

MoS₂/g-C₃N₄复合材料的制备及可见光催化性能

徐梦秋 柴波* 闫俊涛 汪海波 任占冬

(武汉轻工大学化学与环境工程学院, 武汉 430023)

摘要: 首先在N-甲基吡咯烷酮溶液中超声剥离得到少层的MoS₂, 将其与石墨相氮化碳(g-C₃N₄)复合, 制得MoS₂/g-C₃N₄复合材料。采用X射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM), X射线光电子能谱(XPS), 傅里叶变换红外光谱(FTIR), Raman光谱, 紫外-可见漫反射吸收光谱(DRS)和光致发光(PL)技术对复合材料进行表征。可见光下考察MoS₂/g-C₃N₄复合材料光催化降解罗丹明B(RhB)的活性, 结果表明: 将少量MoS₂与g-C₃N₄复合可明显提高光催化活性, 且1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄复合物的光催化活性最高, 可能的原因是MoS₂和g-C₃N₄匹配的能带结构, 增大了界面间电荷的传输, 降低了光生电子-空穴的复合, 进而提高了光催化活性。

关键词: MoS₂/g-C₃N₄复合材料; 光催化; 降解; 罗丹明B

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)03-0389-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.045

Synthesis and Visible Light Photocatalytic Performance of MoS₂/g-C₃N₄ Composites

XU Meng-Qiu CHAI Bo* YAN Jun-Tao WANG Hai-Bo REN Zhan-Dong

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: The few layered MoS₂ was obtained by liquid-phase ultrasonic exfoliation in the N-methyl-2-pyrrolidone solution, and then coupled with the graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) to construct MoS₂/g-C₃N₄ composites. The as-prepared composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, UV-vis diffuse reflectance absorption spectroscopy (DRS) and Photoluminescence (PL) spectra. The photocatalytic activities of composites were evaluated by the degradation of Rhodamine B (RhB) under visible light irradiation. The experimental results showed that a small amount of MoS₂ in the composites could remarkably improve the photocatalytic activity, and 1% (w/w) MoS₂/g-C₃N₄ composite exhibited the best photocatalytic performance. The significantly enhanced photocatalytic activity was probably ascribed to the matched energy band structures between MoS₂ and g-C₃N₄, increasing the interfacial charge transfer and thus inhibiting the recombination of photo-generated electron-holes pairs.

Keywords: MoS₂/g-C₃N₄ composites; photocatalysis; degradation; rhodamine B

可见光驱动的半导体光催化技术在环境治理和能源转化方面显示了良好的应用前景^[1-3]。经过几十年的探索和发展, 大量的半导体光催化剂被开发, 如金属氧化物^[4-6]、金属硫化物^[7-9]、卤化银^[10-11]、磷酸银^[12]、层状的卤氧化铋^[13]等等。近来, 不含金属元

素的石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为一种新颖的可见光驱动的半导体光催化剂, 在光催化领域受到了广泛关注^[14-16]。g-C₃N₄的能隙宽度约为2.8 eV, 对可见光有较好的吸收能力, 并且具有较高的热稳定性、化学稳定性和廉价易得等优势。但单纯的g-C₃N₄, 由于

收稿日期: 2016-10-14。收修改稿日期: 2016-12-13。

武汉轻工大学科研项目(No.2016y18)和湖北省科技支撑计划项目(No.2015BAA100)资助。

*通信联系人。E-mail:willycb@163.com

光生电子-空穴易复合，导致其光催化效率并不理想。为解决这个问题，研究人员探索了一些提高光催化效率的方法，如沉积贵金属(Pt、Au、Ag)助催化剂^[17-18]、元素掺杂^[19-20]或半导体复合^[21-24]等。

在半导体表面沉积贵金属助催化剂可有效地将光生电子从半导体表面转移至贵金属表面，而光生空穴仍留在半导体上，从而起到分离光生电子-空穴的作用，提高光催化活性。但考虑到贵金属为稀缺资源，且价格昂贵，不利于大规模生产光催化剂，因此探求非贵金属的助催化剂成为光催化领域的研究热点之一。最近，具有层状结构的二硫化钼(MoS₂)被作为一种非贵金属的助催化剂应用于光催化领域，且已显示其有助于提高光催化性能^[25-29]。李灿院士研究组报道了高制氢活性的MoS₂/CdS复合光催化剂，他们通过在H₂S气氛下煅烧浸渍过(NH₄)₂MoS₄水溶液的CdS，得到高分散性的少层或有限层MoS₂负载CdS的光催化剂，其中0.2%(w/w)MoS₂/CdS复合光催化剂在可见光下的制氢速率是单纯CdS的36倍，并且高于0.2%(w/w)Pt负载的CdS光催化制氢速率^[25]。Liu等采用水热法将少层的MoS₂生长在TiO₂纤维上^[26]，在紫外光下的产氢速率达到1.6 mmol·h⁻¹·g⁻¹。Ge等通过浸渍-煅烧法将MoS₂负载于g-C₃N₄的表面，其中0.5%(w/w)MoS₂/g-C₃N₄显示了最好的光催化产氢活性，大约是单纯g-C₃N₄产氢速率的11.3倍^[27]。上述结果表明，MoS₂作为助催化剂可显著增强光催化活性。

本文先将体相的MoS₂在N-甲基吡咯烷酮溶液中进行剥离处理，得到少层的MoS₂，再将其与g-C₃N₄进行复合，制得MoS₂/g-C₃N₄复合材料。在可见光下，考察不同质量比复合物光催化降解罗丹明B(RhB)的活性，同时探讨了光催化活性增强的机理。

1 实验部分

1.1 试 剂

实验所用的试剂为尿素，无水乙醇，罗丹明B，N-甲基吡咯烷酮，三乙醇胺，异丙醇，对苯醌，均购自国药集团化学试剂有限公司；二硫化钼购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 材料制备

1.2.1 g-C₃N₄的制备

取10 g尿素研细后装入坩埚中，盖上盖子，在500 ℃下保温3 h，其中升温速率为5 ℃·min⁻¹，随炉冷却后将产物在玛瑙研钵中研细，得到淡黄色的g-

C₃N₄固体粉末。再将固体粉末在550 ℃下，保温处理3 h，得到热剥离的g-C₃N₄。

1.2.2 MoS₂/g-C₃N₄复合物的制备

取0.002 g商用MoS₂分散在20 mL的N-甲基吡咯烷酮的溶液中，将溶液进行超声处理1 h，得到剥离的MoS₂分散液。另取0.2 g制备的g-C₃N₄，分散于40 mL的无水乙醇溶液中，超声1 h，搅拌状态下，将MoS₂分散液加入到上述溶液中，继续在常温下搅拌6 h。将得到的产物进行离心，水洗、醇洗各3次后，在80 ℃的烘箱中烘干。将样品研细后，放入管式炉中，在氩气气氛下，以5 ℃·min⁻¹的升温速率在400 ℃下煅烧2 h，得到理论质量分数约为1%MoS₂/g-C₃N₄复合物。用同样方法，改变MoS₂的加入量，分别制得0.2%，0.5%，2%，5%(w/w)的MoS₂/g-C₃N₄复合物。

1.3 样品表征

采用Shimadzu 7000型X-射线粉末衍射仪测定样品的晶相组成，Cu K α 射线($\lambda=0.154$ nm)为射线源，工作电压40 kV，工作电流30 mA，扫描速度为0.1°·s⁻¹。JSM-7100F场发射扫描电子显微镜对样品进行形貌及元素mapping分析。Thermo Nicolet Avatar 360进行傅立叶变换红外光谱(FTIR)测试，采用传统的KBr压片。LabRAM HR700型激光共焦拉曼光谱仪进行Raman光谱测定。样品表面元素的价态分析采用VG Multilab 2000型X-射线光电子能谱仪，X射线源为Al K α 射线，功率为300 W。紫外-可见漫反射光谱(DRS)在北京普析TU-1901型的紫外分光光度计上测定，BaSO₄为参比物质。

1.4 光催化实验

通过降解RhB溶液来评价催化剂的光催化活性，具体测试过程如下：30 mg样品分散于50 mL的1×10⁻⁵ mol·L⁻¹ RhB溶液中，光照前暗态下搅拌30 min，达到吸附-脱附平衡。可见光源选用300 W的氘灯，用滤光片除去波长λ<420 nm的光。每隔10 min取4 mL的溶液离心分离后检测波长554 nm处的吸光度，根据下面公式计算RhB的降解率： $\eta=(A_0-A)/A_0 \times 100\%$ ，其中： η 为降解率； A_0 为吸附-脱附平衡后RhB溶液的吸光度； A 为光照不同时间后RhB溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1为MoS₂、g-C₃N₄和不同质量比例MoS₂/g-

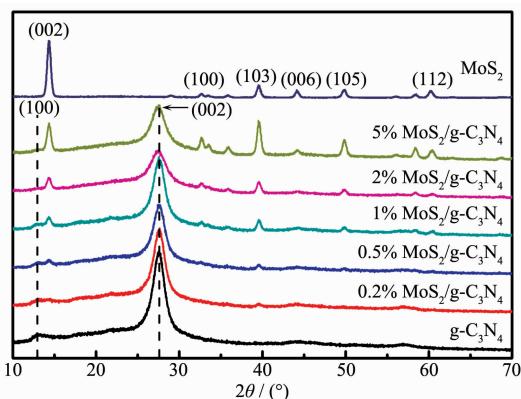


图 1 MoS₂, g-C₃N₄ 和不同质量比 MoS₂/g-C₃N₄ 复合物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of MoS₂, g-C₃N₄ and MoS₂/g-C₃N₄ composites with different mass ratios

C₃N₄ 复合物的 XRD 图。对于体相纯 MoS₂, 2θ 角在 14.4°, 32.7°, 39.5°, 44.2°, 49.8°, 60.4° 的衍射峰分别对应于六方相 MoS₂(JCPDS:87-2416)的(002), (100), (103), (006), (105), (112) 晶面, 衍射峰尖锐, 表明 MoS₂ 晶化程度很高。单纯 g-C₃N₄ 在 2θ 角为 13.0° 和 27.6° 处有 2 个宽化的衍射峰, 这是石墨相氮化碳的特征峰, 对应于它的(100)和(002)晶面^[20]。对于 MoS₂/g-C₃N₄ 复合物, 当 MoS₂ 的含量达到 0.5%(w/w), 在 XRD 图中已明显出现了 MoS₂ 的衍射峰, 且随着 MoS₂ 含量的增多, 归属于 MoS₂ 衍射峰的强度逐渐增加。值得注意的是, MoS₂(002)晶面衍射峰增加的幅度不如 MoS₂(103)晶面, 表明通过 N-甲基吡咯烷酮的超声剥离作用, 层状 MoS₂ 结构沿 c 轴的堆积

程度变弱^[26], 得到少层的 MoS₂, 这将有利于光催化活性的提高。

2.2 SEM 分析

图 2 为 g-C₃N₄, MoS₂ 和 1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄ 复合物的 SEM 图。由图 2a 可知, 所制备的 g-C₃N₄ 呈团聚体状, 这些团聚体是由许多褶皱弯曲的小片聚集而成; 小片表面上有大量的孔, 这是由于在高温聚合过程中, 释放的气体造成的。图 2b 是未剥离的 MoS₂ 的 SEM 图, 可以清晰可见, MoS₂ 为明显的片层状聚集体, 片的表面光滑平整, 片与片之间堆积的非常致密。图 2c 为 1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄ 复合物的 SEM 图, 样品中呈现了 2 种不同的形貌结构, 分别对应于 g-C₃N₄ 和 MoS₂。对应地将图 2c 进行样品元素 mapping 测试后发现(图 2d~2g), 复合物中 g-C₃N₄ 均匀地分布于整个样品中, MoS₂ 由于含量较少呈零散聚集状态散布在 g-C₃N₄ 的基体中, MoS₂ 的表面上紧紧地附着一些 g-C₃N₄, 由此可见复合物是由 g-C₃N₄ 和 MoS₂ 构成。

2.3 XPS 分析

为了进一步检测复合物的化学组成及元素所处的化学状态, 采用 XPS 测试对单纯 g-C₃N₄ 和 1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄ 复合物进行表征。图 3a 为 XPS 全谱图, 从图可见单纯的 g-C₃N₄ 主要由 C, N 和 O 元素组成, 而 1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄ 复合物中除主要含有 C, N, O 元素外, 还可检测到少量的 Mo 元素。图 3b 为 C1s 峰的高分辨 XPS 谱图, 结合能位于 284.6 eV 的峰归于 C-C 基团, 而 287.6 eV 的峰对应于 g-

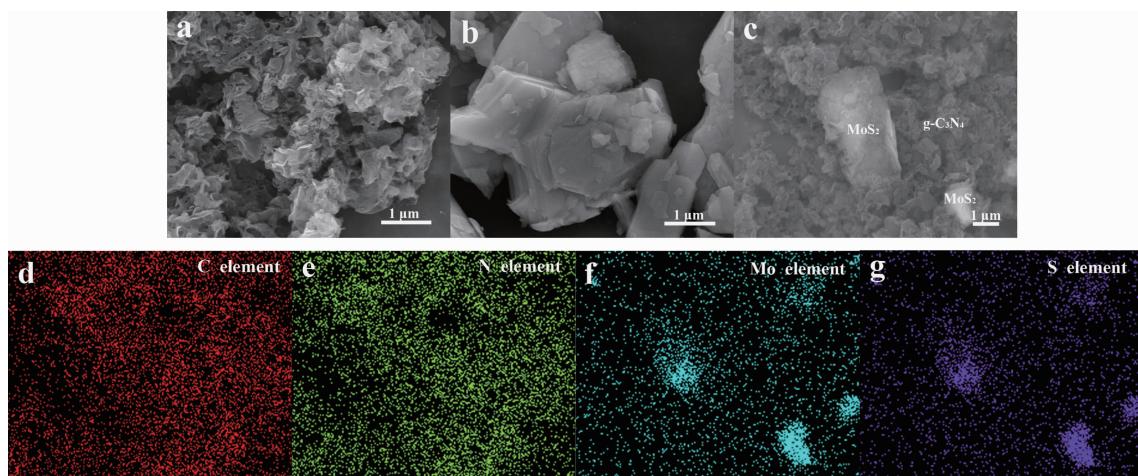


图 2 g-C₃N₄(a), MoS₂(b) 和 1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄ 复合物(c) 的 SEM 图; 1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄ 复合物元素 mapping 图: (d) C 元素; (e) N 元素; (f) Mo 元素; (g) S 元素

Fig.2 SEM images of g-C₃N₄ (a), MoS₂ (b) and 1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄ composite (c); elemental mapping images: (d) C element; (e) N element; (f) Mo element; (g) S element

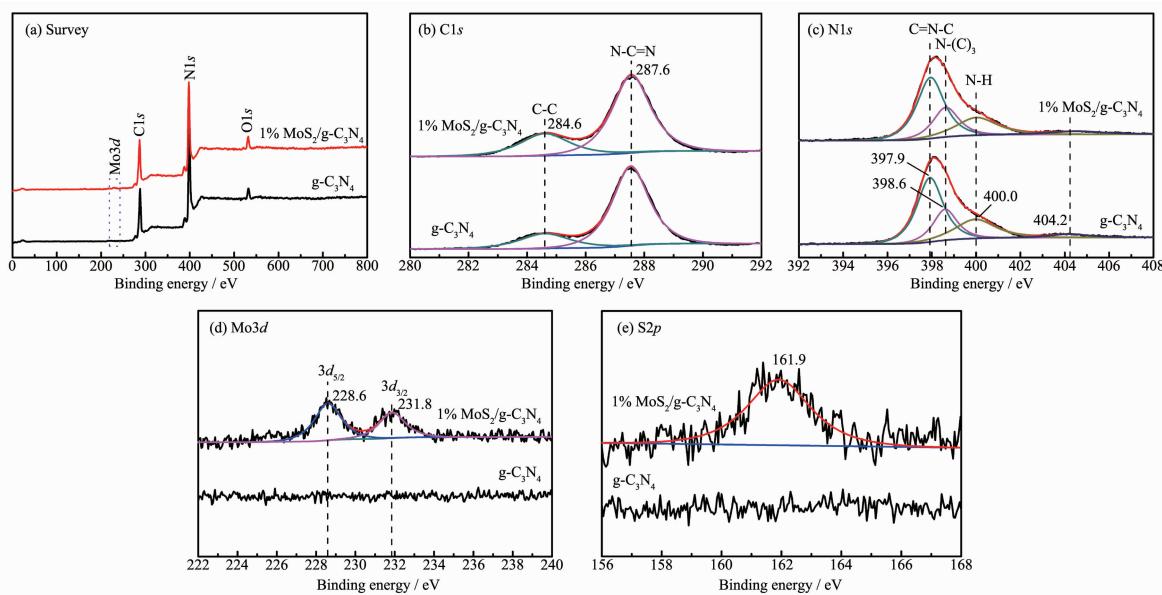


图3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 1%(*w/w*) $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物的 XPS 全谱图 (a), C1s (b), N1s (c), Mo3d (d) 和 S2p (e) 的 XPS 高分辨图谱
Fig.3 XPS survey spectra (a) and high-resolution C1s (b), N1s (c), Mo3d (d) and S2p (e) XPS spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and 1%(*w/w*) $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite

C_3N_4 中的 N-C≡N 基团。图 3c 是 N1s 高分辨 XPS 图谱, 从图可见, N1s 峰可拟合成 4 个峰, 分别对应于 C=N-C 键(397.9 eV), N-(C)₃ 键(398.6 eV), N-H 基团(400.0 eV)和 π 激发(404.2 eV)^[24]。图 3d 是 Mo3d 峰的 XPS 谱图, 对于 1%(*w/w*) $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物, 位于 228.6 和 231.8 eV 的 2 个峰, 分别对应于 Mo3d_{5/2} 和 Mo3d_{3/2} 的结合能, 表明 Mo 元素为+4 价^[28], 而单纯的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中没有检测出 Mo3d 的峰。如图 3e, 在 1%(*w/w*) $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物中 S2p 的结合能位于 161.9 eV, 说明 S 元素为-2 价^[28]。以上结果表明, $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物中存在着 MoS_2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 这与 SEM 分析的结果一致。

2.4 FTIR 和 Raman 分析

图 4 为 MoS_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 1%(*w/w*) $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物的 FTIR 光谱图。对于 MoS_2 , 位于 3 430 cm^{-1} 处宽的吸收峰是由于表面吸附 H_2O 分子的-OH 伸缩振动, 位于 475 cm^{-1} 处的吸收来自于 Mo-S 键的伸缩振动^[30]。单纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的红外光谱在 1 242、1 318、1 412、1 572 和 1 635 cm^{-1} 有强烈的吸收, 这归属于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中 CN 杂环的振动, 在 812 和 882 cm^{-1} 处的吸收峰是由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中三嗪环的骨架振动, 3 175 cm^{-1} 的吸收峰为 CN 环上的-NH 残基伸缩振动, 这与文献报道的结果相近^[24]。1%(*w/w*) $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物的红外光谱与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的相似, 表明复合过程未明显改变 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的结构。在红外光谱中没有检测到

MoS_2 的特征峰, 这主要是由于复合物中 MoS_2 的含量较少, 吸收强度弱。

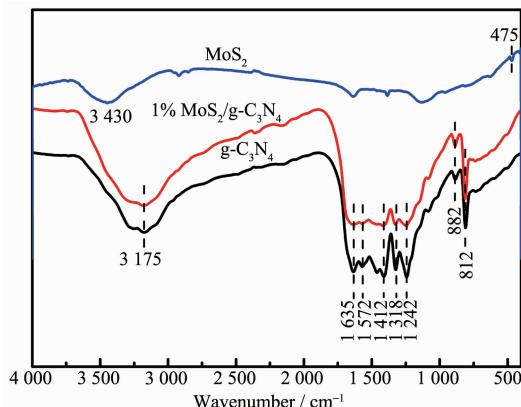


图 4 MoS_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 1%(*w/w*) $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物 FTIR 图谱
Fig.4 FTIR spectra of MoS_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and 1%(*w/w*) $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite

图 5 是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 1%(*w/w*) $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物的 Raman 光谱图。对于纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 位于 705 和 978 cm^{-1} 处的峰, 对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构中三嗪环的振动, 1 315 cm^{-1} 处的振动峰类似于石墨结构中的 D 带振动, 该结果与文献报道的相一致^[23-24]。相比纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 1%(*w/w*) $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物的 Raman 光谱中保留了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰, 而且在 392 和 407 cm^{-1} 处新增了 2 个峰, 这分别对应于 MoS_2 的 E_{2g} 和 A_{1g} 模式振动^[29]。上述结果进一步确认复合物是由 MoS_2 和

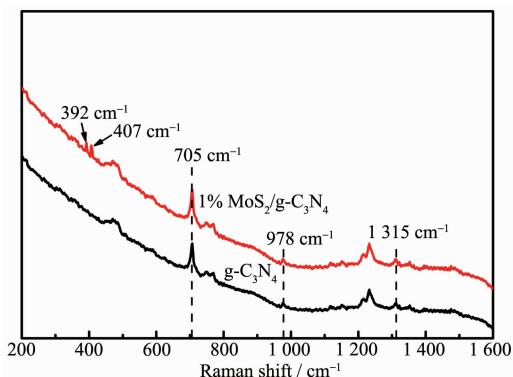


图 5 g-C₃N₄ 和 1% (w/w) MoS₂/g-C₃N₄ 复合物 Raman 图谱
Fig.5 Raman spectra of g-C₃N₄ and 1% (w/w) MoS₂/g-C₃N₄ composite

g-C₃N₄ 构成。

2.5 DRS 分析

图 6 是 g-C₃N₄ 和不同质量比例 MoS₂/g-C₃N₄ 复合物紫外-可见漫反射吸收光谱图和样品照片。从图可知, g-C₃N₄ 和 MoS₂/g-C₃N₄ 复合物在可见光区 430 nm 附近呈现了陡峭的强吸收, 这属于 g-C₃N₄ 的本征吸收, 是由电子从价带跃迁到导带而产生的。根据公式 $E_g=1240/\lambda_g$ (λ_g 为半导体吸收带边值), 得出 g-C₃N₄ 的能隙约为 2.88 eV。对 MoS₂/g-C₃N₄ 复合物, 在整个可见光区的吸收都有所增强, 且随着 MoS₂ 含量的增大, 吸收的强度也增大, 这与复合物的颜色从淡黄到灰黑的变化相一致。

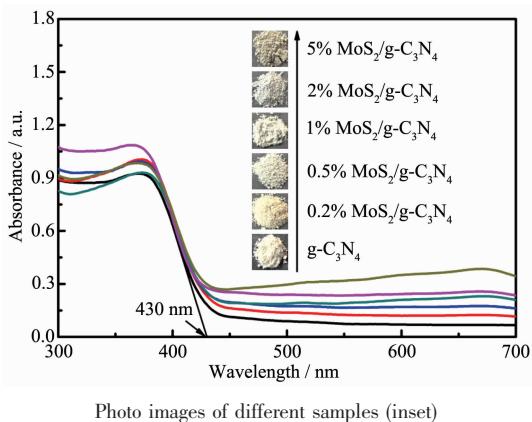


图 6 g-C₃N₄ 和不同质量比 MoS₂/g-C₃N₄ 复合物的紫外-可见漫反射吸收光谱图
Fig.6 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra of g-C₃N₄ and MoS₂/g-C₃N₄ composites with different mass ratios

2.6 光催化活性分析

图 7 为 g-C₃N₄ 和不同质量比例 MoS₂/g-C₃N₄ 复合物对 RhB 溶液的光催化降解速率 C/C_0 随光照时

间的变化曲线, 这里 C 和 C_0 分别表示光照时间 t 和吸附平衡时, RhB 溶液的浓度。在不加催化剂时, 对 RhB 溶液光照 1 h 后, 降解率未明显改变, 说明 RhB 的自降解不明显。加入催化剂后, 随着光照时间的延长, RhB 溶液的降解率逐渐增加。对于单纯的 g-C₃N₄, 在光照 1 h 后, RhB 溶液的降解率约为 72.1%; 而 0.2%, 0.5%, 1%, 2% 和 5% (w/w) MoS₂/g-C₃N₄ 复合物对 RhB 的降解率分别是 80.0%, 87.8%, 93.1%, 91.6% 和 86.7%。与单纯的 g-C₃N₄ 相比, 复合物的降解率都有明显的提高, 表明将少量的 MoS₂ 与 g-C₃N₄ 复合后, 可显著增强 g-C₃N₄ 的光催化活性。其中 1% (w/w) MoS₂/g-C₃N₄ 复合物表现出了最高的光催化活性, 说明该复合体系中 MoS₂ 的最佳量是 1% (w/w)。当继续增大 MoS₂ 的含量, MoS₂/g-C₃N₄ 复合材料的光催化活性下降, 可能的原因是过量的 MoS₂ 在复合物中增加了对光子的吸收, 从而影响 g-C₃N₄ 对光的吸收和利用, 降低了光催化活性。

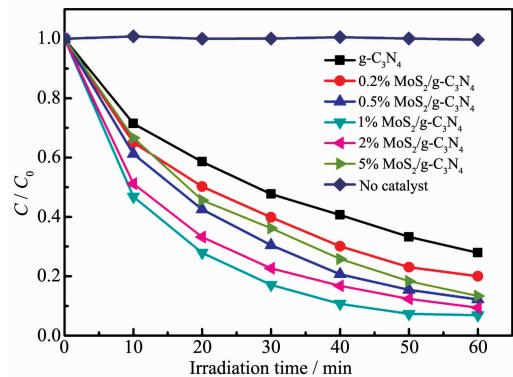


图 7 不同样品光催化降解 RhB 溶液曲线
Fig.7 Photocatalytic degradation RhB solution curve of different samples

对低浓度的 RhB 溶液, 它的光催化降解过程可表示为拟一级反应, 可用以下公式表示: $-\ln(C/C_0)=kt$, 其中 k 为表观速率常数。样品的光催化性能可以通过反应速率常数 k 值来评价, k 值越大样品的光催化性能越好。图 8 为不同样品光催化反应速率常数图, 其中 g-C₃N₄, 0.2%, 0.5%, 1%, 2%, 5% (w/w) MoS₂/g-C₃N₄ 和自降解的反应速率常数分别为 0.020 43, 0.026 49, 0.034 98, 0.045 38, 0.037 95, 0.032 80 和 0.000 07 min⁻¹。

催化剂的稳定性是光催化反应需要考查的重要因素。为了检测催化剂的稳定性, 在相同条件下对 1% (w/w) MoS₂/g-C₃N₄ 复合物进行了 4 次循环光催化降解实验。图 9 表明在 4 次重复光照后, 复合

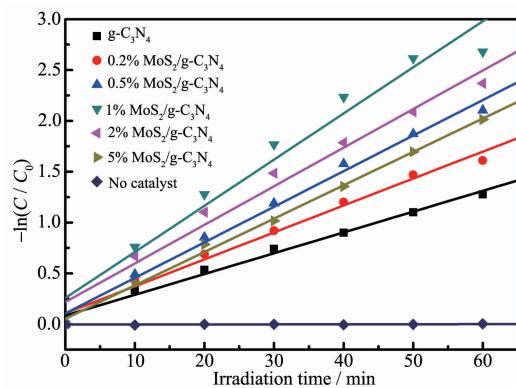


图8 不同样品的光催化反应速率常数

Fig.8 Photocatalytic reaction rate constant of different samples

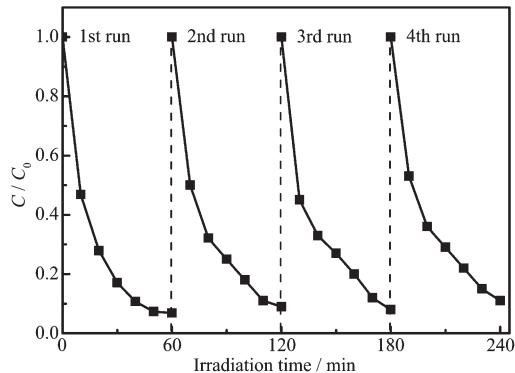


图9 1% (w/w) MoS₂/g-C₃N₄复合物的循环降解曲线

Fig.9 Recycling degradation curve for 1% (w/w)
MoS₂/g-C₃N₄ composite

物的光催化活性只有轻微的下降,表明MoS₂/g-C₃N₄复合物具有较强的光稳定性。

为探究光催化反应中的活性物种,在光催化反应中分别加入0.5 mmol的三乙醇胺(TEOA捕获空穴 h^+),0.5mmol的异丙醇(IPA捕获羟基自由基·OH)和0.05 mmol的对苯醌(BQ捕获超氧自由基·O₂⁻)。图10为1% (w/w) MoS₂/g-C₃N₄复合物加入3种捕获剂,光催化降解RhB溶液的速率图。与未加捕获剂相比,加入三乙醇胺和对苯醌后,RhB溶液的降解率显著下降,而加入异丙醇后降解率适度的减少,这说明光催化过程中主要的活性物种是空穴和超氧自由基。

图11阐明了MoS₂/g-C₃N₄复合材料提高光催化活性的机理。在光照下,g-C₃N₄吸收可见光并被激发产生光生电子-空穴对,光生电子从g-C₃N₄的价带跃迁到导带,并在价带上留下空穴。当g-C₃N₄和MoS₂复合后,由于g-C₃N₄和MoS₂的导带电势(E_{CB})分别约为-1.22和-0.12 eV(vs NHE)^[28],二者的能隙

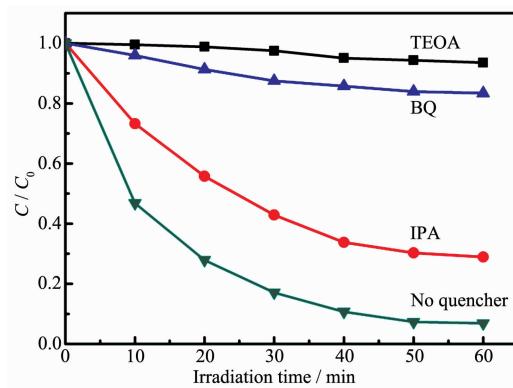


图10 捕获剂对光催化活性的影响

Fig.10 Effect of trapping agents on photocatalytic activity

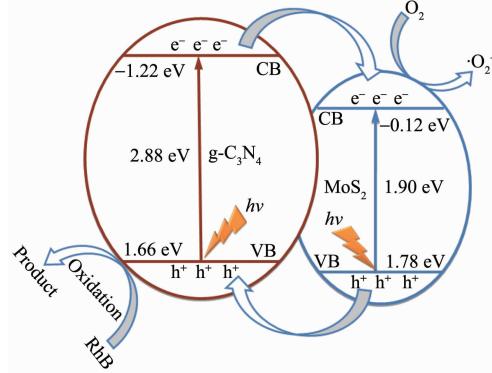
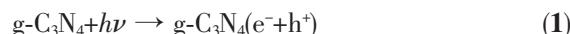
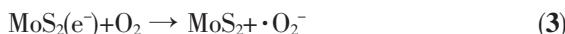


图11 MoS₂/g-C₃N₄复合材料可能的光催化活性增强机理

Fig.11 Proposed mechanism for enhanced photocatalytic activity of MoS₂/g-C₃N₄ composite

约为2.88和1.90 eV,再根据 $E_{VB}=E_{CB}+E_g$ 可知,价带电势(E_{VB})分别约为1.66和1.78 eV(vs NHE),二者间能形成匹配的能带结构。因此,g-C₃N₄表面的光生电子会向MoS₂转移,而空穴仍然滞留在g-C₃N₄的价带,使得光生电子-空穴对有效的分离,降低了光生载流子复合机率,延长光生载流子寿命,从而提高光催化活性。据文献报道^[11],OH⁻/·OH的氧化还原电位约在2.38 eV(vs NHE),因而价带上产生的空穴不能直接将吸附在催化剂表面的OH⁻或H₂O分子氧化成·OH,而是以空穴的形式直接与有机物发生氧化反应,所以在光催化实验中的主要活性物种之一是空穴。另一方面,转移至MoS₂上的光生电子具有较高的还原能力,能与吸附在催化剂表面的O₂反应生成·O₂⁻,因此另一种主要的活性物是超氧自由基。可能的反应式如下:





为证实上述光催化反应机理,采用光致荧光测试来研究材料的表面结构和激发状态。一般而言,荧光峰的强弱与半导体材料的光生电子和空穴复合有关,光生电子与空穴越易复合,荧光发射峰越强;若荧光强度减弱,则说明光生电子和空穴复合的机率下降。图12为g-C₃N₄和1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄复合物的光致荧光光谱。由图可知,1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄复合物的荧光发射峰强度低于单纯的g-C₃N₄,说明1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄复合物能有效抑制光生电子和空穴复合,进而提高光催化活性。

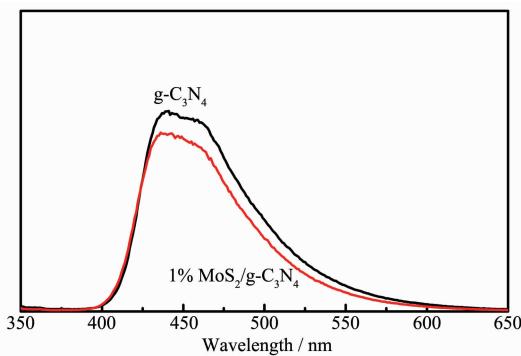


图12 g-C₃N₄和1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄复合物的荧光光谱

Fig.12 Fluorescence spectra of g-C₃N₄ and 1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄ composite

3 结 论

通过热裂解-热剥离制得了石墨相氮化碳(g-C₃N₄),再将体相的MoS₂在N-甲基吡咯烷酮溶液中进行剥离处理,得到少层的MoS₂,然后将其与g-C₃N₄进行复合,制得了MoS₂/g-C₃N₄复合材料。光催化降解RhB的实验表明,MoS₂的复合提高了g-C₃N₄的光催化活性,且1%(w/w) MoS₂/g-C₃N₄复合物的光催化活性最高。活性物捕获实验说明,光催化反应过程中的主要活性物是空穴和超氧自由基。光致荧光测试证实MoS₂/g-C₃N₄复合物的光生电子-空穴的复合得到抑制,从而增强了光催化活性。此外,MoS₂/g-C₃N₄复合材料还显示了良好的光稳定性。以上结果表明,该材料在有机污染物的光催化处理方面有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Hu X L, Li G S, Yu J C. *Langmuir*, **2010**, *26*:3031-3039
- [2] Zou X X, Zhang Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*:5148-5180
- [3] LAN Ben-Yue(蓝奔月), SHI Hai-Feng(史海峰). *Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报)*, **2014**, *30*:2177-2196
- [4] Yan Y, Lin X L, Fan W Q, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**, *200*:310-316
- [5] Zhou C, Zhao Y F, Shang L, et al. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*:8239-8242
- [6] Tayyebe S, Mohammad H E. *Chem. Eng. J.*, **2013**, *223*:145-154
- [7] Li H F, Yu H G, Chen S, et al. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*:2888-2894
- [8] MIN Shi-Xiong(敏世雄), LÜ Gong-Xuan(吕功煊). *Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报)*, **2011**, *27*:2178-2184
- [9] Fu X L, Wang X X, Chen Z X, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, *95*:393-399
- [10] Lou Z Z, Huang B B, Qin X Y, et al. *CrystEngComm*, **2011**, *13*:1789-1793
- [11] Jiang W, An C H, Liu J X, et al. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*:300-305
- [12] YUAN Hua(袁华), LIU Li-Fen(柳丽芬). *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2016**, *32*(2):216-222
- [13] Li G F, Qin F, Yang H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *15*:2508-2513
- [14] ZHANG Jin-Shui(张金水), WANG Bo(王博), WANG Xin-Chen(王心晨). *Prog. Chem.(化学进展)*, **2014**, *26*:19-29
- [15] Cao S W, Low J X, Yu J G, et al. *Adv. Mater.*, **2015**, *27*:2150-2176
- [16] Zhao Z W, Sun Y J, Dong F. *Nanoscale*, **2015**, *7*:15-37
- [17] Liang S J, Xia Y Z, Zhu S Y. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, *358*:304-312
- [18] Ge L, Han C C, Liu J, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2011**, *409*:215-222
- [19] Zhang M, Bai X J, Liu D, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, *164*:77-81
- [20] Zhang L G, Chen X F, Guan J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2013**, *48*:3485-3491
- [21] LI Na(李娜), WANG Ming(王茗), ZHAO Bei-Ping(赵北平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2016**, *32*(6):1033-1040
- [22] HUANG Yan(黄艳), FU Ming(傅敏), HE Tao(贺涛). *Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报)*, **2015**, *31*:1145-1152
- [23] Zhao W, Guo Y, Wang S M, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, *165*:335-343
- [24] Ding J, Liu Q Q, Zhang Z Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, *165*:511-518
- [25] Zong X, Yan H J, Wu G P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*:7176-7177
- [26] Zhou W J, Yin Z Y, Du Y P, et al. *Small*, **2013**, *9*:140-147
- [27] Ge L, Han C C, Xiao X L, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, *38*:6960-6969
- [28] Li J, Liu E Z, Ma Y N, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, *364*:694-702
- [29] Zhao H, Dong Y M, Jiang P P, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*:7375-7381
- [30] Liu S S, Zhang X B, Shao H, et al. *Mater. Lett.*, **2012**, *73*:223-225