

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.04.029

Zn²⁺/纳米二硫化钼插层复合物制备及其光催化性能研究

陈东讯¹, 刘永刚^{1,2}, 谢竹路¹, 罗志浩¹

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621000; 2. 西南科技大学分析测试中心, 绵阳 621000)

摘要: 为了提高二硫化钼光催化性能, 通过剥离-插层-重堆积法制备了 Zn²⁺/纳米二硫化钼插层复合催化剂. 采用 XRD、SEM 及 UV 对样品进行表征, 并研究了复合催化剂在太阳光下催化降解甲基橙的性能. 结果表明, 制备的复合催化剂晶型良好, 层间距增大为 4.3934 nm, 粒径增大为 13.1 nm, 并出现新的插层特征峰(001); Zn²⁺ 颗粒非均匀的负载在二硫化钼纳米片的表面, 且主要分布于片层较小区域; 对紫外-可见光有明显的吸收, 且吸收强度于二硫化钼粉体; 同时复合催化剂在太阳光下对甲基橙的催化降解性能从一开始就远高于纳米 MoS₂ 粉体, 且降解效率成线性关系, 并在 6 h 时的降解效率达到 70.435%.

关键词: 纳米二硫化钼; 光催化; 插层; 太阳光

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)04-0838-05

Preparation and photocatalytic properties of Zn²⁺/nano MoS₂ intercalation compounds

CHEN Dong-Xun¹, LIU Yong-Gang^{1,2}, XIE Zhu-Lu¹, LUO Zhi-Hao¹

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China;
2. Analysis Test Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China)

Abstract: In order to improve the photocatalytic performance of molybdenum disulfide, Zn²⁺/nano-molybdenum disulfide intercalation composite catalyst was prepared by stripping-intercalation-re-stacking method. The microstructures of the composite catalysts were analyzed by SEM, UV-Vis and XRD; the performance of composite catalyst for catalytic degradation of methyl orange in sunlight was also studied. The results show that the prepared Zn²⁺/nano-molybdenum disulfide intercalation composite catalyst has a good crystal form, the interlayer spacing increases to 4.3934 nm, the particle size increases to 13.1 nm, and a new intercalation characteristic peak (001) appears. The prepared composite catalyst has a lamellar structure, and the non-uniform loading of Zn²⁺ nanoparticles is on the surface of molybdenum disulfide nanosheets and is mainly distributed in the smaller regions of the lamellae. The absorption of UV-Visible light is obviously higher than that of molybdenum disulfide powder and has the absorption peak. It is proved that the catalytic performance of the composite catalyst in the sunlight is much higher than that of the nanometer MoS₂ powder from the beginning, and the degradation efficiency is linear and can reach 70.435% at 6 h.

Keywords: Nano molybdenum disulfide; Photocatalytic; Intercalation; Sunlight

收稿日期: 2017-05-26

基金项目: 四川省大学生创新创业训练计划(201610619036)

作者简介: 陈东讯(1993-), 男, 本科, 主要研究方向为无机非金属材料. E-mail: 1217270058@qq.com

通信作者: 刘永刚. E-mail: 693801236@qq.com

1 引言

近年来,由于人们对工业的发展要求过快,战略不完善,以致在全球范围内出现了不同程度地环境污染问题,光催化材料的研究是为应对日益恶劣的环境污染问题、环境保护和可持续性发展战略而提出的,光催化技术是可在能源和环境领域上有着巨大应用前景的一种绿色技术。

二硫化钼(MoS_2)是典型的过渡金属层状二元化合物,以辉钼矿的形式在自然界中天然存在^[1].它具有高的化学稳定性,热稳定性,且不溶于水、浓硫酸和稀酸,溶于热硫酸和王水等特性。 MoS_2 相邻的两层之间的范德华力相连成多种构型,层内共价键结合极强的 S-M-S 键可耐各类溶剂的渗入^[2].过渡金属二硫化物表面的 S 原子对金属离子具有很好的亲和性,有利于形成稳定的结构提升催化剂的稳定性^[3].与普通 MoS_2 相比,纳米级的 MoS_2 克服了普通粒度与比表面积的限制,使其在性能和应用上更胜一筹,随着 MoS_2 粒径的变小,比表面积增大,吸附力增强,反应活性提高^[4].近年来,研究发现 MoS_2 插层化合物具有更为优异催化降解能力^[5].本文参照文献^[6],以纳米二硫化钼为原料,以氮甲基吡咯烷酮为分层剂,在一定超声条件下制备二硫化钼溶胶,以此为反应体系,以硫酸锌提供 Zn^{2+} ,在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下制备 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物.采用 XRD、SEM、UV-Vis 等测试方法对其进行表征,同时参照文献^[7]通过在太阳光下催化降解甲基橙溶液实验,验证了制备的复合物在太阳光下对甲基橙具有良好的催化降解性能。

2 实验

2.1 光催化剂制备

本文所用试剂均为分析纯.取 0.5 g 纳米 MoS_2 粉体于 1000 mL N-甲基吡咯烷酮溶剂中,在超声仪中以功率 100 W 超声 1 h ,在 2000 r/min 的条件下离心 40 min ,移取上清液,即得到制备的 MoS_2 纳米片溶胶.取 900 mL MoS_2 纳米片溶胶于 1000 mL 烧杯中,将烧杯放在油浴中加热,同时通过磁力搅拌机进行搅拌;待油浴温度达到 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 时,用注射器将浓度为 0.1 mol/L 的硫酸锌水溶液 10 mL 缓慢注入,然后将烧杯取出,在室温下搅拌 24 h 后,静置 24 h ,然后在 4000 r/min 的条件下分离 30 min 并用无水乙醇洗涤数次,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘

干 12 h 即可得到制备的 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合材料。

2.2 光催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪(X'Pert PRO 荷兰帕纳科公司)对样品进行物相及成分分析.采用场发射扫描电子显微镜(ULTRA 55 德国蔡司仪器公司)对粉体进行微观形貌分析.采用紫外-可见-近红外分光光度计(Solid Spec-3700 日本岛津)对其吸收光谱进行分析。

2.3 光催化剂性能测试

以甲基橙为目标降解物,首先利用紫外-可见分析仪建立甲基橙溶液浓度标准曲线,再取 0.05 g 催化剂加到 250 mL 20 mg/L 的甲基橙溶液(特征吸收波长为 462 nm)中,黑暗搅拌 1 h 使粉体样品达到吸附-脱付平衡后,置于紫外灯光源下反应 5 h .每 30 min 取样 10 mL ,经离心后,取上层清液由紫外-可见分析仪在波长为 462 nm 处测定并获得其浓度,依次对纳米 MoS_2 粉体、 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合材料进行该催化实验,最后计算其降解效率。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

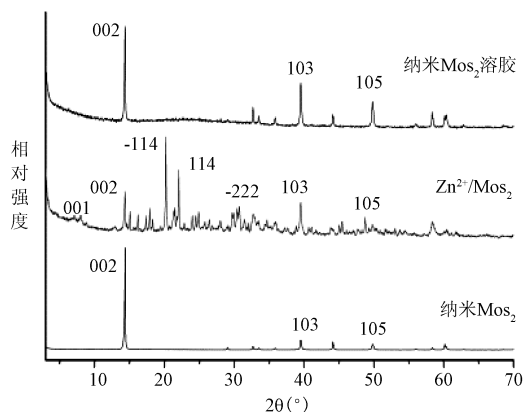


图1 纳米 MoS_2 粉体、 MoS_2 溶胶及 Zn^{2+} /纳米 MoS_2 插层复合物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD of nano- MoS_2 powder, MoS_2 sol and Zn^{2+} /nano MoS_2 intercalation complex

图1为纳米 MoS_2 粉体、 MoS_2 溶胶及 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物的 XRD 图谱,从图1可以看出纳米 MoS_2 粉体、 MoS_2 溶胶的衍射峰分别与标准卡片相吻合.通过该方法制备的复合材料晶型良好.该复合催化剂在 20° 、 22° 、 30° 附近均产生了较强的衍射峰,这与 Zn^{2+} 的 (-114) 、 (114) 、

(-222)晶面相符合,而且在 14° 、 40° 、 50° 附近产生了较弱的衍射峰,这些衍射峰与纳米 MoS_2 粉体及处理后的 MoS_2 溶胶的衍射峰相符合,这说明 Zn^{2+} 已经成功的与 MoS_2 纳米片组装在一起. 由图 1 可知, Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物相对于原料纳米 MoS_2 粉体,无峰位偏移,但数据分析得到纳米 MoS_2 粉体、 MoS_2 溶胶及 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物的层间距依次为 2.2772、6.156、4.3934 nm,可知通过该实验步骤可将 MoS_2 分层,并且可在其层间插入 Zn^{2+} ,从而使得层间距增大. 另外,利用谢乐公式带入半峰宽可计算晶体粒径,求得原料纳米 MoS_2 的粒径为 10.7 nm,及 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物的粒径为 13.1 nm,粒径的变化是由插层重堆积使得 MoS_2 层数及结构的变化所引起的. 此外复合催化剂的 XRD 图上出现了新的 (001)特征峰,由此表明其层间插入了 Zn^{2+} . 因为在金属离子插入 MoS_2 层间后,其层间距发生变化,从而导致在 XRD 图上出现(001)特征峰.

3.2 SEM 分析

图 2、3、4 分别为纳米 MoS_2 粉体、 MoS_2 溶胶及 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物的形貌分析结果. 由图可以看出,纳米 MoS_2 粉体、 MoS_2 溶胶及 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物均是以纳米片状的形貌存在, MoS_2 溶胶的尺寸相对于纳米 MoS_2 粉体要小,而且 MoS_2 溶胶的透明度较高,这说明制备的 MoS_2 片层较薄. 且由于分册处理后的 MoS_2 的比表面积较大,以致其表面张力较大,从而出现了卷曲现象. 图 4 中可以看出复合物中 Zn^{2+} 非均匀地负载在 MoS_2 纳米片表面,且主要分布于片层较小区域.

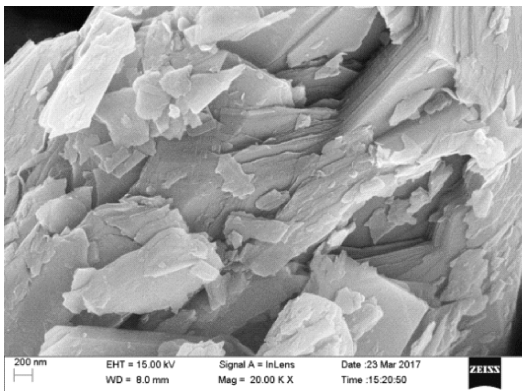


图 2 MoS_2 粉体的场发射扫描电子显微镜图
Fig. 2 MoS_2 powder field emission scanning electron microscopy

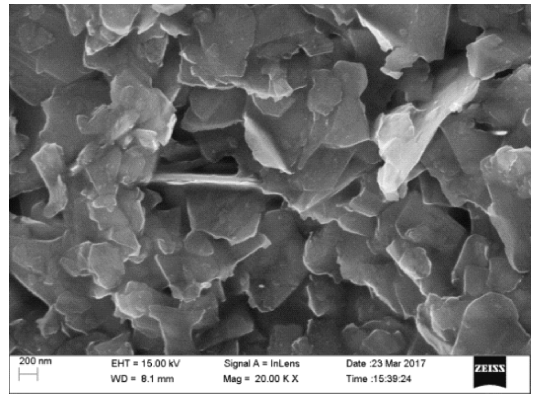


图 3 MoS_2 溶胶的场发射扫描电子显微镜图
Fig. 3 MoS_2 sol field emission scanning electron microscopy

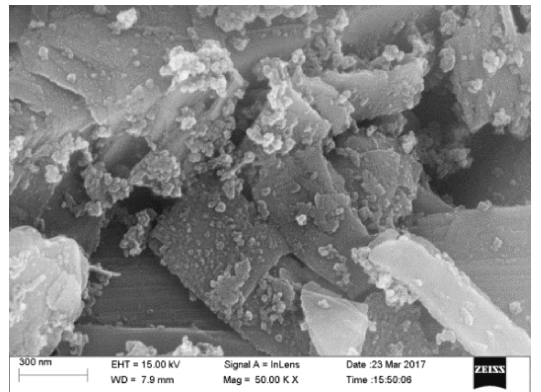


图 4 Zn^{2+} /纳米 MoS_2 插层复合物的场发射扫描电子显微镜图
Fig. 4 Zn^{2+} /nano MoS_2 intercalation complex field emission scanning electron microscopy

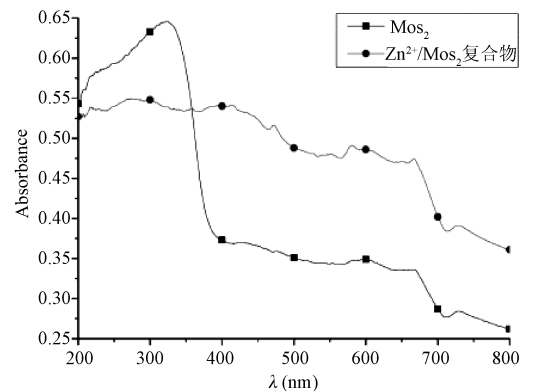


图 5 纳米 MoS_2 粉体、 Zn^{2+} /纳米 MoS_2 插层复合物紫外-可见分析图谱
Fig. 5 Ultraviolet-visible analysis of nano- MoS_2 powder, Zn^{2+} /nano MoS_2 intercalation complex

3.3 紫外-可见图谱分析

图 5 为纳米 MoS_2 粉体、 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物的紫外-可见分析图谱. 如图可见,

MoS_2 粉体对紫外光有非常明显的吸收,并在 450、610、680 nm 等波长处出现少量的特征吸收峰,这与文献[6]的一致. 制备的 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物对波长为 200~800 nm 的光有明显的吸收,且吸收能力明显高于原料 MoS_2 ,且在 280、360、430、480、600、740 nm 等波长处表现出特征吸收峰,这主要是由 Zn^{2+} 与 MoS_2 纳米片之间的相互作用引起的.

3.4 催化性能分析

表 1 MoS_2 粉体、 Zn^{2+} /纳米 MoS_2 插层复合物催化降解数据

Tab.1 MoS_2 powder, Zn^{2+} /nano MoS_2 intercalation complex catalytic degradation data

时间/(min)	浓度/(ppm) (MoS_2)	浓度/(ppm) (Zn^{2+}/MoS_2 复合物)
0	20.000	20.000
60	18.719	16.828
90	17.742	14.902
120	16.995	13.660
150	16.051	12.632
180	15.162	11.654
210	14.327	10.681
240	13.334	9.757
270	12.503	8.795
300	11.835	7.810
330	11.102	6.814
360	10.559	5.913

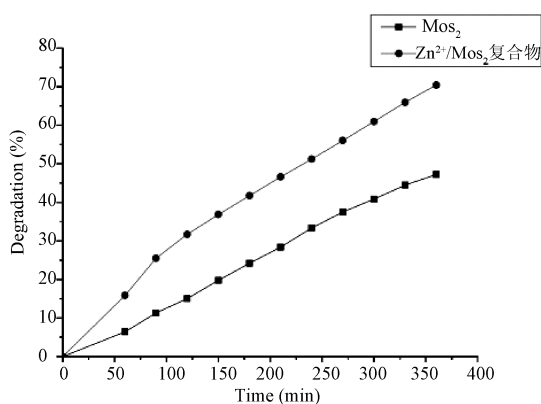


图 6 MoS_2 粉体、 Zn^{2+} /纳米 MoS_2 插层复合物在紫外灯下对甲基橙的降解曲线

Fig. 6 Degradation curves of MoS_2 powder, Zn^{2+} /nano MoS_2 intercalation complex on methyl orange under UV lamp

图 6 为纳米 MoS_2 粉体、 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物的在紫外灯下对甲基橙的降解曲线. 由图中曲线可以看出, Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物从一开始对甲基橙的降解性能就远高于纳米

MoS_2 粉体,且降解效率成线性关系,这表明制备的 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物在紫外灯下对甲基橙的降解性能良好且稳定. Zn^{2+} 插层过程引起了 MoS_2 结构变化,使得复合物相对于纳米 MoS_2 粉体具有更大的比表面积和更高的边缘活性,从而导致其催化活性更好^[8],并包含物质组成变化,影响了 MoS_2 中电子-空穴的复合,增加其反应活性^[9],从而影响其性能. 因而具有较好的催化氧化性能.

4 结 论

本文以氮甲基吡咯烷酮为溶剂,在超声条件下制备了二硫化钼溶胶. 在此反应条件下,以硫酸锌提供 Zn^{2+} ,在 170 °C 的条件下制备 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物. 采用 X 射线衍射仪对样品进行物相及成分分析,采用场发射扫描电子显微镜对样品进行微观形貌分析. 结果表明:制备的复合材料具有良好的晶型,出现新的插层特征峰(001),层间距增大,粒径产生变化; Zn^{2+} 纳米颗粒非均匀的负载在二硫化钼纳米片的表面,并且发现复合材料具有片状结构;采用紫外-可见-近红外分光光度计对样品进行紫外-可见吸收光谱分析,发现 Zn^{2+} /纳米二硫化钼插层复合物具有特殊的能级组装结构,并在 280、360、430、480、600、740 nm 等波长处表现出特征吸收峰;同时研究了复合物在太阳光下对甲基橙具有一定的催化降解性能,表明太阳光下对复合物对甲基橙的降解性能良好且稳定, Zn^{2+} 插层过程引起了 MoS_2 结构变化,使得复合物相对于纳米 MoS_2 粉体具有更大的比表面积和更高的边缘活性,从而导致其催化活性更好^[8],并包含物质组成变化,影响了 MoS_2 中电子-空穴的复合,增加其反应活性^[9],从而影响其性能,因而具有较好的催化氧化性能.

参考文献:

- [1] Zhan J H, Zhang Z D, Qian X F, *et al.* Solvothermal synthesis of nanocrystalline MoS_2 from MoO_3 and elemental sulfur [J]. *J Solid State Chem*, 1998, 141: 270.
- [2] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets [J]. *Nat Chem*, 2013, 5: 263.
- [3] Wang H, Yuan H, Hong S S, *et al.* Physical and chemical tuning of two-dimensional transition metal

- dichalcogenides [J]. Chem Soc Rev, 2015, 44: 2664.
- [4] 杨依萍. MoS₂ 纳米结构的制备、表征及其光催化性能的研究[D]. 广东: 华南理工大学, 2012.
- [5] 赵兴蕾. MoS₂/镍基非晶合金复合结构的制备及催化性能[D], 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- [6] 吕晴. 二硫化物层状材料的插层、剥离及组装研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2012.
- [7] 刘丽静. 纳米 Yb³⁺-Er³⁺/TiO₂ 的制备及其在降解染料废水中的应用[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2015, 52: 1337.
- [8] Hu K H, Hu X G, Sun X J. Morphological effect of MoS₂ nanoparticles on catalytic oxidation [J]. Appl Surf Sci, 2010, 256: 2517.
- [9] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results [J]. Chem Rev, 1995, 95: 735.

引用本文格式:

中文: 陈东讯, 刘永刚, 谢竹路, 等. Zn²⁺/纳米二硫化钼插层复合物制备及其光催化性能研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 838.

英文: Chen D X, Liu Y G, Xie Z L, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of Zn²⁺/nano MoS₂ intercalation compounds [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2018, 55: 838.