

水热时间对纳米 MoS_2 形貌 及光催化性能的控制研究

吴正颖¹ 毛安雯² 黄 海¹ 盛备备² 刘劲松^{2*}

(1.苏州科技大学化学生物与材料工程学院,江苏省环境功能材料重点实验室,苏州 215009;
2.南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 211106)

摘 要 采用水热合成法制得二硫化钼(MoS_2)粉末,详细研究了水热时间对产物形貌及光催化降解性能的影响。首先采用粉末X射线衍射仪(XRD)和场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对产物 MoS_2 进行了表征,然后利用光催化技术评价了 MoS_2 对模拟有机污染物亚甲基蓝的降解性能。结果表明:水热时间的延长有利于改善产物 MoS_2 的形貌规整性,从而进一步提高其光催化性能,水热反应24h制得的 MoS_2 在光照90min条件下,对亚甲基蓝(MB)的光降解率达到91.29%。

关键词 MoS_2 粉末,水热法,光催化

Influence of hydrothermal time on morphology and photocatalysis of MoS_2 nanomaterial

Wu Zhengying¹ Mao Anwen² Huang Hai¹ Sheng Beibei² Liu Jinsong²

(1.School of Chemistry Biology and Material Engineering,Jiangsu Key Laboratory for
Environment Functional Materials,Suzhou University of Science and Technology,
Suzhou 215009;2.College of Material Science and Technology,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,Nanjing 211106)

Abstract Molybdenum disulfide (MoS_2) powders were synthesized by hydrothermal method, and the effect of hydrothermal time on morphology and photocatalytic performance of MoS_2 nanomaterials was studied. The MoS_2 products were characterized by X-ray diffraction (XRD), and field emission scanning electron microscopy (FESEM). Photocatalytic performance of MoS_2 powders for degradation of methylene blue was also measured by degrading methylene blue (MB). Results showed that the longer hydrothermal time was benefits for the more regular morphology of MoS_2 , resulting in the higher MB degradation efficiency. The MoS_2 powders synthesized at 24h can degrade about 91.29% of MB within 90min under irradiation.

Key words MoS_2 powder, hydrothermal method, photocatalytic performance

作为一种层状结构的过渡金属硫化物,二硫化钼(MoS_2)层与层之间由容易滑离的微弱的范德华力相连接,层内为S—Mo—S共价键组成的三原子层结构^[1]。从侧面来看, MoS_2 边缘结构复杂,具有高的不饱和性和高的反应活性,这种特性使得 MoS_2 在光催化及光电转换等领域具有非常广阔的应用前景^[2-3]。从带隙宽度来看, MoS_2 的带隙为1.17eV,减少到单层后其带隙宽度为1.91eV,这样的带隙宽度有利于吸收可见光。因此,可以通过探

究合适的制备工艺来获得太阳光利用率高、光催化效果优异的 MoS_2 催化材料。

在合成 MoS_2 的常用方法中^[4-11],水热合成法较为常见,这种方法采用水作为反应介质,制造一个相对高温、高压的环境来溶解难溶或不溶物质促进重结晶反应,从而在条件温和、污染小、成本较低的环境下获得目标产物。研究表明,原料配合比、加热温度、反应时间和添加剂等因素均会对 MoS_2 的物相、结构、形貌和性能有重要的影响。傅重源等^[12]

基金项目:江苏省自然科学基金面上项目(BK20151198);南京航空航天大学材料科学与技术学院第四期创新基金创新项目(201606)

作者简介:吴正颖(1979-),女,博士,副教授,主要从事功能微纳米材料的合成、表征与性能研究。

联系人:刘劲松(1977-),男,博士,副教授,主要从事功能微纳米材料研究。

发现水热合成中硅钨酸影响纳米 MoS_2 的形成。宋也黎等^[13]在无模板条件下水热法制得纳米 MoS_2 , 发现其退火产物具有好的减摩抗磨性能。Ye 等^[14]控制水热条件,利用氟氧钼酸钠(NaMoO_3F)晶体为中间模板,获得了由纳米片组成的 MoS_2 中空立方笼。Vanchura 等^[15]在水热反应中引入氮气,直接得到了十二烷基胺-二硫化钼(DDA-MoS_2)产物。曾颖峰等^[16]通过改变表面活性剂合成了各种各样多面体形貌的 MoS_2 。本课题组曾采用水热法获得了不同的 MoS_2 球状结构,并详细研究了产物的光催化降解性能^[17]。尽管如此,对 MoS_2 的制备和性能研究仍是一个热点课题。

基于此,本研究就水热时间对 MoS_2 纳米粉末材料的物相、形貌及光催化降解性能的影响进行了分析,探讨最佳的制备工艺及其对光催化降解效率的控制作用,以此指导实际应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫氰酸钾(KCNS,分析纯),南京化学试剂有限公司;三氧化钼(MoO_3 ,分析纯),上海华谊能源化工有限公司;去离子水,实验室自制。

电子分析天平(BS124S型),德国赛多利斯公司;超声震荡仪(SK2200HP型),上海科导超声仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司;聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50型),上海凌科实业发展有限公司;X射线衍射仪(XRD,D8 Advance型),德国布鲁克公司;场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,JSM-6700F型),日本电子株式会社;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-mini 1240型),日本岛津公司。

1.2 纳米 MoS_2 的水热法制备

采用电子分析天平(BS124S型,德国赛多利斯公司)称取 9mmol 的 KCNS 置于 40mL 的去离子水中,采用超声震荡仪(SK2200HP型,上海科导超声仪器有限公司)超声振动 15min 使其充分溶解,再加入 3mmol MoO_3 搅拌,得到前驱体溶液,然后将此溶液移入到 50mL 的聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50型,上海凌科实业发展有限公司)中,密封后,采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)220℃加热,反应时间分别为 4、8、16 和 24h,结束后空气中冷却至室温。过滤、洗涤后采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)80℃干燥 6h 得产物,根据反应时间为 4、8、16 和

24h 将制得的产物分别标记为 2-1、2-2、2-3 和 2-4。

1.3 样品的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对 MoS_2 粉末物相进行测试。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,JSM-6700F 型,日本电子株式会社)对 MoS_2 粉末的微观形貌进行观察。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-mini 1240 型,日本岛津公司)测试亚甲基蓝(MB)溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 水热反应时间对产物结晶性的影响

不同水热反应时间制得的 MoS_2 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,在 220℃,反应 4h 条件下,制得的产物 2-1 在 7.92°、23.59°和 31.73°处的衍射峰分别对应于 Mo_5O_{14} 的(410)、(1070)和(971)晶面(PDF 卡, No. 74—1415),表明 220℃条件下 MoO_3 在短时间内发生了反应,被还原成了 Mo_5O_{14} 产物;随反应时间的增加,所得产物 2-2、产物 2-3 和产物 2-4 在 14.13°、32.91°、39.51°、49.42°、58.76°、58.92°和 69.48°处的衍射峰分别对应于六方相 2H 结构 MoS_2 的(002)、(100)、(103)、(105)、(110)、(008)和(201)晶面(PDF 卡, No. 75—1539)。这表明,延长反应时间使得 MoO_3 与 KSCN 之间的反应更加彻底,并且所得产物 MoS_2 的衍射峰强度也随反应时间延长而逐渐增强。

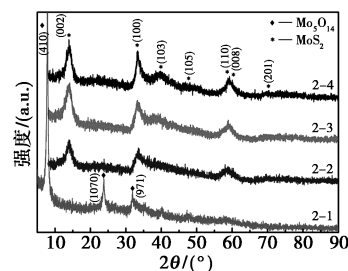


图 1 不同水热反应时间制得的 MoS_2 的 XRD 谱图

2.2 水热反应时间对产物形貌的影响

不同水热反应时间产物的 FE-SEM 图见图 2。从图 2(a)可以看出,水热反应 4h 条件下,产物 2-1 主要由一些块状的大颗粒组成,其尺寸在 300~500nm 之间,另外存在一些散乱分布的细小颗粒。从图 2(b)可以看出,水热反应 8h 条件下,产物 2-2 团聚的颗粒逐渐增大,散乱分布的小颗粒逐渐消失,团聚物的颗粒尺寸已经增大至约 1μm。从图 2(c)可以看出,在水热反应时间继续延长至 16h 条件下,产物 2-3 几乎全部转变为大块的团聚物颗粒,并且

团聚物表面开始呈现薄层组成的花瓣状结构。从图 2(d)可以看出,水热反应 24h 条件下,可以清楚看到产物 2-4 的表面有生长完好的花状结构的大块团聚颗粒,这些花状结构由无数细小密集的片状结构组合而成,其直径 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。

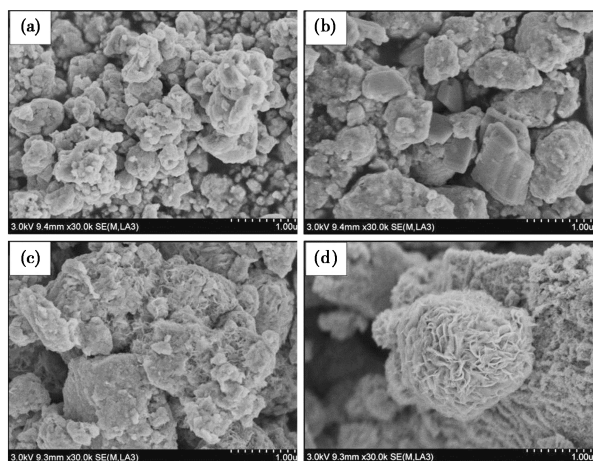


图 2 不同水热反应时间产物的 FE-SEM 图
[不同水热反应时间:(a)4h,(b)8h,(c)16h,(d)24h]

2.3 水热反应时间对产物光催化性能的影响

在光照 90min 条件下,水热反应不同时间产物对 MB 的降解率见图 3。从图可以看出,所有产物对 MB 的降解率均随光照时间增加而呈逐渐增大态势,在光照 90min 条件下,所有产物对 MB 的降解率趋于饱和,在水热反应为 4h 条件下,制得的产物 2-1 为 Mo_5O_{14} 的钼氧化物,因此其对 MB 的降解效率较低,仅为 32.21%;随着水热反应时间的延长,制得的产物的光催化性能明显提高,由水热反应为 8h 条件下,制得的产物 2-2 对 MB 的降解率 71.40% 提升到水热反应 24h 条件下的 91.29%,对 MB 的降解效率提高了 27.86%。研究表明,控制合适的水热反应时间对改善产物的光催化降解性能至关重要。从反应的机理来看,在整个水热反应过程中,反应物 KSCN 既作为还原剂同时也充当了硫化剂^[18], SCN^- 中的一部分 S 首先反应生成了 SO_4^{2-} ,同时将六价钼离子(Mo^{6+})还原成了四价钼离子(Mo^{4+});另一部分 S 与 Mo 反应生成了 MoS_2 。根据实验结果及反应过程可以推测,反应起始时 MoO_3 与 KSCN 在高温高压的水溶液中反应形核,随着反应时间延长形核颗粒团聚逐渐形成大块状团聚物,接着继续在团聚物表面定向生长出 MoS_2 片,反应时间继续延长,大量的 MoS_2 片互相挤压而变得弯曲,经自组装过程最终形成完整的花状纳米 MoS_2 。正是这种花状的纳米 MoS_2 展示了良好的

光催化降解 MB 的特性。

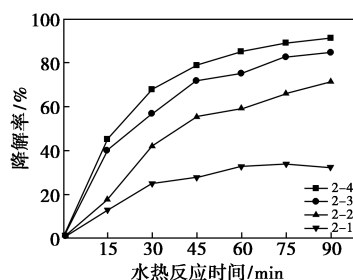


图 3 水热反应不同时间产物对 MB 的降解率

3 结论

采用水热合成法成功制得 MoS_2 。研究结果表明:水热反应时间对产物 MoS_2 的物相和形貌有影响,24h 水热反应条件下反应更为充分,能够制备出结晶性良好的花状纳米 MoS_2 产物;延长水热反应时间有利于改善产物的光催化性能,水热反应 24h 制得的 MoS_2 ,在光催化降解 90min 条件下,对 MB 的降解率最高达到 91.29%。理论分析表明,弯曲的 MoS_2 片经自组装过程最终形成完整的花状纳米 MoS_2 ,这种花状的结构具有良好的光催化降解 MB 特性。

参考文献

- [1] Benavente E, Santa Ana M, Mendizábal F, et al. Intercalation chemistry of molybdenum disulfide[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2002, 224(1): 87-109.
- [2] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1977, 81(15): 1484-1488.
- [3] Zhang Z J, Zhang J, Xue Q J. Synthesis and characterization of a molybdenum disulfide nanocluster[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(49): 12973-12977.
- [4] Tenne R, Margulis L, Genut M, et al. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide[J]. Nature, 1992, 360(6403): 444-446.
- [5] Yu Y, Huang S Y, Li Y, et al. Layer-dependent electrocatalysis of MoS_2 for hydrogen evolution[J]. Nano Letters, 2014, 14(2): 553-558.
- [6] 王跃峰, 赵鹏, 曾一, 等. 化学气相沉积法制备富勒烯结构二硫化钼纳米粒子[J]. 应用化工, 2008(12): 1413-1415.
- [7] Wu Z, Wang D, Sun A. Preparation of MoS_2 nanoflakes by a novel mechanical activation method[J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(2): 340-343.
- [8] Deepak F L, Mayoral A, Yacamán M J. Faceted MoS_2 nanotubes and nanoflowers[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 118(2): 392-397.

(下转第 216 页)