

全固态 Z-Scheme 光催化剂 $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的构筑及性能

焦永欣¹, 王 姝^{1,2}, 殷佳楠¹, 孙 宇¹, 李 鑫¹, 刘玉普¹

(1. 哈尔滨理工大学理学院, 哈尔滨 150080; 2. 佛山(华南)新材料研究院, 广东 佛山 528200)

摘 要: 开发利用太阳能解决日益严重的环境危机迫在眉睫, 为了提高对太阳光的利用率和光催化剂的性能, 采用原位生长并结合表面静电吸附的方法制备三元复合材料, 先利用水热合成 MoS_2/RGO 二元异质结复合材料, 再根据材料等电点调变溶液 pH 值制造 MoS_2 与 Fe_2O_3 表面电荷同性、而与 RGO 表面电荷异性, 进而构筑 $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 全固态 Z-Scheme 光催化剂。通过扫描电镜和透射电子显微镜观察发现, MoS_2 纳米花球和 Fe_2O_3 纳米颗粒均匀分布在二维片层结构的电子导体 RGO 表面, MoS_2 和 Fe_2O_3 分别与 RGO 形成稳定的异质结构, 充分证明此种方式构建复杂三元复合材料的可行性。 RGO 基全固态 Z-Scheme 光催化剂在模拟太阳光照射下具有优异的光催化还原降解性能, 以无机重金属 Cr(VI) 溶液作为降解指示剂, 60min 内全固态 Z-Scheme 光催化剂中活性最佳的为 MR0.43F 试样, 其光还原降解效率是二元复合材料 MoS_2/RGO 的 1.5 倍。这种全固态 Z-Scheme 光催化剂兼具宽光谱吸收、高效光生载流子分离效率和表面化学反应效率, 改性后的光催化性能得到显著提升, 这一光催化设计路线为水环境处理及清洁能源制备提供了新方向。

关键词: 还原氧化石墨烯; 二硫化钼; 三氧化二铁; 光催化

中图分类号: O469 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1263-12

网络出版时间: 2022-04-01



Construction and Properties of All-Solid-State Z-Scheme $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Composites

JIAO Yongxin¹, WANG Shu^{1,2}, YIN Jianan¹, SUN Yu¹, LI Xin¹, LIU Yupu¹

(1. School of Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China;

2. Foshan (Southern China) Institute for New Materials, Foshan 528200, Guangdong, China)

Abstract: It is imminent to develop and utilize solar energy to solve the increasingly serious environmental crisis. In order to improve the utilization rate of sunlight and the performance of photocatalysts, this work innovatively proposed to prepare Z-Scheme $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ternary composites by an *in-situ* growth method combined with a surface electrostatic adsorption method. MoS_2/RGO hetero-structured binary composites were firstly synthesized by a hydrothermal method, and then all-solid-state Z-Scheme $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ photocatalyst was constructed *via* adjusting the solution pH value to create the same charges of MoS_2 and Fe_2O_3 and the opposite charges of RGO and MoS_2 . According to the results by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, MoS_2 nanosheets and Fe_2O_3 nanoparticles are uniformly distributed on the surface of two-dimension RGO, and MoS_2 nanosheets and Fe_2O_3 nanoparticles display a stable hetero-structure onto RGO nanosheets. The RGO-based all-solid-state Z-Scheme photocatalyst possesses a superior photocatalytic reduction degradation performance under the simulated solar-driven illumination. Especially, the all-solid-state Z-Scheme photocatalyst MR0.43F has the optimum photoreduction degradation efficiency within 60 min for heavy metal Cr(VI) in a solution as a degradation indicator, which is 1.5 times greater than that of binary MoS_2/RGO composites. The all-solid-state Z-Scheme photocatalyst has wide-spectrum absorption, high separation efficiency of photogenerated carriers and surface chemical reaction efficiency, thus improving the photocatalytic properties.

Keywords: reduced graphene oxide; molybdenum disulfide; ferric oxide; photocatalyst

利用清洁太阳能驱动的半导体多相光催化技术是解决全球能源短缺和环境污染两大问题的有效手

段^[1-6]。光催化技术的核心是半导体光催化材料, 近年来, 基于人工光合设计思路开发的 Z-Scheme 光

收稿日期: 2021-09-10。 修订日期: 2021-10-06。

基金项目: 黑龙江省自然科学基金面上项目(E2018042); 广东省联合青年基金项目(2019A1515111019); 理工英才基金项目(LGYC2018JC006)。

第一作者: 焦永欣(1997—), 女, 研究生。

通信作者: 王 姝(1986—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2021-09-10. Revised date: 2021-10-06.

First author: JIAO Yongxin (1997—), female, Master candidate.

E-mail: 1598460841@qq.com

Correspondent author: WANG Shu (1986—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: swang@hrbust.edu.cn

催化系统引起了人们的广泛关注。该催化系统在克服单一组分光催化剂的光生载流子自复合速度快、催化效率低等缺点的同时,能够最大限度地保留光催化剂的氧化还原反应热力学驱动,并且恰当的组分选取能够既兼顾太阳光谱利用率又保证材料具有可观的光生电荷分离效率。

最早被报道的是液相 Z-Scheme 光催化系统,该液相体系是由电子介体,即液相电子受体/供体对(A/D 对)和 2 个具有合适带边结构的半导体(还原光催化剂 PS I 和氧化光催化剂 PS II)组成,广泛被报道的几种催化体系诸如 Pt/SrTiO₃:M(M 为掺杂元素 Cr、Ta、Ru)–Pt/WO₃–IO₃[–]/I[–]、Pt/SrTiO₃:Ru–BiVO₄(Bi₂MoO₃·WO₃)–Fe³⁺/Fe²⁺以及 Pt/TaON:Pt/WO₃–IO₃[–]/I[–]等^[7]。Z-Scheme 结构实现了光生电子及空穴分别在氧化–还原 2 种半导体上的空间分离,但是这种液相催化体系需要借助溶液中的 A/D 对作为电子介体实现光生电子在 2 催化剂间的传递,所以只适用于液相的环境中;其次,由于 A/D 对的存在,会产生逆反应限制光催化性能,最后常用的 Fe³⁺/Fe²⁺对光有一定屏蔽作用,而且 Fe³⁺/Fe²⁺和 IO₃[–]/I[–]对液体环境的 pH 值、反应器都有严苛要求^[8–9]。介于传统的液相 Z-Scheme 光催化反应体系在应用中受到的限制较多,固态 Z-Scheme 光催化剂便受到了更为广泛的关注。2006 年, Tada 率先选用贵金属作为电子介体构建了 CdS–Au–TiO₂ 全固态 Z-Scheme 光催化体系,没有了 A/D 对的限制,该体系可以在气相和液相环境下工作,其应用范围从水的分解扩展到太阳能电池、污染物的降解和二氧化碳的转换^[10–12]。类似的全固态 Z-Scheme 光催化体系包括 TiO₂–Au–CdS^[13], Bi₂WO₆–Ag–AgBr^[14], ZnO–Au–CdS^[15], WO₃–ITO–CaFe₂O₄^[16], γ-TaON–Ag–AgCl^[17]等。理论上任何导电材料的功函数都高于半导体的 Fermi 能级如贵金属(Pt、Ag、Au 等)^[18–20], 纳米碳(石墨烯、碳纳米管)^[21–23]和过渡金属二卤族化合物的金属单层纳米片^[24–26]都可用作电子介体。零带隙石墨烯是一种六方结构 sp² 键合碳原子构成的二维材料,具有优异的电子和机械性能,其高载流子迁移率、大比表面积,特别是相较于贵金属低廉的成本而成为全固态 Z-Scheme 光催化剂电子介体的热门材料^[27–28]。在氧化催化剂和还原催化剂的选取上,窄带隙(~2.2 eV)的三氧化二铁(Fe₂O₃)^[29–30]和类石墨烯二维片层半导体二硫化钼(MoS₂)^[31–32]具有 II 异质结带边结构^[33]。若二者与电子介体石墨烯耦合构建全固态 Z-scheme 光催化剂,不仅兼具高效可见光谱吸收和光生载流子寿

命,常用作助催化剂的 MoS₂ 纳米片层还具有丰富的表面活性位点,因此该复合材料体系集成了制约光催化效率 3 方面有利因素,本研究以该材料体系作为研究对象,研究分析其材料性质及光催化机理,采用原位生长与表面静电吸附相结合的方法,通过界面可控制备 MoS₂/RGO/Fe₂O₃ 三元复合材料,系统表征该复合材料的结构、形貌、表面化学键合,研究模拟太阳光照射下材料对无机重金属污染物 Cr(VI)的光催化还原降解性能。

1 实验

1.1 样品制备

原料包括:无水乙醇(CH₃CH₂OH)、三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、无水乙酸钠(CH₃COONa)、氧化石墨烯(GO)、硼氢化钠(NaBH₄)、硫脲(H₂NCSNH₃)、钼酸钠(Na₂MoO₄·2H₂O)、水合肼(N₂H₄·H₂O)、亚甲基蓝(C₁₆H₁₈ClN₃S)、重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)、乙二胺四乙酸钠(C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈),以上药品均为分析纯,未进行进一步纯化。

三氧化二铁(Fe₂O₃)纳米颗粒的制备:将 1.375 g FeCl₃·6H₂O 溶于 20 mL 无水乙醇中,超声直至溶解,将烧杯转移至搅拌台上,在搅拌过程中缓慢滴入 3.5 mL 的去离子水后加入 4 g CH₃COONa,继续搅拌 1 h。停止搅拌后迅速将混合溶液转移至 100 mL 反应釜中,在 180 °C 的鼓风干燥箱中反应 24 h。反应结束后用去离子水和乙醇各洗涤 3 次,将所制样品在 60 °C 真空干燥箱内,干燥 12 h。

还原氧化石墨烯(RGO)的制备:将通过改进 Hummer 法^[32]制备的 0.5 g 氧化石墨烯混合在 20 mL 的水合肼中,经过超声至氧化石墨烯完全分散后磁力搅拌 30 min,在此过程中缓慢地加入 20 mg 的硼氢化钠并继续搅拌 90 min,将混合溶液迅速转移至 100 mL 反应釜于 160 °C 反应 24 h。反应结束后用去离子水和乙醇各洗涤 3 次,离心后 60 °C 干燥 12 h。

二硫化钼/还原氧化石墨烯(MoS₂/RGO)二元复合材料制备:将 RGO 分散于 80 mL 去离子水中,然后将 0.36 g 的 Na₂MoO₄·2H₂O 和 0.72 g 的 CH₄N₂S 分别倒入 80 mL RGO 分散液(RGO 的质量分别是 MoS₂ 质量的 5%、10%、15%和 20%),搅拌 90 min 后转移至 100 mL 反应釜于 200 °C 水热反应 24 h。用上述同样方法洗样、离心、干燥。以还原催化剂 MoS₂ 为基准, RGO 为其质量的 5%、10%、15%和 20%,记为 x%MR(MR 表示 MoS₂/RGO)。

二硫化钼/还原氧化石墨烯/三氧化二铁($\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$)三元复合材料制备: 已知 Fe_2O_3 的等电点 pL 为 8.4~9.0、 MoS_2 的等电点 pL 为 2, 当环境溶液的 $\text{pH} > \text{pL}$ 时该物质带负电, 当环境溶液的 $\text{pH} < \text{pL}$ 时该物质表面带正电荷。将水溶液 pH 值调至 1, 此时 MoS_2 和 Fe_2O_3 都因表面带正电荷互相排斥; 对水溶液辅以紫外光照, 此时 MoS_2/RGO 二元复合材料中的光生电子迁移至 RGO 表面, RGO 表面富电子继而和 Fe_2O_3 纳米粒子通过物理静电吸附方式结合生长。具体实验操作步骤如下: 按照相应组分比例将 MoS_2/RGO 复合材料和 Fe_2O_3 纳米颗粒加入至 20 mL 水溶液($\text{pH}=1$), 在 300 W 氙灯照射下磁力搅拌 12 h, 并离心收集。按照 Fe_2O_3 为 RGO 质量的 70%、50%、30%、和 10%, 记为 MR_yF ($y\text{F}$ 表示换算之后 Fe_2O_3 占 MoS_2/RGO 二元复合材料的质量比)。故本研究各三元复合材料简记为: MR0.19F 、 MR0.26F 、 MR0.43F 和 MR1.3F 。

1.2 表征

采用 X'Pert 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析样品的晶体结构, 管功率: 2.2 kW(Cu 靶), 激发波 0.154 18 nm, 2θ 扫描范围: $10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$ 。用 HED-LM 型 Raman 光谱分析样品中 RGO 的还原程度。扫描电子显微镜(SEM)分析样品的表面形态。采用 SUPRA55 透射电子显微镜(TEM)分析样品。采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)获取纳米材料的元素价态和结合情况等。采用 RF-5301PC 型荧光光谱分析仪(PL)测试材料的光学性质和电子结构, 激发波长为 325 nm。采用 TU-1901 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)对材料进行吸收光谱测试。

1.3 光催化实验

取 20 mg 样品加入到 30 mL 重铬酸钾(浓度为 40 mg/L)中, 加入空穴牺牲剂(乙二胺四乙酸钠, 牺牲剂浓度调至 10 mg/L)并利用盐酸调节溶液 pH 值为 2~3, 抑制已被还原的 Cr(III) 再次氧化成 Cr(VI) , 以 300 W 氙灯作为光源, 每隔一定时间间隔取清液装入 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计中, 进行浓度测试。利用紫外-可见分光光度计测得的重铬酸钾的最大吸光度在 350 nm, 图 1 为重铬酸钾溶液的吸收光谱。

依据 Lambert-Beer 定律, 在降解前后重铬酸钾溶液的浓度可以根据吸光度的变化进行测定:

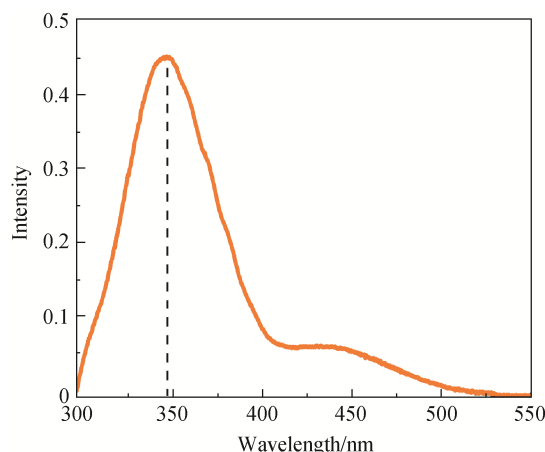


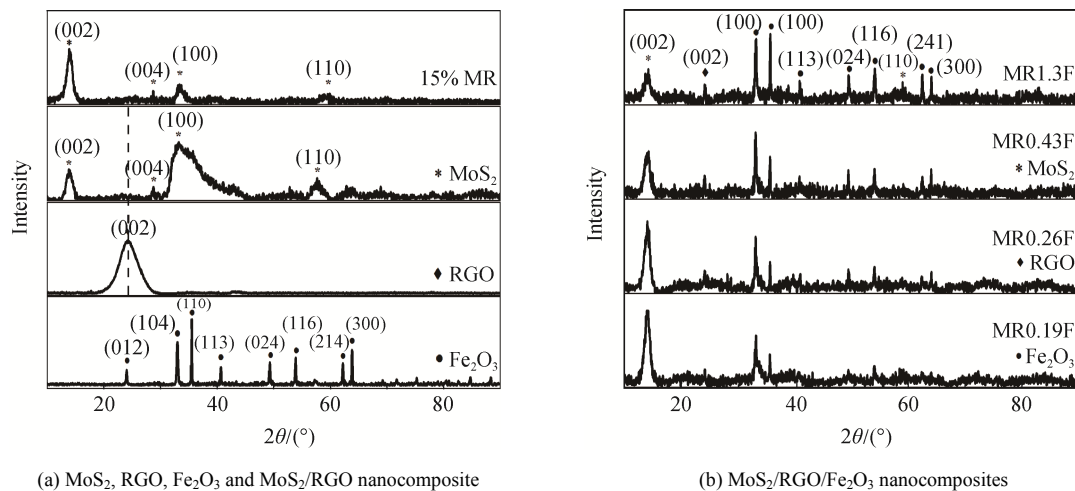
图 1 40 mg/L 重铬酸钾吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectrum of 40 mg/L potassium dichromate

2 结果与讨论

2.1 物相结构的分析

图 2 为 MoS_2 、 RGO 、 Fe_2O_3 、 MoS_2/RGO 和各组 $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合材料的 XRD 谱。如图 2b 所示, 在 $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料中出现了



(a) MoS_2 , RGO , Fe_2O_3 and MoS_2/RGO nanocomposite

(b) $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites

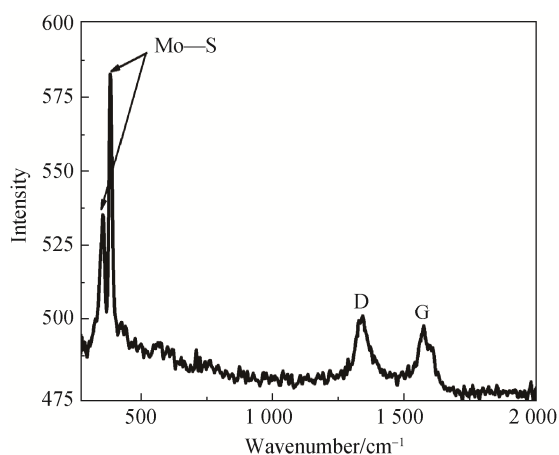
图 2 MoS_2 、 RGO 、 Fe_2O_3 和 15%MR 以及不同组分比例 $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合材料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of pure MoS_2 , RGO , Fe_2O_3 and MoS_2/RGO nanocomposite and $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites with different proportions

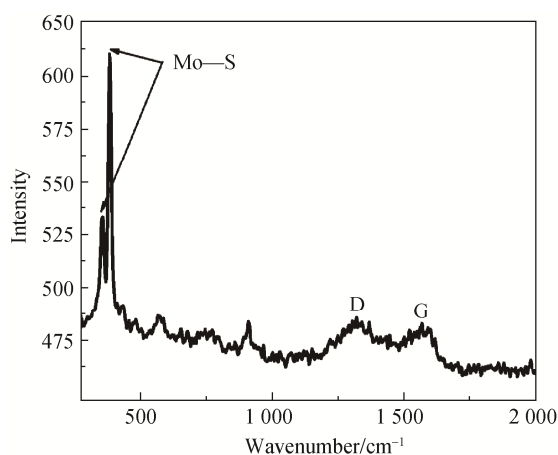
典型的赤铁矿结构 Fe_2O_3 衍射峰(JCPDS 33-0664), 在 24.1° 、 33.1° 、 35.6° 、 40.9° 、 49.4° 、 54.0° 、 62.3° 和 63.9° 处的衍射峰分别对应(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214)和(300)晶面。值得注意的是, 复合材料中的 Fe_2O_3 含量较少时, (104) 晶面的衍射峰强度要明显高于(110)晶面, 而随着 Fe_2O_3 含量的增加, (110)晶面衍射峰的强度随之增加, 逐渐表现出与纯相 Fe_2O_3 纳米颗粒相似的峰型。这归因于(104)晶面氧原子密度较大, 而(110)晶面的 Fe 原子密度更大, 当采用静电吸附法合成三元复合材料时, MoS_2 在酸性条件下释放少量还原性 H_2S 气体, 其可将少量表面 Fe^{3+} 离子还原, 故(110)暴露晶面的衍射峰强度在复合前后发生明显变化。另外, 复合材料的 XRD 谱 13.9° 和 57.7° 衍射角分别对应辉钼矿结构 MoS_2 (JCPDS 37-1492)的(002)和(110)晶面。复合材料中除上述 MoS_2 和 Fe_2O_3 并未发现 RGO 衍射峰及其他杂质

相的存在。

因三元复合材料的 XRD 谱中未出现与还原氧化石墨烯 RGO 相关的衍射峰。图 3 为二元复合材料 15%MR 和三元复合材料 MR0.43F 的 Raman 光谱, 其中 383 cm^{-1} 和 403 cm^{-1} 波数下的振动因 Mo—S 键结合产生。图 3a 和图 3b 在 $1\ 347\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 586\text{ cm}^{-1}$ 处的 2 个振动带分属于碳材料中常见的 D 带和 G 带, D 带是由于边缘、无序的碳或者六边形石墨结构中的缺陷所引起, 而 G 带则代表有序的 sp^2 杂化碳原子^[34–36]。对比发现, 三元复合材料 MR0.43F 的 I_D/I_G 为 1.005, 较二元复合材料 15%MR 的 I_D/I_G 值 1.01 有所降低, 这表明虽然 RGO 与 Fe_2O_3 以物理静电吸附方式形成界接触, 但其相界面联接紧密, 形成了桥氧连接 Fe—O—C, 原子键的存在一定程度上有助于修复表面碳原子缺陷, 故三元复合材料中 RGO 的石墨化程度相对更高。



(a) Raman spectrum of 15%MR



(b) Raman spectrum of MR0.43F

图 3 15%MR 和 MR0.43F 的 Raman 光谱
Fig. 3 Raman spectra of 15%MR and MR0.43F

2.2 微观形貌分析

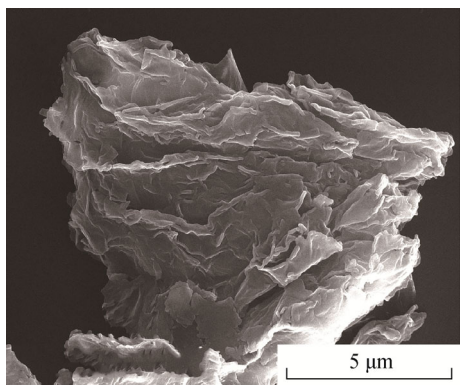
图 4a~图 4d 分别为所得单一组分材料 RGO 纳米片层、 MoS_2 纳米片、 Fe_2O_3 纳米颗粒以及 MoS_2/RGO 二元复合材料样品 15%MR 的 SEM 照片; 图 4e 为 RGO 的 TEM 照片, 图 4f 为二元复合材料 15%MR 的 TEM 照片。从形貌照片中可以看出 Fe_2O_3 纳米颗粒分散性好、形状规则、尺寸均一, 对粒径进行统计, 尺寸主要分布在 $100\sim 200\text{ nm}$ 之间。RGO 和 MoS_2 均具有二维层状结构, RGO 具有大比表面积、片层褶皱清晰的特点; MoS_2 纳米片则自组装成稳定的三维花球结构, 单一 MoS_2 微球尺寸在 $1\sim$

$2\text{ }\mu\text{m}$ 之间。基于原位生长的 MoS_2/RGO 二元复合材料也具有较高的结合稳定性, MoS_2 晶核依附 RGO 生长, 二维 RGO 起到很好的支撑作用, 相较于单一的 MoS_2 微球, MoS_2/RGO 二元复合材料中的 MoS_2 尺寸主要分布在 $250\sim 750\text{ nm}$ 之间, 提高了 MoS_2 纳米片分散性, TEM 照片清晰地反映出 MoS_2 负载在 RGO 片层表面, 呈现稳定并均匀分布的二元复合材料结构。

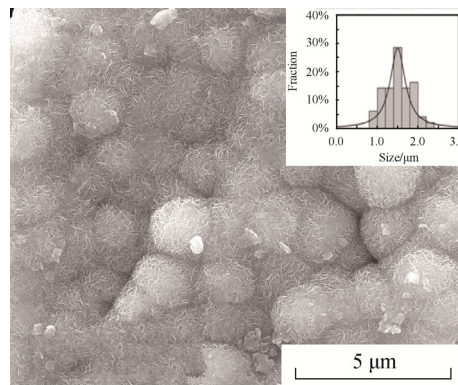
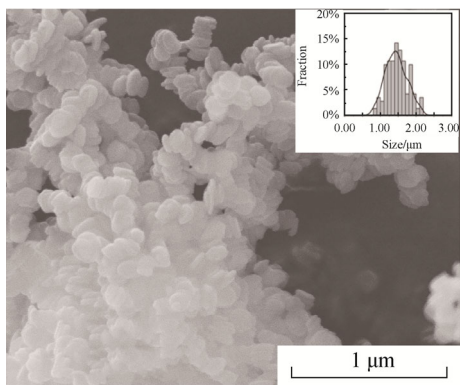
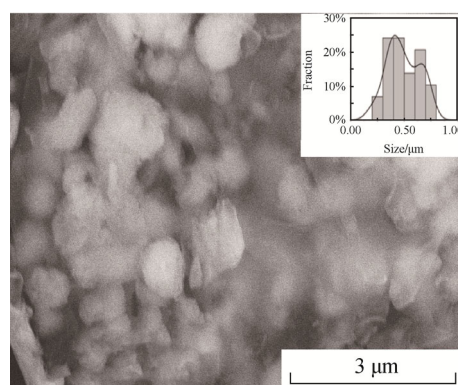
各组分三元复合材料的 SEM 照片和 MR0.43F 样品的 TEM 和 HRTEM 照片如图 5 所示。通过各复合材料的 SEM 照片可以看出, MoS_2 纳米片与层

状的 RGO 交织在一起, 采用静电吸附法 Fe_2O_3 纳米颗粒与 RGO 片层充分勾联结合, 没有观察到散落聚集的 Fe_2O_3 团簇。高倍的 TEM 照片更加充分地印证了这一结论, 如图 5e 所示 Fe_2O_3 纳米颗粒和 MoS_2 纳米片均匀分布在 RGO 片层表面, 粒径主要分布在 25~125 nm 之间, 其均与 RGO 形成了

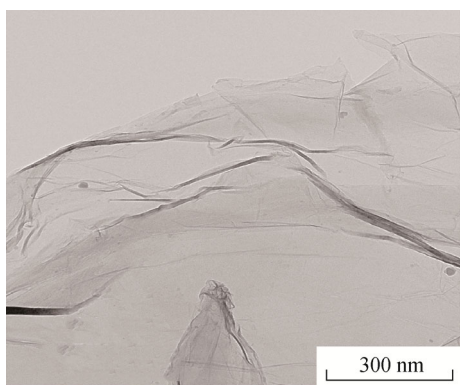
紧密的界面接触。HRTEM 清晰地反映出相界面的结合特点及异质界面的存在, 如图 5f 所示。 2H-MoS_2 纳米片的(002)晶面间距为 0.63 nm, Fe_2O_3 纳米颗粒的(110)晶面间距为 0.25 nm, RGO 纳米片层的(002)晶面间距为 0.33 nm, 这与 XRD 分析结果一致。



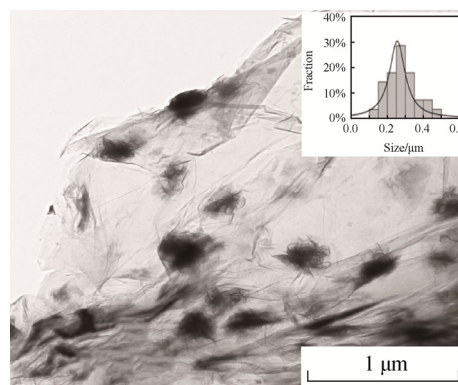
(a) SEM image of RGO

(b) SEM image of MoS_2 and corresponding particle size analysis picture(c) SEM image of Fe_2O_3 and corresponding particle size analysis pictures

(d) SEM image of 15%MR and corresponding particle size analysis picture



(e) TEM image of RGO



(f) TEM image of 15%MR and corresponding particle size analysis picture

图 4 RGO、 MoS_2 、 Fe_2O_3 和 15%MR 的 SEM 照片以及 RGO、15%MR 的 TEM 照片和相应粒径分析图

Fig. 4 SEM images of RGO, MoS_2 , Fe_2O_3 and 15%MR, and TEM images of RGO and 15%MR, and corresponding particle size analysis pictures

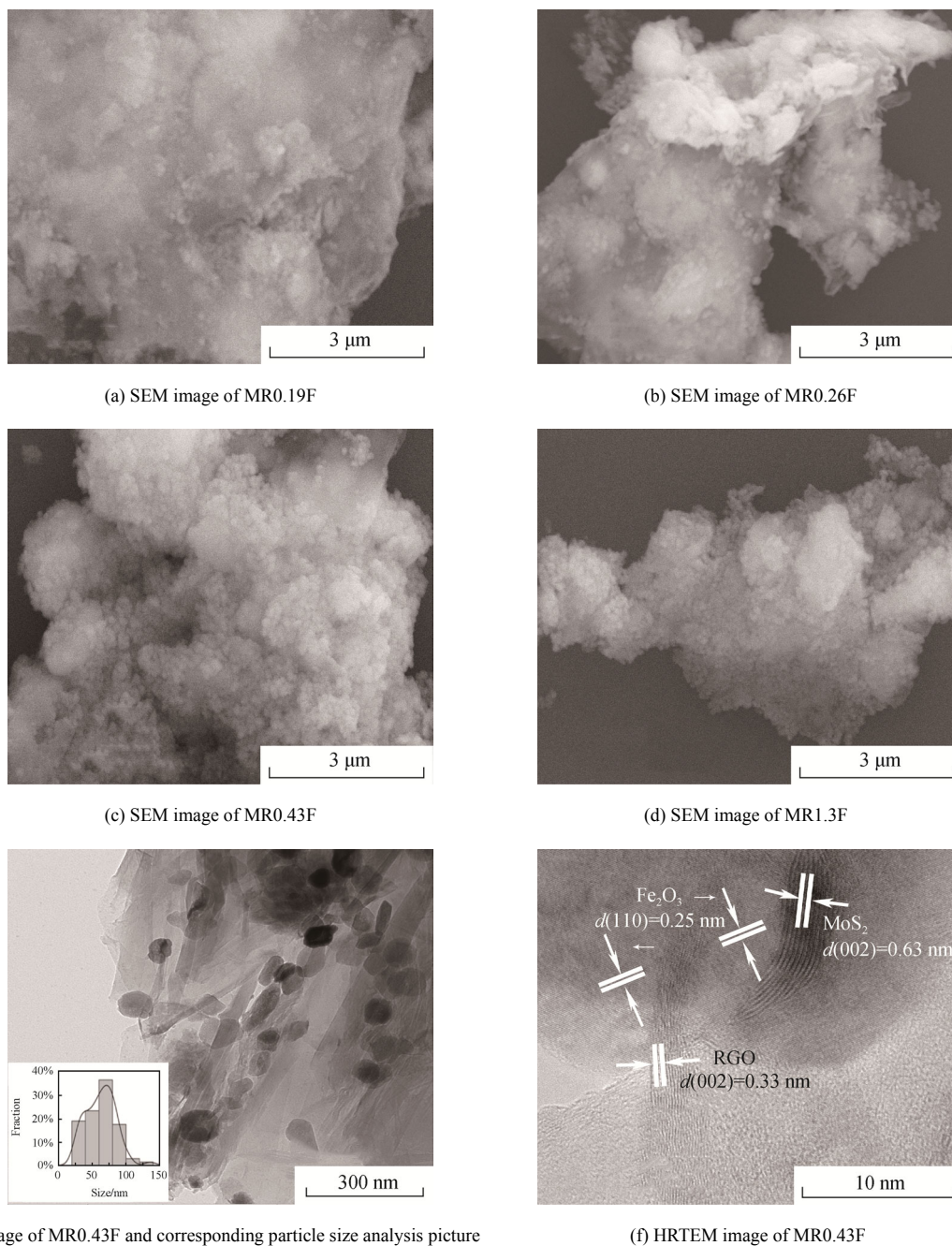


图5 三元复合材料 MR0.19F、MR0.26F、MR0.43F、MR1.3F 的 SEM 照片, MR0.43F 样品的 TEM 照片和 MR0.43F 样品的 HRTEM 照片及其粒径分析图

Fig. 5 SEM images of MR0.19F, MR0.26F, MR0.43F, MR1.3F, TEM images of MR0.43F, HRTEM images of MR0.43F and corresponding particle size analysis pictures

2.3 表面化学元素分析

图6为MR0.43F试样的XPS谱和各元素的轨道能谱,图6a证实复合材料中的各元素组成分别包括Fe 2*p*, O 1*s*, C 1*s*, Mo 3*d*和S 2*p*的轨道特征峰。如图6b所示,711.7 eV和724.9 eV处的2个特征峰分属于Fe 2*p*_{3/2}和Fe 2*p*_{1/2}轨道,2轨道结合能差值为13.2 eV,说明Fe元素在复合材料中以Fe³⁺的形式存在^[37]。并且对O 1*s*能谱进行Gauss-Lorenz拟合分峰,如图6c所示,分析认为530.6 eV结合能处对应为晶

格氧Fe—O的存在,而在高结合能533.5 eV处所包含的氧空位、表面羟基、表面吸附氧等都归于非晶格氧^[38]。图6d中,284.8 eV结合能处代表C—C单键结合,285.8 eV为C—O单键结合、288.3 eV为C=O双键结合^[37]。此外,图6e和图6f中的229.4 eV和232.6 eV、162.2 eV和163.3 eV处特征峰分别对应Mo 3*d*_{5/2}和Mo 3*d*_{3/2}轨道以及S 2*p*_{3/2}和S 2*p*_{1/2}轨道结合能,说明在复合材料中此二元素分别以Mo⁴⁺和S²⁻形式存在^[40–41]。图6e为单一MoS₂与三

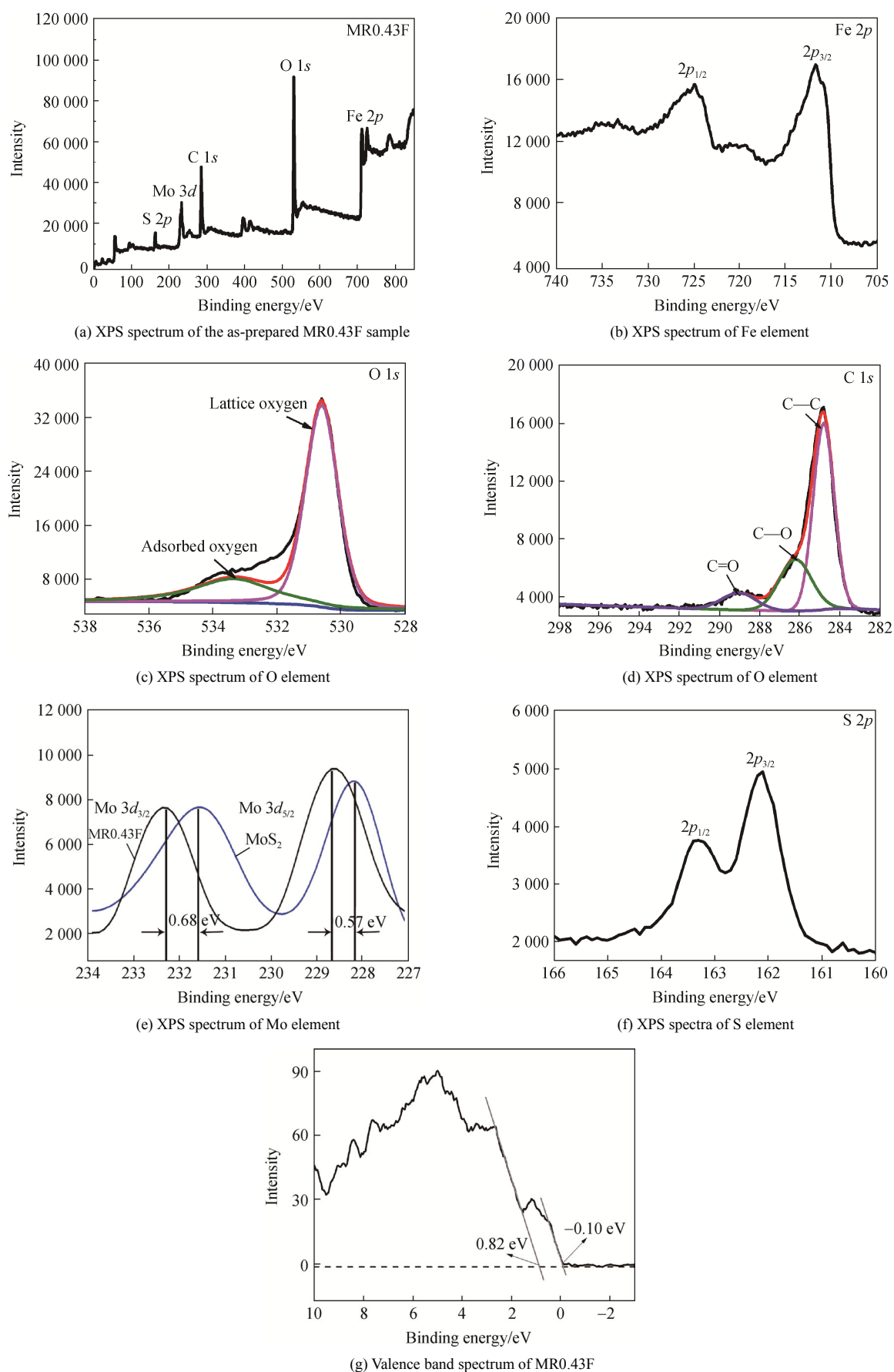


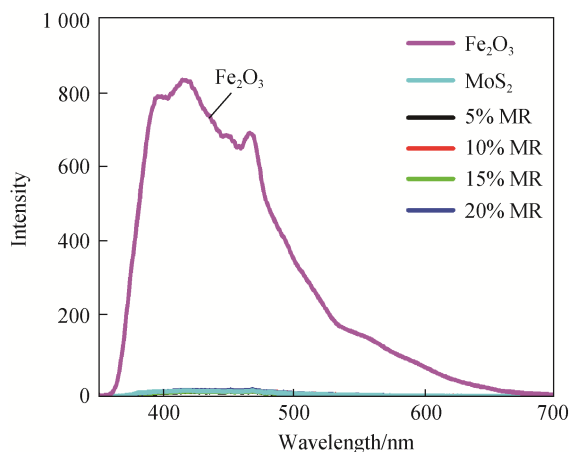
图 6 MR0.43F 的 XPS 能谱全谱、各元素的 XPS 精细能谱及 MR0.43F 的价带 XPS 能谱

Fig. 6 XPS spectrum of the as-prepared MR0.43F sample, XPS spectra of various elements and valence band spectrum of MR0.43F

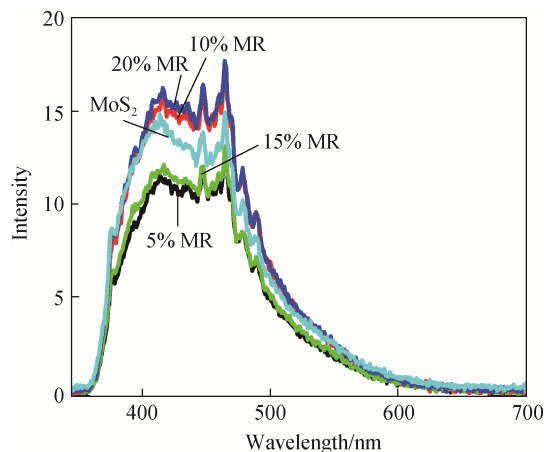
元复合材料 MR0.43F 的 Mo 3d 轨道 XPS 能谱, 发现复合材料中 Mo 元素 3d 轨道结合能相较单一材料向高键能方向有 0.68 eV 和 0.57 eV 的位移。O 元素比 S 元素具有更大的电负性, 因此键能也更大, 这也印证了 Mo—O 和 Mo—O—C 键在复合材料中的存在, 但并未影响元素价态。Fe₂O₃ 纳米颗粒与 MoS₂/RGO 二元材料通过辅以紫外光照的静电吸附法构建三元异质结复合材料, 而 Fe₂O₃ 与 RGO 的界面接触也必然经由含氧基团的勾连、利用桥氧的有效连接形成稳定异质结构, 但这对 Fe 元素价态不构成影响, 因此本研究中复合材料的元素价态和单组分相比未发生明显改变。图 6g 为 MR0.43F 的价带谱, 可以看出相对于真空能级 Fe₂O₃ 和 MoS₂ 的价带顶位置位于 0.82 eV 和 -0.10 eV 处。以上结果进一步说明复合材料中的三元组分构成为 MoS₂/RGO/Fe₂O₃。

2.4 光学性质研究

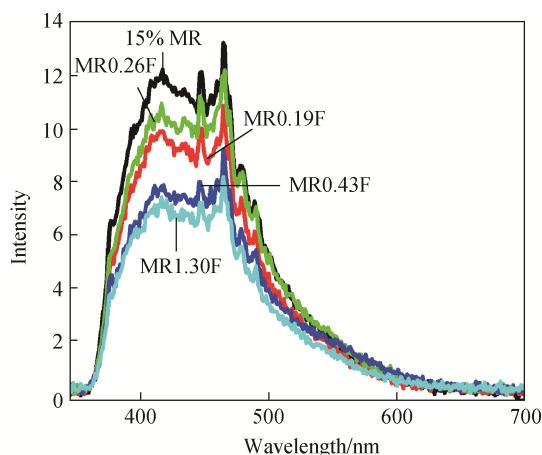
图 7a 为所制备的 Fe₂O₃、MoS₂、5%MR、10%MR、15%MR 和 20%MR 4 组 MoS₂/RGO 二元复合材料的光致发光光谱。从图 7b 可以看出, 5%MR 和 15%MR 的发光强度较低, 说明其光生电子-空穴对的分离效率相对较高。考虑 RGO 将作为三元复合材料 MoS₂/RGO/Fe₂O₃ 的电子介体, 因此选择基于 RGO 组分比例较高的 15%MR 进行后续三元复合材料的制备。图 7c 为通过静电吸附法制备的三元复合材料 MR0.19F、MR0.26F、MR0.43F 和 MR1.30F 与二元材料 15%MR 的光致发光光谱。对比发现, 三元复合材料的发光强度相较二元 15%MR 进一步降低, 说明 Z-Scheme 异质结构为光生载流子的迁移提供了更为有效的空间分离通道, 能够抑制光生载流子复合, 延长其寿命, 有助于复合材料光催化性能的改性提高。



(a) PL spectra of Fe₂O₃, MoS₂, MoS₂/RGO composites



(b) PL spectra of MoS₂ and MoS₂/RGO composites



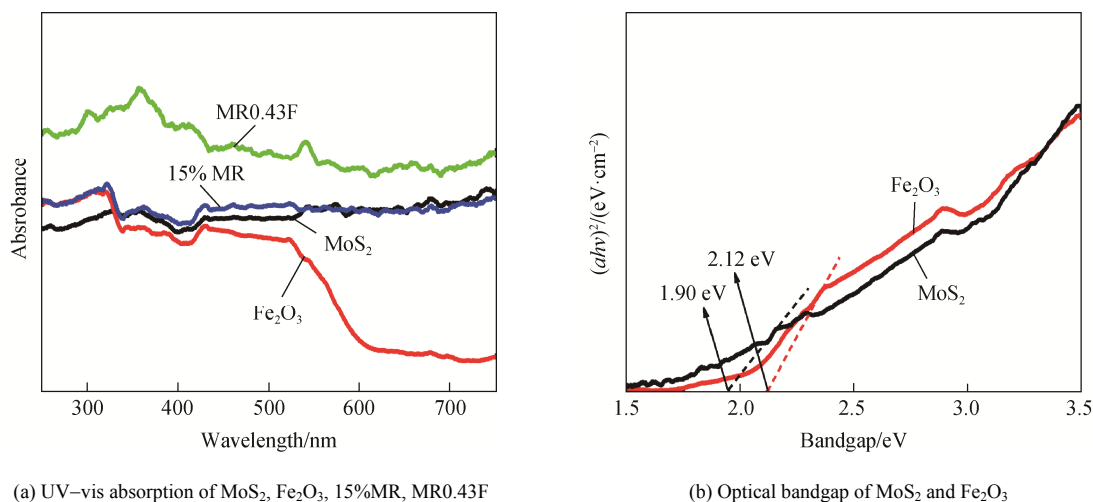
(c) PL spectra of MoS₂/RGO/Fe₂O₃ composites

图 7 Fe₂O₃、MoS₂、MoS₂/RGO、MoS₂、MoS₂/RGO 和 MoS₂/RGO/Fe₂O₃ 复合材料的 PL 谱
Fig. 7 PL spectra of Fe₂O₃, MoS₂, MoS₂/RGO composites, MoS₂ and MoS₂/RGO and MoS₂/RGO/Fe₂O₃ composites

图 8a 为 MoS₂、Fe₂O₃、15%MR、MR0.43F 的紫外可见光吸收光谱。由图 8a 可见, 15%MR

的吸光强度高于纯 MoS_2 , 在复合了 Fe_2O_3 后, MR0.43F 在波长小于 550 nm 的吸光度明显增强, 说明三元纳米复合材料在紫外可见光区域展示出足够的吸光能力。图 8b 为 MoS_2 和 Fe_2O_3 的光

学带隙, MoS_2 和 Fe_2O_3 的禁带宽度分别为 1.90 eV 和 2.12 eV, 与参考文献相吻合, 结合图 6g 可以计算出 MoS_2 和 Fe_2O_3 的导带底位置分别为 -2.0 eV 和 -1.3 eV。



(a) UV-vis absorption of MoS_2 , Fe_2O_3 , 15%MR, MR0.43F

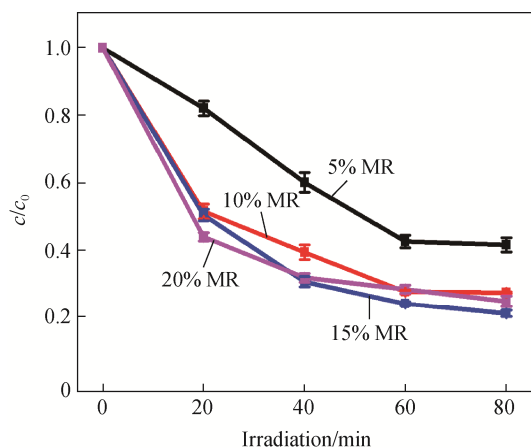
(b) Optical bandgap of MoS_2 and Fe_2O_3

图 8 MoS_2 、 Fe_2O_3 、15%MR、MR0.43F 的紫外可见光吸收光谱和 MoS_2 、 Fe_2O_3 的光学带隙
Fig. 8 UV-vis absorption of MoS_2 , Fe_2O_3 , 15%MR, MR0.43F, optical bandgap of MoS_2 and Fe_2O_3

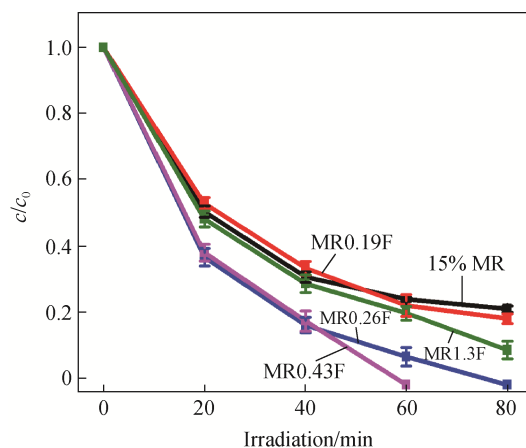
2.5 复合材料光催化还原 Cr(VI)

图 9a 为 MoS_2/RGO 二元复合材料的光催化还原性能对比情况。吸收光量子后, MoS_2 价带电子受激跃迁至导带, 并转移至 RGO 表面参与光还原反应, RGO 在 MoS_2/RGO 二元复合材料中起到表面助催化剂的作用。对比 4 组不同组分比例二元复合材料的性能表现, 并结合光致发光光谱得到的光生电荷迁移动力学结论, 基于 15%MR 构筑 $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合材料的设计是合理的。图 9b 为所制备的三元复合材料以及作为参比的二元复合材料 15%MR 对 Cr(VI) 的光催化还原降解行为随反应时间的变化关系。可以看出, 三元复合材料的光还原性能均优于参比样 15%MR, 其中催化活性最佳的 MR0.43F 样品在 60 min 内将 Cr(VI) 降解完全, 降解效率约为参比样品(60 min 15%MR 的降解率为 70%) 的 1.5 倍, 说明这种基于 RGO 的全固态 Z-Scheme 光催化剂的光还原反应活性得到了有效提高。一级反应动力学参数计算也给出了相同的结论, 如图 9c 所示, 根据公式 $\ln(c/c_0) = -Kt$, 其中 c/c_0 为某一段反应时间前后的浓度比, K 为降解反应速率常数。二元参比样和 4 个三元复合材料样品 15%MR、MR0.19F、MR0.26F、MR0.43F、MR1.3F 的反应速率常数 K 分别为: 0.018 55、0.020 33、0.074 72、0.122 01 和 0.026 74, 进一步说明 MR0.43F 试样在各组分复合材料中具有最优的光催化降解活性。图

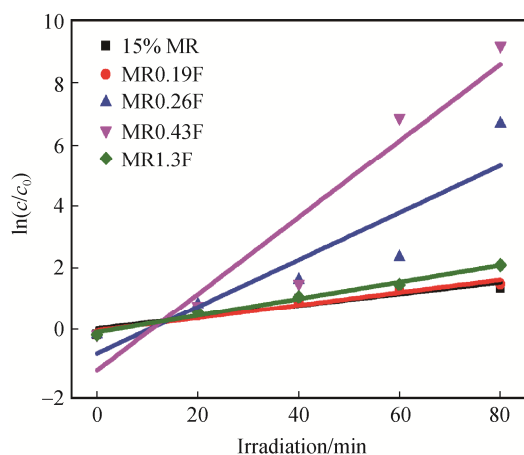
9d 为 MR0.43F 的光催化降解 Cr 活性的循环稳定性测试, 将先前进行光催化降解实验的 MR0.43F 样品离心后, 又进行 5 个循环降解测试, 每次降解时间为 60 min, 降解效果仍然保持在 90% 以上, 证明 MR0.43F 材料具有良好的光催化性能稳定性。大比表面积的 RGO 片层作为电子介体有效地起到了电子输运作用, 如图 9e 中的光催化机制示意图所示, Fe_2O_3 导带的电子经由近似零带隙的 RGO 片层转移至 MoS_2 价带, 分别在 MoS_2 导带保留具有高还原电势的电子, 在 Fe_2O_3 价带保留具有高氧化电势的空穴。Z-Scheme 异质结结构不仅为光生电子-空穴提供了空间分离通道, 还最大限度地提供了表面氧化还原反应热力学驱动力, 在 Cr(VI) 还原降解反应中引入空穴牺牲剂 EDTA, 可抑制光生空穴在水溶液中经过一系列反应转化为强氧化自由基, 从而消耗光还原反应物——光生电子。光生电子直接参与光还原降解 Cr(VI) 反应, 因此 MoS_2 表面高还原电势的电子更具光还原反应动力, 而 MoS_2 作为光还原催化剂所具有的二维片层结构在表面反应活性位点数量上更具优势。Z-Scheme 光催化剂中 MR0.43F 试样的优异催化性能皆因其适当的三元组份比例构建出的复合材料具有相对最多的异质结数量, 这也与其光致发光光谱测试结果相吻合。2 种具有可见光吸收的窄带半导体与大比表面积 RGO 耦合构筑的 Z-Scheme 光催化剂不仅为光



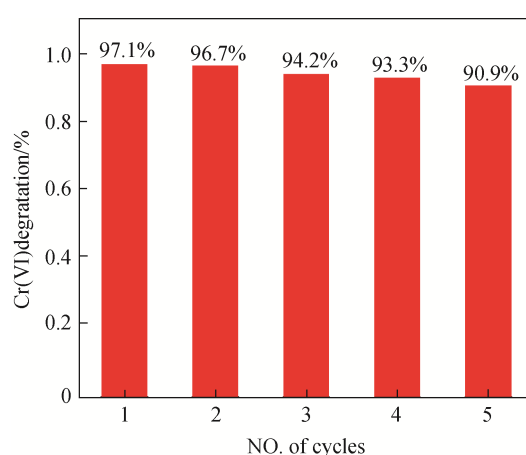
(a) Photocatalytic reduction of Cr(VI) by binary composites



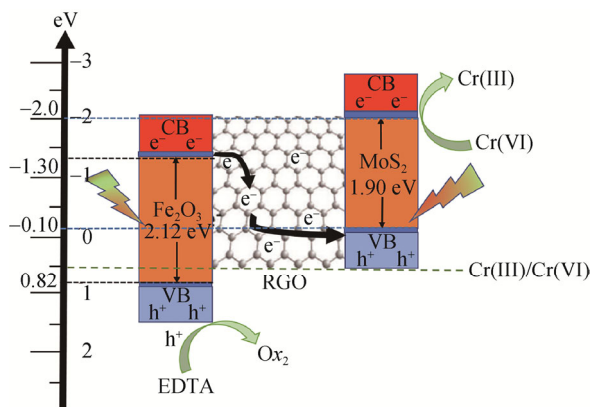
(b) Photocatalytic reduction of Cr(VI) by ternary composites



(c) First order kinetic fitting of photocatalytic reduction reaction



(d) Cyclic stability test of photocatalytic degradation of Cr activity of MR0.43F



(e) Mechanism of photocatalytic principle

图 9 (a) 二元复合材料光催化还原 Cr(VI), (b) 三元复合材料光催化还原 Cr(VI), (c) 三元复合材料光催化还原反应一级动力学拟合, (d) MR0.43F 的光催化降解 Cr 活性的循环稳定性测试, (e) 光催化机制图

Fig. 9 (a) Photocatalytic reduction of Cr(VI) by binary composites, (b) photocatalytic reduction of Cr(VI) by ternary composites, (c) first order kinetic fitting of photocatalytic reduction reaction, (d) Cyclic stability test of photocatalytic degradation of Cr activity of MR0.43F, (e) the mechanism of photocatalytic principle

生载流子的空间分离制造迁移路径, 同时兼具相对更大的热力学驱动势能以及更多的表面化学反应活性位点。这种集成了光量子吸收效率、光生电子-空穴分离效率以及表面光化学反应效率的

光催化剂设计策略为高效的太阳能转换材料研发提供的有价值的参考依据, 创新提出的三元复合材料构建方法也为新型光催化剂的制备合成提供新的思路。

3 结论

1) MoS_2 纳米微球和 Fe_2O_3 纳米颗粒均匀分布在超薄层状电子介体 RGO 表面, 成功构筑全固态 Z-Scheme 光催化剂。

2) $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合材料具有稳定的 Z-Scheme 异质结构, 光生电子和空穴借助 Z-Scheme 空间分离通道分别迁移至还原光催化剂 MoS_2 和氧化光催化剂 Fe_2O_3 表面, 光生载流子寿命得到有效延长。

3) $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 全固态 Z-Scheme 光催化剂具有显著提高的光还原降解能力, 其中 MR0.43F 试样在模拟太阳光照射下 60 min 即降解完 40 mg/L 的重铬酸钾溶液, 相比活性最佳的 MoS_2/RGO 二元光催化剂, 降解效率提高了 75%, 使该材料体系在重金属污染物处理方面具有潜在应用价值。

参考文献:

- [1] 洪俊明, 洪华生, 熊小京, 等. A/O 膜生物反应器组合工艺处理活性染料废水的实验研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44(3): 441–444.
HONG Junming, HONG Huasheng, XIONG Xiaojing, et al. J Xiamen Univ (Nat Sci, in Chinese), 2005, 44(3): 441–444.
- [2] WEI Y Z, WANG J Y, YU R B, et al. Constructing SrTiO_3 - TiO_2 heterogeneous hollow multi-shelled structures for enhanced solar water splitting[J]. Angew Chem Int Edit, 2019, 58(5): 1436–1440.
- [3] 程宏飞, 赵炳新, 张蒙, 等. 改性高岭石/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1367–1376.
CHENG Hongfei, ZHAO Bingxin, Zhangmeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1367–1376.
- [4] LEWIS N S, NOCERA D G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization[J]. Natl Acad Sci USA, 2006, 103(43): 15729–15735.
- [5] 郑会奇, 陈晋, 赵杨, 等. 溶剂热法原位制备 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 复合材料及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(5): 723–729.
ZHENG Huiqi, CHEN Jin, ZHAO yang, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(5): 723–729.
- [6] UMER M, TAHIR M, AZAM M U, et al. Synergistic effects of single/multi-walls carbon nanotubes in TiO_2 and process optimization using response surface methodology for photo-catalytic H_2 evolution[J]. J Environ Chem Eng, 2019, 7(5): 103361.
- [7] 丁亮, 周涵, 范同祥. 人工无机半导体 Z 型反应光催化分解水[J]. 材料导报, 2013, 27(6): 136.
DING Liang, ZHOU Han, FAN Tongxiang. Mater Reports (A, in Chinese), 2013, 27(6): 136.
- [8] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, et al. S-Scheme Heterojunction Photocatalyst[J]. Chem, 2020, 6(7): 1–17.
- [9] LU X Y, XIE J, CHEN X B, et al. Engineering MPx ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ or Ni) interface electron transfer channels for boosting photocatalytic H_2 evolution over $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ layered heterojunctions[J]. Appl Catal B-Environ, 2019, 252(5): 250–259.
- [10] JANG J S, JANG H G, LEE J S. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting[J]. Catal Today, 2012, 185(1): 270–277.
- [11] LINSEBIGLER A, LU G, YATES J. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chem Rev, 1995, 95(3): 735–738.
- [12] LI X, YU J, LOW J, et al. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(6): 2485–2534.
- [13] TADA H, MITSUI T, KIYONAGA T, et al. All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO_2 three-component nanojunction system[J]. Nat Mater, 2006(10): 782–786.
- [14] ZHANG L, WONG K H, CHEN Z, et al. $\text{AgBr-Ag-Br}_2\text{WO}_6$ nanojunction system: A novel and efficient photocatalyst with double visible-light active components[J]. Appl Catal A: Gen, 2009, 363(1–2): 211–229.
- [15] YU Z B, XIE Y P, LIU G, et al. Self-assembled CdS/Au/ZnO heterostructure induced by surface polar charges for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(8): 2773–2776.
- [16] LIU Z, ZHAO Z G, MIYAUCHI M, et al. Efficient visible light active $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ based composite photocatalysts: Effect of interfacial modification[J]. Chem C, 2009, 113(39): 17132–17137.
- [17] HOU J, YANG C, WANG Z, et al. Three-dimensional Z-scheme $\text{AgCl/Ag}/\gamma\text{-TaON}$ heterostructural hollow spheres for enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. Appl Catal B, 2013, 142–143: 579–589.
- [18] HOU J, CHENG H, TAKEDA O, et al. Threedimensional bimetal-graphene-semiconductor coaxial nanowire arrays to harness charge flow for the photochemical reduction of carbon dioxide[J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(29): 8480–8484.
- [19] JIANG J, YU J G, CAO S. Au/ PtO nanoparticle-modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for plasmon-enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light[J]. Colloid Interface Sci, 2016, 461(1): 56–63.
- [20] LI A, ZHANG P, CHANG X et al. Gold nanorod@ TiO_2 yolk-shell nanostructures for visible-light-driven photocatalytic oxidation of benzyl alcohol[J]. Small, 2015, 11(16): 1892.
- [21] LONG R, LI Y, SONG L, et al. Coupling solar energy into reactions: Materials design for surface plasmon-mediated catalysis[J]. Small, 2015, 11(32): 3873–3889.
- [22] RAJPUT S, CHEN M X, LIU Y, et al. Spatial fluctuations in barrier height at the graphene-silicon carbide Schottky junction[J]. Nat Commun, 2013(4): 2752.
- [23] CAO S, YU J. Carbon-based H_2 -production photocatalytic materials[J]. Photochem Photobiol C, 2016, 27: 72–99.
- [24] BAI S, WANG L, CHEN X, et al. Chemically exfoliated metallic MoS_2 nanosheets: a promising supporting co-catalyst for enhancing the photocatalytic performance of TiO_2 nanocrystals[J]. Nano Res, 2015, 8: 175–183.
- [25] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, MENG F, et al. Highly active hydrogen evolution catalysis from metallic WS_2 nanosheets[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(8): 2608–2613.
- [26] Mahler B, Hoepfner V, Liao K, et al. Colloidal synthesis of 1T- WS_2 and 2H- WS_2 nanosheets: applications for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Chem Soc, 2014, 136(40): 14121–14127.
- [27] SONG S, CHENG B, YU J, et al. Structure effect of graphene on the photocatalytic performance of plasmonic $\text{Ag/Ag}_2\text{CO}_3\text{-rGO}$ for photocatalytic elimination of pollutants[J]. Appl Catal B, 2016, 181: 71–78.
- [28] COLEMAN J N. Liquid exfoliation of defect-free graphene[J]. Acc

- Chem Res, 2013, 46(1): 14–22.
- [29] 姜久兴, 闫俊杰, 孙宇, 等. 三维花状 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米异质结构的制备及其光催化性质研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2020, 25(3): 11–17.
JIANG Jiuxing X, Yan Junjie, Sun Yu, et al. J Harbin Univ Sci Technol(in Chinese), 2020, 25(3): 11–17.
- [30] NITHYA T, SANKEERTHANA B, ARULRA A, et al. Visible light induced efficient hydrogen production through semiconductor–semiconductor (S–C–S) interfaces formed between g- C_3N_4 and rGO/ Fe_2O_3 core-shell composites[J]. Catal Sci Technol, 2018, 8(19): 5081–5090.
- [31] MOTOLA M, BAUDYS M, ZAZPE R, et al. 2D MoS_2 nanosheets on 1D anodic TiO_2 nanotube layers: an efficient co-catalyst for liquid and gas phase photocatalysis[J]. Nanoscale, 2019, 11(48): 23126–23131.
- [32] CHEN B, MENG Y H, SHA J W. Preparation of $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ based nanocomposites for photocatalysis and rechargeable batteries: progress, challenges, and perspective[J]. Nanoscale, 2018, 10: 34–68.
- [33] WANG S, TANG B W, YANG W L, et al. The flower-like heterostructured $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ coated by amorphous Si-oxyhydroxides: An effective surface modification method for sulfide photocatalysts in photo-fenton reaction[J]. J J Alloys Compd, 2019, 784(5): 1099–1105.
- [34] GUERRA E, SHANMUGHARAJ A, CHOI W, et al. Thermally reduced graphene oxide-supported nickel catalyst for hydrogen production by propane steam reforming[J]. Appl Catal A, 2013, 468(5): 467–474.
- [35] ZHANG Y B, TAN Y W, STORMER H L, et al. Experimental observation of the quantum hall effect and Berry's phase in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065): 201–204.
- [36] MEYER J C, GEIM A K, KATSNELSON M I, et al. The structure of suspended graphene sheet[J]. Nature, 2007, 446(7131): 60–63.
- [37] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets *via* chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. Carbon, 2007, 45(7): 1558–1565.
- [38] LIU L, LANG J, ZHANG P, et al. Facile synthesis of Fe_2O_3 nanodots@nitrogen-doped graphene for supercapacitor electrode with ultralong cycle life in KOH electrolyte[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(14): 9335–9344.
- [39] ZHENG X, XU J, YAN K, et al. Space-confined growth of MoS_2 nanosheets within graphite: the layered hybrid of MoS_2 and graphene as an active catalyst for hydrogen evolution reaction[J]. Chem Mater, 2014, 26(7): 2344–2353.
- [40] ZHAO X, ZHU H, YANG X. Amorphous carbon supported MoS_2 nanosheets as effective catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Nanoscale, 2014, 6(18): 10680–10685.
- [41] ZHANG N, YANG M Q, TANG Z R, et al. Toward improving the graphene semiconductor composite photoactivity *via* the addition of metal ions as generic interfacial mediator[J]. ACS Nano, 2014, 8(1): 623–633.