

CdS/ZIF-8 催化剂的制备及其在降解印染废水中的应用

白书立,薛瑶佳,黄文豪,赖梅贞,李换英

(五邑大学 生物科技与大健康学院,广东 江门 529020)

摘要:以类沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-8 为催化剂载体,通过加热回流的方式将 CdS 负载到 ZIF-8 上形成 CdS/ZIF-8 半导体光催化剂,用 XRD,SEM,BET,XPS 等表征手段对催化剂进行结构分析.用罗丹明 B(RhB)溶液模拟印染废水,探究 CdS 的负载量、催化剂投加量、溶液初始浓度、pH 等因素对废水降解效率的影响,并对 CdS/ZIF-8 的光催化稳定性进行了研究.在 CdS 和 ZIF-8 的复合比例为 2:1,投加量为 40 mg,RhB 溶液质量浓度为 20 mg/L,pH=3 的条件下,RhB 去除率可达 99.4%.循环 3 次实验后,RhB 降解率仍然高达 96.1%.CdS/ZIF-8 具有良好的光催化活性和稳定性,为 CdS 在印染废水中的实际应用提供了新的思路.

关键词:ZIF-8;CdS;光催化氧化;印染废水处理

中图分类号:X703

文献标志码:A

印染废水具有水量大、有机污染物含量高、水质变化大、色度深等特点,是难处理的工业废水之一^[1].印染废水的有效处理已成为我国水环境污染治理领域亟待解决的重要问题.光催化氧化方法由于操作便捷、成本低廉、适用性广泛等特点被用于研究降解各种印染废水^[2-3].CdS 作为常见的半导体材料,具有较窄的禁带宽度(约 2.4 eV)及对可见光较强的响应性,在光催化领域备受关注^[4].但在实际反应过程中,CdS 催化剂容易发生光腐蚀,催化效率降低.因此,研究者对 CdS 进行了大量的改性研究^[5-7],如 YAN 等^[7]研究了一系列 CdS/GR 催化剂对亚甲基蓝的降解效果,结果显示石墨烯(GR)的含量对光催化效果和抗光腐蚀性都有重要的影响,当石墨烯质量分数为 4.6 %时,光催化效果最佳.类沸石咪唑酯骨架材料(zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)结合了传统沸石和金属有机框架物的优点,具有结构可调、比表面积大、热稳定性好等特点,在吸附、分离、催化等方面均表现出广阔的应用前景^[8-11].结合 CdS 和 ZIF-8 的优点,ZHANG 等^[12]制备了类似爆米花形状的复合材料 CdS/ZIF-8 并考察其光催化降解甲苯的性能,结果显示循环 5 次后,CdS/ZIF-8 对甲苯的降解率仍然在 80% 以上.CdS/ZIF-8 复合材料用于光催化降解印染废水的研究仍需深入.

加热回流法是一种操作简单、成本低廉的 CdS 基复合材料合成方法,和常用的沉淀法、溶胶-凝胶法、水/溶剂热法等^[13-15]相比,不仅避免了有毒试剂的使用和复杂的化学过程,且所得复合材料具有优异的光催化性能^[16].本文以 ZIF-8 为载体,通过加热回流的方式将 CdS 负载到 ZIF-8 上,形成 CdS/ZIF-8 复合型光催化剂,并用 XRD,SEM,BET 和 XPS 等表征手段对催化剂进行了理化结构分析.用罗丹明 B(RhB)溶液模拟印染废水,考察了 CdS 的负载量、RhB 质量浓度、催化剂用量、pH 等因素对 CdS/ZIF-8 光催化降解 RhB 废水的影响.

1 实验

1.1 仪器与试剂

D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司);ZEISS sigma 300 场发射扫描电子显微镜

收稿日期:2021-03-16;修回日期:2021-04-27.

基金项目:国家自然科学基金(21006065);江门市科技局基础与理论科技计划项目(2019JC01011;2020JC01021).

作者简介(通信作者):白书立(1976-),男,河南南阳人,五邑大学副教授,博士,主要从事废水、废气的治理研究,E-mail:wyuchembsl@126.com.

(英国蔡司);3 Flex 型物理吸附仪(美国麦克默瑞提克仪器公司);K-Alpha 型 X-射线光电子能谱仪(赛默飞世尔科技公司);3200 紫外可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司)。

所用主要试剂氯化镉(五水合物)、硫脲、2-甲基咪唑、六水合硝酸锌、无水乙醇、氢氧化钠等均为分析纯, RhB 纯度为 99%。

1.2 ZIF-8/CdS 复合催化剂的制备

类沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-8 的制备^[17]:将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.974 9 g) 和 2-甲基咪唑(3.284 0 g) 分别溶于 40 mL 蒸馏水中,搅拌均匀后将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液缓慢倒入 2-甲基咪唑溶液中,室温下搅拌反应 2 h. 搅拌结束后,静置 10 min,使用循环水式真空泵进行抽滤,滤膜选用 0.45 μm 孔径的有机系滤膜,抽滤得到产物用蒸馏水和乙醇交替洗涤 3 次后 60 $^\circ\text{C}$ 真空条件下干燥 12 h,得到样品 ZIF-8.

CdS/ZIF-8 半导体催化剂的制备:以 CdS 与 ZIF-8 质量比为 1 : 1 复合催化剂制备为例,将 100 mg 制备的 ZIF-8 载体置于三口烧瓶中,称取 0.052 7 g 硫脲和 0.158 1 g $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 20 mL 蒸馏水,将硫脲溶液加入三口烧瓶中并持续磁力搅拌,再将 $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液倒入分液漏斗中,将分液漏斗固定在三口烧瓶上方,控制 $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液滴入的速度在 5 滴/min 左右.滴加完成后将混合溶液 pH 调至 10,在三口烧瓶上搭建加热回流装置进行升温加热至 180 $^\circ\text{C}$,保温 9 h.加热完成后冷却至室温,对溶液进行抽滤.抽滤后得到产物用蒸馏水洗至中性,再用乙醇洗 3 遍.将过滤后的样品置于干燥箱中 60 $^\circ\text{C}$ 条件下干燥 5 h,得到黄色粉末,命名为 1-CdS/ZIF-8.按照上述方法,分别制备 $m_{\text{CdS}} : m_{\text{ZIF-8}}$ 为 0.5 : 1, 2 : 1, 3 : 1 及 4 : 1 的复合样品,并分别命名为 0.5-CdS/ZIF-8, 2-CdS/ZIF-8, 3-CdS/ZIF-8, 4-CdS/ZIF-8.

1.3 光催化降解 RhB

配置不同质量浓度的 RhB 溶液,采用紫外可见分光光度计测定一系列不同质量浓度的 RhB 溶液在 554 nm 处的吸光度 A ,通过绘制标准曲线得到其质量浓度和吸光度之间的线性关系.

在光催化活性测试实验中,将 100 mL 一定质量浓度的 RhB 溶液和一定量催化剂样品置于烧杯中,磁力搅拌器持续搅拌,氙灯照射下进行光照反应.每 20 min 取样一次,将取得溶液置于离心管中,高速离心进行固液分离,取上清液进行分析,测量吸光度.根据测得的吸光度计算其降解率:降解率(%) = $(A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$,式中, A_0 为 RhB 溶液的初始吸光度值; A_t 为 t 时间的上清液的吸光度值.

2 结果与讨论

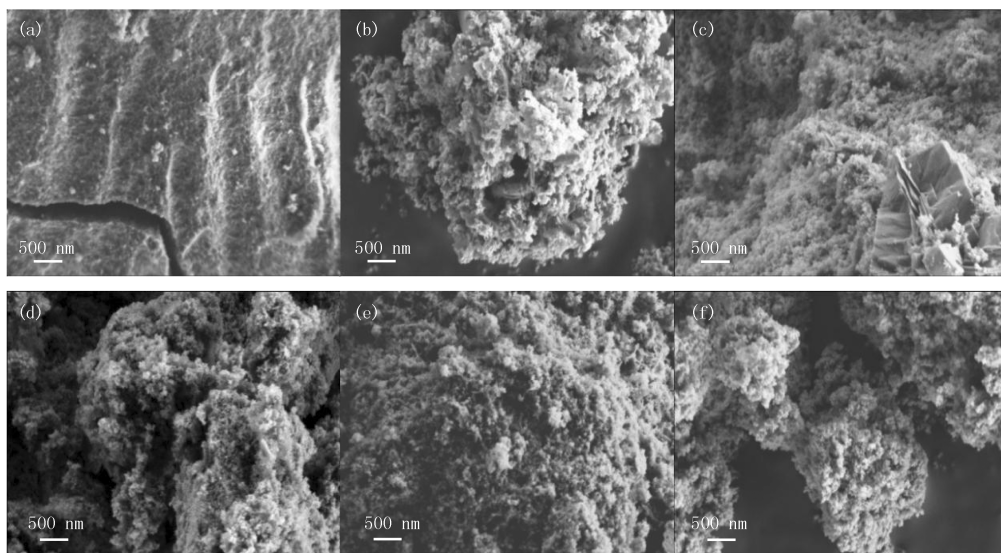
2.1 CdS/ZIF-8 催化剂的结构表征

对 ZIF-8 和不同质量比例的 CdS/ZIF-8 复合物形貌利用扫描电镜进行表征,结果如图 1 所示,ZIF-8 晶体材料表面较为光滑(图 1a),负载 CdS 之后,CdS/ZIF-8 复合物中(图 1(b-f))几乎看不到原本 ZIF-8 的光滑表面,材料表面被许多颗粒状物质覆盖,这是由于 ZIF-8 表面沉积了大量的 CdS 颗粒.

图 2 为 ZIF-8, 0.5-CdS/ZIF-8, 1-CdS/ZIF-8, 2-CdS/ZIF-8, 3-CdS/ZIF-8, 4-CdS/ZIF-8 的 X 射线衍射图谱.ZIF-8 图谱和文献报道的一致^[9].不同质量比的 CdS/ZIF-8 催化剂在 $2\theta = 26.42^\circ, 26.64^\circ, 27.02^\circ, 44.50^\circ, 47.89^\circ, 52.38^\circ$ 处都有明显的衍射峰,主要对应 CdS 标准卡片(PDF # 77-2306)的(100)、(002)、(101)、(110)、(103)和(112)晶面,说明 CdS 已经成功地负载到 ZIF-8 上,且 5 种复合物的晶型基本一致.随着负载量的增加,ZIF-8 的一些特征峰逐渐消失,特别是 4-CdS/ZIF-8 复合物中几乎观察不到 ZIF-8 的峰,这一方面可能是由于 ZIF-8 的含量相对低^[15]所导致,另一方面可能是由于在加热回流过程中,催化剂进入到了 ZIF-8 的孔道中,减弱或破坏掉原有的晶面.

图 3(a)为不同质量比例的 CdS/ZIF-8 复合物的等温线,根据 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)所认定的分类标准,复合物具有 H3 迟滞环的 IV 型吸附-脱附等温线.图 3(b)显示不同质量比例的 CdS/ZIF-8 复合物的孔径分布情况,0.5-CdS/ZIF-8 的孔径集中在 13 nm,介于 2~34 nm 之间,1-CdS/ZIF-8, 2-CdS/ZIF-8, 3-CdS/ZIF-8, 4-CdS/ZIF-8 的孔径集中在 17 nm,介于 2~57 nm 之间.所合成的样品中皆存在介孔结构^[18].本文采用文献^[17]方法,以蒸馏水为溶剂制备 ZIF-8,比表面积约为 1 600 m^2/g ,晶粒较小,微孔.表 1 为不同质量比例的 CdS/ZIF-8 比表面积和孔参数,由表 1 可知,CdS 的负载大大降低了 ZIF-8 的比表

面积,而且随着 CdS 负载量的增加,催化剂的比表面积和孔容先增大后减小,这可能是发生了团聚.其中 2-CdS/ZIF-8 复合物的比表面积和孔容最大,比表面积为 $114.59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容为 $0.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.光催化材料的比表面积大小与其表面的反应活性位点数量有直接关联,催化剂比表面积越大,表面存在越丰富的活性位点,催化活性越高.较大的孔容会有利于催化剂暴露更多的活性位点,从而提高催化活性^[19].



(a) ZIF-8; (b) 0.5-CdS/ZIF-8; (c) 1-CdS/ZIF-8; (d) 2-CdS/ZIF-8; (e) 3-CdS/ZIF-8; (f) 4-CdS/ZIF-8.

图1 ZIF-8及不同质量比例的CdS/ZIF-8 SEM

Fig.1 SEM of ZIF-8 and CdS/ZIF-8 with different mass ratios

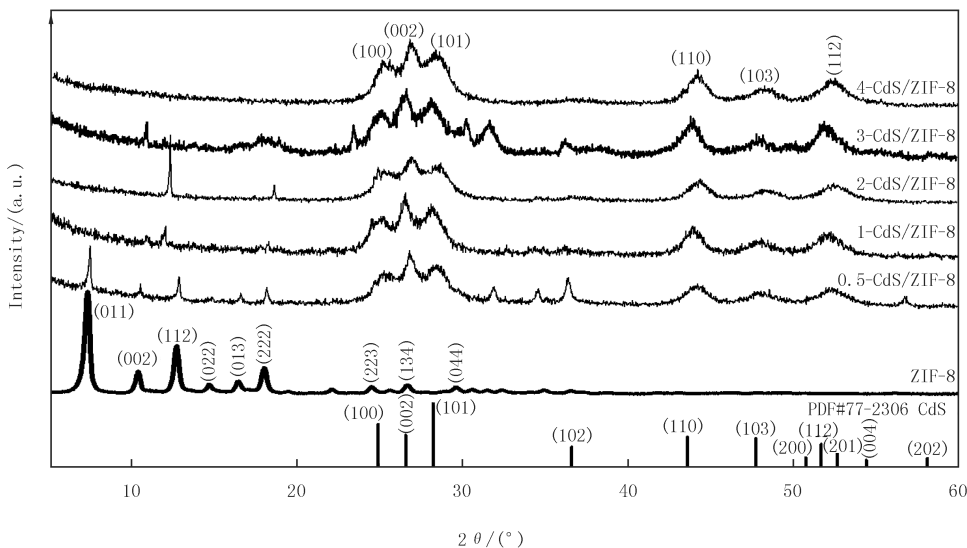


图2 ZIF-8及不同质量比例的CdS/ZIF-8 XRD图谱

Fig.2 XRD characterization of ZIF-8 and CdS/ZIF-8 with different mass ratios

用 XPS 对 CdS/ZIF-8 进行分析,图 4 是不同质量比例 CdS/ZIF-8 的 XPS 全谱图,图 4 中显示有 Zn, C, Cd, S, O 等元素的峰线,说明所有 CdS/ZIF-8 中均有 CdS 和 ZIF-8 的存在.图 5(a)显示了 Cd 3d 的 XPS 谱图,结合能位于 404.7 eV 和 411.5 eV 处的 2 个峰分别对应 CdS 中 Cd 元素的 3d 自旋-轨道分裂能带 Cd 3d_{5/2} 和 Cd 3d_{3/2},这表明 Cd 元素仅以 Cd²⁺ 离子形式存在^[20].图 5(b)显示了 S 2p 的 XPS 谱图,结合能位于 161.2 eV 和 162.3 eV 处的 2 个峰分别对应 CdS 中 S 元素的 2p 自旋-轨道分裂能带 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}^[21],

表明 S 是以 S^{2-} 形式存在,进一步表明复合材料中 CdS 的存在,这和 XRD 的表征结果一致。

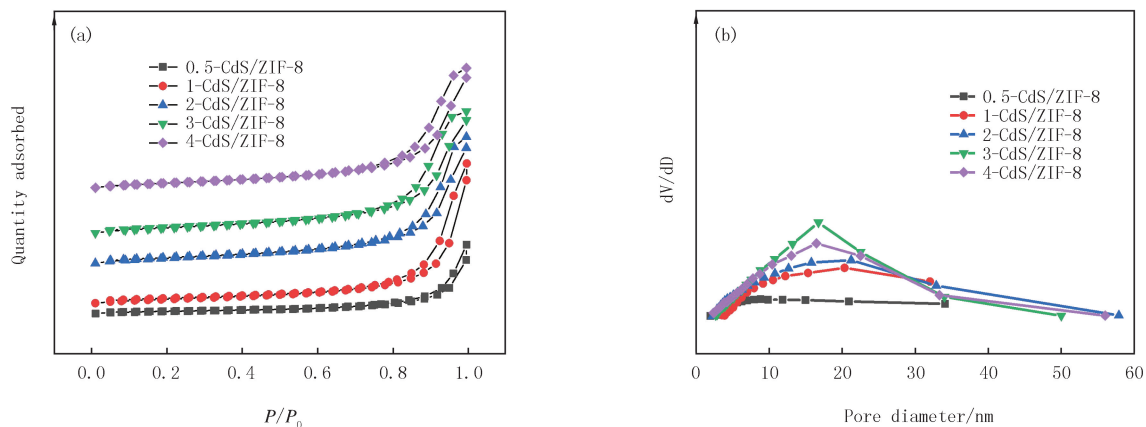


图3 不同质量比例的CdS/ZIF-8的 N_2 吸附-脱附等温线(a)及孔径分布(b)

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms(a) and pore size distribution diagrams(b) of CdS/ZIF-8 with different mass ratios

表 1 不同质量比例 CdS/ZIF-8 的 BET 比表面积和孔参数

Tab. 1 BET testing result of CdS/ZIF-8 with different mass ratios

Samples	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	Average pore diameter/nm
0.5-CdS/ZIF-8	44.66	0.17	12.96
1-CdS/ZIF-8	88.65	0.45	18.28
2-CdS/ZIF-8	114.59	0.54	16.06
3-CdS/ZIF-8	113.11	0.52	17.32
4-CdS/ZIF-8	104.36	0.51	17.53

2.2 CdS/ZIF-8 催化剂的光催化性能

分别以 0.5-CdS/ZIF-8, 1-CdS/ZIF-8, 2-CdS/ZIF-8, 3-CdS/ZIF-8, 4-CdS/ZIF-8 为催化剂,在 RhB 的质量浓度为 10 mg/L,用量为 100 mL,溶液 pH=7,催化剂的用量为 20 mg 的条件下,探究 CdS 的负载量对 CdS/ZIF-8 降解 RhB 溶液的影响。

图 6 为不同 CdS 负载量对 RhB 降解效果图,反应 2 h 后,催化剂对 RhB 的降解率随着 CdS 负载量的增大先升高后降低,复合比为 2:1 时, RhB 的降解率最大,88.42%。对照组降解率接近于零,说明不添加 CdS,仅 ZIF-8 很难降解 RhB。由此可确定降解效果最好的是 2-CdS/ZIF-8 复合催化剂,实验结果和 BET 表征结果相吻合,随着 CdS 负载量的增加,催化剂的比表面积和孔容先增大后减小,2-CdS/ZIF-8 的比表面积最大,表面存在较丰富的活性位点,光催化活性较高。因此选用 2-CdS/ZIF-8 催化剂继续探究催化剂的性能。

为确定催化剂投加量对 RhB 降解效果的影响,分别选用 0,10,20,30,40 mg 的 2-CdS/ZIF-8 催化剂进行实验,实验条件为 RhB 的质量浓度为 10 mg/L,溶液用量为 100 mL,溶液 pH=7,结果见图 7 所示。随着催化剂用量的增加,RhB 的降解率也逐渐增加,其原因是增加催化剂投量可以增加反应体系中光催化剂的

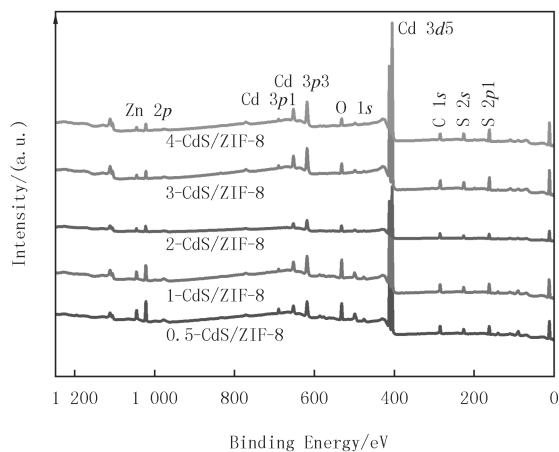


图4 不同质量比例CdS/ZIF-8的XPS全谱图

Fig.4 XPS survey spectra of CdS/ZIF-8 with different mass ratios

有效活性位点.催化剂投加量从 0 至 40 mg 时,RhB 的降解效率提升幅度约为 78.2%,而从 30 至 40 mg 时提升幅度为 2.9%,催化剂投加量为 40 mg 时,RhB 降解率已达到 96%,若进一步投加催化剂用量,则催化效果增加幅度也不会显著.当反应溶液中加入过量的催化剂,光散射和反射的强度增大,催化剂对光的利用率减小,从而降解效率增加不明显^[22].通过本实验可选定 2-CdS/ZIF-8 催化剂的最优投加量为 40 mg.

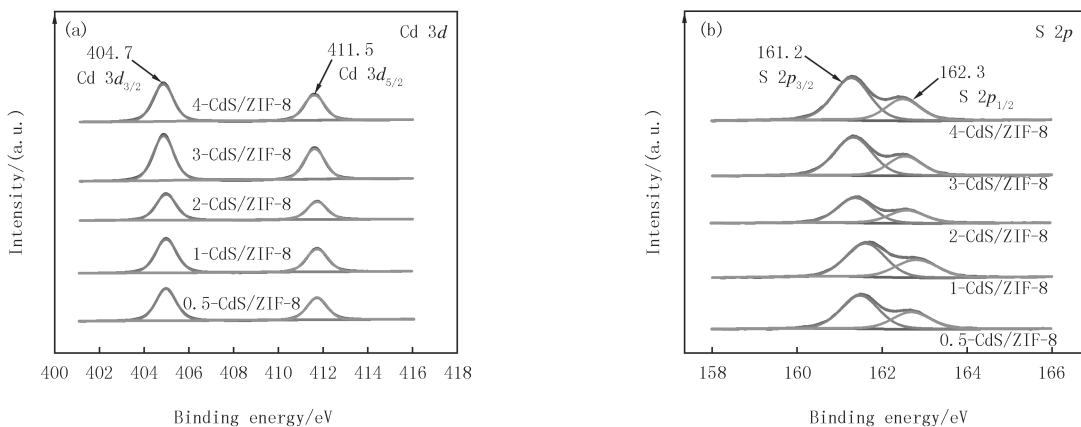


图5 不同质量比例CdS/ZIF-8的Cd 3d XPS光谱(a)和S 2p XPS光谱(b)
Fig.5 Cd 3d(a) and S 2p(b) XPS spectra of CdS/ZIF-8 with different mass ratios

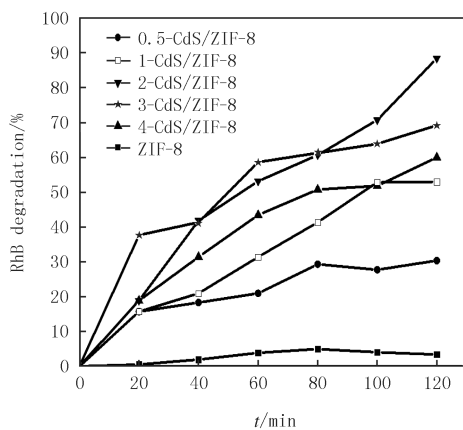


图6 不同CdS负载量下RhB的降解效果
Fig.6 Degradation of RhB at different proportion of CdS

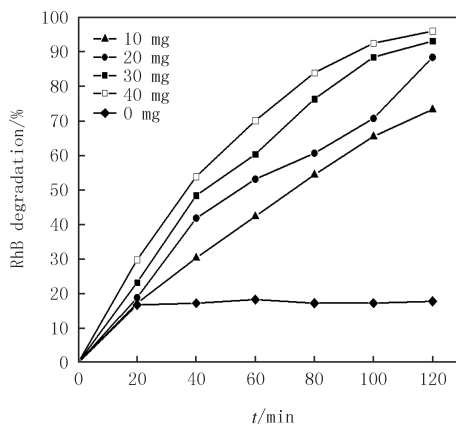


图7 催化剂投加量对RhB的降解效果的影响
Fig.7 Degradation of RhB at different catalyst

在催化剂用量为 40 mg,100 mL RhB 溶液,且溶液 pH=7 的条件下,探究 RhB 初始质量浓度(5,10,15,20 mg/L)对其降解效果的影响,结果如图 8 所示.催化剂对 RhB 的降解效率随着其初始质量浓度的增加而降低,当 RhB 质量浓度为 5 mg/L 时,降解效果最好,120 min 后降解率达到了 98.5%.尽管随着 RhB 溶液质量浓度的增加,RhB 的起始降解效率降低,但反应 40 min 之后,20 mg/L 与 15 mg/L 的两个溶液降解率非常接近,120 min 可以达到 85%以上.在一定的降解浓度范围内^[23],溶液浓度过低,催化剂用量过高,催化剂不能发挥最佳催化作用,有效资源被浪费;浓度相对较高的溶液中,污染物含量相对更高,更有利催化剂活性的发挥,因此选用 20 mg/L 的 RhB 溶液继续探究催化剂的性能.

在催化剂用量为 40 mg,RhB 溶液的用量为 100 mL,质量浓度为 20 mg/L 的条件下,探究 RhB 初始 pH(3,6,7,10)对降解效果的影响,结果如图 9 所示.RhB 的降解效率随 pH 值的增加而降低,当 pH=3 时,催化剂对 RhB 的降解效果最好,20 min 时降解率就已经达到了 85%,40 min 时达到了 98.8%,反应 60 min 后,RhB 溶液的降解率一直维持在 99.4%左右,这可能是由于增加 pH 值会导致 RhB 的羧基分离,从而阻止 RhB 进入反应界面,而在强酸性条件下,RhB 在界面将以较高的浓度聚集,从而有利于自由基对 RhB 的进攻^[24].

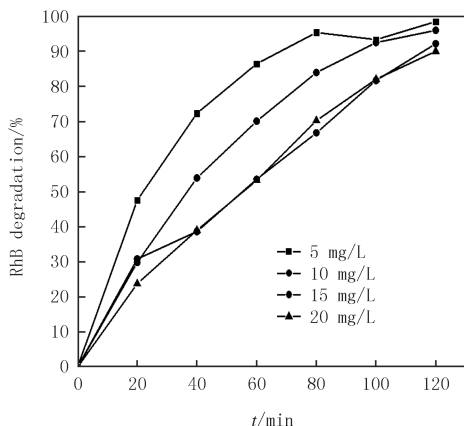


图8 初始浓度对RhB的降解效果的影响

Fig.8 Effect of different initial concentrations on degradation rate of RhB

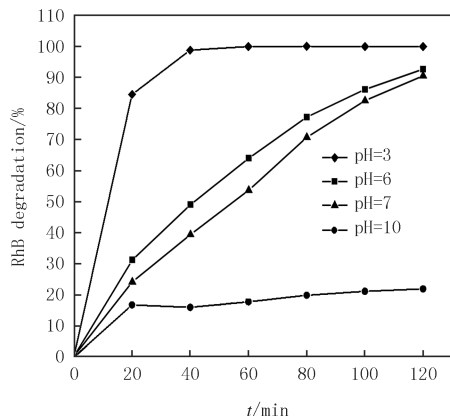


图9 不同pH值下RhB的降解效果

Fig.9 Degradation of RhB at different pH

光催化剂的稳定性是评价其光催化性能的重要指标之一,为了考察 CdS/ZIF-8 的稳定性,在 2-CdS/ZIF-8 催化剂 40 mg, RhB 溶液用量 100 mL, 质量浓度为 20 mg/L, 溶液 pH=3 的条件下,连续进行了 3 次循环光催化反应,每次反应时间为 120 min,实验结果如图 10 所示.第一组实验进行到 120 min 时, RhB 溶液的降解率达到了 99.4%.第二组实验结束时降解率依然保持较高的水平,降解率为 97.6%,第三组实验结束时降解率为 96.2%.CdS/ZIF-8 经过 3 次循环使用后,其催化活性仍能达到 96% 以上,说明该复合材料的循环利用稳定性较好,有效避免了自身光腐蚀现象.这是由于 ZIF-8 的存在,可以极大程度地限制粒径小、表面能高的 CdS 粒子的迁移和聚集,通过稳定催化剂中的硫化物和镉离子,有效保护 CdS 免受光腐蚀^[25],从而维持催化剂的稳定性和化学活性.对循环使用 3 次的 2-Cd/ZIF-8 催化剂进行了 XRD 表征,结果如图 11 所示.从图 11 中可以看出, CdS 的特征衍射峰没有发生明显改变,但在 $2\theta=12.5^\circ$ 和 18° 两处的 ZIF-8 特征峰左移并且变宽,这可能是由于 ZIF-8 具有较大的比表面积,有较强的吸附能力,再加上光催化使得载体有更多的空穴^[7],在降解过程中 RhB 分子掺杂进入到了 ZIF-8 晶体中,造成了晶格畸变,使得 ZIF-8 转变成了无定型结构(馒头峰).其他 ZIF-8 能抑制 CdS 光腐蚀的原因和机理仍在进一步的研究当中.

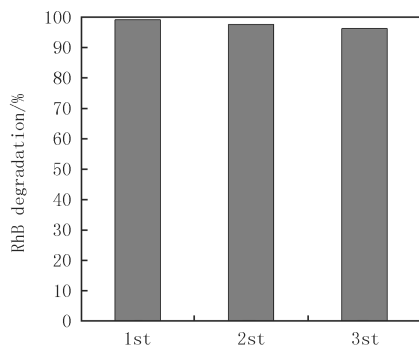


图10 催化剂稳定性测试

Fig.10 Catalyst stability test

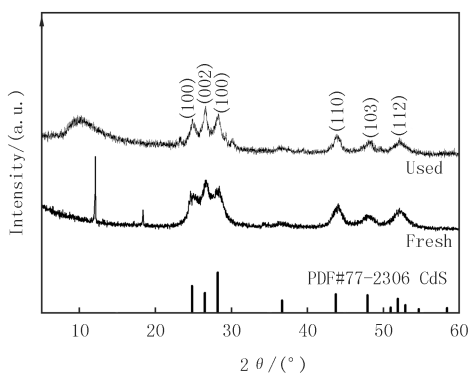


图11 光催化循环3次前后催化剂的XRD图

Fig.11 XRD patterns of fresh photocatalyst and the used photocatalyst after three runs

3 结论

用加热回流的方法成功制备了 CdS/ZIF-8 半导体光催化剂,表征结果显示 CdS 有效地负载在 ZIF-8 表面,随 CdS 负载比例的增加,复合催化剂比表面积及孔容先增大后减小,当 CdS 与 ZIF-8 复合比例为 2:1 时,2-CdS/ZIF-8 催化剂的比表面积和孔容最大,且复合材料表面呈密集的多孔结构.2-CdS/ZIF-8 投加量为

40 mg, RhB 溶液浓度为 20 mg/L, pH=3 的条件下, CdS/ZIF-8 对 RhB 的光催化降解效率可达 99.4%。循环实验证明 CdS/ZIF-8 半导体光催化剂具有良好的稳定性。通过在 ZIF-8 表面负载 CdS, 增加光催化剂比表面积的同时抑制了 CdS 的光腐蚀, 进一步提高了 CdS 的光催化活性和光催化稳定性。

参 考 文 献

- [1] 陆玉. 染料废水处理技术研究进展[J]. 纺织科技进展, 2020, 49(5): 1-4.
LU Y. Research Progress on Treatment Technology of Dye Wastewater[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2020, 49(5): 1-4.
- [2] 邢新艳, 马玉雪, 赵东方, 等. Sol-Gel 法制备活性炭载 TiO₂ 复合光催化剂及其光催化降解亚甲基蓝[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2014, 42(1): 82-86.
XING X Y, MA Y X, ZHAO D F, et al. Preparation of Activated Carbon Loaded TiO₂ by Sol-Gel Method and its Photocatalytic Degeneration for Methylene Blue[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2014, 42(1): 82-86.
- [3] 殷榕灿, 崔玉民, 苗慧, 等. TiO₂ 光催化降解有机染料反应机理[J]. 水处理技术, 2020, 46(3): 11-15.
YIN R C, CUI Y M, MIAO H, et al. Reaction Mechanisms of Photocatalytic Degradation of Organic Dyes with TiO₂[J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(3): 11-15.
- [4] 宋锦, 田秀君, 方莎. 硫化镉光催化降解活性染料的研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 43-46.
SONG J, TIAN X J, FANG S. Photocatalytic Activity of Methylene Blue on Cadmium Sulphide Nanoparticles[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(2): 43-46.
- [5] 张克杰, 李宇, 夏源, 等. 核壳结构 CdS/CuS 纳米复合材料的制备及光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(3): 489-497.
ZHANG K J, LI Y, XIA Y, et al. Synthesis and Photocatalytic Performance of CdS/CuS Core-shell Nanocomposites[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(3): 489-497.
- [6] XU X J, HU L F, GAO N, et al. Controlled Growth from ZnS Nanoparticles to ZnS-CdS Nanoparticle Hybrids with Enhanced Photoactivity[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(3): 445-454.
- [7] YAN J J, WANG K, XU H, et al. Visible-light Photocatalytic Efficiencies and Anti-photocorrosion Behavior of CdS/Graphene Nanocomposites: Evaluation using methylene blue degradation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(10): 1876-1882.
- [8] 范功端, 林茹晶, 苏昭越, 等. 沸石咪唑酯骨架材料用于水中污染物的去除[J]. 化学进展, 2016, 28(12): 1753-1761.
FAN G D, LIN R J, SU Z Y, et al. Removing Water Contaminants Using Zeolitic Imidazolate Frameworks[J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(12): 1753-1761.
- [9] LI N, ZHOU L, JIN X Y, et al. Simultaneous Removal of Tetracycline and Oxytetracycline Antibiotics from Wastewater Using a ZIF-8 Metal Organic Framework[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366(15): 563-572.
- [10] 龚建康, 夏凡, 叶坪, 等. 金属-有机骨架材料在光催化降解有机污染物中的应用[J]. 化学世界, 2020, 31(5): 312-321.
GONG J K, XIA F, YE P, et al. Application of Metal-Organic Frameworks Materials in Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants[J]. Chemical World, 2020, 31(5): 312-321.
- [11] HU M Q, LOU H, YAN X L, et al. In-situ fabrication of ZIF-8 decorated layered double oxides for adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 271(1): 68-72.
- [12] ZHANG C S, ZHANG J, LOU K R, et al. ZIF-8-coated CdS Popcorn-like Photocatalyst with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity for Degradation of Toluene[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 615: 126257.
- [13] CHENG L, XIANG Q, LIAO Y, et al. CdS-Based Photocatalysts[J]. Energy Environmental Science, 2018, 11(6): 1362-1391.
- [14] FAN Y Z, CHEN G P, LI D M, et al. Enhancement of Photocatalytic H₂ Evolution on Hexagonal CdS by a Simple Calcination Method under Visible Light Irradiation[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(12): 2338-2341.
- [15] 肖蓉. 硫化镉/二维碳化钛复合光催化材料的可控构建及制氢性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2020.
XIAO R. Controllable Construction and Hydrogen Production Performance of CdS/2D Ti₃C₂ Composite Photocatalytic Materials[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020.
- [16] MENG N N, ZHOU Y F, NIE W Y, et al. Synthesis of CdS-decorated RGO Nanocomposites by Reflux Condensation Method and its Improved Photocatalytic Activity[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2016, 18(8): 1-13.
- [17] 李耀. 金属有机骨架材料 ZIF-8 的制备及吸附性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2015.
LI Y. Synthesis and Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks ZIF-8[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2015.
- [18] ZHANG C, ZHANG J, KERO O, et al. ZIF-8-coated CdS Popcorn-like Photocatalyst with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity for Degradation of Toluene[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 615(47): 126257.
- [19] 张云逸. 孔结构对镶嵌金属多孔炭涂层型整体式催化剂影响的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
ZHANG Y Y. Study on the Effect of Pore Structure on Metal Embedded in the Porous Carbon-coated Monolithic Catalyst[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020.

- [20] ZHANG C S,ZHANG J,LOU K,et al.ZIF-8-coated CdS Popcorn-like Photocatalyst with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity for Degradation of Toluene[J].Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering,2021,615:126257.
- [21] YANG H,JIN Z,WANG G,et al.Light-assisted Synthesis MoS₂ as a Noble Metal free Cocatalyst Formed Heterojunction CdS/Co₃O₄ Photocatalyst for Visible Light Harvesting and Spatial Charge Separation[J].Dalton Transactions(Cambridge,England),2018,47(20): 6973-6985.
- [22] 刘聪,张钦库,高楠,等.Ba₄In₂O₇光催化降解罗丹明 B 的影响因素[J].当代化工,2021,50(3):514-517.
LIU C,ZHANG Q K,GAO N,et al.Influence Factors of Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by Ba₄In₂O₇[J].Contemporary Chemical Industry,2021,50(3):514-517.
- [23] 张广心,董雄波,郑水林.纳米 TiO₂/硅藻土复合材料光催化降解作用研究[J].无机材料学报,2016,31(4):407-412.
ZHANG G X,DONG X B,ZHENG S L.Photocatalytic Performance of Nano-TiO₂/Diatomite Composite[J].Journal of Inorganic Materials,2016,31(4):407-412.
- [24] MEROUANI S,HAMDAOUI O,SAOUDI F,et al.Sonochemical Degradation of Rhodamine B in Aqueous Phase:Effects of Additives[J].Chemical Engineering Journal.2010,158(3):550-557.
- [25] LIU Y,DENG L,SHENG J P,et al.Photostable Core-shell CdS/ZIF-8 Composite for Enhanced Photocatalytic Reduction of CO₂[J].Applied Surface Science,2019,498:143899.

Preparation of CdS/ZIF-8 photocatalyst and its application in the degradation of dyeing wastewater

Bai Shuli, Xue Yaojia, Huang Wenhao, Lai Meizhen, Li Huanying

(School of Biotechnology and Health Science, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract: Zeolite-like imidazole ester framework material ZIF-8 was used as catalyst carrier, and CdS was loaded onto ZIF-8 by heating and refluxing to form CdS/ZIF-8 semiconductor photocatalysts. The structures of the catalysts were analyzed by XRD, SEM, BET, XPS. Rhodamine B(RhB)solution was used as simulating dyeing wastewater. The effects of CdS loading, catalyst dosage, RhB concentration, pH on the degradation of RhB wastewater were investigated, and the stability of CdS/ZIF-8 was studied by cyclic experiments. The removal efficiency of RhB reached 99.4% under the conditions of the compound ratio of CdS and ZIF-8 by 2 : 1, 40 mg catalyst dosage, 20 mg/L RhB and pH=3. After three cycles of experiments, the degradation rate of RhB was still as high as 96.1%. CdS/ZIF-8 has good photocatalytic activity and stability, which provides a new idea for the practical application of CdS in dyeing wastewater.

Keywords: ZIF-8; CdS; photocatalytic oxidation; dyeing wastewater treatment

[责任编辑 赵晓华 陈留院]