

文章编号:1674-2869(2015)04-0012-05

硫化锌量子点/类石墨相氮化碳异质结的制备及应用

邹菁,彭俊敏,柳子涵,闭彩萍,周鑫,张胜,龚晚芸,邓河霞

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:采用溶剂热法合成了硫化锌量子点,并成功地与类石墨相氮化碳复合制备了硫化锌量子点/类石墨相氮化碳异质结光电催化剂.通过X射线衍射仪、电子能谱仪、X射线光电子能谱仪、透射电子显微镜、紫外可见分光光度计等仪器分别对样品的结构、组成、形貌、光学性能、电学性能进行了表征分析.结果表明:质量比为1:9硫化锌量子点/类石墨相氮化碳的光催化活性最高,对罗丹明B的降解速率为 0.802 h^{-1} ;在2.5 h时降解率为86.7%,较纯的类石墨相氮化碳降解率提高了45%.同时探究了不同复合方法对复合材料光电催化活性的影响,结果显示,搅拌复合制备的样品光电催化活性明显高于研磨煅烧制备得到的样品.

关键词:硫化锌量子点/类石墨相氮化碳;异质结;溶剂热;光电催化活性

中图分类号:O643;O649

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.04.003

0 引言

近年来,因环境问题绿色化学的概念越来越重要,半导体光催化剂因其有效利用太阳光在能源和环境污染方面的应用而受到广泛关注. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为一种典型的聚合物半导体,因其独特的半导体能带结构和优异的化学稳定性,已应用于光催化领域,如光催化降解有机物^[1]、水解制氢^[2]等.然而,纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 因其光生电子-空穴对的高复合率光催化活性受到限制^[1],因此通过对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行改性来提高其光催化活性,例如:通过金属掺杂(如Fe)^[3]、非金属掺杂(如S、B、O等)^[4-7]、半导体复合(如CdS、 Bi_2WO_6 等)^[8-9]来对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行改性.常用的制备方法有热解法、溶剂热法、自组装法、原位合成法、液相等^[10-13].

立方晶相的ZnS的能带间隙是3.68 eV,由于宽的能带间隙和相对较大的激子结合能,虽被认为是光电学应用里最有前途的材料之一^[14],但其在可见光区无响应,限制了其应用范围.而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带间隙是2.7 eV,ZnS与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的复合,两种半导体耦合形成异质结能够调节能带结构使其在可见光区有较强的响应,并能促进光生电子-空穴的有效分离,提高材料可见光的光催化性能.

本研究成功制备了硫化锌量子点/类石墨相氮化碳(ZnS QDs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$)复合材料.ZnS QDs均匀

分散在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面,形成异质结,并且对RhB的光催化降解实验中,质量比为1:9的ZnS QDs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表现出较高的光催化活性,同时探究了不同复合方法对复合材料的光催化活性的影响,结果显示,搅拌复合所制备的样品的光催化活性明显高于研磨煅烧制备得到的样品.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器:透射电子显微镜,JSM-2100型,日本电子生产;X射线衍射仪,AXS D8 Advance,Bruker,德国生产;紫外可见分光光度计,TU-1810,北京普析通用仪器有限责任公司生产;光化学反应仪,BL-GHX-V,西安比朗科技有限公司生产;电脑微波超声波紫外光组合催化合成仪,XH-300UL,北京祥鹄科技发展有限公司CHI660C型电化学工作站(上海辰华)生产.

主要试剂:醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,分析纯,中国成都化学试剂厂生产;乙酰丙酮($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;罗丹明B,分析纯,上海试剂三厂生产;质量分数为30%的 H_2O_2 ,

收稿日期:2015-03-18

基金项目:国家自然科学基金(21471122);武汉工程大学第九期大学生校长基金

作者简介:邹菁(1963-),女,湖南新化人,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:纳米催化材料的设计、合成及在环境污染降解中的应用;环境及材料分析.

分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 ZnS QDs/g-C₃N₄ 的制备

ZnS QDs 的制备:按 1:3:3 的比例分别称取一定量的醋酸锌、乙酰丙酮、硫代乙酰胺于烧杯中,加入等量的无水乙醇分别超声搅拌溶解,将乙酰丙酮的乙醇溶液加入到醋酸锌的乙醇溶液后,将混合溶液在 500 W、50 °C 的条件下微波超声 5 min,再转移至烧杯中,然后将硫代乙酰胺的乙醇溶液加入到上述混合溶液后,超声 10 min 后转移至反应釜,放置于烘箱中在 180 °C 下恒温 24 h。用无水乙醇和水分别洗涤 2 遍,在 60 °C 干燥 12 h,即可得到白色 ZnS 固体粉末。

g-C₃N₄ 的制备:准确称取 3.0 g 三聚氰胺于陶瓷坩埚中,放入马弗炉内,以 2 °C/min 的升温速率加热到 550 °C 并恒温 4 h 后,自然冷却至室温,得到黄色的 g-C₃N₄ 固体粉末。

ZnS QDs/g-C₃N₄ 的制备:(1)称取一定量的 g-C₃N₄ 加入到 25 mL 的水中,超声 30 min 后,再将一定量的 ZnS QDs 加入到上述 g-C₃N₄ 的悬浊液中搅拌 48 h。水洗沉淀 2 遍,在 60 °C 干燥 12 h,得到 ZnS QDs/g-C₃N₄ 的固体粉末。按照此方法分别制备质量比为 1:9、3:7、6:4、9:1 的样品。(2)将 ZnS QDs 与 g-C₃N₄ 按一定质量比混合研磨均匀后,在 300 °C 下煅烧 1 h 得到样品。

1.3 光催化降解

光催化降解实验:采用 500 W 氙灯作光源,使光通过 420 nm 的滤波片。套杯外层通入冷凝水以确保催化反应的温度恒定。加入 25 mg 催化剂于 10~2 g/L、体积为 50 mL 的 RhB 溶液中,加入 0.5 mL 质量分数 30% H₂O₂ 溶液后开始光照,反应 2.5 h。每 0.5 h 取适量样后立即离心,使用紫外可见分光光度计在 $\lambda_{\text{max}}=554$ nm 检测其上清液的吸光度,其降解率 $D=(C_0-C)/C_0 \times 100\%$,式中 C_0 和 C 分别为 RhB 降解前后的浓度。

1.4 电催化性能

利用自制的三电极体系 (ZnS QDs/g-C₃N₄-GCE 为工作电极、Pt 丝作辅助电极、甘汞电极作对电极),对 10 $\mu\text{mol/L}$ 辛基酚溶液进行检测,以扫速为 100 mV/s 从 0.0 V 扫描至 1.0 V,记录循环伏安曲线(CV)。

2 结果与讨论

2.1 ZnS QDs/g-C₃N₄ 的表征

2.1.1 TEM 和 EDS 分析 实验所获得 ZnS QDs 的直径大小平均约 70 nm (图 1a),g-C₃N₄ 为单片

或多层片状(图 1b),而从图 1(c)可见 ZnS QDs 均匀分散在片状的 g-C₃N₄ 表面或者在片层之间,形成了异质结结构。从 ZnS QDs/g-C₃N₄ 的 EDS 谱图(图 1d)可知,产物仅含有 C、N、Zn、S 元素,无其他元素,而且 Zn、S 原子摩尔比约为 1:1,进一步说明复合材料中 ZnS 的存在。

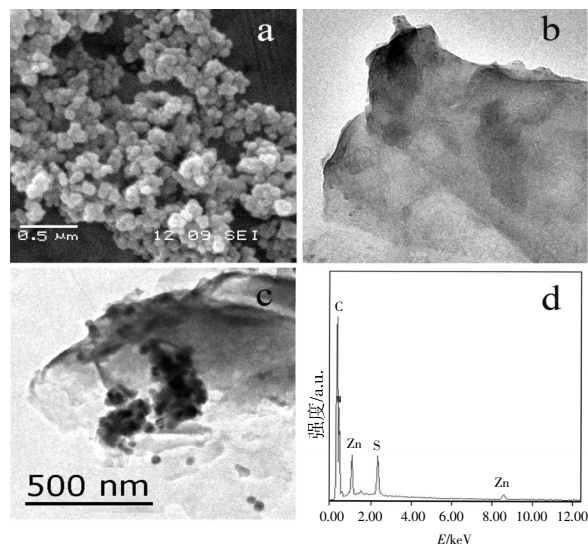


图1 ZnS QDs/g-C₃N₄ 的 TEM(a)和 EDS(b)图

Fig.1 TEM image (a) and EDS Pattern (b) of ZnS QDs/g-C₃N₄

2.1.2 XPS 分析 为了进一步确定复合材料 ZnS QDs/g-C₃N₄ 的组成,对质量比 1:9 的 ZnS QDs/g-C₃N₄ 样品进行了 XPS 表征(如图 2)。图 2(a)中可看出样品含有 S、C、N、Zn 和 O 元素,O 元素可能是材料表面吸附的 O。如图 2(b)所示,C1s 的结合能在 288.0 eV 和 284.5 eV,288.0 eV 处的峰可归属为 N—C—N 键的结合能,对于 284.5 eV 处的峰可能是设备表面外来碳造成的^[15];如图 2(c)所示,N1s 的特征峰在 398.9 eV 处,归属为—C=NH 的结合能,结合 C、N 元素的分析可知复合材料中含 g-C₃N₄。如图 2(d),S2p_{2/3} 的特征峰在 162.1 eV,如图 2(e)Zn2p_{2/3} 的特征峰在 1021.9 eV,两处均归属于 ZnS 键的结合能,进一步证明复合材料是 ZnS QDs/g-C₃N₄。

2.1.3 XRD 分析 为了确定材料的结构,分别对 ZnS QDs、g-C₃N₄、ZnS QDs/g-C₃N₄ 进行了 XRD 分析,结果如图 3 所示。纯的 ZnS QDs 样品的衍射峰与立方晶相 ZnS 的标准卡片(JCPDS,05-0566)相吻合,纯的 g-C₃N₄ 有两个明显的特征峰 13.1°和 27.5°分别与(100)和(002)晶面对应,其中 27.5°衍射角对应的(002)晶面,是典型的共轭双键的堆垛峰^[16]。ZnS QDs/g-C₃N₄ 的 XRD 显示了 ZnS QDs 和 g-C₃N₄ 的衍射峰,并且没有其他杂质峰,说明产物纯度较高。

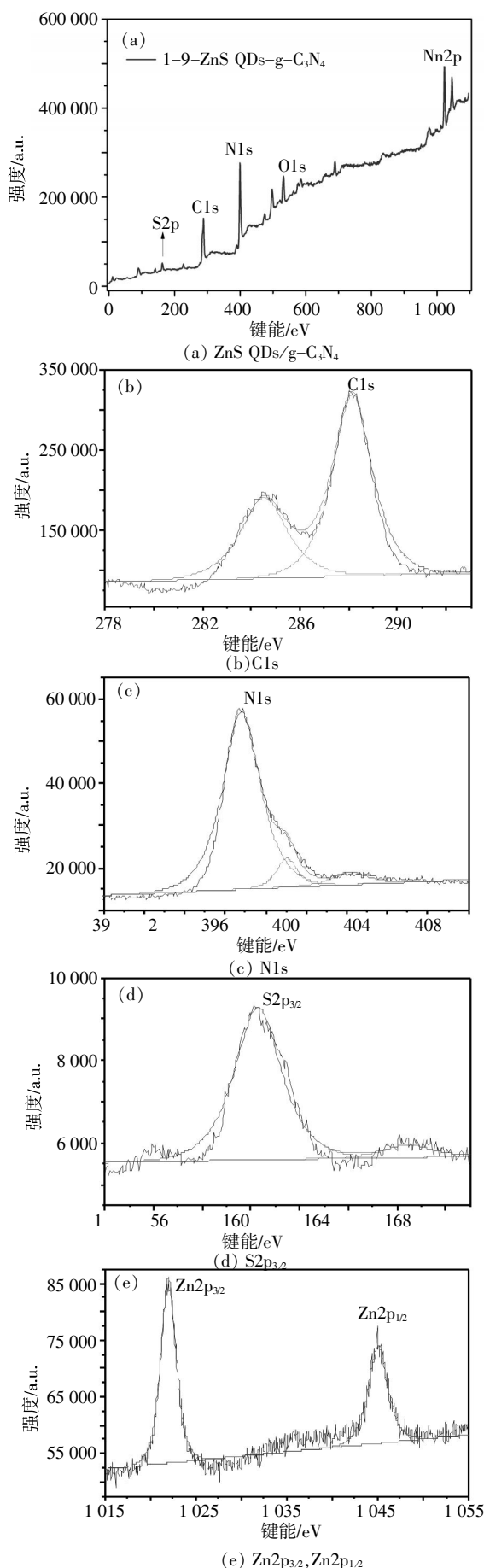


图2 质量比 1:9 的 ZnS QDs/g-C₃N₄ 的 XPS 谱图
Fig.2 XPS Patterns of the mass ratio 1:9 ZnS QDs/g-C₃N₄

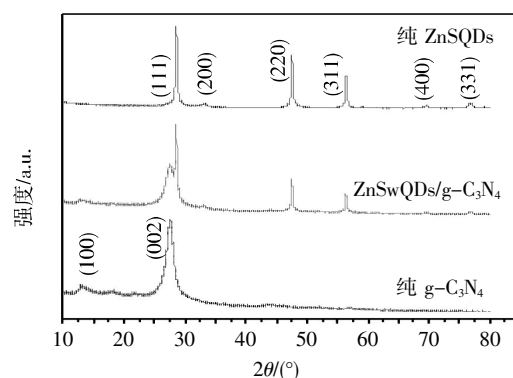
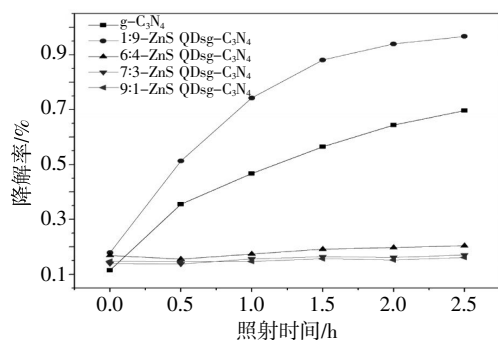


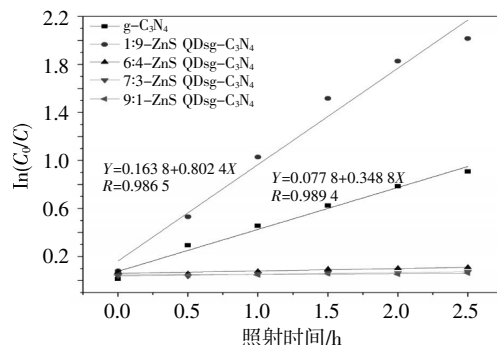
图3 ZnS QDs、ZnS QDs/g-C₃N₄、g-C₃N₄ 的 XRD 图
Fig.3 XRD Patterns of the ZnS QDs, g-C₃N₄ and ZnS QDs/g-C₃N₄

2.2 光催化活性

2.2.1 ZnS QDs/g-C₃N₄ 的不同比例对光催化活性的影响 为了评价所制备的 ZnS QDs/g-C₃N₄ 的光催化活性,在可见光照射下以 RhB 作为目标降解物进行光催化降解实验. 分别加入质量比为 1:9、6:4、7:3、9:1 ZnS QDs/g-C₃N₄ 催化剂于 10⁻² g/L RhB 溶液中,随着光照时间的增加, RhB 不断地被降解,质量比为 1:9 的 ZnS QDs/g-C₃N₄ 的降解速率为 0.802 4 h⁻¹,其降解率在 2.5 h 达到 86.7%,高于纯 g-C₃N₄ 59.7%的降解率,提高了 45%(见图4a),然而 6:4、7:3、9:1 的 ZnS QDs/g-C₃N₄ 对 RhB 几乎不降解,说明适量的 ZnS QDs 与 g-C₃N₄ 复合,有助于提高复合材料的光催化活性.



(a) 不同比例的 ZnS QDs/g-C₃N₄ 对 RhB 的降解率

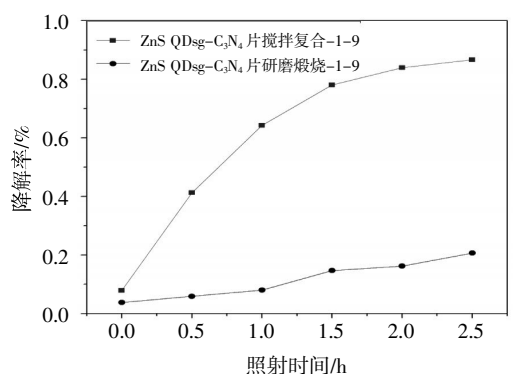


(b) 不同比例的 ZnS QDs/g-C₃N₄ 对 RhB 的降解速率图

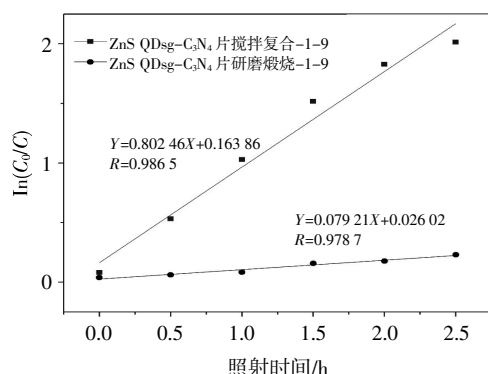
图4 不同比例 ZnS QDs/g-C₃N₄ 对 RhB 的降解率和降解速率图

Fig.4 The effects of ZnS QDs/g-C₃N₄ with different ratios on the degradation rate of RhB (a) and (b) effects of ZnS QDs/g-C₃N₄ with different ratios on the degradation rate constant of RhB

2.2.2 不同复合方法对光催化活性的影响 为了进一步探究复合方法对复合材料的光催化活性的影响,采用研磨煅烧与搅拌复合两种制备方法制备质量比为 1:9 的 ZnS QDs/g-C₃N₄,并对其光催化活性进行比较,结果如图 5 所示. 对 RhB 的降解,搅拌复合样品在 2.5 h 时已达到 86.7%,而煅烧复合样品仅为 20.6%,前者较后者提高了 3.2 倍,说明搅拌复合获得复合材料的活性位点多,而煅烧复合获得的复合材料活性位点少,因此,光催化活性有较大的差异.



(a)不同复合方法合成的样品对 RhB 的光催化降解率图



(b)不同复合方法合成的样品对 RhB 的光催化降解速率图

图 5 不同复合方法合成的样品对 RhBr 光催化降解率和光催化降解速率图

Fig.5 The effects of different compound methods on the degradation rate of RhB (a) and (b) the degradation rate constant of RhB

2.3 电催化活性

为了研究获得复合材料的电催化活性,将不同复合方式获得的样品以及纯的 g-C₃N₄ 分别修饰在裸玻碳电极上,对 10 μmol/L 辛基酚溶液进行循环伏安(CV)扫描,结果如图 6 所示. 搅拌复合的样品的催化电流是裸电极的 1.44 倍,是研磨煅烧样品的 1.27 倍,是纯的 g-C₃N₄ 的 1.33 倍,说明不同复合方式获得样品的电催化活性也不同,可能是煅烧使得催化剂表面活性位点减少的缘故,因此,对辛基酚的电催化的能力是不同的.

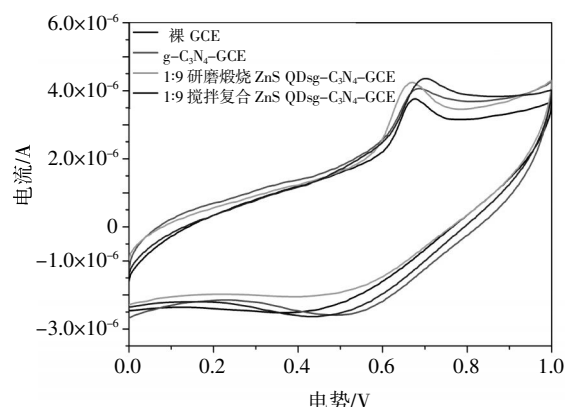


图 6 不同修饰电极在 10 μmol/L 辛基酚溶液中的 CV 曲线

Fig.6 The CVs of different electrodes in 10 μmol/L octyl phenol solution

3 结语

通过溶剂热及搅拌复合的方法成功制备了具有光电催化活性的 ZnS QDs/g-C₃N₄,探究了其在光电催化方面的应用及不同复合方法对光催化活性的影响. 结果表明,ZnS QDs 与 g-C₃N₄ 成功复合,防止了 ZnS QDs 团聚,其均匀分散在 g-C₃N₄ 片层表面或者片层之间,形成了异质结结构,扩大了复合材料的光吸收范围,提高了其光电催化活性. 质量比 1:9 的搅拌复合 ZnS QDs/g-C₃N₄ 异质结对可见光催化降解 RhB 的活性最高,并对辛基酚具有较高的电催化活性,有望用于环境中内分泌干扰素辛基酚的测定,有待于进一步进行研究.

致谢

感谢国家自然科学基金委、武汉工程大学科技处对本研究的资助!

参考文献:

- [1] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G . Photodegradation performance of g-C₃N₄ Fabricated by directly heating melamine[J].Langmuir,2009,25(17):10397-10401.
- [2] CAO S W, Yu J G. g-C₃N₄ Based photocatalysts for hydrogen generation[J].J Phy Chem Lett,2014(5): 2101-2107.
- [3] WANG X,CHEN X,THOMAS A, et al. Metal - containing carbon nitride compounds:A New Functional Organic-Metalhybrid Material[J]. Adv Mater, 2009, 21(16):1609-1621.
- [4] LIU G, NIU P, SUN C H, et al. Unique Electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄[J]. J Am Chem Soc,2010,132:11642-11648.

- [5] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation of rhodamine b and methyl orange over boron-doped g-C₃N₄ under visible light irradiation[J]. *Langmuir*, 2010, 26(6):3894-3901.
- [6] LI J H, SHEN B, HONG Z H, et al. A facile approach to synthesize novel oxygen-doped g-C₃N₄ with superior visible-light photoreactivity[J]. *Chem Commun*, 2012, 48:12017-12019.
- [7] 阮林伟, 裘灵光, 朱玉俊, 等. g-C₃N₄ 碳位掺杂电学及光学性质的分析 [J]. *物理化学学报*, 2014, 30(1): 43-52.
RUAN Lin-wei, QIU Ling-guang, ZHU Yu-jun, et al. Analysis of electrical and optical properties of g-C₃N₄ with carbon-position doping [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2014, 30(1): 43-52. (in Chinese)
- [8] GE L, ZUO F, LIU J K, et al. Synthesis and efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution of polymeric g-C₃N₄ coupled with CdS quantum dots[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116:13708-13714.
- [9] TIAN Y L, CHANG B B, LU J L, et al. Hydrothermal synthesis of graphitic carbon nitride -Bi₂WO₆ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activities[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013(5): 7079-7085.
- [10] DI J, XIA J X, YIN S, et al. Preparation of sphere-like g-C₃N₄/BiOI Photocatalysts via a reactable ionic liquid for visible-light-driven photocatalytic degradation of pollutants[J]. *J Mater Chem A*, 2014 (2):5340-5351.
- [11] ZHANG J Y, WANG Y H, JIN J, et al. Efficient visible -light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of Core/Shell CdS/g-C₃N₄ nanowires[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013(5): 10317-10324.
- [12] KUMAR S, SURENDAR T, KUMAR B, et al. Synthesis of magnetically separable and recyclable g-C₃N₄ Fe₃O₄ hybrid nanocomposites with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation [J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 26135-26143.
- [13] XU M, HAN L, DONG S J. Facile fabrication of highly efficient g-C₃N₄/Ag₂O heterostructured photocatalysts with enhanced visible-light Photocatalytic activity [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013 (5): 12533-12540.
- [14] CHEN R, LI D H, LIU B, et al. Optical and excitonic properties of crystalline ZnS nanowires: toward efficient ultraviolet emission at room temperature[J]. *Nano Let*, 2010(1): 4956-4961.
- [15] 桂明生, 王鹏飞, 袁东, 等. Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 复合型催化剂的制备及其可见光光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(10):2057-2064.
GUI Ming-sheng, WANG Peng-fei, YUAN Dong, et al. Synthesis and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆/g-C₃N₄ composite photocatalyst[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29 (10): 2057-2064. (in Chinese)
- [16] XU J, ZHANG L, SHI R, et al. Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis[J]. *J Mater Chem A*, 2013(1):14766-14772.

(下转第 28 页)