



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202006107

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

李红艳, 黄仁峰, 李歆. 锰掺杂硫化锌量子点 LED 蓝灯光催化还原六价铬[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 424-434.

LI Hongyan, HUANG Renfeng, LI Xin. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium by manganese-doped zinc sulfide quantum dots under the LED blue light irradiation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 424-434.

锰掺杂硫化锌量子点 LED 蓝灯光催化还原六价铬

李红艳¹, 黄仁峰², 李歆^{1,*}

1. 生态环境部华南环境科学研究所, 国家环境保护环境污染健康风险评价重点实验室, 广州 510530

2. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510530

第一作者: 李红艳(1987—), 女, 硕士, 工程师。研究方向: 环境污染健康风险评价。E-mail: lihongyan@scies.org

*通信作者: 李歆(1992—), 男, 硕士, 助理工程师。研究方向: 环境污染控制。E-mail: maijocool@163.com

摘要 通过共沉淀法合成了锰掺杂硫化锌量子点 (ZnS:Mn QDs), 该催化剂可在 450 nm LED 蓝光灯下光催化还原 Cr(VI)。采用 TEM、XRD、PL 分别对 ZnS:Mn QDs 的形貌、物相和发光特性进行了表征, 结果表明: ZnS:Mn QDs 的尺寸小于 10 nm; Mn 掺杂没有改变 ZnS 的晶体结构; ZnS 在掺杂 Mn 后, 可在 598 nm 处产生橘黄色荧光。UV-vis 表征结果显示, 与纯 ZnS 相比, ZnS:Mn QDs 具有更强的光吸收能力。考察了不同因素对光催化效果的影响。结果表明, Mn 掺杂浓度 3% 较为合适, 酸性 pH 有利于光催化反应。当 Cr(VI) 浓度为 25 mg·L⁻¹, pH 为 5.8 时, 光催化 25 min 后 Cr(VI) 去除率为 99%。与其他光催化剂还原 Cr(VI) 相比, ZnS:Mn QDs 使用低能耗 LED 灯作为光源, 催化速率高, 且能够吸附还原产物 Cr(III)。探究了光催化机理, 发现在 450 nm 光激发下, Mn²⁺自身能级⁴T₁→⁶A₁ 发生跃迁产生光生电子, Cr(VI) 捕获光生电子被还原, 价带上余留的空穴参与水的氧化。结合表征结果, ZnS 可通过掺杂 Mn 离子改善光吸收能力提高光催化还原 Cr(VI) 的性能。

关键词 锰掺杂硫化锌; 量子点; 光催化; 六价铬; 三价铬

六价铬 (Cr(VI)) 是一种对环境有持久性危害的重金属离子, 主要来源于工业生产, 可引起肺癌、导致皮肤敏感、造成基因缺陷等^[1]。在众多的 Cr(VI) 处理方法中, 光催化法是一种对环境友好的技术, 可将剧毒的 Cr(VI) 还原成低毒性三价铬 (Cr(III))。硫化锌 (ZnS) 作为重要的直接宽带隙过渡金属硫化物半导体材料, 具有光生载流子产生效率高, 导带位置相对更负等优点, 被广泛应用于光催化还原 Cr(VI)^[2-3]。但是, ZnS 本身也存在诸多缺点, 如带宽太大 (块体约为 3.7 eV), 使其只能吸收占太阳光只有 4% 左右的紫外光^[4]。此外, 目前, 用于光催化的 ZnS 粒径较大, 导致其比表面积小以及活性位点不足, 从而影响了其光催化的效果^[5-6]。因此, 改善 ZnS 的光催化能力对于去除 Cr(VI) 具有重要的意义。

掺杂可以在材料的晶格内部形成空位等缺陷能级, 调节光催化剂的禁带宽度, 促进光吸收, 是提高光催化剂性能的有效方法^[7]。Mn 作为过渡金属元素, 其自身能级⁴T₁→⁶A₁ 的跃迁能够在可见光下产生光电子, 且具有多种氧化态, 不仅可将吸收边带拓展至可见光范围, 还能够促进光生

收稿日期: 2020-06-18; 录用日期: 2020-10-16

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1801102); 广州市科技计划项目 (201707010220, 201804010193)

载流子的有效分离^[8-9]。此外, MnS 具有与 ZnS 相似的晶体结构以及相近的晶格常数, 使得 Mn 更容易掺杂进入 ZnS 晶格^[10]。对于 ZnS 粒径较大产生的负面效应, 则可将材料制备成纳米颗粒。当材料的粒径逐渐减小时: 一方面, 其比表面积增大, 有利于材料吸附水体中的污染物; 另一方面, 材料表面暴露的原子开始增加, 尤其对于量子点材料(3个维度的尺寸均在纳米级别), 其表面暴露的原子比例很大, 因此, 量子点材料表面存在大量的悬挂键和缺陷。有研究^[11]表明, 缺陷的存在有利于促进光催化反应: 缺陷的存在可以为光催化提供更多的活性位点; 缺陷能够提高光生电子空穴对的分离效率, 有利于光催化反应; 表面缺陷会在靠近价带顶的位置形成浅能级, 降低禁带宽度, 导致光催化剂吸收边带红移^[12]。因此, 制备锰掺杂硫化锌量子点(ZnS:Mn QDs)有望改善 ZnS 的光催化性能。

目前, 虽然有大量光催化剂用于还原 Cr(VI), 但所用光源大部分为高耗能的汞灯与氙灯(120 W 以上), 这阻碍了他们在实际工程中的应用。LED 灯相对于汞灯和氙灯, 具有低能耗和高寿命的优点, 故其更有实际应用价值。尽管有部分研究^[13]使用 LED 灯激发 ZnS 光催化降解有机污染物, 但使用蓝光 LED 灯激发 ZnS 光催化还原 Cr(VI) 的研究却鲜见报道。鉴于此, 本研究采用共沉淀法制备了锰掺杂硫化锌量子点(ZnS:Mn QDs), 与纯 ZnS 相比, ZnS:Mn QDs 具有更窄的禁带宽度, 吸收边带延伸至可见光区域, 可在 450 nm 的 LED 蓝光灯下光催化还原 Cr(VI) 并且吸附产物 Cr(III), 从而彻底去除溶液中的铬离子。分别考察了不同因素对光催化的影响, 并对光催化机理进行了探讨。本研究可为利用低能耗 LED 灯光催化还原 Cr(VI) 提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

七水硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 四水氯化锰($\text{MnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 九水硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 盐酸, 氢氧化钠。所有使用的化学试剂纯度皆为分析纯, 实验中用水为超纯水。

LED 灯光源的规格为 10 W、450 nm, 购于深圳奇异果光电有限公司; 透射电子显微镜(TEM, Talos F200X, FEI 公司); X 射线衍射仪(XRD, D/Max-2400, 日本理学公司); 紫外-可见分光光度计(UV-vis, UV-2450, 日本岛津公司); 稳态/瞬态荧光光谱仪(FLS1000 型, 英国爱丁堡公司); 原子吸收光谱仪(AAS, Z-2000 型, 日本日立公司); 紫外-可见分光光度计(TU-1900 型, 北京普析通用仪器有限公司)。

1.2 ZnS:Mn QDs 的制备和表征

本研究采用共沉淀法制备 ZnS:Mn QDs。分别称取 7.189 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, x mg $\text{MnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 于 150 mL 圆底烧瓶中($x=0, 19.79, 59.37, 98.95, 158.32, 217.69, 296.85$), 加入 80 mL 超纯水并将圆底烧瓶置于磁力搅拌器中。在氮气氛围下, 缓慢搅拌上述溶液 20 min。称取 6.004 5 g $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 并超声溶解在 20 mL 超纯水中。在氮气氛围下, 将该溶液缓慢滴加到含 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 的混合液中, 继续搅拌 1 h。反应结束后, 将白色沉淀物离心分离, 水洗后离心(重复 3 遍), 然后置于真空干燥箱 60 °C 下干燥 24 h。干燥后所得固体粉末呈略微粉红色, 且 Mn 掺杂量越高, 该颜色越明显。所得材料记为 ZnS:Mn($x\%$)($x\%$ 为 $n(\text{Mn}^{2+})/n(\text{Zn}^{2+})$ 的百分数)。当加入的 $\text{MnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分别为 0、19.79、59.37、98.95、158.32、217.69 和 296.85 mg 时, 材料记为 ZnS:Mn(0%)、ZnS:Mn(1%)、ZnS:Mn(3%)、ZnS:Mn(5%)、ZnS:Mn(8%)、ZnS:Mn(11%) 和 ZnS:Mn(15%)。

所得材料采用 TEM、XRD、UV-vis 和荧光光谱仪分别表征催化剂的形貌、晶体结构和光学特性。

1.3 ZnS:Mn QDs 蓝光 LED 灯光催化还原 Cr(VI)

先将 1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 储备液稀释至目标浓度。一定量的 ZnS:Mn QDs 光催化剂加入 50 mL

去离子水并超声 5 min。取 50 mL Cr(VI) 稀释液加入 ZnS:Mn QDs 悬浮液,并用 1 mol·L⁻¹ 盐酸或氢氧化钠调节至一定 pH。预先在黑暗条件下搅拌 30 min 使吸附达到平衡。打开 LED 灯的开关,调节 LED 灯距离液面上方 5 cm,并在特定的时间取样,取样液经过 0.22 μm 滤膜过滤后置于 5 mL 离心管待测。总铬浓度采用火焰原子吸收光谱仪测定,Cr(VI) 浓度采用二苯卡巴肼(DPC)方法测定^[14],Cr(III) 浓度则为总铬浓度与 Cr(VI) 浓度之差。采用一级动力学方程(式(1))描述光催化还原 Cr(VI) 的过程。

$$-\ln(C_t/C_0) = kt \quad (1)$$

式中: C_t 为 t 时 Cr(VI) 的浓度, mg L⁻¹; C_0 为 Cr(VI) 的初始浓度, mg L⁻¹; k 为反应动力学的速率, min⁻¹; t 为反应时间, min。

2 结果与讨论

2.1 ZnS:Mn QDs 表征结果

1) TEM 分析。采用 TEM 对所获得的 ZnS:Mn QDs 的尺寸进行分析。如图 1 所示, ZnS:Mn 颗粒大小分布均匀,粒径在 10 nm 以下,这表明合成的催化剂属于量子点材料。图 1(b) 中箭头所指处为较完整的单个颗粒,可以观察到明显的晶格条纹。

2) 晶体结构分析。ZnS:Mn QDs 的 XRD 表征结果如图 2 所示。所有样品的 XRD 数据均与 PDF 卡片 05-0566 吻合,说明合成的催化剂属于立方型闪锌矿结构(即 β-ZnS),图 2 中所示的 3 个衍射峰分别归属于立方型闪锌矿的 (111)、(220)、(311) 晶面。纯 ZnS 样品和其他 Mn 掺杂样品所展示的峰型和位置一致,即 Mn 掺杂没有改变 ZnS 的晶体结构,也未导致晶格膨胀,说明 ZnS 对 Mn 具有较高的容纳性。Mn 掺杂的样品在其他位置未出现杂峰,这表明合成的 ZnS:Mn QDs 物相单一,纯度较高。此外,所有样品的衍射峰宽度比较大,这可能与材料结晶度较差和粒径较小有关。相对于高结晶度的催化剂,结晶度差的催化剂可能拥有更多的表面缺陷,从而可以改变材料的光催化性能^[15]。

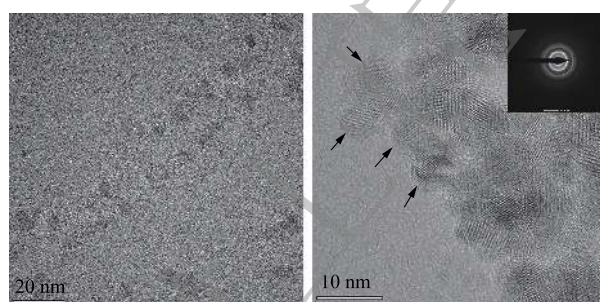


图 1 ZnS:Mn(3%) 的 TEM 图
Fig. 1 TEM images of ZnS:Mn(3%)

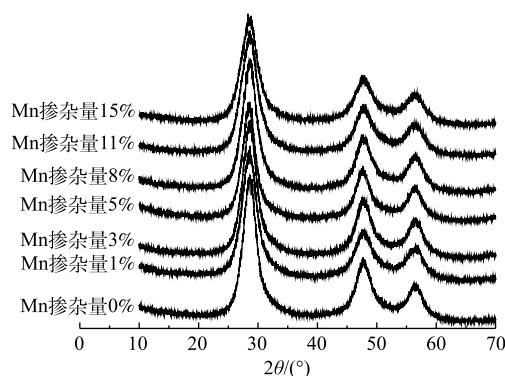


图 2 ZnS:Mn(x%) 催化剂的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of ZnS:Mn(x%) catalysts

结合 XRD 图谱及 Debye-Scherrer(德拜-谢乐)公式(式(2)),估算了所合成催化剂的晶粒大小。

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (2)$$

式中: D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度, nm; K 为 Scherrer 常数, $K=0.9$; λ 为铜靶上激发的 X 射线波长, 为 0.154 2 nm; β 为衍射峰半峰宽(弧度制, rad); θ 为衍射角(弧度制, rad)。最终计算所得的 ZnS:Mn(0%)~ZnS:Mn(15%) 晶粒大小依次为 2.8、2.7、2.7、3.1、2.7、2.6 和 2.5 nm, 可见 Mn 掺杂浓度在 0%~15% 内对晶粒大小的影响并不大。结合 SEM 中对粒径的分析结果, 可知在

ZnS:Mn QDs 之间存在团聚。

3) 光学特性。图 3 为 ZnS:Mn(3%) 的荧光光谱和 UV-vis 吸收光谱。如图 3(a) 的荧光光谱所示, 在 325 nm 激发光下, 催化剂的荧光发射峰位于 598 nm 处, 为橘黄色荧光。这是由于 ZnS:Mn QDs 在吸收激发光后产生空穴, 进而被 Mn^{2+} 捕获, 电子和空穴是在 Mn^{2+} 复合后导致 Mn^{2+} 的能级 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁的结果, 这说明 Mn^{2+} 成功掺杂进入 ZnS 的晶格。为进一步获得催化剂表面结构信息, 继续研究了 ZnS:Mn(3%) 在 350~500 nm 下的光致发光谱 (图 3(b))。该区域的发射峰对应各种缺陷态的发光。382 nm 发射峰与间隙锌有关, 而 395 nm 处可归属于表面硫原子的空轨道^[16], 对于在 409 nm 出现的宽峰, 一般认为是由于载流子在硫空位和价带之间重新结合导致的^[16]。

Mn 掺杂也导致 ZnS 的 UV-vis 发生了变化。如图 3(c) 所示, 对于纯 ZnS 而言, 其吸收边带为 375 nm 左右, 但随着掺杂 Mn^{2+} 后, 其吸收边带移到了可见光区域, 随着 Mn 离子掺杂浓度的升高, 在 500 nm 处出现一个吸收峰, 这是由于 Mn^{2+} 自身能级跃迁所引起的^[17], 这表明 Mn 成功掺杂进 ZnS 中。因此, Mn 掺杂 ZnS 后催化剂有 2 段带隙, 一段是 ZnS 自身的带隙, 该段带隙位于紫外光区域; 另一段则是 Mn 引入后形成的杂质能级带隙, 可以延伸至可见光区域。这显示 Mn 掺杂可以有效改善 ZnS 的光学性能, 导致比 ZnS 更窄的禁带宽度, 实现在可见光波段的吸收。此外, 随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的提高, ZnS 的外观颜色也从白色逐渐向粉红色转变。

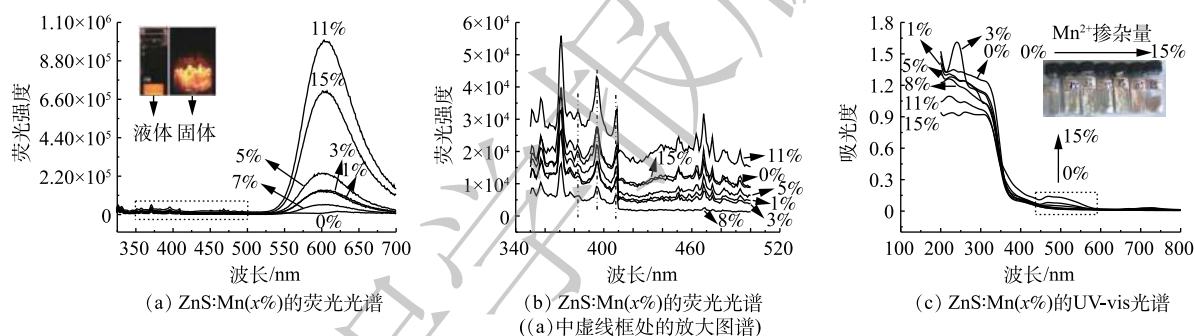


图 3 ZnS:Mn(x%) 的荧光光谱及 UV-vis 光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra and UV-vis spectra of ZnS:Mn(x%)

2.2 Mn 掺杂水平对光催化的影响

Mn 掺杂不仅可以从光学性能上影响催化反应, 还可以影响光催化反应的吸附阶段。先前的研究表明, 金属阳离子掺杂催化剂后能够调节催化剂表面电荷分布, 导致等电点发生明显变化^[18-20], 从而影响催化剂对污染物的吸附。在催化剂浓度为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Cr(VI) 浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、不调节 pH 的反应条件下, 考察了 Mn 掺杂水平对光催化的影响。如图 4(a) 所示, 随着 Mn 掺杂量增加, 材料对 Cr(VI) 的吸附量逐渐增加。但当掺杂量为 15% 时, Cr(VI) 吸附量反而略有下降, 这可能是因为过量的 Mn 掺杂占据了原有的吸附位点所引起的。总体来看, 所制备的 ZnS:Mn QDs 对 Cr(VI) 具有优异的吸附性能。在光催化阶段, 随着 Mn 掺杂含量增加, Cr(VI) 还原效果的总体趋势为先增加后降低 (图 4(b))。这表明低浓度的 Mn 掺杂可以作为光生电子或空穴的浅势捕获阱, 从而提高光生电子空穴对的分离效率。但过量的 Mn 掺杂可能导致其成为电子空穴对的复合中心, 从而引起催化效率下降。尽管 ZnS:Mn(11%) 拥有最好的还原效果, 但由于 ZnS:Mn(3%) 的还原效率与 ZnS:Mn(11%) 非常接近且考虑到原料用量的成本问题, 可选用 ZnS:Mn(3%) 作为后续研究对象。光催化还原 Cr(VI) 的动力学如图 4(c) 所示, 通过计算得到 ZnS:Mn(3%) 对 Cr(VI) 还原速率为 0.163 min^{-1} , 接近纯 ZnS 对 Cr(VI) 还原速率 (0.089 min^{-1}) 的 2 倍。

我们对反应过程中溶液中剩余的 Cr(III) 含量进行监测, 所用催化剂为 ZnS:Mn(3%)。如图 4(d)

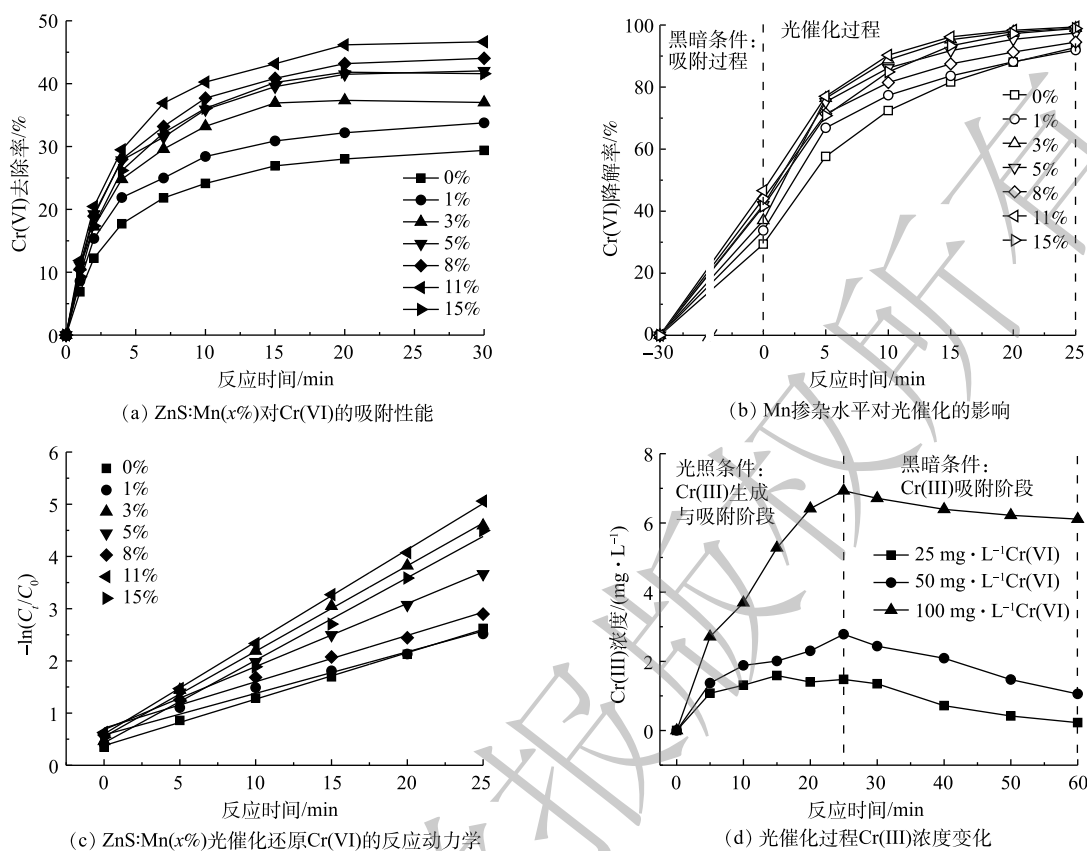


图4 ZnS:Mn(x%)光催化还原Cr(VI)的性能及其对Cr(III)的吸附性能

Fig. 4 Performance of photocatalytic reduction of Cr(VI) and Cr(III) adsorption by ZnS:Mn(x%)

所示，对于Cr(VI)初始浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液，反应过程中剩余的Cr(III)含量较少，且反应结束后Cr(III)能够基本吸附完全。因此，对于低浓度Cr(VI)溶液，可以认为Cr(VI)被还原的同时，其产物又被催化剂原位吸附。随着Cr(VI)浓度的升高，溶液中剩余的Cr(III)含量逐渐增加。当Cr(VI)初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，反应结束后，仍然有少量Cr(III)存在于溶液中，这可能是由于吸附位点不足所致。

2.3 溶液pH对光催化的影响

由于pH可以影响材料表面带电情况以及反应物的空间构型，因此pH是影响光催化的重要因素之一。当溶液 $\text{pH} < 4$ 时ZnS则会出现溶解现象^[21]，实验中将溶液初始pH控制在5~9。在催化剂浓度为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、Cr(VI)浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的反应条件下，pH对光催化的影响如图5所示。随着pH的升高，光催化速率降低，偏酸性条件有利于光催化。这一现象可从ZnS的表面零电荷点以及pH对Cr(VI)存在形式的影响进行解释。ZnS的表面零电荷点在 $7.0 \sim 7.5$ ^[22]。当 $\text{pH} < 7$ 时催化剂表面被质子化，呈现正电荷，当 $5 < \text{pH} < 7$ 时，Cr(VI)以 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子的形式存在^[23]，因此，偏酸性条件催化剂有利于吸附Cr(VI)，反应速率最高。

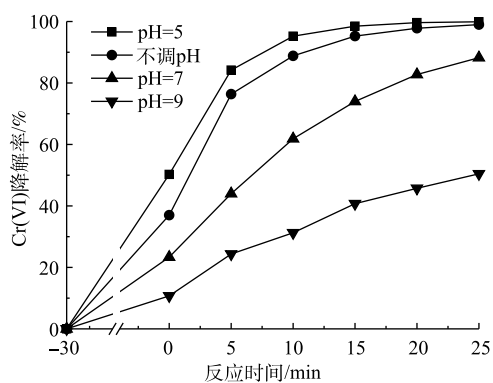


图5 pH对光催化还原Cr(VI)的影响

Fig. 5 Effect of solution pH on photocatalytic reduction of Cr(VI)

此外, 由能斯特方程(式(3))可知, 溶液中 H^+ 的浓度越大, 则电极电势越大, $Cr(VI)$ 越容易被光催化还原。当 $pH=7$ 时, ZnS 表面处于电中性, 而 $Cr(VI)$ 主要以 $Cr_2O_7^{2-}$ 阴离子的形式存在, 催化剂对 $Cr(VI)$ 的吸附降低, 反应速率因此下降; 当 $pH=9$ 时, 催化剂表面带负电荷, $Cr(VI)$ 以 $Cr_2O_7^{2-}$ 阴离子的形式存在, 催化剂和 $Cr(VI)$ 处于静电排斥状态, 此时催化效率最低; 不调节 pH 时 ($pH=5.8$), $Cr(VI)$ 光催化还原速率接近 $pH=5$ 下的速率, 为简化操作, 实际应用中可不调节 pH 。

$$E = E_0 \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}} \quad (3)$$

式中: E_0 为标准氧化还原电位, V ; R 为摩尔气体常数, 为 $8.314 J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$; T 为热力学温度, K ; n 为转移的电子数量, mol ; F 为法拉第常数, 为 $96485 C \cdot mol^{-1}$ 。

2.4 $Cr(VI)$ 浓度对光催化的影响

在催化剂浓度为 $0.5 g \cdot L^{-1}$ 、温度为 $25 \text{ }^\circ C$ 、不调节 pH 的反应条件下, 考察了 $Cr(VI)$ 浓度对光催化的影响。如图 6 所示, 随着 $Cr(VI)$ 浓度的增加, 其光催化还原速率降低。该现象可以从以下 3 个方面解释: 当催化剂用量一定时, 表面的吸附位点数量基本保持不变, 而随着反应物浓度增加, 吸附位点数量显得相对不足, 成为了催化反应的限速因素; 同时, $Cr(VI)$ 对 450 nm 处的光有吸收, 当 $Cr(VI)$ 浓度升高后, 其对该处光线的吸收增强, 导致了更少的光用于激发催化剂产生光生电子还原 $Cr(VI)$; 此外, 当 $Cr(VI)$ 浓度升高时, 溶液中的 CrO_4^{2-} 将转化成 $Cr_2O_7^{2-}$ 二聚体, 由于 $Cr_2O_7^{2-}$ 二聚体比 CrO_4^{2-} 具有更大的空间位阻, 催化剂对 $Cr_2O_7^{2-}$ 具有更小的吸附量, 导致光催化效率有所下降。

2.5 催化剂的循环利用性能

在催化剂浓度为 $0.5 g \cdot L^{-1}$ 、 $Cr(VI)$ 浓度为 $25 mg \cdot L^{-1}$ 、温度为 $25 \text{ }^\circ C$ 、不调节 pH 的反应条件下, 考察了催化剂的可循环利用性能。将多组光催化后的材料离心去除上清液, 真空干燥后再进行光催化实验。如图 7 所示, 随着循环次数的增加, 催化剂对 $Cr(VI)$ 的还原速率逐渐下降。这是由于在光催化后 $Cr(III)$ 被吸附在催化剂上, 导致了活性位点的减少, 进而导致反应速率降低。在经过 3 次循环后, 光催化率下降了约 15%, 在光催化 25 min 后 $Cr(VI)$ 最终去除率为 84%。

2.6 与其他光催化剂的对比

我们对比了不同光催化剂的实验条件对 $Cr(VI)$ 还原的影响(表 1), 包括光源类型、光源功率、光照波长、催化剂浓度、 pH 、 $Cr(VI)$ 浓度、还原时间以及是否能够同时吸附生成的 $Cr(III)$ 。在对比的材料中包括氮化碳、钛化碳、二氧化钛、MOFs 及金属硫化物, 光源主要涉及氙灯、卤素灯和 LED 灯。从反应时间来判断, 尽管存在部分材料有更高效率的 $Cr(VI)$ 还原效率, 但存在其所用光源

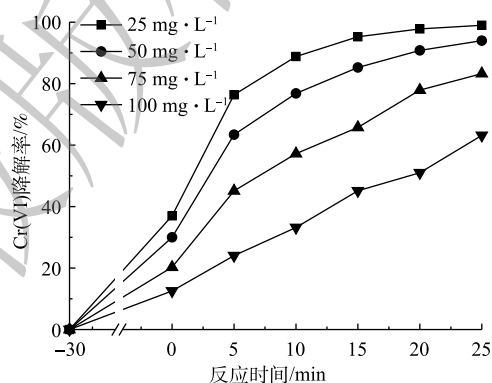


图 6 $Cr(VI)$ 浓度对光催化还原的影响

Fig. 6 Effect of $Cr(VI)$ concentration on photocatalysis

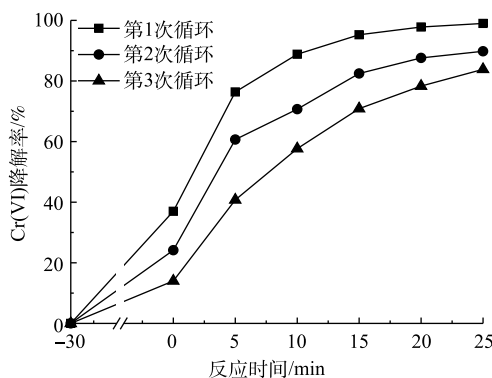


图 7 催化剂循环利用实验

Fig. 7 Catalyst recycling experiment

表1 不同光催化剂还原Cr(VI)的对比

Table 1 Comparison of Cr(VI) reduction by different photocatalysts

光催化剂	光源	功率/W	波长/nm	催化剂浓度/ (g·L ⁻¹)	pH	Cr(VI)浓度/ (mg·L ⁻¹)	还原时间/ min	是否吸附 产物Cr(III)
UCICN ^{a[24]}	LED灯	72	>420	0.5	—	5	40	—
g-C ₃ N ₄ ^[25]	氙灯	300	—	0.5	2.0	10	120	—
Ti ₃ C ₂ ^[26]	氙灯	300	—	0.2	2.0	14	240	—
PANI/MT ^{b[27]}	LED灯	—	365	1.0	3.0	10	6	否
UCNPs@Zn _{1-x} Cd _x S/TiO ₂ ^{c[28]}	氙灯	—	近红外	0.3	—	20	>30	—
UAC-X ^{d[29]}	LED灯	5	可见光	0.25	2.0	10	50	—
MIL-101(Fe)/g-C ₃ N ₄ ^[30]	卤素灯	150	>420	0.5	3	20	40	—
BUC-21/Cd _{0.5} Zn _{0.5} S ^{e[31]}	LED灯	5	>420	0.4	5	10	10	—
Mn ₃ O ₄ @ZnO/Mn ₃ O ₄ ^[32]	氙灯	300	>450	0.15	6.5	10	110	是
球形ZnS:Mn ^[10]	氙灯	300	>400	1.0	—	50	20	—
ZnS:Mn量子点(本研究)	LED灯	10	450	0.5	5.8	25	25	是

注: a表示氯掺杂g-C₃N₄纳米片; b表示聚苯胺-介孔二氧化钛复合物; c表示上转换纳米颗粒@Zn_{1-x}Cd_xS/TiO₂复合物; d表示氨基修饰UiO-66(Zr)/Ag₂CO₃复合物; e表示二维配位聚合物Zn(bpy)L/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S复合物; —表示原文未提及该内容。

功率过高、催化剂浓度更高或Cr(VI)浓度更低等缺点。例如,虽然PANI/MT具有最高的催化效率,但是与ZnS:Mn量子点相比,PANI/MT所用催化剂浓度更高,Cr(VI)浓度更低,且辐射波长在紫外光区域。BUC-21/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S催化剂能够在可见光区域高效还原Cr(VI),且所用光源功率只有5W,能够节省大量电能,但含有对环境有害的金属元素Cd,这阻碍了其在实际工程的应用。对于催化剂能否吸附还原产物Cr(III),具有双面效应:不能吸附Cr(III)的催化剂,在光催化结束后能够释放更多活性位点,有利于循环利用,但溶液中的Cr(III)需要进一步处理;能够同时吸附还原产物Cr(III)的催化剂,往往具有更差的循环性能,这取决于催化剂是否拥有足够的活性位点。综上所述,利用ZnS:Mn QDs还原Cr(VI)具有低能耗、环境友好、高效等优点。

2.7 光催化机理探究

采用365 nm的激发光研究了在光催化过程中荧光强度的变化。如图8所示,在365 nm光照下,ZnS:Mn QDs发出强烈的橙黄色荧光,这是由于在吸收激发光后,产生的空穴被Mn²⁺捕获,电子和空穴在Mn²⁺复合后导致Mn²⁺的⁴T₁→⁶A₁跃迁。但在加入Cr(VI)后,荧光被淬灭。淬灭的原因是:一方面,由于Cr(VI)的UV-vis光谱与365 nm的激发光有重叠,导致了内吸作用,荧光强度下降^[33];另一方面,则是光生电子或空穴在复合过程中被捕获,导致他们无法复合发出荧光。由于Cr(VI)为最高价态,难以捕获光生空穴进行氧化,但可以被光生电子捕获进行还原。随着光催化反应,荧光逐渐恢复,这说明先前加入的Cr(VI)已经转化为低价态铬离子。由于低价态铬离子无法捕获

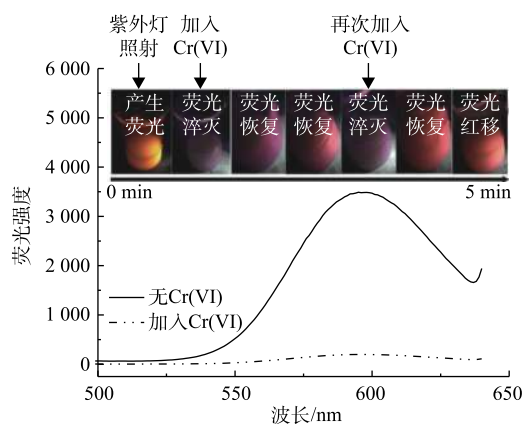


图8 光催化还原Cr(VI)过程中ZnS:Mn荧光强度变化
Fig. 8 Change of fluorescence intensity of ZnS:Mn during the photocatalytic reduction of Cr(VI)

光生电子再次被还原，因此，光生电子空穴对可以再次复合，荧光逐渐恢复。同时我们注意到，恢复的荧光红移到粉红色，这可能与 Cr(III) 的吸附有关^[34-35]。

根据 PL 光谱表征，ZnS:Mn QDs 主要存在 2 个区域的荧光峰，即 350~500 nm 的缺陷态荧光和 598 nm 处的杂质 Mn 发光，后者的荧光强度远远高于前者。因此，在 450 nm 蓝光激发下，主要为 Mn²⁺ 的跃迁发光。如图 9 所示，当催化剂被辐射后，导带上产生光生电子，价带则产生相应数量的光生空穴。原本在 Mn 处用于复合发光的电子被 Cr(VI) 捕获，导致 Cr(VI) 被还原。根据先前对 ZnS 基催化剂的研究^[36-37]可知，在不添加牺牲剂的条件下，价带上余留的空穴参与水的氧化。相对于纯 ZnS，Mn 掺杂 ZnS 具有更高的催化效率，这与 UV-vis 表征中 Mn 改善了 ZnS 的光吸收能力是一致的。因此，ZnS 可通过 Mn 离子掺杂改善光吸收能力来调节其催化性能。

3 结论

1) 锰掺杂硫化锌量子点催化剂能够在低能耗的 450 nm 蓝光 LED 灯下光催化还原 Cr(VI)，ZnS:Mn QDs 粒径在 10 nm 以下，Mn 的掺杂没有改变 ZnS 的晶体结构。相对于纯 ZnS，ZnS:Mn QDs 拓宽了光吸收边带，能够提高光催化还原 Cr(VI) 的能力。

2) 综合考虑成本、反应速率和操作性，确定了最佳 Mn 掺杂量为 3%，适宜的 pH 为 5.8。对于 25 mg·L⁻¹ Cr(VI)，反应 25 min 后 Cr(VI) 被去除了 99%。与多数光催化剂还原 Cr(VI) 不同，ZnS:Mn QDs 能够吸附还原后的产物 Cr(III)，实现一步去除水中铬离子。

3) 光生电子空穴对在杂质 Mn 处复合产生荧光，Cr(VI) 可以捕获光生电子导致荧光淬灭，同时 Cr(VI) 被还原，而价带上余留的空穴参与水的氧化。

参考文献

- [1] KIMBROUGH D E, COHEN Y, WINER A M, et al. A critical assessment of chromium in the environment[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1999, 29: 1-46.
- [2] HERNANDEZ G A, TZOMPANTZI F, GOMEZ R. Enhanced photoreduction of Cr(VI) using ZnS(en)_{0.5} hybrid semiconductor[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 19: 51-55.
- [3] REN Z X, LI L, LIU B B, et al. Cr(VI) reduction in presence of ZnS/RGO photocatalyst under full solar spectrum radiation from UV/Vis to near-infrared light[J]. *Catalysis Today*, 2018, 315: 46-51.
- [4] 王璐. 基于纳米硫化锌光催化材料的制备及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [5] 刘海瑞, 方力宇, 贾伟, 等. ZnS 纳米球的水热法制备及其光催化性能研究[J]. *无机化学学报*, 2015, 31(3): 459-464.
- [6] 胡新军, 胡勇, 谢文玲, 等. ZnS/还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(1): 207-212.

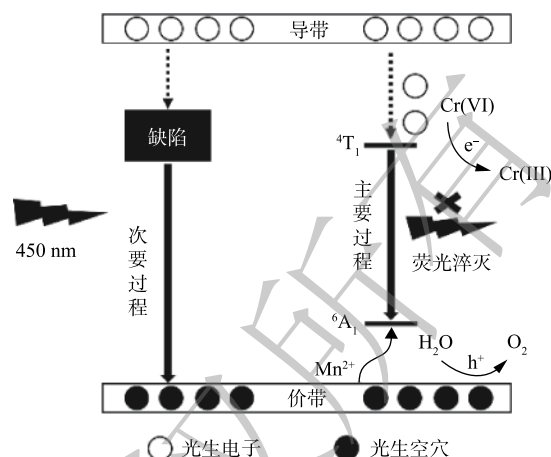


图 9 ZnS:Mn QDs 蓝光 LED 灯下光催化还原 Cr(VI) 机理

Fig. 9 Mechanism of photoreduction of Cr(VI) by ZnS:Mn QDs under blue light irradiation

- [7] CHAO M T, ABDUL R M. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 1648-1660.
- [8] SHAO G. Electronic structures of manganese-doped rutile TiO₂ from first principles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 18677-18685.
- [9] GOMATHI D L, GIRISH K S, NARASIMHA M B, et al. Influence of Mn²⁺ and Mo⁶⁺ dopants on the phase transformations of TiO₂ lattice and its photo catalytic activity under solar illumination[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10: 794-798.
- [10] WANG L, WANG P, HUANG B B, et al. Synthesis of Mn-doped ZnS microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 391: 557-564.
- [11] 吕艳辉. 表面氧缺陷提高光催化性能的研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [12] FANG Z B, WENG S X, YE X X. Defect engineering and phase junction architecture of wide-bandgap ZnS for conflicting visible light activity in photocatalytic H₂ evolution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 13915-13924.
- [13] WU D, WANG W, TSZ W N, et al. Visible-light-driven photocatalytic bacterial inactivation and the mechanism of zinc oxysulfide under LED light irradiation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 1052-1059.
- [14] MALEKI A, HAYATI B, NAGHIZADEH M, et al. Adsorption of hexavalent chromium by metal organic frameworks from aqueous solution[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 28: 211-216.
- [15] 王新娟, 肖洋, 徐斐, 等. 形貌可控ZnO微纳米结构的水热合成及光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2014, 30(8): 1821-1826.
- [16] RAMZI N, HABIB E, MOKHTAR F. Effect of Mn doping on structural, optical and photocatalytic behaviors of hydrothermal Zn_{1-x}Mn_xS nanocrystals[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 1122-1130.
- [17] YANG H, HOLLOWAY P H, RATNA B B. Photoluminescent and electroluminescent properties of Mn-doped ZnS nanocrystals[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93: 586-592.
- [18] SAHU M, SUTTIPONPARNIT K, SUVACHITTANONT S, et al. Characterization of doped TiO₂ nanoparticle dispersions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66: 3482-3490.
- [19] LI X C, YU Q J, YU C L, et al. Zinc-doped SnO₂ nanocrystals as photoanode materials for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 8076-8082.
- [20] RAMASAMY E, LEE J. Ordered mesoporous Zn-doped SnO₂ synthesized by exotemplating for efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Energy Environmental Science*, 2011, 4: 2529-2536.
- [21] ZHOU Z P, LI T, XU W Z, et al. Synthesis and characterization of fluorescence molecularly imprinted polymers as sensor for highly sensitive detection of dibutyl phthalate from tap water samples[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 1114-1122.

- [22] LYU X Y, WANG Y H, WANG Y J, et al. Study on photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol by ZnS microsphere[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16: 1060-1066.
- [23] HUANG R F, Ma X G, LI X, et al. A novel ion-imprinted polymer based on graphene oxide-mesoporous silica nanosheet for fast and efficient removal of chromium (VI) from aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 514: 544-553.
- [24] 赵文玉, 易赋淘, 甘慧慧, 等. 氮掺杂g-C₃N₄纳米片光催化氧化染料污染物与还原六价铬的协同处理研究[J]. *材料导报*, 2019, 33(20): 3377-3382.
- [25] 李莉莉, 陈翠柏, 兰华春, 等. g-C₃N₄协同光催化还原Cr(VI)及氧化磺基水杨酸[J]. *环境科学*, 2017, 38(4): 1483-1489.
- [26] 包欣, 尹志凡, 胡霞, 等. Ti₃C₂纳米层状材料对废水中Cr(VI)的光催化去除性能[J]. *化工环保*, 2019, 39(6): 689-694.
- [27] DENG X M, CHEN Y, WEN J Y, et al. Polyaniline-TiO₂ composite photocatalysts for light-driven hexavalent chromium ions reduction[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65: 105-112.
- [28] ZHAO M L, WANG W N, HUANG C X, et al. Facile synthesis of UCNPs/Zn_xCd_{1-x}S nanocomposites excited by near-infrared light for photochemical reduction and removal of Cr(VI)[J]. 2018, 39: 1240-1248.
- [29] ZHOU Y C, XU X Y, WANG P, et al. Facile fabrication and enhanced photocatalytic performance of visible light responsive UiO-66-NH₂/Ag₂CO₃ composite[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40: 1912-1923.
- [30] ZHAO F P, LIU Y P, HAMMOUDA S B, et al. MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ for enhanced visible-light-driven photocatalysis toward simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of bisphenol A in aqueous media[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 119033.
- [31] WEI X, WANG P, Fu H F, et al. Boosted photocatalytic elimination toward Cr(VI) and organic pollutants over BUC-21/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S under LED visible light[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 129: 110903.
- [32] LI N, TIAN Y, ZHAO J H, et al. Efficient removal of chromium from water by Mn₃O₄@ZnO/Mn₃O₄ composite under simulated sunlight irradiation: Synergy of photocatalytic reduction and adsorption[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 214: 126-136.
- [33] LIU Y, GONG X J, GAO Y F, et al. Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for Cr(VI) sensing and bioimaging[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 28477-28483.
- [34] CHAWLA S, SHARMA S, SHAH J, Fabrication of ZnS:Cr nanoparticles with superparamagnetism and fluorescence properties[J]. *Materials Letters*, 2013, 108: 189-192.
- [35] PRAYAS C P, SURAJIT G, SRIVASTAVA P C. Unusual ferromagnetic to paramagnetic change and bandgap shift in ZnS:Cr nanoparticles[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48: 7031-7039.
- [36] PEREZ Y P, MARTINEZ O A, PENA P A, et al. Novel ZnS-ZnO composite synthesized by the solvothermal method through

the partial sulfidation of ZnO for H₂ production without sacrificial agent[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 230: 125-134.

- [37] ZHANG Q S, XIAO Y, LI Y M, et al. Efficient photocatalytic overall water splitting by synergistically enhancing bulk charge separation and surface reaction kinetics in Co₃O₄-decorated ZnO@ZnS core-shell structures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124681.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Photocatalytic reduction of hexavalent chromium by manganese-doped zinc sulfide quantum dots under the LED blue light irradiation

LI Hongyan¹, HUANG Renfeng², LI Xin^{1*}

1. National Key Laboratory of Environmental Health Risk Assessment for Environmental Pollution, South China Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510530, China

2. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510530, China

*Corresponding author, E-mail: maijoecool@163.com

Abstract The manganese-doped zinc sulfide quantum dots (ZnS:Mn QDs) were synthesized by co-precipitation method, this catalysts had a good photocatalytic performance on photoreduction of Cr(VI) under 450 nm blue light irradiation. TEM images showed that the size of ZnS:Mn QDs was below 10 nm. XRD patterns indicated that Mn doping did not change the crystal structure of ZnS. From the PL spectrum, the ZnS:Mn QDs produced orange fluorescence at 598 nm under light irradiation. UV-vis characterization showed that ZnS:Mn QDs had stronger light absorption capacity than pure ZnS. The influences of different factors on photocatalysis were investigated. The results showed that the suitable Mn dopant concentration was 3%, and acidic pHs were conducive to photocatalysis. When the concentration of Cr(VI) was 25 mg·L⁻¹ and pH was 5.8, the removal rate of Cr(VI) was 99% after 25 min photocatalysis. Compared with other photocatalysts, ZnS:Mn QDs could use low-energy LED lamps as light sources, had higher catalytic rate to Cr(VI) reduction, and could adsorb the reduction product Cr(III). Photocatalytic mechanism was following: the ⁴T₁→⁶A₁ transition of Mn²⁺ was excited to generate photogenerated electrons under 450 nm light irradiation, then Cr(VI) could capture the photogenerated electrons for itself reduction. Meanwhile, the photogenerated holes left in the valence band participated in water oxidation. Combined with the characterization results, Mn ions doping could improve the ZnS light absorption capacity and enhance the performance of photoreduction of Cr(VI).

Keywords manganese-doped zinc sulfide; quantum dots; photocatalysis; Cr(VI); Cr(III)