

ZnIn₂S₄ 可见光催化降解罗丹明 B 的性能研究

王 磊, 蔡新欣, 刘婷婷, 高 波, 吕永涛, 王旭东

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 采用水热法制备可见光催化剂 ZnIn₂S₄, 利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)、X 射线衍射仪(XRD)、比表面积及孔径分析仪(BET)、紫外可见近红外光谱仪(UV-Vis)对所制备的催化剂的元素组成、晶体结构、比表面积及带隙能量进行了表征。以罗丹明 B(RhB)为目标降解物, 考察了 RhB 浓度、ZnIn₂S₄ 投加量以及 pH 对 ZnIn₂S₄ 可见光催化降解 RhB 效果的影响。结果表明, 制备得到的 ZnIn₂S₄ 是平均比表面积为 79.033 m²/g 的六方相型微球, 带隙能为 2.046 eV。ZnIn₂S₄ 可见光催化降解 RhB 的最佳条件为 RhB 浓度 15 mg/L, ZnIn₂S₄ 投加量 0.1 g/L, pH=8, 光催化降解率达到 97.09%。

关键词: 水热法; 可见光催化; ZnIn₂S₄; 罗丹明 B

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2017)02-0258-07

Photocatalytic degradation of RhB by ZnIn₂S₄ under visible-light irradiation

WANG Lei, CAI Xinxin, LIU Tingting, GAO Bo, LV Yongtao, WANG Xudong

(school of Rnvironmentel and Municipal Engineering, Xi'an Univ of Arch and Tech, Xi'an 710055, China)

Abstract: The sample of ZnIn₂S₄ is synthesized by hydrothermal method and characterized by XPS, XRD, BET, UV-vis. A series of experiments about the effects of operational parameters such as initial concentration of RhB, photocatalysts concentration and pH on photocatalytic degradation of RhB were carried out. The results showed that ZnIn₂S₄ is hexagonal microspheres with specific surface area of 79.033 m²/g and band gap is 2.046 eV. The optimum condition is as follows: the concentration of ZnIn₂S₄ and RhB is 0.1 g/L and 15 mg/L, pH is 8, respectively. The degradation rate of RhB reached 97.09%.

Key words: hydrothermal method; ZnIn₂S₄; visible-light photocatalysis; RhB

罗丹明 B(RhB)是一种常见的人工合成染料, 排入水体后会引引起水体变色, 由于其具有难降解、致癌等特点, 对水生生物和人类造成了严重的危害。目前, 去除水中 RhB 的方法主要包括吸附法, 电芬顿氧化法, 电催化氧化法等, 但由于各种原因, 并不能广泛推广^[1-3]。

随着环境污染和各种能源危机的加剧, 研究人员逐渐将目光转移到光催化技术上。光催化氧化是一种高级氧化技术, 通过光照激发催化剂价带上的电子跃迁到导带, 形成光生电子-空穴对。空穴和光生电子与溶液中的 H₂O、O₂ 或 OH⁻生成具有强氧化性的自由基(主要为羟基自由基、超氧自由基), 自由基进一步将有机物彻底矿化为 H₂O 和 CO₂, 达到去除水中有机污染物的目的^[4]。目前, 绝大多数关于光催化的研究是在紫外光下进

行的, 然而太阳光中紫外光仅占约 7%, 可见光的比例高达 45.8%^[5], 因此越来越多的研究者开始致力于可见光催化剂的开发。可见光催化剂的开发主要从两个方面进行; 一方面是对已有的紫外光催化剂进行改性, 这类催化剂一般是把光活性物质负载到原有的紫外光催化剂表面, 使得其吸收光谱向可见光范围移动, 从而达到被可见光激发的目的; 另一方面是人工合成能被可见光激发的新型催化剂, 这类催化剂由于自身的禁带宽度较窄, 对可见光有良好的响应而得到了广泛的研究^[6]。

ZnIn₂S₄ 是一种新型可见光催化剂, 因具有较小的带隙宽度, 易于被可见光激发而广泛应用于光催化产氢以及降解有机污染物等领域^[7]。本研究通过水热法制备高活性可见光催化剂 ZnIn₂S₄, 并

收稿日期: 2016-05-17

修改稿日期: 2017-03-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51278408)

作者简介: 王磊(1971—), 男, 教授, 博导, 主要从事水污染控制及废水再生等理论与技术的研究。E-mail: wl0178@126.com

对其组成元素、晶体结构、比表面积和带隙能量进行了详细的表征. 通过可见光催化降解 RhB 实验, 考察污染物浓度、催化剂投加量以及 pH 对 ZnIn_2S_4 降解 RhB 效率的影响.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器: 电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司); 200 ml 水热反应釜(西安莫吉娜仪器制造有限公司); CEL-WLAX500 长弧氙灯光源系统(北京中教金源科技有限公司); U-4100 紫外可见近红外光谱仪(日本日立公司); K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国热电公司); UltimianIV X 射线衍射仪(日本株式会社理学); V-sorb 2800P 比表面积及孔径分析仪(北京金埃谱科技有限公司); UV-2600 紫外-可见分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司); ZS90 Zeta 电位仪(英国马尔文仪器有限公司).

试剂: 硫代乙酰胺, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 硝酸钡, 国药集团化学试剂有限公司; 硝酸锌, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 罗丹明 B, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氢氧化钠, 天津市天力化学试剂有限公司; 浓盐酸, 天津市百世化工有限公司.

1.2 催化剂制备与性能表征

采用水热法制备 ZnIn_2S_4 , 其详细过程如下: 将 0.75 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.5 mmol $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 以及过量硫代乙酰胺(TAA, 12mmol)溶解到 150 ml 纯水中制成混合溶液, 持续搅拌至完全溶解, 将此混合溶液倒入 200 mL 聚四氟乙烯内衬高压反应釜中密封. 在 80 °C 鼓风干燥箱中反应 6 h 后自然冷却至常温, 并经去离子水、乙醇各清洗 3 次后, 干燥备用.

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品所含元素与化学状态进行分析; 采用 X 射线衍射仪(XRD)分析催化剂的晶相; 采用比表面积及孔径分析仪(BET)分析催化剂的比表面积和孔径分布; 通过紫外-可见分光光度计(UV-vis)对样品进行紫外-可见光漫反射光谱分析.

1.3 光催化实验

可见光系统购于北京中教金源科技有限公司, 该系统包含一个氙灯电源、长弧氙灯、聚光灯罩以及反应箱体. 长弧氙灯和聚光罩水平安装在箱体顶部, 距离反应溶液约 40 cm.

取 400 mL 不同浓度、不同 pH 的 RhB 溶液置

于烧杯中, 按实验要求加入一定量 ZnIn_2S_4 催化剂. 光催化反应前, 先在黑暗条件下搅拌一段时间达到吸附平衡, 然后打开光谱范围在可见光范围的长弧氙灯进行光催化反应, 按照相同的时间间隔取样, 通过 0.22 μm 的滤膜过滤后待测定吸光度.

1.4 RhB 浓度计算

根据紫外-可见光分光光度法, 物质分子对辐射吸收的程度随波长而变的函数关系曲线, 称为吸收光谱或吸收曲线. 紫外-可见吸收光谱通常由一个或几个宽吸收谱带组成. 最大吸收波长(λ_{max})表示物质对辐射的特征吸收或选择吸收, 它与分子中外层电子或价电子的结构(或成键、非键和反键电子)有关, 因此, 在最大吸收波长下测定 RhB 的吸光度从而确定其浓度^[10].

在紫外-可见光分光光度计全波长扫描后发现 RhB 的最大吸收波长为 554 nm, 因此实验过程中, 在波长 554 nm 条件下检测反应过程中 RhB 吸光度的变化. 配制一系列浓度梯度的 RhB 标准溶液, 各标准溶液在最大吸光波长处的吸光度值与其相对应的浓度列于表 1.

表 1 不同浓度 RhB 溶液的吸光度

Tab. 1 The absorbance of RhB with different concentration

C	0.5	1	5	10	15	20	25
A	0.028	0.060	0.310	0.620	0.934	1.227	1.573

经拟合以后可知, 罗丹明 B 溶液的浓度与其在最大吸光波长处的吸光度成正比关系. 拟合得到的标准曲线方程为: $C=16.057A$, $R^2=0.9997$ 反应过程中 RhB 的降解率用以下公式进行计算:

$$D=\frac{A_0-A_t}{A_0}\times 100\%$$

其中: D 为 RhB 的降解率; A_0 为 RhB 反应前的初始吸光度; A_t 为 RhB 反应 t 时间后的吸光度.

2 催化剂表征

2.1 元素组成分析

为了测定制备催化剂的组成元素, 进行了 XPS 测定. 图 1 是 ZnIn_2S_4 样品进行 XPS 测定得到的 XPS 图谱.

从图中可以看出制备的催化剂主要元素有 Zn、In、S、C、O, 其中 Zn、In、S 三种元素的含量较高, 不仅如此, 在 161.98 eV 处有 S2p 的特征峰, 在 1 021.21 eV、1 046.13 eV 处特征峰对应着 Zn^{2+} 的 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ 以及 $\text{Zn}2\text{p}_{1/2}$, 在 444.51 eV、452.06 eV 处的双峰分别属于 $\text{In}3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{In}3\text{d}_{3/2}$, 是

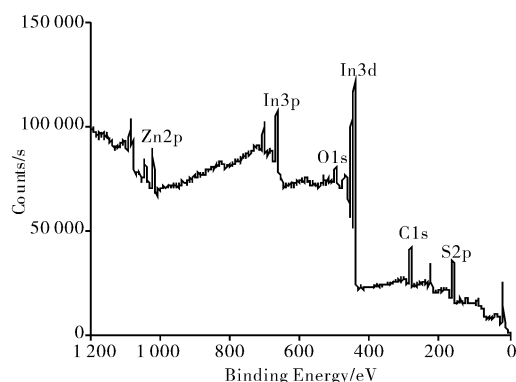


图 1 样品的 XPS 全谱图

Fig. 1 XPS spectra of sample

In^{3+} 的典型特征峰。以上结果表明 S、Zn、In 元素分别是以 S^{2-} 、 Zn^{2+} 、 In^{3+} 的价态存在, 可以推断制得的催化剂成分主要是 ZnIn_2S_4 。C、O 等元素的存在可能是在制备过程中和干燥过程中混入了一些杂质。

2.2 物象分析

采用日本株式会社理学 UltimanIV X 射线衍射仪对 ZnIn_2S_4 进行 XRD 扫描, 以 Cu 为靶源, 扫描范围为 $15^\circ \sim 80^\circ$ 。图 2 是对 ZnIn_2S_4 进行物相分析后得到的 XRD 图谱。

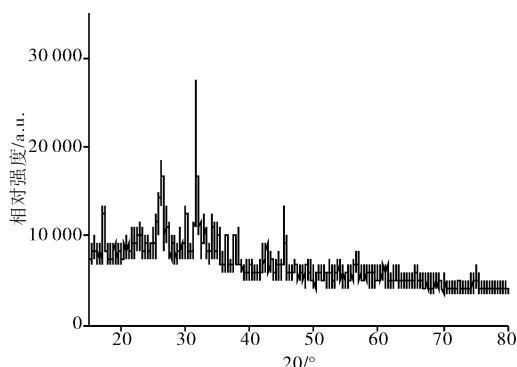


图 2 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of sample

经比对后, 该图谱能够与编号 JCPDS 48-1778 的标准 PDF 卡片相对应, 这说明制备的催化剂是六方相 ZnIn_2S_4 。比较明显的衍射峰出现在 27° 、 33° 以及 48° 左右, 分别对应着硫化铟锌的 (311)、(400) 和 (440) 衍射峰。图谱中没有出现其他杂峰, 表明制备的 ZnIn_2S_4 是单相, 没有其他杂质 (ZnS 、 In_2S_3 等) 存在。

2.3 比表面积及孔径分析

BET 比表面积分析仪通过测定一系列相对压力下氮气吸附—脱附等温线, 可得出样品的比表面积及孔径分布。图 3 是所制备 ZnIn_2S_4 的吸附—脱附等温线, 插图是利用 BJH 方法拟合的 ZnIn_2S_4

孔径分布曲线。

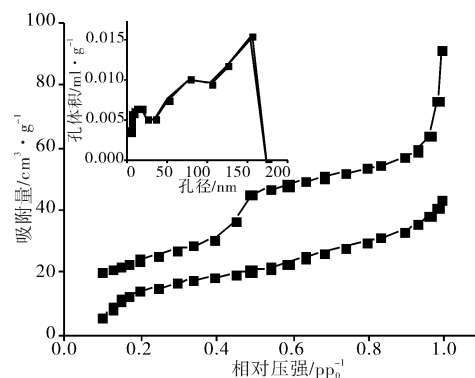


图 3 氮气吸脱附等温线以及对应孔径分布曲线(插图)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution (inset)

经过比表面积测定以后, 得出 ZnIn_2S_4 样品的 BET 比表面积为 $79.033 \text{ m}^2/\text{g}$, 并且可以看出其吸附量比较大。孔径分布图则看出其孔径较大, 大部分孔径分布在 50 nm 以上, 最高可达到 155.5 nm , 大比表面积和大孔径分布使得 ZnIn_2S_4 对 RhB 有较好的吸附效果。

2.4 带隙能量分析

为了考察所制的 ZnIn_2S_4 对紫外光和可见光的响应情况, 对 ZnIn_2S_4 进行了紫外-可见光漫反射扫描, 结果如图 4 所示。

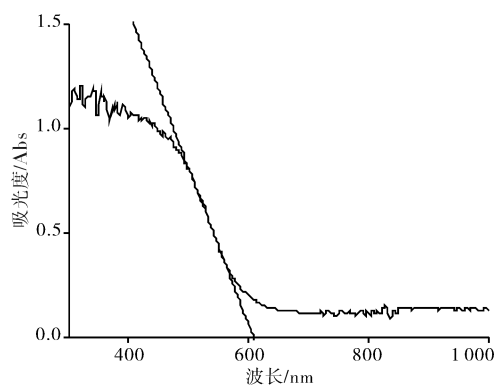


图 4 样品的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of sample

通过 UV-Vis 扫描图谱可以看出, ZnIn_2S_4 在波长小于 400 nm 的紫外光区域有很强的响应, 不仅如此, 在可见光区域也有一定的响应, 这说明紫外光和一定范围内可见光都可以激发 ZnIn_2S_4 , 达到光催化降解污染物的目的。在图中可以看到 ZnIn_2S_4 有一个吸收边, 作其切线与 X 轴相交可得样品光吸收阈值 λ_g 为 606 nm , 根据公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ (E_g 是半导体的带隙, λ_g 是半导体的光吸收阈值) 可得 ZnIn_2S_4 光催化剂的带隙宽度约为

2.046 eV^[11].

3 ZnIn_2S_4 光催化降解 RhB 性能

3.1 光解和吸附实验

一般认为光催化过程发生在催化剂的表面, 所以光催化剂能否将目标降解物吸附到自身表面, 这对光催化降解效率有着重要的影响. 为了研究 ZnIn_2S_4 对罗丹明 B 的吸附情况, 选取合适的吸附时间, 进行了吸附实验. 图 5 是 15 mg/L RhB 光解效率和 0.1 g/L ZnIn_2S_4 对 15 mg/L RhB 吸附效率.

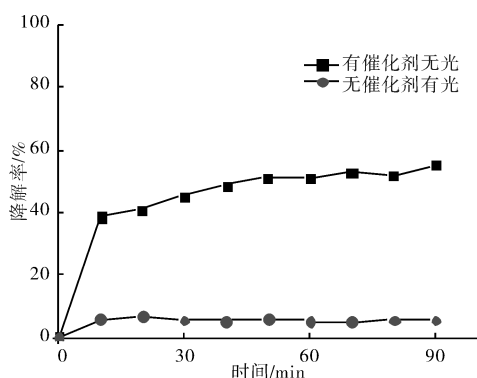


图 5 光解和吸附降解率图

Fig. 5 Degradation rate of photolysis and absorption

吸附实验进行到 10 min, 取样过滤膜后发现 RhB 溶液的吸光度大幅度下降, 这意味着 RhB 分子已被 ZnIn_2S_4 吸附, 通过计算后发现吸附效率非常高, 达到了 38.53%. 90 min 的吸附实验结束后, 吸附效率最高达到了 55.37%. 这与比表面积和孔径分析结果相吻合, 大比表面积和较大的孔径让 ZnIn_2S_4 对 RhB 有很好的吸附效果. 从吸附测试得到的结果图中可以看出吸附反应进行 30 min 后, 吸附效率达到了 45.24%, 暗反应继续进行, 虽然吸附效率有所增加, 但并不明显. 综合考虑, 在后续的实验中, 吸附时间也就是暗反应的时间选择为 30 min.

在 RhB 光解实验中发现, 最初的 10min 吸光度有所下降, 随着反应继续进行, 在后续的光照过程中降解率非常稳定, 几乎没有变化, 这说明不投加催化剂只进行光照条件下, RhB 并不能被降解.

3.2 RhB 浓度对光催化降解效率的影响

为了研究污染物浓度对光催化效率的影响, 选取 0.1 g/L ZnIn_2S_4 分别对浓度为 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L 的 RhB 进行光催化实验. 图 6 所示是 ZnIn_2S_4 光催化降解不同

浓度 RhB 的降解率.

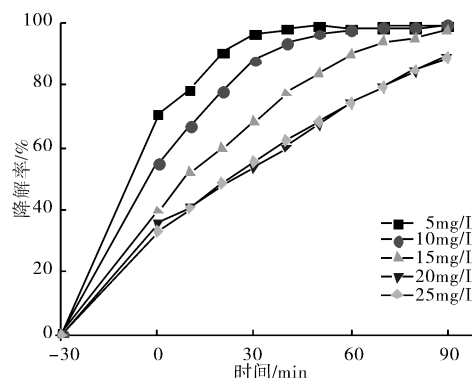


图 6 RhB 浓度对可见光催化降解 RhB 性能影响

Fig. 6 Effect of RhB concentration on visible-light photocatalytic degradation of RhB

结果表明, 暗反应阶段, 随 RhB 浓度增加, ZnIn_2S_4 对 RhB 的吸附效率不断下降. 这是由于固定浓度的 ZnIn_2S_4 的饱和吸附容量是一定的, 当催化剂达到吸附饱和状态, 污染物浓度继续增加, 吸附率就会下降.

在光照阶段, 当 RhB 浓度从 5 mg/L 增加至 20 mg/L, 90 min 后光催化降解 RhB 效率从 99.10% 下降至 89.15%, RhB 浓度继续增加至 25 mg/L, 降解率基本保持不变. 这是因为 RhB 水溶液呈紫红色, 这种颜色对入射光有一定的折射和反射作用. 当 RhB 浓度增加, 水溶液的色度增加, 导致入射的可见光光强大大减弱, 从而影响光催化效果^[12]. 另一方面, 随着 ZnIn_2S_4 表面吸附的 RhB 越来越多以及水溶液颜色加深, 能够到达催化剂表面的光子数量越来越少, 直接导致生成的羟基自由基和超氧自由基浓度下降, 因而光催化效率明显降低.

经过光催化降解后, 浓度为 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L 的 RhB 溶液降解率高达 97% 以上, 并且溶液已经接近无色. 而浓度为 20 mg/L、25 mg/L 的 RhB 溶液降解率仅达到 89%, 而且处理后水的色度仍然很大. 实验结果表明, 光催化降解 RhB 的最佳浓度为 15 mg/L.

3.3 催化剂投加量对光催化降解效率的影响

为了研究催化剂投加量对光催化效率的影响, 选取 ZnIn_2S_4 投加量分别为 0.05 g/L、0.10 g/L、0.15 g/L、0.20 g/L 时对 15 mg/L RhB 进行光催化实验. 图 7 所示是不同 ZnIn_2S_4 投加量对 15 mg/L RhB 的降解率.

暗反应阶段当催化剂投加量从 0.05 g/L 增加到 0.15 g/L 时, 吸附效率从 28.78% 增加到 59.92%, 但是当投加量继续增加, 吸附效率几乎

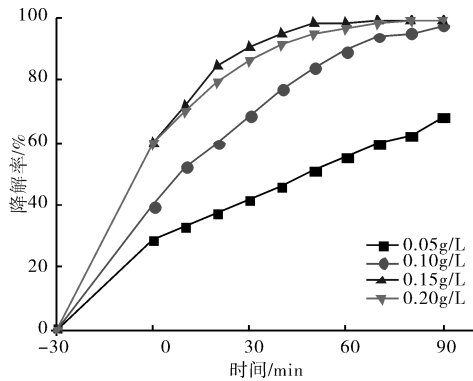


图7 催化剂投加量对可见光催化降解 RhB 性能影响

Fig. 7 Effect of catalyst dosage on visible-light photocatalytic degradation of RhB

没什么变化,这可能是因为 ZnIn_2S_4 吸附了大量 RhB 分子,带同样电性的 RhB 分子之间产生了电斥力,使得 RhB 不能继续吸附到催化剂表面.在光催化反应阶段,与暗反应阶段有类似的现象.随着投加量增加,降解率从 69.12% 明显增加到 99.40%,但是当投加量继续增加,最终降解率基本保持不变.一般来说,催化剂投加量越大,能够吸附的污染物越多,降解效率越高,但是催化剂的投加量却不是越多越好,这与催化剂的制备复杂程度、产量、回收利用效率和经济条件都有密切相关的联系.另外,本研究制备的 ZnIn_2S_4 呈粉末状,当投加量增加,混合溶液的浊度也随之增加,对入射光有一定的折射和反射作用,导致光子利用率下降从而影响光催化效率,因此并不能无限增加催化剂投加量.

实验结果表明, ZnIn_2S_4 投加量从 0.05 g/L 增加到 0.1 g/L 时, RhB 降解率有显著提高,但投加量继续增加,尽管在光催化降解过程中降解率有所增加,但 90 min 时降解率基本相同,因此 ZnIn_2S_4 最佳投加量为 0.1 g/L.

3.4 pH 对光催化降解效率的影响

pH 是影响光催化效率的一个重要因素.在不同 pH 条件下,有机物所带电荷种类、数量不同,而催化剂表面的所带电荷也会随着 pH 的变化发生改变,因此,催化剂和有机污染物之间的静电力发生变化,改变了催化剂与 RhB 分子的吸附方式,从而影响光催化效率.为了研究 pH 对光催化效率的影响,选取 ZnIn_2S_4 投加量 0.1 g/L, RhB 浓度 15 mg/L 的光催化反应体系,通过 NaOH 和 HCl 调节 pH 分别为 2、4、6、8、10、12 进行光催化实验.由于 ZnIn_2S_4 和 RhB 表面带电性的变化会影响到 ZnIn_2S_4 对 RhB 的吸附过程,因此在光催化反应前先进行 90 min 暗反应以确定不同 pH 条

件下 ZnIn_2S_4 对 RhB 的吸附效率.图 8 是 ZnIn_2S_4 对 RhB 的吸附效率图,图 9 是以吸附实验结束后的 RhB 溶液为原液所作的光催化降解效率图.

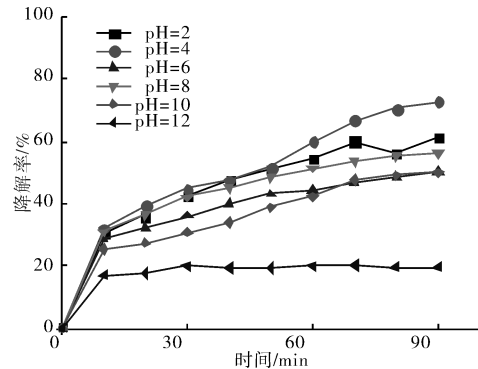
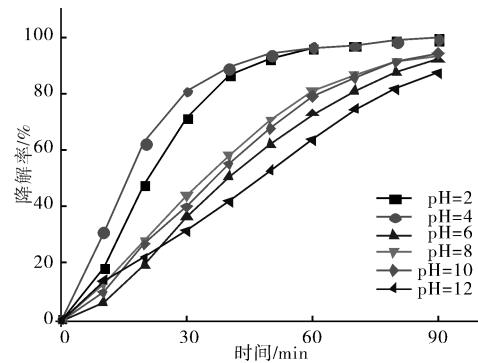
图8 pH 对 ZnIn_2S_4 吸附性能的影响Fig. 8 Effect of pH on ZnIn_2S_4 adsorption

图9 pH 对可见光催化降解 RhB 性能影响

Fig. 9 Effect of pH on visible-light photocatalytic degradation of RhB

从图 8 中可以看出,虽然催化剂投加量和污染物浓度相同,但在不同的 pH 条件下, ZnIn_2S_4 对 RhB 的吸附效果却各有不同. pH 从 2 增加到 4 时吸附效率增加并且在 pH=4 时达到最大.当 pH 继续增加,吸附效率逐渐下降,但是在 pH=8 时略有上升. Yuexiang Li 等^[13]对 ZnIn_2S_4 在不同 pH 条件的 Zeta 电位进行了测定,结果发现 $\text{pH}=4.1$ 左右时 ZnIn_2S_4 的 Zeta 电位为正,且符合 $\zeta(\text{pH}=4) > 0 > \zeta(\text{pH}=2) > \zeta(\text{pH}=6) > \zeta(\text{pH}=8) > \zeta(\text{pH}=10) > \zeta(\text{pH}=12)$ 的规律.采用马尔文激光粒度分析仪测定了不同 pH 条件下 RhB 的 Zeta 电位,结果列于表 2.

表2 不同 pH 下 RhB 的 Zeta 电位/mV

Tab. 2 The Zeta potential of RhB under different pH

pH	2	4	6	8	10	12
Zeta	5.66	-7.94	-29.98	-27.18	-34.58	-33.3

通常情况认为 RhB 是阳离子染料,其水溶液带正电.然而 Feng Chen 等^[14]通过 NaOH 滴定发现, $\text{pH} = 4.1 \pm 0.1$ 的时候, RhB 分子中的

$-\text{COOH}$ 开始解离成为 $-\text{COO}^-$ 和 H^+ ,所以当 $\text{pH} > 4$ 时, RhB 分子中的 $-\text{COOH}$ 解离为 $-\text{COO}^-$ 而带负电.这与测得的 RhB 的Zeta电位结果一致.不仅如此,他们还发现 RhB 分子与催化剂有两种吸附方式,一种是催化剂与 RhB 分子表面带有不同电性的电荷,以静电力作用为主的吸附作用;二是 RhB 分子中不带电的基团与催化剂的自然吸附.当 $\text{pH}=4$ 的时候, ZnIn_2S_4 所带电荷为正电荷,而 RhB 表面带负电,静电力的作用使得此时 ZnIn_2S_4 对 RhB 的吸附效果最好. $\text{pH}=2$ 时相反, RhB 带正电, ZnIn_2S_4 带负电因此也是以静电力为主,有较好的吸附效果.但当 pH 大于4时, RhB 和 ZnIn_2S_4 都带负电并且随着 pH 升高,所带负电荷越多,因此 ZnIn_2S_4 和 RhB 之间的排斥力不断增加,主要吸附方式从静电吸附变成了自然吸附,最终产生不同的吸附结果.

不同的吸附效果以及溶液中 OH^- 数量的不同导致了如图9所示的结果,可以看出以吸附实验结束后的 RhB 溶液为原液进行光照后,其降解速率和降解效率与暗反应阶段吸附效率有着相似的结果,即吸附效果越好,降解速率越快,最终的降解效率也越高.但值得注意的是,在 $\text{pH}=6$ 、 $\text{pH}=8$ 、 $\text{pH}=10$ 的条件下,吸附实验结束时, $\text{pH}=8$ 条件下的吸附效率最高,达到了55.93%, $\text{pH}=6$ 和 $\text{pH}=10$ 条件下的吸附效率几乎一致,分别为50.37%和50.00%,但是在光催化阶段,反而 $\text{pH}=10$ 条件下的降解效果最好,达到了93.93%.这可能是因为光催化反应过程中, pH 越高,溶液中的 OH^- 越多,因此在同光强、等量 ZnIn_2S_4 催化剂、相同搅拌速率下,能生成的 $\cdot\text{OH}$ 也会相应增加,使得降解速率增加,所以 $\text{pH}=10$ 时的降解速率能够大于 $\text{pH}=6$ 和 $\text{pH}=8$ 时的降解速率^[15].

上述研究结果表明, pH 是影响 RhB 降解的重要因素,一般印染废水^[18]的 pH 在6~10这个范围内,而且当 $\text{pH}=8$ 的时候,吸附效率和光催化阶段的降解速率都比较高,最终的降解率达到97.09%,不仅如此, pH 等于8的时候也更能够适应印染废水的 pH 变化,所以 ZnIn_2S_4 降解 RhB 的最优 pH 条件为 $\text{pH}=8$.

4 结论

采用水热法制备了 ZnIn_2S_4 样品,并以其为催化剂,以罗丹明B作为目标降解物,考察了 ZnIn_2S_4 的可见光催化性能.运用XPS、XRD、BET、UV-vis等技术对催化剂进行了表征,探讨

了罗丹明B初始浓度、催化剂投加量、 pH 值等条件降解效率的影响.主要研究结论如下:

(1)自制的 ZnIn_2S_4 催化剂主要组成元素为Zn、In、S,晶体结构为六方相晶体结构,具有较大的比表面积,带隙能为2.046 eV,对可见光有较好的响应能力.

(2)在 RhB 的光催化降解过程中,若只添加光催化剂而不进行光照,则光催化剂只能将部分 RhB 分子吸附到催化剂表面,当吸附饱和时, RhB 溶液的浓度不会再降低.若只进行光照而不添加光催化剂时, RhB 溶液的浓度几乎不会发生变化,表明 RhB 几乎不能被光解.

(3)污染物浓度和催化剂投加量会影响吸附效率和降解效率.随着污染物浓度和催化剂投加量的增加,水溶液的色度、透光性均会发生变化,使得到达催化剂表面的光子数量减小,影响反应效率.

(4) pH 是光催化降解过程中影响降解效率的重要因素, pH 能够改变混合溶液中 RhB 分子表面以及 ZnIn_2S_4 表面的Zeta电位,静电作用力发生变化,导致吸附效率的变化.在 $\text{pH}=4$ 的时候, ZnIn_2S_4 吸附 RhB 的效率达到最高.

(5)暗反应30 min,光催化90 min, ZnIn_2S_4 投加量为0.1 g/L, RhB 浓度为15 mg/L, pH 为8时催化效果最佳,最终的降解效率达到97.09%.在环境污染日益严重和能源危机的21世纪,安全、可靠、彻底的污染物降解手段是亟待开发的.新型光催化剂 ZnIn_2S_4 能够被可见光激发、吸附性能好、催化效率高、制备简单,这些优点为其能够光解水制氢光催化降解有机污染物奠定了基础.随着研究者对其光催化机理、性能的深入研究,硫化铟锌将会在光催化技术中扮演重要的角色.

参考文献 References

- [1] 党艳,罗倩,李克斌,等.荞麦皮生物吸附去除水中罗丹明B的吸附条件响应面法及热力学研究[J].环境科学学报,2011,31(12):2601-2608.
DANG Yan, LUO Qian, LI Kebin, et al. Biosorption of Rhodamine-B by buckwheat hull: Response Surface-methodology and Thermodynamics study [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(12): 2601-2608
- [2] 康可佳,刘侨博,刘薇,等.电芬顿降解罗丹明B机制研究[J].现代农业科技,2015(8):223-224.
KANG Kejia, LIU Qiaobo, LIU Wei, et al. Research on degradation mechanism of rhodamine B by electro-Fenton [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2015(8): 223-224.

- [3] 赵吉寿, 颜莉, 戴建辉, 等. 罗丹明 B 溶液的电催化氧化脱除研究[J]. 水处理技术, 2006, 32(10): 10-12.
ZHAO Jishou, YAN Li, DAI Jianhui, et al. Degradation of Rhodamine B by Electrocatalytic Oxidation[J]. Technology of Water Treatment, 2006, 32(10): 10-12.
- [4] 黄兵华, 张晓飞, 宋磊, 等. TiO_2 光催化水处理技术综述[J]. 水处理技术, 2014(3): 11-17.
HUANG Binghua, ZHANG Xiaofei, SONG Lei, et al. Review on photocatalysis water treatment technology based on TiO_2 [J]. Technology of Water Treatment, 2014(3): 11-17.
- [5] 那鸿悦. 太阳辐射光谱与测量[J]. 太阳能, 1984(3): 8-9.
NA Hongyue. Measurement of solar radiation spectrum[J]. Solar Energy, 1984(3): 8-9.
- [6] 闫世成, 罗文俊, 李朝升, 等. 新型光催化材料探索和研究进展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(1): 1-9.
YAN Shicheng, LUO Wenjun, LI Zhaosheng, et al. Progress in Research of Novel Photocatalytic Materials[J]. Materials China, 2010, 29(1): 1-9.
- [7] SHEN S H, ZHAO L, GUO L J. Cetyltrimethylammonium-bromide(CTAB)-assisted hydrothermal synthesis of ZnIn_2S_4 as an efficient visible-light-driven photocatalyst for hydrogen Production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(17): 4501-4510.
- [8] 夏自龙. ZnIn_2S_4 光催化剂的制备、改性及其催化性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
XIA Zilong. Preparation, modification and Catalytic properties of ZnIn_2S_4 photocatalyst[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [9] 高波. ZnIn_2S_4 复合铁系物光催化性能及耦合动态膜系统研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
GAO Bo. Photocatalytic performance of Iron Doped ZnIn_2S_4 and Intergrated Dynamic Membrane System[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [10] 张红兵, 陈若梅. 紫外可见吸收光谱在染料及中间体分析中的应用[J]. 染料工业, 2001, 38(3): 48-49.
ZHANG Hongbing, CHEN Ruomei. Application of UV-VIS Spectroscopy in dye Analysis[J]. Dye-stuff Industry, 2001, 38(3): 48-49.
- [11] HAGFELDT A, GRATZEL M. Light-induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems[J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 49-68.
- [12] 孟耀斌, 黄霞, 吴盈禧, 等. 不同光强下光催化降解对氯苯甲酸钠动力学[J]. 环境科学, 2001, 22(4): 56-59.
MENG Yaobin, HUANG Xia, WU Yingxi, et al. Kinetic Study on Photo-catalytic Degradation of p-Chlorobenzoate at Different Light Intensities[J]. Environmental Science, 2001, 22(4): 56-59.
- [13] LI Y, ZHANG K, PENG S, et al. Photocatalytic hydrogen generation in the presence of ethanolamines over $\text{Pt/ZnIn}_2\text{S}_4$ under visible light irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, 363: 354-361.
- [14] CHEN F, ZHAO J, HIDAKA H. Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photo-oxidation pathways of the dye on the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite photocatalyst[J]. International Journal of Photoenergy, 2003, 5(4): 209-217.
- [15] TRILLAS M, PERAL J, DOMENECH X, et al. Photo-oxidation of phenoxyacetic acid by TiO_2 -illuminated catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1993, 3(1): 45-53.
- [16] NATARAJAN T S, THOMAS M, NATARAJAN K, et al. Study on UV-LED/ TiO_2 process for degradation of Rhodamine B dye[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 169(1): 126-134.
- [17] LINSEBIGLER A L, LU G, YATES J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(3): 735-758.
- [18] 戴日成, 张统, 郭茜, 等. 印染废水水质特征及处理技术综述[J]. 给水排水, 2000, 26(10): 33-37.
DAI Richeng, ZHANG Tong, GUO Qian, et al. Summary of printing-dyeing wastewater treatment technology[J]. Water & Wastewater Engineering, 2000, 26(10): 33-37.

(编辑 沈波)