

二硫化钼与碘氧化铋复合材料的制备与应用

张 进 张钰国 黄如春 殷 楠

(南京晓庄学院环境科学学院,南京 211171)

摘 要 采用水热法分别制备了二硫化钼(MoS_2)和碘氧化铋(BiOI)材料,借助超声辅助方法在 140°C 条件下制备了 MoS_2/BiOI 复合材料。用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和紫外-可见漫反射(DRS)对制得样品进行了表征。以亚甲基蓝作为被降解物,来探究二硫化钼的复合对碘氧化铋光催化性能的影响;研究加入不同质量比的二硫化钼对材料光催化活性的影响。结果表明:15% (wt,质量分数,下同) MoS_2 与 BiOI 的复合材料光催化性能最优。经过 330min 的可见光照射,15% MoS_2/BiOI 对 10mg/L 亚甲基蓝溶液的降解率为 97.09%。

关键词 光催化,二硫化钼,碘氧化铋,水热法

Preparation and application of molybdenum sulfide and bismuth oxide composite

Zhang Jin Zhang Yuguo Huang Ruchun Yin Nan

(School of Environmental Science, Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing 211171)

Abstract Bismuth trioxide and molybdenum disulfide were prefabricated by hydrothermal method. And molybdenum disulfide and bismuth oxide composites were prepared under the conditions of ultrasonic-assisted synthesis at 140°C . The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and ultraviolet visible diffuse reflectance (DRS). The effect of the compound of molybdenum disulfide on the photocatalytic properties of bismuth iodide was explored by using methylene blue as the degraded substance. The effects of molybdenum disulfide with different mass ratios on photocatalytic activity of materials were studied. The results showed that the photocatalytic performance of 15% MoS_2/BiOI composites was best. The results also showed that 15% MoS_2/BiOI samples showed a degradation rate of 97.09% for 100mL of methylene blue solution with a concentration of 10mg/L.

Key words photocatalysis, molybdenum disulfide, bismuth iodide, hydrothermal method

碘氧化铋(BiOI)是近几年来较为热门的一种半导体光催化材料。 BiOI 由于铋元素特殊的电子结构,对可见光有响应。而且 BiOI 同时存在开放结构和跃迁模式,有利于光生空穴-电子对的分离和电荷转移,具有很高的光催化效率。 BiOI 具有优良的光学和电学性能。因此, BiOI 可用于污染物降解、杀菌、太阳能电池等领域。但是,纯 BiOI 在光催化反应中,由于其禁带过窄,空穴-电子对复合率过高,使其光催化效率大打折扣。现在经常通过表面敏化、金属掺杂,以及半导体复合来改善这一情况^[1-5]。

二硫化钼(MoS_2)是典型的过渡金属硫化物,具有特殊的层状结构和优异的能带结构,可用作光催化剂^[6]。当其尺寸减小到纳米级时, MoS_2 带隙变

得足够小,可以吸收大部分太阳光谱。现在, MoS_2 通常作为一种共催化剂来调节其他半导体光催化材料的活性^[7-8]。

本研究主要通过水热法使层状 MoS_2 与 BiOI 复合构成异质结。由于 BiOI 和 MoS_2 皆为层状材料,据文献分析,二者可形成接触面较好的异质结,有利于电子迁移,降低光生载流子复合率,提高光催化性能^[9-12]。因此,本实验首先采用水热法分别制备了 BiOI 和 MoS_2 材料,借助超声辅助技术在 140°C 条件下制备了 MoS_2/BiOI 复合材料。用 X 射线衍射仪、扫描电镜和紫外-可见漫反射对制得样品进行表征。以亚甲基蓝作为被降解物,研究了材料在可见光下降解亚甲基蓝溶液的效能。

基金项目:中国博士后基金(2012M511254);江苏省大学生创新训练计划(201711460054X);南京晓庄学院大学生创新基金(2017XSKY010)

作者简介:张进(1972-),女,博士,教授,主要研究方向为环境功能材料的制备与应用。

1 实验部分

1.1 试剂

KI、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、钼酸钠、硫脲、冰乙酸,均为分析纯,南京晶格化学科技有限公司;去离子水,自制。

1.2 材料制备

1.2.1 碘氧化铋(BiOI)的制备

称取 0.166g KI 溶解于 10mL 去离子水;称取 0.0458g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,溶解于 30mL 去离子水中;边搅拌边将 KI 溶液缓慢滴入 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 透明溶液中,出现黄色沉淀,随着 KI 的不断加入,颜色逐渐变深,产生红色沉淀,继续搅拌使反应完全;将反应物转移至 100mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中,在烘箱中 140°C 反应 24h。反应完毕,自然冷却。将产物用蒸馏水和无水乙醇交替清洗后,在 80°C 干燥 12h,得红色粉末状固体。

1.2.2 二硫化钼(MoS_2)的制备

称取 0.48g 钼酸钠和 0.76g 硫脲,分别溶于 30mL 去离子水中,混合搅拌至混匀,转至 100mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中,放入烘箱, 180°C 条件下反应 48h,反应结束,自然冷却至室温,取出样品用去离子水和无水乙醇交替清洗后,烘干,得黑色粉末状固体。

1.2.3 MoS_2/BiOI 复合材料的制备

超声辅助水热法合成 MoS_2/BiOI 复合材料。称取 0.4851g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,加 1mL 冰乙酸,搅拌溶于 30mL 水;称取 0.166g KI 溶于 10mL 蒸馏水,加入 0.0490g (15%, wt, 质量分数,下同) MoS_2 样品,超声处理 30min,将 MoS_2 均匀分散于 BiOI 溶液中;将 KI 与 MoS_2 混合液滴加至 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中,搅拌至反应完全;转移至 100mL 聚四氟乙烯内衬高压反应釜中, 140°C 反应 24h,自然冷却,将所得样品用蒸馏水和无水乙醇交替清洗后, 80°C 下烘干,得到 MoS_2/BiOI 复合材料,记做 15% MoS_2/BiOI , MoS_2 其他含量下所制 MoS_2/BiOI 复合材料以此类推。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对 BiOI/MoS_2 复合材料进行测试, Cr/Co/Cu 靶,标准尺寸光管,林克斯阵列探测器,功率为 6.5kW;采用扫描电镜(SEM, SU8010 型,日本日立公司)表征样品形貌。

1.4 光催化反应

以 300W 氙灯为可见光源,在玻璃的可通冷凝水的光催化反应容器中进行,工作电流设为 20A。催化剂与样品混合后暗处理 1h,取样,离心分离取上清液;开氙灯光源,不同时间间隔取样,离心,上清液用紫外-可见分光光度计(DRS)测定吸光度,以脱色率(φ)反映催化剂的催化性能,见式(1)。

$$\varphi = (A_0 - A_t)/A_0 \quad (1)$$

式中, φ 为降解率,%; A_0 为暗处理后样品吸光度; A_t 为光照 t 时样品吸光度。

样品的禁带宽度(E_g)据式(2)计算^[13]。

$$E_g = 1240/\lambda_g \quad (2)$$

式中, E_g 为禁带宽度,eV; λ_g 为所测临界吸收波长,nm。

2 结果与讨论

2.1 材料表征分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 MoS_2 、 BiOI 和 15% MoS_2/BiOI 的 XRD 谱图。由图可见, BiOI 谱图与 PDF # 10-0445 标准卡片相比,完全吻合,且出峰良好,峰型尖锐,说明样品晶型完好。对照标准卡片(JCPDS 37-1492), MoS_2 在(002)、(103)、(110)出现的特征峰,与标准卡吻合,表明该样品为六方晶系的 2H- MoS_2 ,但其主峰强度低说明该产物晶化程度不高^[14]。在 15% MoS_2/BiOI 中没有观察到 MoS_2 的特征峰,可能是 15% MoS_2/BiOI 中 MoS_2 含量少的缘故。

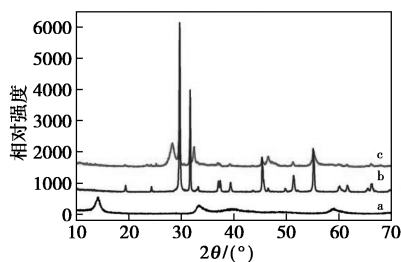


图 1 MoS_2 (a)、 BiOI (b) 和 15% MoS_2/BiOI (c) 的 XRD 谱图

2.1.2 SEM 分析

图 2 为 MoS_2 、 BiOI 和 15% MoS_2/BiOI 的 SEM 图。由图可知, MoS_2 为片状结构,其表面凹凸不平,有利于吸附;片状的 BiOI 团聚成球状,表面暴露活性位点较多,可以增强光催化性能。而在 15% MoS_2/BiOI 中,加入 MoS_2 后, MoS_2/BiOI 复合材料聚集成大且团簇的类似花状的结构,这样的结构

容易吸附被降解物,且吸附后不易脱附,增大了材料的吸附容量,进而有利于光催化反应的进行^[14-15]。

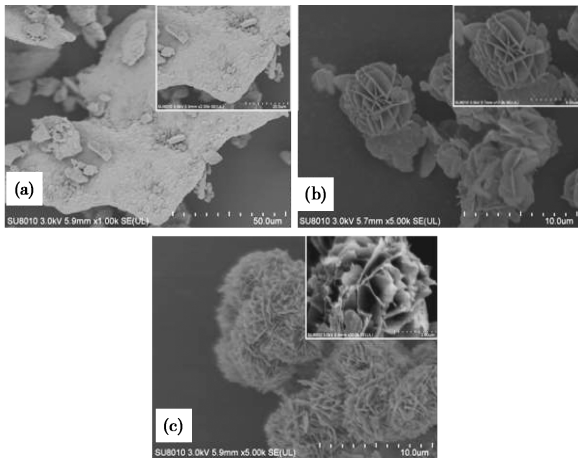


图 2 MoS_2 (a)、 BiOI (b) 和 15% MoS_2/BiOI (c) 的 SEM 图(插图为高分辨下的 SEM 图)

2.1.3 DRS 分析

图 3 为 BiOI 和 15% MoS_2/BiOI 的 DRS 谱图。由图可见,15% MoS_2/BiOI 在可见光区段(670~800nm)的吸收增强, BiOI 和 15% MoS_2/BiOI 的带隙宽度分别为 1.88eV 和 1.75eV。 MoS_2 的复合降低了材料的禁带宽度,扩大了 15% MoS_2/BiOI 对可见光的响应范围,对提高光催化材料的性能有积极影响。

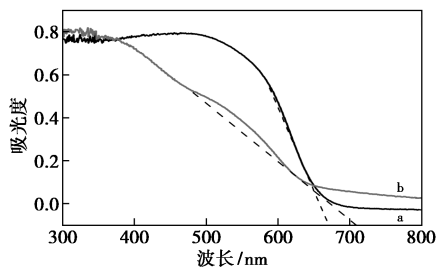


图 3 BiOI (a) 和 15% MoS_2/BiOI (b) 的 DRS 谱图

2.2 光催化降解性能分析

本实验采用亚甲基蓝作为目标降解物,亚甲基蓝溶液的紫外-可见吸收光谱显示,亚甲基蓝溶液的最大吸收波长在 664nm 处。 MoS_2 含量对 MoS_2/BiOI 复合材料降解亚甲基蓝溶液降解性能的影响见图 4。由图可知,经过 330min 的可见光照射, BiOI 、13% MoS_2/BiOI 、15% MoS_2/BiOI 、20% MoS_2/BiOI 和 25% MoS_2/BiOI 对亚甲基蓝溶液(10mg/L)的降解率分别为 77.94%、84.67%、97.09%、92.72% 和 85.88%。结果表明, MoS_2 的复合能够提高光催化效率,其中 15% MoS_2/BiOI 光催化降解亚甲基蓝的速率较高,具有最佳的光催

化效果。

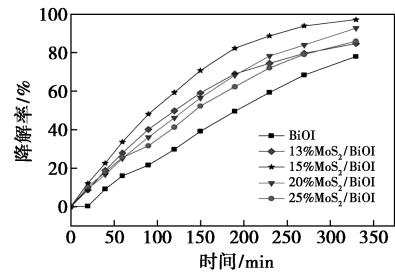


图 4 MoS_2 含量对 MoS_2/BiOI 复合材料降解亚甲基蓝溶液降解性能的影响

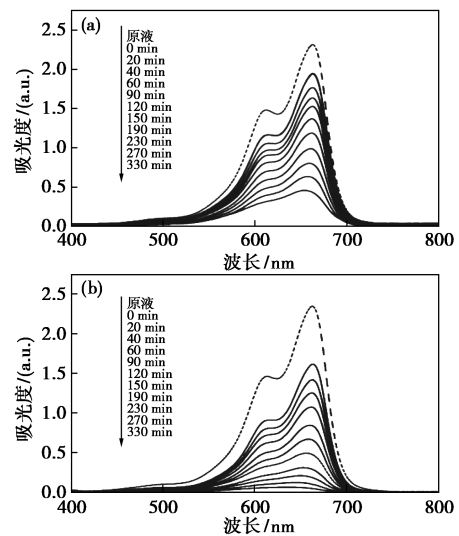


图 5 BiOI (a) 和 15% MoS_2/BiOI (b) 降解亚甲基蓝的 DRS 谱图

图 5 为 BiOI 和 15% MoS_2/BiOI 降解亚甲基蓝的 DRS 谱图。由图可知,被降解物最大吸收峰随着被降解物浓度的降低都不同程度向短波长方向移动。与纯 BiOI 相比,15% MoS_2/BiOI 的吸附性能提升,亚甲基蓝的最大吸收波长蓝移现象更为明显,表明光催化对亚甲基蓝的降解效能越高,进一步验证了图 4 的结果。

3 结语

采用超声辅助水热合成法制备的 MoS_2/BiOI 复合材料,其具有优良的吸附降解亚甲基蓝的光催化活性。以亚甲基蓝为被降解物对材料的光催化性能进行比较分析; MoS_2 的复合能大幅提高复合材料的吸附作用,且通过比较 MoS_2 含量对复合材料光催化性能的影响,发现 15% MoS_2 与 BiOI 的复合材料的光催化性能最优。经过 330min 的可见光照射,15% MoS_2/BiOI 对 10mg/L 亚甲基蓝溶液的降解率为 97.09%。

参考文献

- [1] Dong Renfeng, Hu Yan, Wu Yefei, et al. Visible-light-driven BiOI-based janus micromotor in pure water[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(5): 1722-1725.
- [2] Wang Chao, Yao Hongchang, Fan Zeyu, et al. Indirect Z-scheme BiOI/g-C₃N₄ photocatalysts with enhanced photoreduction CO₂ activity under visible light irradiation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(6): 3765-3775.
- [3] Huang Hongwei, He Ying, Du Xin, et al. A general and facile approach to heterostructured core/shell BiVO₄/BiOI p-n junction; room-temperature in situ assembly and highly boosted visible-light photocatalysis[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2015, 3(1): 3262-3273.
- [4] Wen Xiaojun, Niu Chenggang, Zhang Lei, et al. Fabrication of SnO₂ nanoparticles/BiOI n-p heterostructure for wider spectrum visible-light photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline hydrochloride[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5(6): 5134-5147.
- [5] Zhou Xuejiao, Shao Changlu, Yang Shu, et al. Heterojunction of g-C₃N₄/BiOI immobilized on flexible electrospun polyacrylonitrile nanofibers; facile preparation and enhanced visible photocatalytic activity for floating photocatalysis[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2018, 6(7): 2316-2323.
- [6] 李美娟, 沈舒宜, 罗国强, 等. 水热法合成球花状二硫化钼及其电化学性能[J]. 无机化学学报, 2017, 33(9): 1521-1526.
- [7] 王芳, 王雪芹, 程凯, 等. MoS₂ 负载量对 MoS₂/TiO₂ 光催化降解苯酚效率的影响及其作用机理研究[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(8): 1001-1008.
- [8] 侯静静, 赵清华, 李廷鱼, 等. 球状 MoS₂/WO₃ 复合半导体制备及其对 RhB 的光催化性能[J]. 无机化学学报, 2017, 33(9): 1527-1536.
- [9] 程合锋. 铋系层状化合物的结构设计、功能化组装及其光催化性质研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [10] Di J, Xia J, Ge Y, et al. Facile fabrication and enhanced visible light photocatalytic activity of few-layer MoS₂ coupled BiOBr[J]. Dalton Trans, 2014, 43(2): 15429.
- [11] Xia Jiexiang, Ge Yuping, Zhao Dexiang, et al. Microwave-assisted synthesis of few-layered MoS₂/BiOBr hollow microspheres with superior visible-light-response photocatalytic activity for ciprofloxacin removal[J]. Cryst Eng Comm, 2015, 17(4): 3645-3651.
- [12] Di J, Xia J, Ge Y, et al. Facile fabrication and enhanced visible light photocatalytic activity of few-layer MoS₂ coupled BiOBr[J]. Dalton Trans, 2014, 43: 15429-15428.
- [13] 李跃军, 曹铁平, 梅泽民, 等. Ce 掺杂 Bi₂MoO₆/TiO₂ 纳米纤维异质结的制备及可见光催化性能[J]. 无机化学学报, 2018, 34(4): 689-696.
- [14] 绿芳, 李巧玲, 陈贝, 等. 纳米花球 MoS₂ 的制备及其对环氧树脂摩擦性能的影响[J]. 应用化工, 2018, 47(3): 443-447.
- [15] Yang Y P, Li Z M, Yang Y C, et al. Fabrication, microstructure and catalytic degradation performance of MoS₂ hollow microspheres[J]. Chinese J Inorg Chem, 2012, 28(7): 1513-1519.
- 收稿日期: 2018-08-03
- ~~~~~
- (上接第 126 页)
- [8] 李岩. 动作强度对人体静电电位影响的实验研究[J]. 武警学院学报, 2013, 29(6): 14-15.
- [9] 潘文丽, 赵晓伟. 纺织品抗静电性能的测试标准[J]. 印染, 2017, 43(18): 43-47.
- [10] 潘文丽, 赵晓伟. 纺织品抗静电测试标准研究[J]. 染整技术, 2017, 39(10): 40-44, 47.
- [11] 黄晓梅, 唐虹. 织物抗静电性能影响因素的探讨[J]. 棉纺织技术, 2009, 37(7): 18-21.
- [12] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. Solid State Communications, 2008, 146(9/10): 351-355.
- [13] Yang G P, Wang Y H, Zhou S Y, et al. Graphene/phenolic resin-based porous carbon composites with improved conductivity prepared via in situ polymerization in graphene hydrogels[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(3): 2222-2230.
- [14] Yang H, Yao X F, Yuan L, et al. Strain-sensitive electrical conductivity of carbon nanotube-graphene-filled rubber composites under cyclic loading[J]. Nanoscale, 2019, 11(2): 578-586.
- [15] Shen C X, Wang H, Zhang T X, et al. Silica coating onto graphene for improving thermal conductivity and electrical insulation of graphene/polydimethylsiloxane nanocomposites[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(1): 36-43.
- [16] 杜敏芝, 田明伟, 曲丽君. 纳米石墨烯整理涤棉织物防静电性能研究[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2017, 34(1): 32-35.
- [17] Wang X F, Guo Y D, Su J F, et al. Microstructure and thermal reliability of microcapsules containing phase change material with self-assembled graphene/organic nano-hybrid shells[J]. Nanomaterials, 2018, DOI: 10.3390/nano8060364.
- [18] 陈阳, 张占柱. 石墨烯用于棉织物防静电整理的研究[J]. 棉纺织技术, 2019(1): 35-38.
- [19] 元以中, 孙金煜, 李欣岑, 等. 三聚氰胺甲醛原位聚合制备微胶囊热致变色材料[J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 70-72.
- [20] 高晓晓. 负载纳米 TiO₂/Ag 相变微胶囊的制备与应用[D]. 西安: 西安工程大学, 2011.
- [21] 李嘉. 环境因素对服装点对点电阻测试结果影响分析[J]. 中国安全生产科学技术, 2012, 8(7): 160-164.
- [22] 樊争科. 导电丝嵌织型织物防静电性能影响因素评述[J]. 棉纺织技术, 2014, 42(3): 79-82.
- [23] 鞠欣亮, 周朝晖. 浅析 GB 12014—2009 中点对点电阻要求及测试方法[J]. 轻工标准与质量, 2018(3): 33-34, 42.
- 收稿日期: 2019-02-01