 的光降解效率仅为 64.54%。结果表明,当 MO 的质量浓度固定时,一定要有足够的 ZnS 与其相匹配。

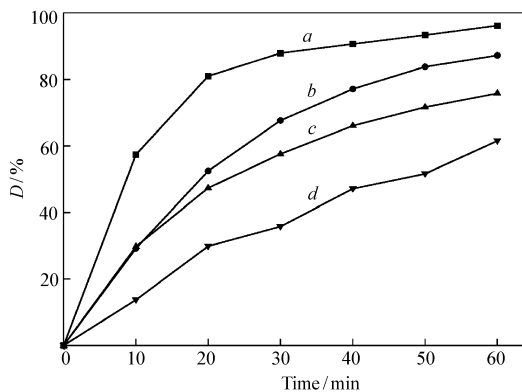


图7 1.0 g/L ZnS 对不同浓度 MO 的光降解效率
Fig. 7 Light degradation efficiencies of MO with different concentration in the presence of 1.0 g/L ZnS
 $c(\text{MO})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 20; b. 30; c. 40; d. 50

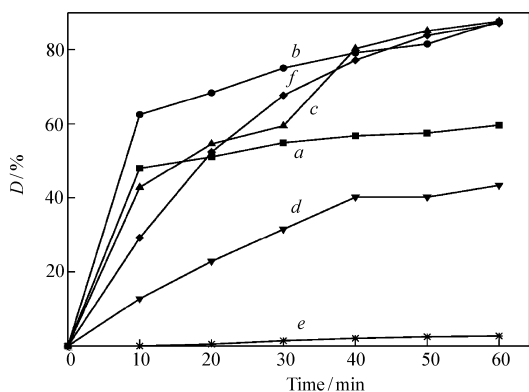


图8 ZnS 对不同染料的光催化降解效率
Fig. 8 Light degradation efficiencies of 30 mg/L (a) MR, (b) AY, (c) AOII, (d) XO, (e) MB and (f) MO in the presence of 1.0 g/L ZnS

2.3 ZnS 对不同偶氮类染料的光催化降解效率

图8为ZnS对不同染料的光催化降解效率。由图可知,ZnS对AY、AOII和MO的光催化降解效率很高,在60 min内,这些染料的光催化降解效率均约为88%。对于MR也具有较高的光催化活性,在60 min内,MR的光催化降解效率为59.63%。而对XR,光催化降解效率较低,只有43.38%。但ZnS对MB的光催化降解活性很低,几乎没有光降解效果,说明了ZnS对含—N=N—基团的偶氮类染料具有较强的光催化降解活性,表明—N=N—基团容易降解。另外,这与染料的吸光性有关,虽然XO和MB分子中均不含—N=N—基团,但由于XO的最大吸收峰位于430 nm处,而MB的最大吸收峰位于664 nm处,因此,MB不易吸收紫外光,基本不能被降解。

参 考 文 献

- 1 SHU Lei(舒磊),YU Shu-Hong(俞书宏),QIAN Yi-Tai(钱逸泰). *Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报)[J],1999, 15:1
- 2 Xiong Q H,Chen G,Accord J D,Liu X,Zengel J J,Gutierrez H R,Redwing J M,Lew Yan Voon L C,Lassen B ,Eklund P C. *Nano Lett*[J],2004,4:1 663

- 3 Zhang Y, Li Y D. *J Phys Chem B*[J], 2004, **108**:17 805
- 4 Quan Z W, Wang Z L, Yang P P, Lin J, Fang J Y. *Inorg Chem*[J], 2007, **46**:1 354
- 5 Henshaw G, Parkin I P. *J Mater Sci Lett*[J], 1996, **15**:1 741
- 6 Li Q, Wang C R. *Appl Phys Lett*[J], 2003, **83**:3 593
- 7 Hirokazu M, Hirotaro M, Hiroshi Y. *Langmuir*[J], 1991, **7**:503
- 8 CHENG Guo-Xiang(成国祥), SHEN Feng(沈锋). *J Funct Mater*(功能材料)[J], 1998, **29**:183
- 9 Shao H F, Qian X F, Zhu Z K. *J Solid State Chem*[J], 2005, **178**:3 522
- 10 Dmitri R, Terry B, Martin M, Ming X J. *J Phys Chem*[J], 1996, **100**:14 037
- 11 Jiang Y, Meng X M, Liu J, Xie Z Y, Lee C S, Lee S T. *Adv Mater*[J], 2000, **15**:323
- 12 WANG Xin(汪新), XU Hong-Yao(徐宏耀), GONG Xiao-Mei(宫晓梅). *Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2006, **221**:257
- 13 ZHENG Mei-Qin(郑梅琴), YAN Gui-Yang(颜桂炆), ZHENG Liu-Ping(郑柳萍). *Guangzhou Chem*(广州化学)[J], 2007, **32**:7
- 14 Li J Q, Henri K, Michel S. *Adv Mater*[J], 1998, **10**:946
- 15 White J H, Sammells A F. *J Electrochem Soc*[J], 1993, **140**:2 167
- 16 Li J P, Xu Y, Wu D, Sun Y H. *Chem Lett*[J], 2004, **33**:718
- 17 Brus L E. *J Phys Chem*[J], 1986, **90**:2 555

Comparison of Photocatalytic Performances of ZnS Photocatalyst for Photodegradation of Different Dyes

DENG Ling-Juan^a, HUANG Fang-Qian^a, GAO Feng-Qin^a,

YANG Yang^a, YANG Gai-Xiu^b, LU Tian-Hong^{b*}

(^aChemistry Department of Xianyang Normal University, Xianyang 712000;

^bJiangsu Key Laboratory of Biofunctional Materials, School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract ZnS photocatalyst was synthesized in the presence of surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB). The results of XRD and TEM indicate that the sizes of the ZnS particles obtained are uniform and there is no aggregation phenomenon. The average size of the ZnS particles is about 3.5 nm. The investigation results of the photodegradation efficiency of the different dyes under the UV light irradiation in the presence of photocatalyst ZnS indicate that the photodegradation efficiency of azo dyes with the —N=N— group, such as methyl orange(MO), acid yellow(AY) and acid orangeII(AOII) on the ZnS photocatalyst in 60 min is as high as 88%, illustrating that the dyes with the —N=N—group is easy to be degraded. In addition, the light absorption properties of the dye molecules also play a certain role. Both xylenol orange(XO) and methylene blue(MB) molecules do not contain the —N=N— group. However, the photodegradation efficiencies of XO is as high as about 59.63% due to the largest absorption peak of XO located at 430 nm. Whereas the photodegradation efficiencies of MB is very low due to the largest absorption peak of MB located at 664 nm.

Keywords zinc sulfide, cetyltrimethyl ammonium bromide surfactant, photodegradation, dye