

文章编号: 1000-7032(2015)01-0033-06

CdS/膨润土复合材料的制备及其光催化性能

赵慧凯¹, 杨昆¹, 秦泽华², 王益林^{1*}(1. 广西大学化学化工学院 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西 南宁 530004;
2. 广西大学 材料科学与工程学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 以 CdCl₂ 和硫代乙酰胺为反应物, 通过湿化学法合成 CdS/膨润土复合材料, 采用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)以及紫外可见光谱(UV-Vis)等分析技术对其结构及光学性能进行表征。以罗丹明 B 和亚甲基蓝为目标污染物, 考察了 CdS/膨润土复合材料对有机染料的降解性能。结果表明: 在罗丹明 B 和亚甲基蓝的初始浓度为 20 mg/L 时, 光照 3 h 后, CdS/膨润土对它们的降解率分别为 80.6% 和 88.3%, 优于 CdS 及膨润土原土催化剂。

关 键 词: CdS; 膨润土; 光催化; 降解

中图分类号: O611.4 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153601.0033

Preparation of CdS/Bentonite Composites and Its Photocatalytic Activity

ZHAO Hui-kai¹, YANG Kun¹, QIN Ze-hua², WANG Yi-lin^{1*}(1. *Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;*
2. *School of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

* Corresponding Author, E-mail: theanalyst@163.com

Abstract: CdS/bentonite composites were prepared by using CdCl₂ and thioacetamide as reactants. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectra (FTIR) and ultraviolet-visible spectra (UV-Vis). The effect of CdS/bentonite composites on photocatalysis degradation of organic dyes (such as rhodamine B and methylene blue) was investigated in detail. Under irradiation for 3 h, it was found that 80.6% (for rhodamine B) and 88.3% (for methylene blue) of degradation rates were achieved when the dye initial concentration was 20 mg/L. The performance of CdS/bentonite composites catalyst is superior to pure CdS or bentonite.

Key words: CdS; bentonite; photocatalysis; degradation

1 引言

由于具有氧化能力强及稳定性好等优点, 半导体光催化剂处理废水已成为近年研究的热点^[1-2]。CdS 是一种典型的 II-VI 族半导体, 在可

见光范围内有吸收, 是一种良好的可见光催化剂^[3]。目前利用 CdS 处理废水的研究大都采用悬浮分散法, 该方法的缺点是 CdS 催化剂易流失、催化剂与废水难以分离以及降解效率低^[4-5]。膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的粘土

收稿日期: 2014-09-29; 修订日期: 2014-10-31

基金项目: 广西壮族自治区教育厅科研基金(2013YB014); 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室开放基金(2013K007)资助项目

岩^[6-7]。蒙脱石的结构是由两层硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成,其层间距只有一个纳米厚度,但是宽度却能达到几百个纳米,因此具有很大的比表面积^[8-12]。膨润土具有吸水膨胀性、粘结性、吸附性、稳定性以及阳离子交换性等优良的物理化学性能而广泛应用于污水处理领域^[13-17]。

利用膨润土的吸附性能,将外在离子插入膨润土层间,可以实现其与膨润土的复合。将 CdS 与膨润土复合不仅能够实现 CdS 的固载,还能增加被降解物与 CdS 的接触面积,从而增强 CdS 的光催化性能。本文通过湿化学法合成 CdS/膨润土复合材料,以罗丹明 B 和亚甲基蓝两种典型的阳离子染料为目标污染物,研究了 CdS/膨润土复合材料的光催化降解阳离子染料性能。

2 实验

2.1 主要试剂与仪器

实验中使用的试剂主要有氯化镉(CdCl₂ · 2.5 H₂O, 天津市大茂化学试剂厂)、硫代乙酰胺(NH₂CSNH₂, 成都市科龙化工试剂厂)、罗丹明 B(阿拉丁化学试剂有限公司)、亚甲基蓝(阿拉丁化学试剂有限公司)及膨润土(阿拉丁化学试剂有限公司)等。

实验中使用的仪器主要有 DF-101S 集热式磁力加热搅拌器(金坛市医疗仪器厂)、UV-2102 紫外-可见分光光度计(尤尼科-上海仪器有限公司)、D/MAX-2500V 型 X 射线衍射仪(日本理学)、Nexus-6700 傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力)、装有 100 W 汞灯的光催化反应器(自制)等。

2.2 CdS/膨润土复合材料的制备

CdS/膨润土复合材料的制备参照文献[18]方法。将 1.0 g 膨润土加入到 100 mL 去离子水中磁力搅拌 18 h 得到 1% 的膨润土水分散相。按 1:1 的摩尔比分别称取一定质量的 CdCl₂ 和 NH₂CSNH₂ 溶解在 50 mL 去离子水中,并将其逐滴加入到膨润土水分散相中。继续搅拌 3 h 后,在 120 ℃ 下加热回流 1 h。冷却至室温后,经离心、洗涤、干燥后备用。保持膨润土的量不变,通过添加不同量的 CdCl₂ 和 NH₂CSNH₂ 来获得不同掺杂比例的 CdS/膨润土复合材料。本实验分别制备了 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 mmol/g 的 CdS/膨润土复合材料。纯 CdS 用类似上述方法

直接加热 CdCl₂ 和 NH₂CSNH₂ 混合液获得。

2.3 光催化性能评价

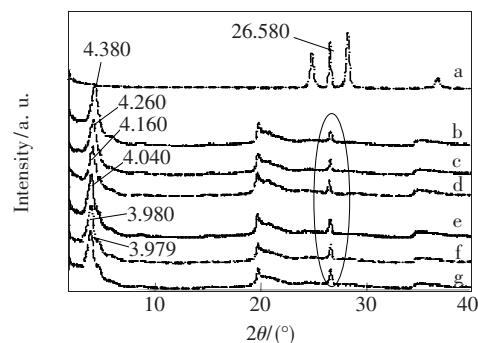
罗丹明 B(RB)和亚甲基蓝(MB)的降解实验在自制的光催化反应器中进行,汞灯到样品液面的距离为 5 cm。实验时,先将 50 mg CdS/膨润土复合材料加入到 50 mL 浓度为 20 mg/L 的罗丹明 B 或亚甲基蓝水溶液中,磁力搅拌 30 min,以确保染料能充分吸附在复合材料表面。然后,在汞灯下光照 3 h。每隔 30 min 取样一次,样品经离心分离后取上清液,用紫外-可见分光光度计测吸光度。根据朗伯-比尔定律 $A = Kbc$, 降解后浓度 C 与降解前浓度 C₀ 的比值(C/C_0)等于降解后与降解前的吸光度之比,即 $C/C_0 = A/A_0$, 以 $(A_0 - A)/A_0$ 计算降解率。用同样方法分别做 CdS 和膨润土原土光催化降解 RB 和 MB 的对照实验。

3 结果与讨论

3.1 CdS/膨润土复合材料的表征

3.1.1 XRD 分析

为了判断 CdS 与膨润土的复合情况,我们对 CdS/膨润土复合材料、CdS 及膨润土原土进行了 X 射线衍射分析。图中曲线 a 表明:CdS 在 $2\theta = 24.860^\circ, 26.580^\circ, 28.220^\circ$ 处形成特征衍射峰,分别对应 CdS(100)、(002) 和(101)晶面^[19]。从曲线 b ~ g 可以看出,随着前驱体添加量的增加,26.580°处的 CdS 特征峰逐渐变锐增强,表明前驱体的量越多,加热过程中生成的 CdS 晶体越多。



a: pure CdS; b: pure bentonite; c: CdS/bentonite = 0.25; d: CdS/bentonite = 0.5; e: CdS/bentonite = 0.75; f: CdS/bentonite = 1.00; g: CdS/bentonite = 1.25

图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

从图 1 曲线 b ~ g 可以看出,膨润土及 CdS/膨润土复合材料的(001)面对应的衍射峰分别位于

4.380°, 4.260°, 4.160°, 4.040°, 3.980°, 3.979°。由 Bragg 公式 $n\lambda = 2ds\sin\theta$ (θ 是半衍射角) 可知: $\sin\theta$ 与层间距 d 成反比。当 $\theta = 4.380^\circ$ 时, 据文献 [20] 计算可得膨润土原土层间距 $d_{001} = 2.015 \text{ nm}$, 表明此土为有机膨润土。表 1 给出了不同 CdS/膨润土复合材料的 Δd_{001} 值 (CdS/膨润土复合材料的 d_{001} 值减去膨润土的 d_{001} 值)。由表 1 可以看出: 随着 CdS 比例的增加, Δd_{001} 值呈增长的趋势, 即层间距逐渐增大。而当添加的 CdCl_2 和 NH_2CSNH_2 的量达到 1.25 mmol 时, Δd_{001} 的变化不大, 说明此时的添加量已达到合成复合材料的最大比例, 因此不再考虑这一掺比。层间距的增大意味着 CdS 进入到了膨润土分子层间, CdS/膨润土复合材料的合成成功。

表 1 Δd_{001} 值随 CdS 加入量的变化

Table 1 Variation of Δd_{001} with the adding amount of CdS

CdS/bentonite/(mmol·g ⁻¹)	d_{001}/nm	$\Delta d_{001}/\text{nm}$
0.00	2.015	0.000
0.25	2.072	0.057
0.5	2.122	0.107
0.75	2.185	0.170
1.00	2.217	0.202
1.25	2.218	0.203

3.1.2 FTIR 分析

CdS/膨润土复合材料 (1.00 mmol/g)、CdS 及膨润土原土的红外光谱如图 2 所示。3 623 cm⁻¹ 处的峰是由于连接 2Al 的八面体层上的羟基伸缩振动引起的, 1 636 cm⁻¹ 处的峰是由于膨润土层间吸附的 H₂O 分子振动引起的, 1 033 cm⁻¹ 处的峰是由于铝硅酸盐中特有的 Si—O 伸缩振动引起的, 916 cm⁻¹ 处的峰是由于 Al—OH 的振动引起的, 794 cm⁻¹ 处的峰是石英的特征峰, 522 cm⁻¹ 处的峰是由于八面体中 Si—O—Al 的振动引起的。

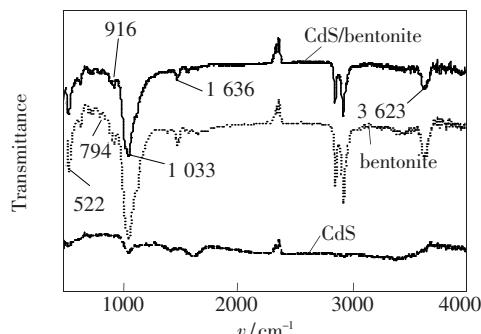


图 2 CdS/膨润土、膨润土和 CdS 的红外图谱。

Fig. 2 FTIR spectra of CdS/bentonite (1.00), bentonite, and CdS, respectively.

从图中可以看出, 3 623 cm⁻¹ 和 1 636 cm⁻¹ 处的峰随着膨润土层间 CdS 晶体的生成而减弱, 说明 CdS 的生成消耗了膨润土的层间水, 即在 CdS/膨润土复合材料中 CdS 进入到了膨润土的分子层间。

3.1.3 UV-Vis 分析

图 3 是膨润土与 CdS/膨润土复合材料 (1.00 mmol/g) 的紫外-可见吸收光谱。由图可见, 膨润土在可见光区的吸收非常微弱, 而 CdS/膨润土复合材料在可见光区有明显的吸收, 同时还可以看出 CdS/膨润土复合材料在可见光部分有较宽的响应范围。可见, 以 CdS/膨润土复合材料为光催化剂, 可有效利用光能, 提高催化效率。

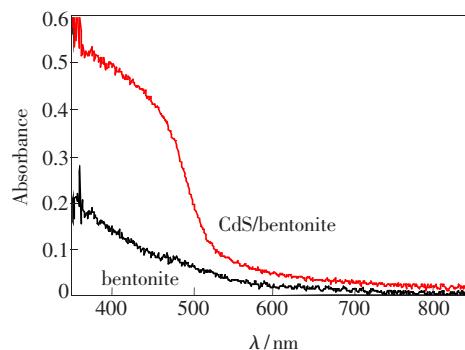


图 3 1 mmol/g 的 CdS/膨润土和膨润土的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis spectra of CdS/bentonite (1.00) and bentonite

3.2 光催化活性

在 50 mL 含 20 mg/L 罗丹明 B(亚甲基蓝)的模拟染料废水中, 分别投加 50 mg 催化剂 (膨润土、CdS、CdS/膨润土复合材料), 在光催化反应器中进行光降解实验, 实验结果如图 4 所示。实验表明, 复合材料的光催化降解效率随着 CdS 所占比例的增加而呈增长趋势。光照 3 h 后, CdS/膨润土 (1.00) 降解了 80.6% 的罗丹明 B (图 4(a)) 及 88.3% 的亚甲基蓝 (图 4(b))。在相同条件下, 膨润土仅降解了 8.9% 的罗丹明 B 和 13.3% 的亚甲基蓝, CdS 仅降解了 22.9% 的罗丹明 B 和 28.7% 的亚甲基蓝。可见, CdS/膨润土复合材料的光催化活性远高于 CdS 及膨润土。这是由于膨润土的存在不仅增加了染料与 CdS 的接触面积, 而且 CdS 受光激发产生的电子通过夹层空间到宿主表面转移的速度更快, 有助于阻止光生空穴的复合,

从而提高了光催化性能。

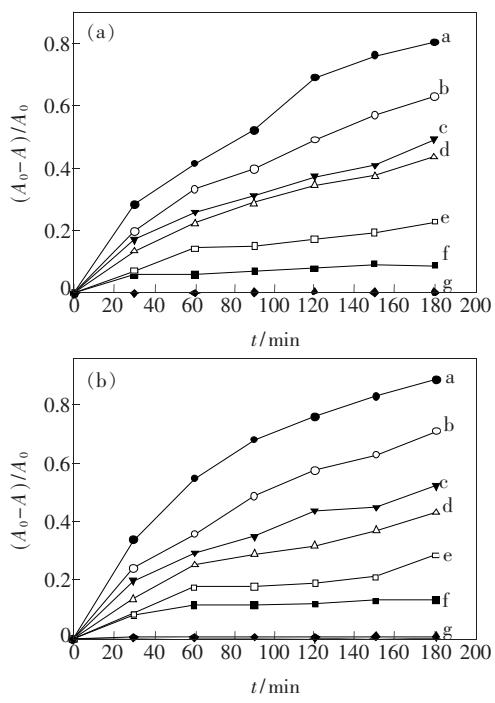


图4 不同样品对罗丹明B (a) 和亚甲基蓝(b)的降解率
Fig. 4 Photocatalytic activities of different samples to RB (a) and MB (b)

将不添加催化剂的罗丹明B水溶液和亚甲基蓝水溶液分别放在汞灯下光照3 h发现,仅有不到1%的染料分解,说明在无催化剂的条件下,这两种染料未发生降解作用,进一步论证了上述两种染料在光催化活性试验中的降解是CdS/膨润土复合材料光催化作用的结果。

3.3 降解机理

染料的光催化降解主要是由于羟基自由基和过氧化阴离子基团的作用,它们与染料分子反应从而使其分解^[21]。CdS作为催化剂时,由于其光生电子与空穴的快速复合,导致CdS具有低的催化活性。将CdS插入膨润土层间,不但提高了染料与CdS的吸附作用,而且膨润土还能够促进光催化产生的电子向催化剂表面移动,起到抑制电子与空穴复合的作用,使得CdS/膨润土中的CdS的光催化性能提高。

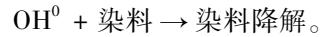
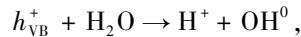
在光解过程中,CdS催化剂不仅能够破坏染料分子的共轭体系,而且还能破坏染料分子的结构。文献[22]总结了光催化原理,光催化降解有

机染料的过程包括:当能量大于或等于禁带能量的光照射到半导体时,处于价带中的电子(e_{CB}^-)被激发跃迁至导带,在价带产生相应的空穴(h_{VB}^+):



过氧化阴离子基团的生成步骤: $\text{O}_2 + e_{\text{CB}}^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$ 。

对降解反应起作用的活性中间体羟基自由基是由水的分解或者空穴与OH⁻反应形成。羟基自由基是一种极强的、无选择性的氧化剂($E_0 = +3.06$ V)。所以,羟基自由基可以对许多有机化合物部分或完全矿化,反应过程如下:



3.4 动力学模型

由图5可以看出 $\ln(C/C_0)$ 与降解时间 t 成线性相关,说明实验数据符合一级动力学模型: $\ln(C/C_0) = -K_{\text{abb}} \cdot t$ ^[23],其中 C_0 是染料的初始浓度, C 是在降解时间 t 时染料的浓度, K_{abb} 是表观速率常数。

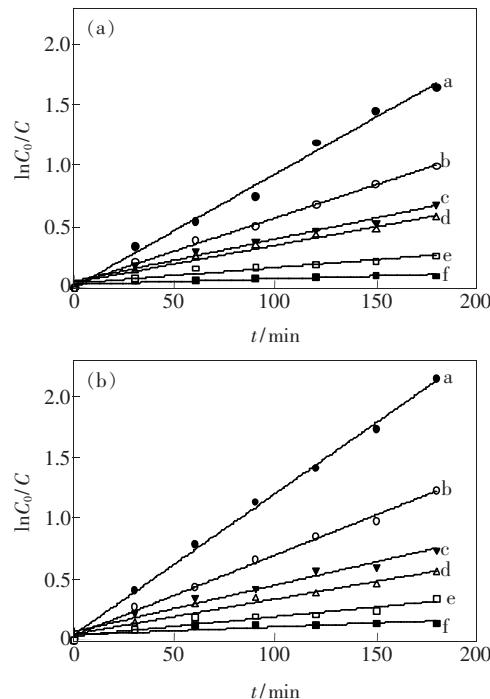


图5 不同样品催化剂对罗丹明B(a)和亚甲基蓝(b)两种染料降解过程的动力学模型
Fig. 5 Photodegradation kinetic of different samples to RB (a) and MB (b)

表2反映了该模型的吻合度。从表中可以看出 R^2 总是高于 0.91, 说明该模型与实验数据比

较吻合。一级速率常数(K_{abb} , h⁻¹)可以由动力学模型计算得出, 如表2所示。

表2 不同样品光催化降解两种染料反应的一级速率常数和吻合度

Table 2 K_{abb} and R^2 of the photodegradation of RB and MB by using different samples

复合材料	罗丹明 B		亚甲基蓝	
	K_{abb}/h^{-1}	R^2	K_{abb}/h^{-1}	R^2
CdS/膨润土(1.00)	0.556 30	0.990 14	0.694 18	0.997 04
CdS/膨润土(0.75)	0.325 29	0.993 99	0.394 65	0.993 94
CdS/膨润土(0.5)	0.207 00	0.991 34	0.227 33	0.982 71
CdS/膨润土(0.25)	0.182 37	0.979 26	0.172 26	0.958 77
膨润土	0.026 79	0.964 12	0.038 57	0.978 28
CdS	0.078 33	0.924 97	0.094 59	0.992 91

3.5 CdS/膨润土光催化材料的重复使用性能

使用过的 CdS/膨润土光催化材料(1.00)经离心、水洗、离心后烘干, 以罗丹明 B 为目标降解物, 考察 CdS/膨润土光催化剂的重复使用性能。

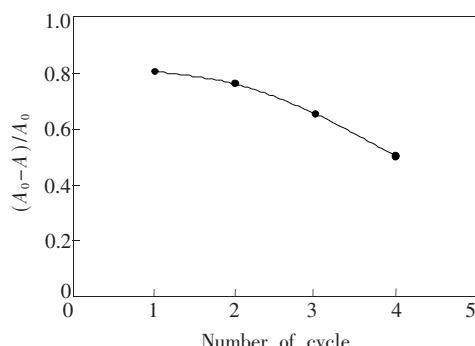


图6 CdS/膨润土催化活性随使用次数的变化

Fig. 6 Catalytic activity of CdS/bentonite vs. using number

图6数据表明, 随着使用次数的增多, 催化剂活性逐渐降低。初次使用时, 光照 3 h 后, 80.6% 的罗丹明 B 被降解; 但当使用到第 4 次时, 催化剂对罗丹明 B 的降解率下降到 50.2%。其原因可能是长时间的搅拌与多次水洗使得部分 CdS 损失所致。

4 结论

以 CdCl₂ 和硫代乙酰胺为反应物, 通过湿化学法合成了 CdS/膨润土复合材料。与纯 CdS 和纯膨润土相比, CdS/膨润土复合材料对罗丹明 B 和亚甲基蓝溶液均具有更好的光催化活性, 且实验结果符合一级动力学模型。随着使用次数的增多, CdS/膨润土的光催化活性逐渐降低。

参考文献:

- [1] Wei S Q, Shao Z C, Lu X D, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange over ITO/CdS/ZnO interface composite films [J]. *J. Environ. Sci. China* (环境科学学报), 2009, 21:991-996 (in English).
- [2] Chen J Y, Peng T, Z, Xiao Y F. Preparation of titanium dioxide/bentonite composite material with high activity and study on its photo-catalysis [J]. *Acta. Chim. Sinica* (化学学报), 2003, 61(8):1311-1315 (in Chinese).
- [3] Zhou W, Fu H G, Pan K, et al. Preparation of mesoporous TiO₂/CdS thin film photoelectrode through electrodeposition [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2010, 31(1):112-116 (in Chinese).
- [4] Hofstädler K, Bauer R, Novalic S, et al. New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: Photomineralization of 4-chlorophenol [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28:670-674 .
- [5] Torimoto T, Ito S, Kuwabata S, et al. Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propyzamide [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30:1275-1281.
- [6] Chen J, Liu Y, Huang L, et al. Influence of calcination temperature on structure and adsorption and photocatalytic activity of titanium oxide pillared bentonite [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2008, 29(7):1406-1411 (in Chinese).
- [7] Wang Y Q, Zhang C G, Hou W G, et al. Studies on preparation and property of positive charged montmorillonite [J].

- Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1993, 14(1):93-96 (in Chinese).
- [8] Yang L, Zhou Z, Xiao L, et al. Chemical and biological regeneration of HDTMA-modified montmorillonite after sorption with phenol [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37:5057-5061.
- [9] Feng J, Hu X, Yue P. Discoloration and mineralization of orange ii using different heterogeneous catalysts containing Fe: A comparative study [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38:5773-5778.
- [10] Wen L H, Li Y M, Liu Y, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange by Fe-containing pillared bentonites [J]. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), 2005, 63(1):55-59 (in Chinese).
- [11] Li J Y, Shi Q G W, Liu L N. Photocatalytic degradation of organic pollutants on TiO₂/bentonite [J]. *Acta Phys. Chim. Sinica* (物理化学学报), 2007, 23(1):16-20 (in Chinese).
- [12] Sun H L, Zhu L Z, Zhu J X, et al. Correlation of structure and sorption behavior of modified bentonite [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2011, 32(8):1825-1831 (in Chinese).
- [13] Zhu L, Ren X, Yu S, et al. Use of cetyltrimethylammonium bro-mide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32:3374-3378.
- [14] Xu L H, Zhu L Z. Structures of OTMA- and DODMA-bentonite and their sorption characteristics towards organic compounds [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2009, 331(1):8-14.
- [15] Li Q, Yue Q Y, Gao B Y, et al. Kinetics of adsorption of disperse dyes at cat ionic bentonites [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2006, 27(6):1113-1117 (in Chinese).
- [16] Smith J A, Jaffe P R, Chiou C T, et al. Effects of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24:1167-1172.
- [17] Zhu L, Li Y, Zhang J, et al. Sorption of organobentonites to some organicpollutants in water [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(5):1407- 1410.
- [18] Zhang Y J, Liu L C, Chen D P, et al. Synthesis of CdS/bentonite nanocomposite powders for H₂ production by photocatalytic decomposition of water [J]. *Powder Technol.*, 2013, 241:7-11.
- [19] Maleki M, Mirdamadi S, Ghasemzadeh R, et al. Effect of sulfur precursoron dimensions of one-dimensional CdS nanocrystals [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2009, 4(25):462-464.
- [20] Sun H L, Zhu L Z. Simultaneous adsorption of organic pollutant and heavy metal onto surfactant-modified organobentonites with chelating ligands [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2007, 28(8):1475-1479 (in Chinese).
- [21] Hoffmann M R , Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem. Rev.*, 1995, 95:69-96.
- [22] Gümüs D, Akbal F. Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater [J]. *Water Air Soil Pollut.*, 2011, 216:117-124.
- [23] Xu P C, Liu Y, Wei J H, et al. Solvothermal preparation of Ag/TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity [J]. *Acta Phys. Chim. Sinica* (物理化学学报), 2010, 26(8):2261-2266 (in Chinese).



赵慧凯(1989 -),男,山西长治人,硕士研究生,2013 年于青岛大学获得学士学位,主要从事量子点荧光材料的合成与应用的研究。

E-mail: 374287092@qq.com



王益林(1968 -),男,湖南邵阳人,博士,副教授,2010 年于广西大学获得博士学位,主要从事量子点荧光材料的合成与应用的研究。

E-mail: theanalyst@163.com