

硫化镉 / 氮化碳纳米复合材料的制备及其光降解性能的研究

刘柏宏 周宣伯^{通讯作者} 黄艳菊 (通化师范学院, 吉林 通化 134000)

摘要: 本实验通过热聚合三聚氰胺的方法成功制备出了石墨相氮化碳 (CNB), 并通过水热法进一步制备出 CdS/CNB 纳米复合材料。通过光催化降解水中污染物四环素来评估该纳米复合材料的催化性能。当在催化系统中加入 CdS/CNB 光催化剂, 经可见光照射 120 min 以后, 四环素约被降解 94%, 其降解效率是单独 CNB 的 3.3 倍。此研究工作的提出, 对水中污染物的处理及生态环境保护提供了新的途径, 并推动了新型绿色可持续社会的建立。

关键词: 氮化碳; 硫化镉; 四环素; 光催化剂; 光降解

0 前言

近年来, 随着科技的发展, 人们的生活及医疗水平日益提升, 大量新型高效药物逐步登入市场。抗生素作为当今在医学领域使用较为广泛的药物备受人们的青睐。但由于人类通常不能将服用的抗生素完全吸收, 导致大量的抗生素以代谢物的方式排入环境中造成水体污染, 对生态环境造成威胁和破坏。因此, 寻找一种有效去除水体污染物, 降低水体中污染物浓度的方法至关重要。目前, 光催化技术作为一种利用太阳能进行催化反应制取新型绿色能源以及降解水体污染物的可靠技术, 备受广大研究者的关注。并且光催化技术直接以太阳作为光源, 通过分解水产生氢能, 其催化过程十分绿色环保, 因此, 开发具有可见光吸收、低成本及高活性的纳米光催化剂十分有意义。

石墨相氮化碳作为一种新型有机非金属半导体材料, 其具有低成本、无毒无害及稳定性高等优点, 并且其禁带宽度较窄, 仅为 2.7 eV, 因而具有较宽的可见光响应范围, 成为当今光催化领域中的热点材料。2009 年, 王心晨课题组首次报道石墨相氮化碳在太阳光照射下可以从水中产生氢气。基于此发现, 大量石墨相氮化碳基纳米光催化剂被相继报道。根据文献报道, 人们发现石墨相氮化碳自身还存在许多缺点和不足, 例如比表面积较低以及电子和空穴的重组率高等。为了有效克服石墨相氮化碳的缺点, 提高其光催化性能, 通常将其与其他材料进行复合。例如非金属或金属掺杂、自身结构调控及与其他半导体材料形成异质结结构等。其中, 与其他材料形成异质结结构是提高石墨相氮化碳催化性能最有效的方法。2019 年, 潘佳琪等人通过连续水热的方法成功地制备出核壳结构的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米催化剂, 并将其用于光催化产氢领域。2020 年, Muhammad 等人利用简单的化学共沉积的方法在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的表面沉积了 Mn 掺杂的 ZnO 纳米粒子, 并应用于光催化降解环境污染物甲基橙。n 型半导体的硫化镉作为当前应用广泛的光催化剂, 具有合适的带隙宽度, 为 (2.4 eV), 因而在可见光区具有响应范围, 且其电子迁移速率较快。同时, CdS 导带 (CB) 理论值比氢的还原电位更负, 满足了分解水产氢反应的热力学要求。但 CdS 自身电子-空穴复合率高, 产氢速率低, 限制了其在光催化产氢领域

的应用。2017 年, Zhou 等人制备出 MoS_2/CdS 纳米片状光催化剂, 通过二者形成异质结结构提高了光催化分解水的性能。2021 年, 杨等人以介孔氧化硅为硬模板, 通过纳米浇筑法制备出了螺旋骨架构筑的介孔 CdS 光催化材料, 并将助催化剂 NiS 沉积到介孔 CdS 表面, 用于光催化产氢领域。同年, 张等人利用溶剂热法将 Co_9S_8 粒子负载在一维 CdS 纳米棒上, 二者形成一维异质结复合材料用于光催化产氢。基于此, 本文通过简单水热法成功制备出 CdS/CNB 纳米复合材料, 该纳米复合材料形成了紧密的异质结结构, 并通过光催化降解四环素来评估催化剂的光催化性能。

1 实验部分

1.1 石墨相氮化碳的制备

根据文献报道, 以三聚氰胺作为前驱体, 通过热聚合的方法成功地制备出石墨相氮化碳。具体方法如下: 将 5 g 三聚氰胺置于加盖的坩埚中, 在马弗炉中以 2°C min^{-1} 的升温速率进行加热, 分别在 500°C 和 520°C 下保持 2 h, 自然冷却至室温后, 将样品研磨, 最终得到淡黄色粉末, 即为石墨相氮化碳 (CNB)。

1.2 硫化镉 / 氮化碳纳米催化剂的制备

将 4g CNB 溶于蒸馏水中, 超声处理 10min, 随后向其中加入 $0.9318\text{gCd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 在反应釜中于 150°C 下反应 4h, 冷却至室温, 离心干燥, 记为 Cd^{2+} -CNB。接着称取 0.4g 上述得到的 Cd^{2+} -CNB 溶于蒸馏水中, 超声至完全溶解, 向其中加入逐滴加入硫脲 (10mL, 2g), 搅拌 20min, 最后在反应釜中于 200°C 反应 24h, 得到的样品记为 CdS/CNB, ($m_{(\text{CdS})}:m_{(\text{CNB})}=1:1$)。

2 结果与讨论

CdS/CNB 纳米催化剂的组成通过 X-射线衍射仪进行表征。从 CNB 样品的 XRD 谱图 (图 1) 可见, 位于 13.1° 和 27.3° 的衍射峰分别对应于石墨相氮化碳 (JCPDS No.87-1526) 的 (100) 和 (002) 晶面。从 CdS/CNB 纳米催化剂的 XRD 谱图中只能观察到 CdS 的衍射峰, 位于 24.8° , 26.5° , 28.2° , 36.6° , 43.7° , 47.9° , 50.9° , 51.8° , 52.8° , 66.8° , 69.2° , 70.9° , 72.3° , 75.4° 的衍射峰, 分别对应于 CdS 的 (100), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (203), (210), (211), (114), (105) 晶面。在 CdS/

CdS/CNB 纳米催化剂的 XRD 谱图中并没有观察到 CNB 的特征衍射峰,这是由于 CdS 具有较强的结晶性导致的。从 XRD 谱图中可见 CdS/CNB 纳米催化剂被成功合成。

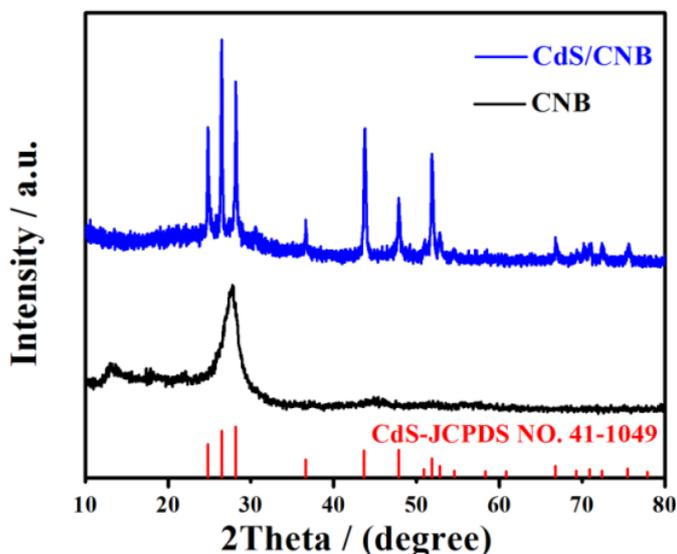


图1 CNB 和 CdS/CNB 的 XRD 谱图

通过光降解水体污染物四环素来评估所合成纳米催化剂的催化性能,如图2所示,在不加入任何催化剂的情况下,对四环素进行可见光照射 120 min 后,四环素十分稳定。当加入纳米光催化剂 CNB 以后,可见光照射 120 min,四环素被降解了 28%。而加入 CdS/CNB 纳米光催化剂后,四环素被降解了 94%,是单纯 CNB 的 3.3 倍。CdS/CNB 纳米光催化剂具有较高的催化性能归因于 CdS 与 CNB 之间紧密结合,具有较强的协同作用,使电子和空穴分离速率加快,提高了光催化性能。

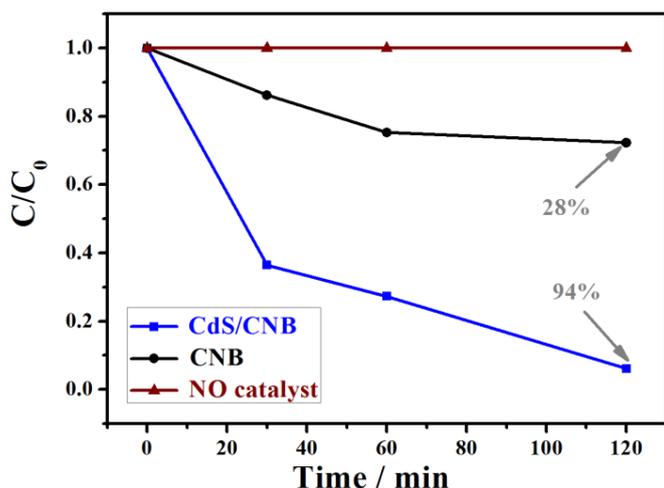


图2 C/C_0 与反应时间的关系图

3 结论

综上所述,采用水热法合成的 CdS/CNB 光催化剂具有优异的光催化降解性能。所合成的纳米光催化剂具有较高的光催化降解性能主要归因于 CdS 与 CNB 的紧密结合使两者具有较强的协同作用,从而促进了电子的快速转移。本研究作为环境修复开发出一种有潜力的光

催化纳米复合材料的同时,也为清除水体污染物提供了可能。

参考文献:

- [1] 王东军,姜伟.国内外工业化制氢技术的研究进展[J].工业催化,2018,26(5):26-30.
- [2] 耿志松.纳米光催化技术在治理汽车尾气中的应用[J].广州化工,2021,49(6):21-23.
- [3] Shaodong Sun, Shuhua Liang. Recent advances in functional mesoporous graphitic carbon nitride (mpg-C₃N₄) polymers[J]. Nanoscale, 2017, 9(30): 10544-10578.
- [4] Xinchun Wang, Maeda Kazuhiko. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nature Mater, 2009, 8(1): 76-80.
- [5] Jiaqi Pan, Zongjun Dong. The enhancement of photocatalytic hydrogen production via Ti³⁺ self-doping black TiO₂/g-C₃N₄ hollow core-shell nano-heterojunction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 242: 92-99.
- [6] Muhammad Qamar, Sammia Shahid. Fabricated novel g-C₃N₄/Mn doped ZnO nanocomposite as highly active photocatalyst for the disinfection of pathogens and degradation of the organic pollutants from wastewater under sunlight radiations[J]. 2021, 611(20):125863.
- [7] Shahid Iqbal, Ziwei Pan. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution from in situ formation of few-layered MoS₂/CdS nanosheet-based van der waals heterostructures[J]. 2017, 9: 6638-6642.
- [8] 杨晓燕,吴强.超薄骨架有序介孔 CdS/NiS 的制备剂及光催化产氢性能[J].高等学校化学学报,2021,42(5): 1581-1588.
- [9] 张宁,冯靖书.一维 CdS-Co₉S₈ 复合材料的制备及光催化产氢性能[J].中国粉体技术,2021,27(3):73-79.
- [10] 郑云,王博.石墨相氮化碳纳米管的合成及光催化产氢性能[J].影像科学与光化学,2015,33(5):417-425.
- [11] 李覃.硫化镉-石墨烯复合物的可见光催化分解水产氢性能研究[D].武汉:武汉理工大学,2012.
- [12] 江根锋,周春晖,何雪华,等.类石墨结构碳氮材料的制备及其在有机化工催化中的应用[J].工业催化,2008(10).
- [13] 曹培江,姜志刚,李俊杰,等.N 离子注入金刚石膜方法合成的 CN_x 膜的成键结构[J].吉林大学自然科学学报,2001(2).
- [14] 谢二庆,金运范,王志光,等.C-N 化合物合成研究[J].原子核物理评论,2000(3).
- [15] 王恩哥,陈岩,郭丽萍,等.C₃N₄ 的制备与结构分析-I. SI 衬底上的样品[J].中国科学 A 辑(数学、物理学、天文学、技术科学),1997(1).

通化师范学院学生创新训练项目,项目编号:CS2021095