

MoS₂ 中空微球的无模板水热法制备及压电催化性能

哈燕萍¹, 姚秉华², 陈应龙², 沈明虎²

(1. 西安热工研究院有限公司, 西安 710054; 2. 西安理工大学, 西安 710048)

摘 要: 设计能够有效利用多种能源的新型压电催化剂, 有助于解决当前环境修复和能源需求增加的挑战。以 MoO₃、KSCN 及 NaF 为起始原料, 采用一步无模板水热法成功制备一种具有高表面活性和优异压电特性的 MoS₂ 中空微球, 分别探讨了水热温度、水热时间及 NaF 添加量对制备 MoS₂ 中空微球的影响。结果表明: 当水热温度为 220 °C、水热时间为 16 h、NaF 添加量为 12 mmol 时, 制备的样品是粒径为 0.5~1.0 μm 的 1T 相 MoS₂ 中空微球。N₂ 吸附-脱附实验表明, MoS₂ 微球的比表面积为 57.67 m²/g, 孔径主要分布在 2~6 nm 之间, 平均孔径为 4.25 nm。揭示了 MoS₂ 中空微球形成机理, 并探讨了其压电催化降解动力学规律。通过压电催化降解模拟污染物评价了 MoS₂ 中空微球的催化性能。在超声振动下, 60 s 对亚甲基蓝和罗丹明 B 的降解率分别为 89.3% 和 98.9%。应用于水体抗生素的降解, 120 s 对环丙沙星的降解率为 94.7%。

关键词: 二硫化钼; 中空微球; 无模板水热法; 压电催化; 抗生素降解

中图分类号: O469 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-0991-09

网络出版时间: 2023-03-07



Preparation of MoS₂ Hollow Microspheres by Template Free Hydrothermal Method and Their Piezoelectric Catalytic Properties

HA Yanping¹, YAO Binghua², CHEN Yinglong², SHEN Minghu²

(1. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China; 2. School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: MoS₂ hollow microspheres with a high surface activity and superior piezoelectric properties were prepared by a one-step template-free hydrothermal method with MoO₃, KSCN and NaF as raw materials. The effects of hydrothermal reaction temperature, reaction time and NaF addition on the preparation of MoS₂ hollow microspheres were investigated. The results show that the samples prepared are 1T phase MoS₂ hollow microspheres with the sizes of 0.5–1.0 μm at the hydrothermal temperature of 220 °C, the hydrothermal time of 16 h, and the amount of NaF added of 12 mmol. According to the results of N₂ adsorption-desorption experiments, the specific surface area of MoS₂ microspheres is 57.67 m²/g, the pore sizes are mainly distributed between 2–6 nm, and the average pore size is 4.25 nm. The catalytic performance of MoS₂ microspheres was evaluated via piezoelectric catalytic degradation of methylene blue solution. Under the action of ultrasound, the degradation rate of MB is 89.3%, and Rhodamine B is 98.9% at 60 s. In the degradation of antibiotics in water, the degradation rate of ciprofloxacin within 120 s is 94.7%.

Keywords: molybdenum disulfide; hollow microspheres; template-free hydrothermal method; piezocatalysis; antibiotics degradation

鉴于有机废水中含有大量难降解、有毒的有机污染物, 特别是抗生素的污染, 其有效处理已成为可持续发展的一个日益重要的问题。传统的生物处理技术在难降解、有毒有机污染物处理方面效率低下, 促使人们寻求更有效的新技术。化学高级氧化

技术(AOPs)包括光催化、湿法催化氧化、超声化学氧化、O₃ 氧化、电化学氧化、Fenton 氧化等已被用于有机污染物的直接矿化或通过氧化提高有机污染物的生物降解能力^[1-6]。由于能源消耗较大, 催化剂难以回收利用, 容易受到水质及外界条件的影响,

收稿日期: 2022-08-21。 修订日期: 2022-10-12。

基金项目: 国家自然科学基金(22072114); 陕西省重点研发计划(2020KW-070)。

第一作者: 哈燕萍(1993—), 女, 硕士, 工程师。

通信作者: 姚秉华(1957—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-08-21. Revised date: 2022-10-12.

First author: HA Yanping (1993—), Female, Master, Intermediate Engineer.

E-mail: hayanping@tpri.com.cn

Correspondent author: YAO Binghua (1957—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: bhayao@xaut.edu.cn

如 pH 值、有机物含量、碳酸及碳酸氢盐含量和反应温度等,限制了其广泛应用。采用新能源技术进行环境治理是克服全球能源短缺、满足人类社会可持续发展的一个重要解决途径,而机械能作为可循环再生新能源在过去的几十年中逐渐被人们所认知并开发利用。海洋、湖泊、河流以及鼓风曝气等污水处理工艺中都广泛存在着水波能,包括水的上下浮动、水浪、水流、水的拍打等。压电催化是近年来提出的一种全新的催化方式,利用压电材料吸收环境中广泛存在的机械能(如超声波振动或搅拌)产生的极化电场,驱动自由电子和空穴迁移到材料表面降解污染物,被认为是一种很有前途的绿色环境修复技术。

自 2010 年 Hong 等^[7-8]报道了压电材料 ZnO 与 BaTiO₃ 在超声波作用下能够将 H₂O 分解为 H₂ 和 O₂ 以来,压电催化研究引起了人们的广泛兴趣^[9-16]。MoS₂ 是一种非对称过渡金属二硫化物,2014 年, Wu 等^[17]发现二维 MoS₂ 纳米花具有超高效的压电催化作用,周期性的拉伸和释放奇数层的 MoS₂ 片,会产生压电电压和电流输出,并且单片层的 MoS₂ 表现出了最高的机电转化效率,并发现在单层和少层 MoS₂ 纳米花的边缘位置具有较高的压电势,在避光条件下超声处理罗丹明 B (RhB) 时观察到 MoS₂ 纳米花高的压电光催化活性。本课题组曾将剥离后单片层的 MoS₂ 应用于压电催化降解研究,实现了高效降解抗生素环丙沙星^[18],但剥离后催化剂尺寸太小,难以实现回收分离。中空纳米结构具有高的活性表面积和较少的团聚结构,但目前大多采用软模板法制备中空微球,虽然模板很容易去除,但由于软模板容易变形使得中空微球的形貌和尺寸难以控制^[19-21]。因此寻找一种高效稳定、易于调控的中空微球制备方法尤为重要。本工作以 MoO₃、KSCN 及 NaF 为起始原料,利用简单的无模板水热法制备 MoS₂ 压电催化剂,通过调控水热反应的温度、时间及 NaF 添加量来设计多层的 MoS₂ 中空结构微球作为压电催化材料,探讨不同反应条件对催化剂微观形貌及压电催化性能的影响,为高效压电催化剂的设计和开发提供参考。

1 实验

1.1 样品制备

将 0.863 7 g MoO₃、1.749 2 g KSCN 及一定量 (0.251 9、0.503 9、0.755 8 g) NaF 加入到 30 mL H₂O 与 10 mL 丙三醇的混合溶剂中,在室温下连续搅

拌 10 min 形成均匀溶液后转入容积为 50 mL 的聚四氟乙烯内衬反应釜,在一定温度(200、220 °C 及 240 °C)下反应数小时(4、8、12、16 h)。反应结束后,利用高速离心机分离并用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次后将收集产物放入真空干燥箱中,在 60 °C 真空干燥 12 h,即可得到黑色 MoS₂ 粉末样品。

1.2 样品表征

采用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪对 MoS₂ 中空微球进行结构和物相分析,管电流为 30 mA,管电压为 40 kV, Cu-K_α 靶, 2 θ 范围为 5°~80°,扫描速率为 5(°)/min。利用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察压电催化剂的表面形貌及尺寸,扫描电子显微镜配备的 EDS 附件对 MoS₂ 中空微球的元素组成及含量进行测试。采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪测试 MoS₂ 中空微球中的元素组成及各元素化学态,以 C 1s=284.8 eV 为基准对所制备 MoS₂ 中空微球压电催化剂中各元素的结合能进行校正。采用 JW-BK122W 型静态氮吸附仪测定 MoS₂ 中空微球的比表面积及孔径尺寸和孔径分布,其中, N₂ 作为吸附质,以 He 作载气。

1.3 压电催化性能评价

压电催化降解实验是在 JY92-IIN 型超声波细胞粉碎机中进行。反应开始前开启循环冷却泵,保证整个实验过程中反应体系处于(20±2) °C 的恒温环境中。向烧杯中加入 100 mL 染料或抗生素溶液及 100 mg 催化剂,将超声波探头伸入溶液液面以下 1.0 cm 处,静止 30 min 使催化剂与待降解溶液充分接触,达到吸附平衡。继而开启超声波开关,每间隔 10 s 取 1 次溶液,过滤掉其中的催化剂颗粒后取上清液测定降解物在其最大吸收波长处的吸光度,根据 Lambert-Beer 定律计算降解率(D)。通过降解率的大小评价催化剂的压电催化效果。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相与形貌

图 1 为不同水热温度、水热时间和 NaF 添加量下制备的 MoS₂ 中空微球的 XRD 谱。由图 1 可见,样品在 9.1°、18.3°、33.4°及 57.8°处出现了 4 个特征衍射峰,这与 1T 相 MoS₂ 晶型相一致^[22-23]。同时发现随着温度的升高, MoS₂ 的晶面衍射峰强度也在逐渐升高,表明水热温度的升高有利于 MoS₂ 的结晶。水热时间为 4 h 时制备的样品在 18.9°、30.2°、38.4°及 44.6°处出现的晶面衍射峰归属于 K₂NaMoO₃F₃;

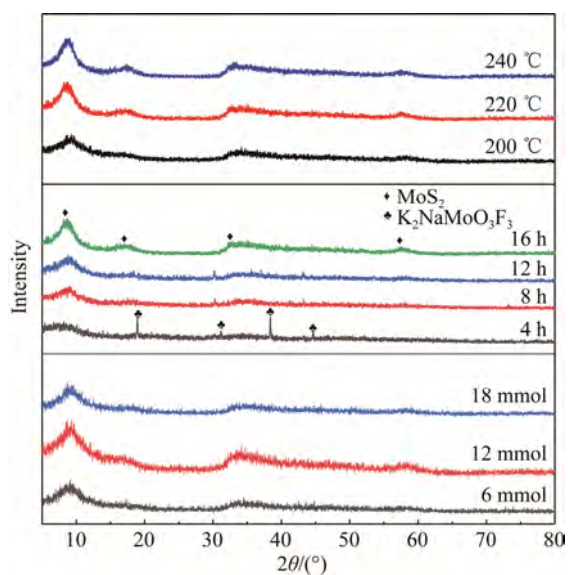


图 1 不同水热温度、水热时间和 NaF 添加量制备 MoS_2 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of MoS_2 prepared at different hydrothermal temperatures, hydrothermal reaction times and NaF addition

当反应时间增加至 8 h 及 12 h 时, $\text{K}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$ 的衍射峰强度逐渐降低, MoS_2 的衍射峰强度则逐渐增

大; 当水热时间延长到 16 h 时, 样品中只出现了 MoS_2 的晶面衍射峰。由上述结果可知, 水热过程中先生成中间产物 $\text{K}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$, 随着反应时间的增加, $\text{K}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$ 被逐渐硫化, 全部转化为 MoS_2 。不同添加量的 NaF 对制备样品的晶面衍射峰无明显变化, 说明 NaF 的添加量对 MoS_2 的结晶性无太大影响。

图 2a~图 2c 为不同水热温度下所制备样品的 SEM 照片。200 °C 时制备的样品为形状不规则且大小不均匀的纳米球; 温度升高至 220 °C 时, 样品为表面具有褶皱的中空微球, 大小均匀, 粒径为 1 μm 左右; 当水热温度增加至 240 °C 时, 微球粒径变大, 这是由于水热温度较低抑制了晶体的生长, 导致其形状不规则, 而水热温度过高时, 晶体的生长速率较快, 容易发生团聚。图 2d~图 2g 为不同水热时间下所得样品的 SEM 照片, 图中圆圈标记处可清楚观察到样品形貌随水热时间增长而发生的变化。当水热时间较短时, 先生成一种光滑球状的中间产物。随着水热时间增长, MoS_2 开始在所生成的中间产物表面生长形成“核-壳”结构, 当水热反应为 16 h 时, 处于内部的 $\text{K}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$ “核”被完全反应掉, 只留

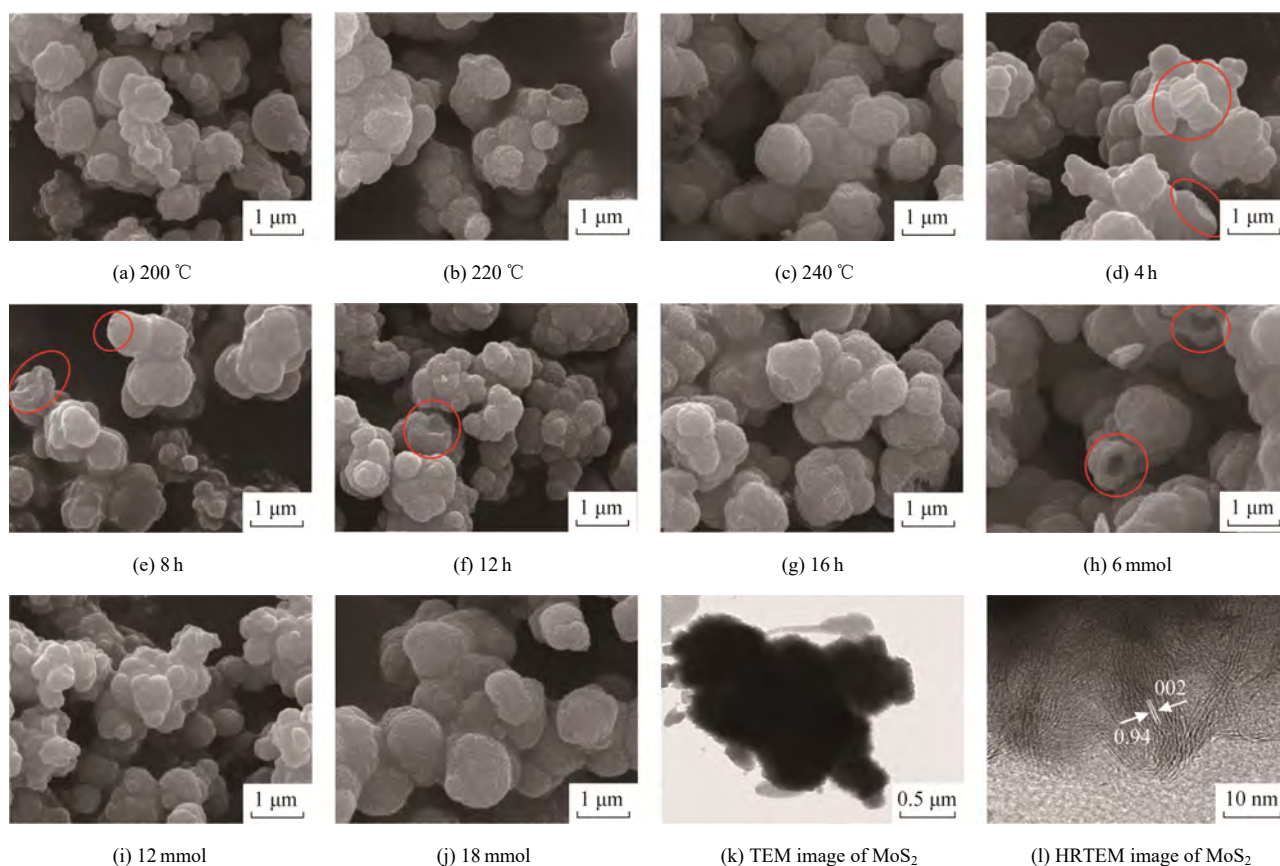


图 2 不同条件下制备 MoS_2 样品的 SEM 照片及图 2g 样品的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 2 SEM images of as prepared MoS_2 samples under different conditions; TEM and HRTEM images of Fig. 2(g) sample

下外层的 MoS_2 “壳”，形成 MoS_2 中空微球。由图 2h~图 2j 可见，当 NaF 添加量为 6 mmol 时，得到形状规则的球状产物，但其粒径不太均匀；添加量为 12 mmol 时，样品为粒径均匀的中空微球；NaF 添加量为 18 mmol 时，产物粒径变大，部分微球粒径大于 $1\ \mu\text{m}$ 。通过 TEM 进一步研究了 MoS_2 微球的结构，如图 2k~图 2l 所示， MoS_2 微球边缘清晰的显示出层状结构。边缘的高分辨率 TEM (HRTEM) 照片显示， MoS_2 纳米片层间距为 0.94 nm，对应于 1T 相 MoS_2 的(002)晶面。

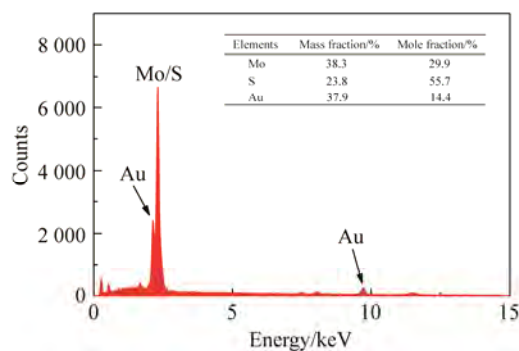
选取图 2g 所示的 MoS_2 中空微球进行 EDS 分析。由图 3a 的结果可以看出，EDS 谱出现了 Mo、S 及 Au 3 种元素特征峰，其中 Au 元素来自于样品表面进行喷金处理。同时，由内插表可知，Mo 与 S 的原子比为 1:1.96，与理论值 1:2 接近，说明利用无模板法成功制备了 MoS_2 中空微球。对图 2g 所示 MoS_2 中空微球进行 N_2 吸附脱附等温线测试，结果如图 3b 所示。由图 3b 可见，制备的 MoS_2 中空微球的等温吸脱附曲线为 IV 类等温线，且吸附曲线和脱附曲线间形成 H3 型的回滞环，表明制备的

MoS_2 中空微球具有介孔结构，计算其比表面积为 $57.7\ \text{m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 2~6 nm 之间，平均孔径为 4.25 nm。

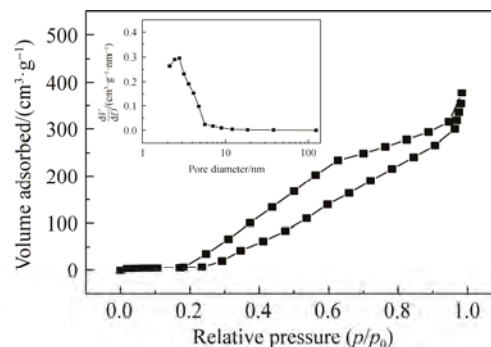
为了进一步考察所制备中空微球中各元素的化学状态，选取添加 12 mmol NaF 时、220 °C 和反应 16 h 制备的 MoS_2 中空微球进行 XPS 测试，结果如图 4 所示。由图 4a 可见，所制备 MoS_2 中空微球中含有 C、O、S 以及 Mo 4 种元素。从图 4b 可以看出，样品在 228.9 eV 和 232.1 eV 处出现 2 个峰，分别对应于 1T- MoS_2 晶体的 $\text{Mo}\ 3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo}\ 3d_{3/2}$ ，说明 Mo 在样品以 Mo^{4+} 形式存在。此外， MoS_2 中空微球 S 2p 光谱(图 4c)中 161.7 eV 和 163.0 eV 处的 2 个峰分别归属于 $\text{S}\ 2p_{3/2}$ 和 $\text{S}\ 2p_{1/2}$ 。以上结果表明所得到产物为 1T- MoS_2 ，无其他杂质，这与 XRD 及 EDS 谱结果一致。

2.2 MoS_2 中空微球形成机理

结合 XRD、SEM 结果和文献中对中空微球生长机理的报道^[24–25]，对无模板法制备 MoS_2 中空微球的形成机理进行了分析，其生长过程如图 5 所示。首先， MoO_3 、 K^+ 、 Na^+ 及 F⁻ 先发生反应，生成实心



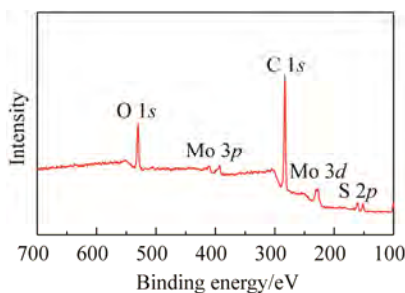
(a) EDS spectrum



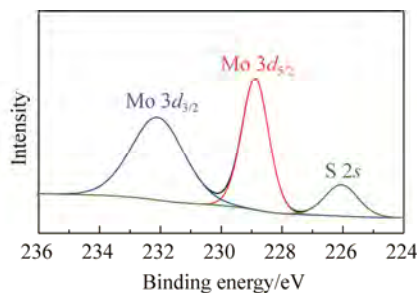
(b) N_2 isothermal adsorption-desorption curve

图 3 NaF 为 12 mmol、220 °C 反应 16 h 时制备样品的 EDS 谱和 N_2 等温吸-脱附曲线

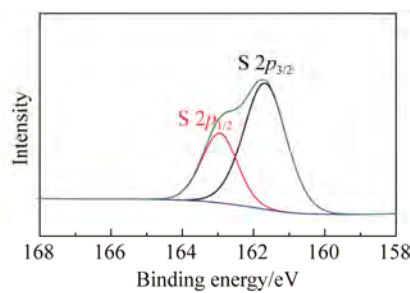
Fig. 3 EDS spectrum and N_2 isothermal adsorption-desorption curve of prepared sample under conditions of 12 mmol NaF, 220 °C and 16 h



(a) Survey



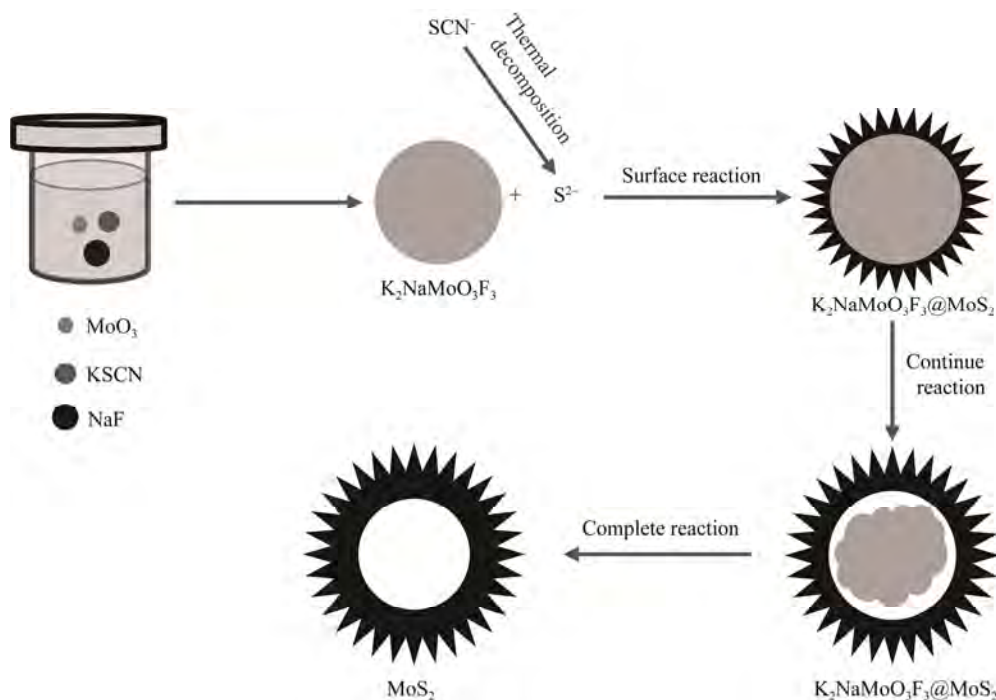
(b) Mo 3d



(c) S 2p

图 4 无模板法制备 MoS_2 中空微球的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of MoS_2 hollow microspheres prepared by template-free method

图 5 无模板法制备 MoS₂ 中空微球的生长机理示意图Fig. 5 Sketch of growth mechanism of MoS₂ hollow microspheres prepared by template-free method

的 K₂NaMoO₃F₃ 球状颗粒。当水热时间逐渐增加时, SCN⁻ 分解产生 S²⁻, 此时, K₂NaMoO₃F₃ 与 S²⁻ 发生反应, 在 K₂NaMoO₃F₃ 的表面生成 MoS₂, 从而形成 1 个在 K₂NaMoO₃F₃ 核外包覆 MoS₂ 壳的“核-壳”结构。随着反应的进行, S²⁻ 穿过外层松散的 MoS₂ 与 K₂NaMoO₃F₃ 继续反应, 直到 K₂NaMoO₃F₃ 反应完全, 得到 MoS₂ 中空微球。

2.3 压电催化性能

2.3.1 不同水热温度下制备的 MoS₂ 中空微球压电催化性能 图 6 为不同水热温度对 MoS₂ 中空微球压电催化降解 MB 溶液(10 mg/L)性能的影响。从图 6 可以看出, 当水热温度为 200 °C 及 240 °C 时, MoS₂ 中空微球对 MB 的降解率分别为 79.2% 和 60.4%; 当水热温度为 220 °C 时, 降解率达到 89.3%。这是由于水热温度为 200 °C 时, MoS₂ 中空微球的结晶性能较差; 水热温度升高时, MoS₂ 中空微球的结晶性提高, 压电催化性能也有所提升, 但水热温度继续升高时, 微球粒径增大且出现团聚现象, 导致样品的压电催化性能降低。

2.3.2 不同水热时间下制备的 MoS₂ 中空微球压电催化性能 图 7 为不同水热时间对 MoS₂ 中空微球压电催化性能的影响。当水热时间为 4 h 时, MoS₂ 中空微球对 MB 的降解率仅为 46.8%; 当水热时间逐渐延长, 其降解率逐渐升高, 当水热时间为 16 h 时, 样品对 MB 的降解率可达 89.3%。这是由

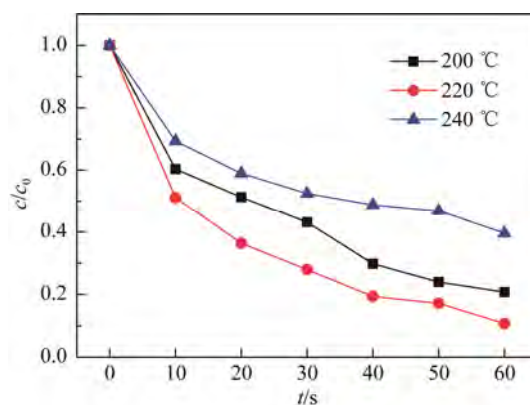


图 6 不同水热温度下制备的 MoS₂ 中空微球的压电催化性能
Fig. 6 Piezocatalytic properties of MoS₂ hollow microspheres prepared at different hydrothermal temperatures

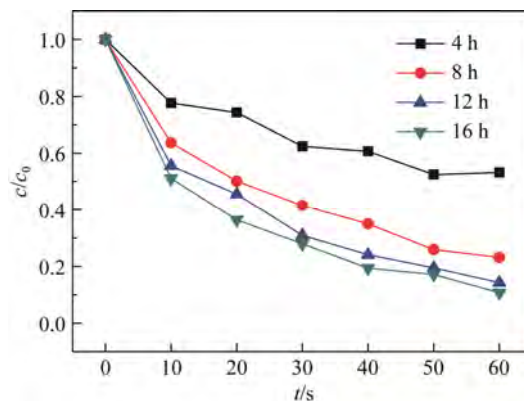


图 7 不同水热时间下制备的 MoS₂ 中空微球压电催化性能
Fig. 7 Piezocatalytic properties of MoS₂ hollow microspheres prepared under different hydrothermal times

于当水热时间为 4 h 时, 制备样品中 $\text{K}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$ 的量较高, 其降解性能较差; 随着反应时间的加长, 产物中 $\text{K}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$ 的量逐渐降低, MoS_2 的量逐渐升高, 导致样品的压电催化性能逐渐提升; 当水热时间为 16 h 时, 中间产物 $\text{K}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$ 完全被转化为 MoS_2 , 因此所得到的样品对 MB 具有最佳的压电催化活性。

2.3.3 不同 NaF 添加量下制备的 MoS_2 中空微球压电催化性能 图 8 为 NaF 添加量对 MoS_2 中空微球压电催化性能的影响。由图 8 可见, 当 NaF 添加量为 6、12 mmol 及 18 mmol 时, 所制备 MoS_2 中空微球在 60 s 内对 MB 的降解率分别为 76.7%、89.3% 及 85.4%。这是由于当 NaF 添加量为 6 mmol 时, 样品结晶性能较差导致其压电催化活性不高。当 NaF 的添加量增加到 12 mmol 时, 样品结晶性能变好, 故压电催化性能也随之变好; 但当 NaF 添加量继续增加到 18 mmol 时, 其压电催化活性并没有得到进一步提升, 这是由于所制备的 MoS_2 中空微球粒径变大导致。

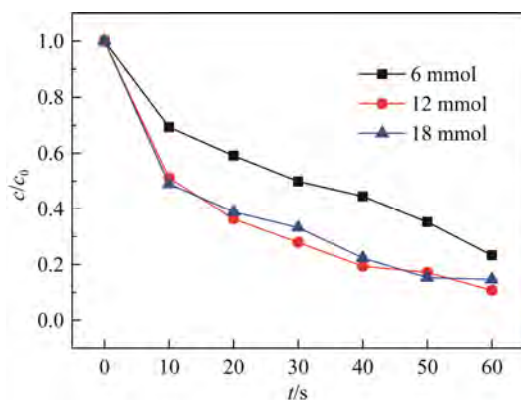
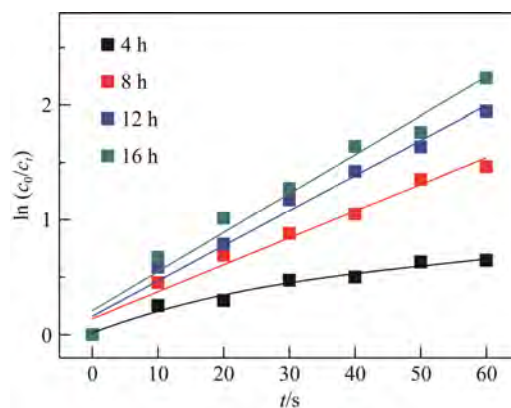


图 8 不同 NaF 添加量下制备的 MoS_2 中空微球压电催化性能
Fig. 8 Piezocatalytic properties of MoS_2 hollow microspheres prepared at different NaF additions

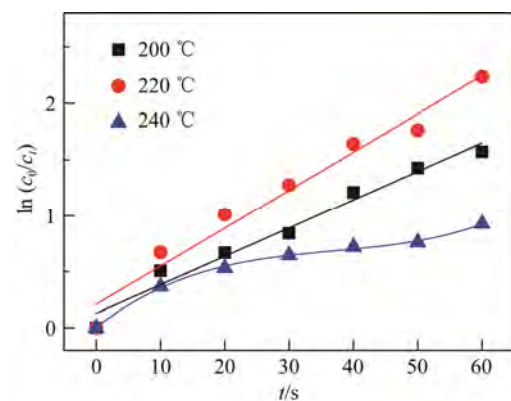
2.3.4 降解反应动力学研究 对各样品压电催化降解 MB 的降解反应使用 Langmuir–Hinshelwood 模型进行了动力学模拟, 其方程式为:

$$\ln(c_0/c_t) = kt \quad (1)$$

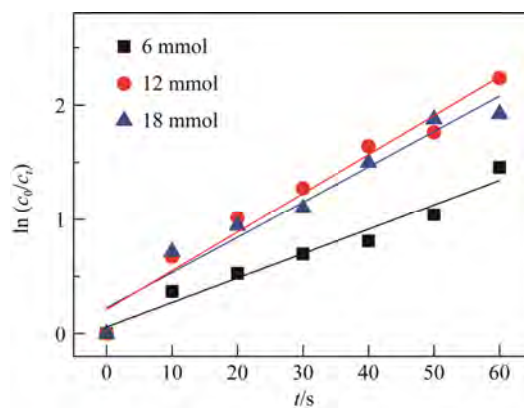
其中: c_0 为 MB 溶液的初始浓度(mg/L); c_t 为其 t 时刻 MB 溶液的浓度(mg/L); k 为一级反应动力学速率常数。图 9 为不同水热温度、不同水热时间及不同 NaF 添加量下所制备 MoS_2 中空微球降解 MB 的动力学曲线。由图 9 可见, 当水热温度为 240 °C、水热时间为 4 h 时所制备的 2 个样品催化降解 MB 的反应不符合 Langmuir–Hinshelwood 一级动力学模



(a) Hydrothermal temperatures



(b) Hydrothermal reaction time



(c) NaF additions

图 9 MoS_2 中空微球降解 MB 的动力学曲线

Fig. 9 Kinetic curves for the degradation of MB over MoS_2 hollow microspheres

型, 而符合 3 次多项式模型, 其动力学方程分别为:

$$\ln(c_0/c_t) = 9.58889 \times 10^{-6} t^3 - 0.00106 t^2 + 0.04464 t + 0.00319 \quad (2)$$

$$\ln(c_0/c_t) = 1.78333 \times 10^{-6} t^3 - 0.00029 t^2 + 0.02142 t + 0.01624 \quad (3)$$

其中: 回归系数 R^2 分别为 0.9961 和 0.9516。其他样品催化降解 MB 的降解反应均遵循一级动力学规律, 各组数据的线性相关度良好, 线性回归系数 R^2

值均在 0.95 以上,其动力学方程及其相关参数归纳于表 1 所示。

2.3.5 空白对照实验 为了探讨超声波对降解物存在的破坏和催化剂吸附作用的影响,以 MB 为降解模型,进行空白对照实验。由图 10a 可见,当只加超声波而不加入催化剂时,降解 60 s, MB 溶液浓度与初始浓度相比仅降低 7.8%;当只加入催化剂而无超声波作用时,降解 60 s,可得 MB 溶液浓度降低 14.8%,而通过压电催化作用降解 60 s 后,MB 溶液浓度降低 89.3%。由上述结果可知,超声波的破坏作用和催化剂对降解物的吸附作

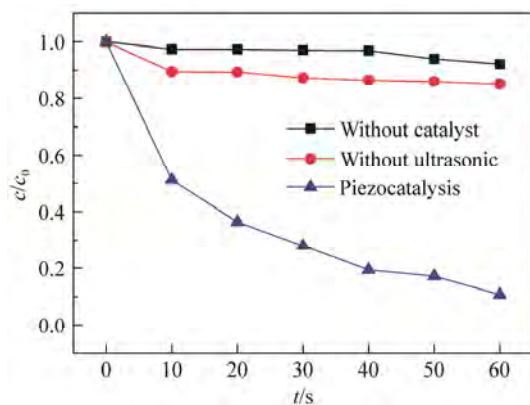
用对降解实验结果的影响不显著。同时,也说明压电催化降解过程中,催化剂和超声波必须协同作用,才会发生压电催化降解反应。为了进一步考察催化剂的吸附性能,延长了催化剂在超声前吸附的时间,并且在停止超声 30 min 后测定了 MB 的浓度,结果如图 10b 所示。可以看出在超声开始前吸附 30 min 后,MB 的浓度下降了 18.6%,吸附达到动态平衡。超声结束后继续静止 30 min 后测定,发现 MB 紫外吸收曲线基本变化不大,这也与在超声前吸附 30 min 实验中达到动态平衡得到的结论一致。

表 1 不同水热温度、水热时间及 NaF 添加量下所制备样品降解 MB 的动力学方程及其参数

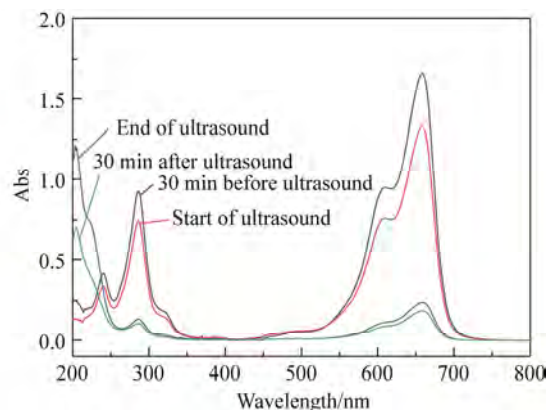
Table 1 Kinetic equations and parameters of MB degradation of prepared samples under different hydrothermal temperatures, hydrothermal times and NaF additions

Condition type	Conditions	Kinetic equations	k/s^{-1}	$t_{1/2}/s$	R^2
Hydrothermal temperatures	200 °C	$\ln(c_0/c_t)=0.025\ 38t+0.128\ 10$	0.025 38	22.3	0.969 8
	220 °C	$\ln(c_0/c_t)=0.033\ 98t+0.208\ 42$	0.033 98	14.3	0.963 1
Hydrothermal times	8 h	$\ln(c_0/c_t)=0.023\ 40t+0.139\ 09$	0.023 40	23.7	0.967 5
	12 h	$\ln(c_0/c_t)=0.030\ 62t+0.160\ 22$	0.030 62	15.7	0.974 8
	16 h	$\ln(c_0/c_t)=0.033\ 98t+0.208\ 42$	0.033 98	14.3	0.963 1
NaF additions	6 mmol	$\ln(c_0/c_t)=0.021\ 44t+0.056\ 12$	0.021 44	29.7	0.959 1
	12 mmol	$\ln(c_0/c_t)=0.033\ 98t+0.208\ 42$	0.033 98	14.3	0.963 1
	18 mmol	$\ln(c_0/c_t)=0.030\ 90t+0.224\ 08$	0.030 90	15.2	0.943 2

k : First order reaction kinetic rate constant; $t_{1/2}$: Half-life period; R^2 : Linear regression coefficient.



(a) Blank control experiments



(b) UV-Vis absorption spectra of degradation of MB

图 10 空白对照实验和 MB 降解的紫外可见吸收光谱

Fig. 10 Blank control experiments and UV-Vis absorption spectra of degradation of MB

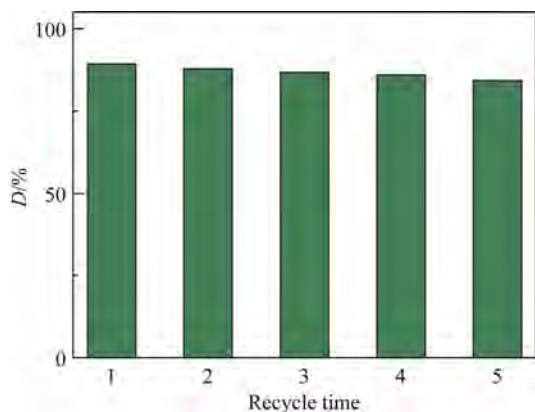
2.3.6 循环稳定性 为了评价样品的循环稳定性,将添加 12 mmol NaF、220 °C 反应 16 h 所制备的 MoS₂ 中空微球催化剂在不同功率下超声 60 s,考察样品对 MB 的降解情况。随着超声波功率从 100 W 每间隔 50 W 增加到 300 W 时,MB 的降解率分别为 89.2%、92.8%、94.7%、96.9%和 98.3%。可见随着超声功率的增大,降解率也在逐渐增大。考

虑节能环保等因素选择 100 W 进行 5 次循环实验,结果如图 11a 所示。从图 11a 可以看出,在执行 5 个循环后,样品的降解率没有明显下降,仍然显示出较高的压电催化活性。该结果清楚地表明,MoS₂ 空心微球具有较高的压电催化活性和良好的稳定性。同时,获得压电催化降解前后的样品形貌(图 11b)。与初始样品相比,样品的形貌没有明显变

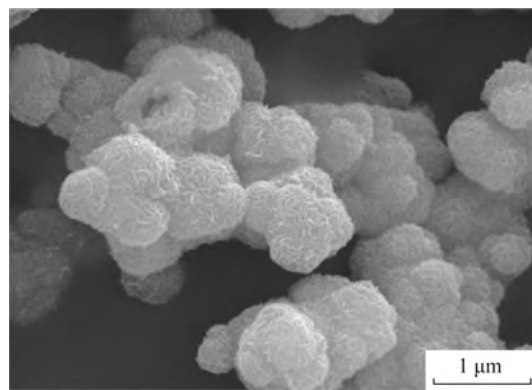
化, 这意味着样品的在超声的作用下破坏不严重, 结构和性能比较稳定。

2.3.7 MoS₂ 中空微球应用研究 为了考察无模板法所制备 MoS₂ 中空微球在实际应用中对其他染料及抗生素类污染物的压电催化活性, 选取水热温度为 220 °C、水热时间 16 h、NaF 添加量为 12 mmol 时所制备 MoS₂ 中空微球, 以 RhB (20 mg/L)、CIP (20 mg/L) 为降解模型进行了压电催化降解实验。从

图 12 可以看出, 在超声波驱动下, 随着降解时间的加长, 目标降解物在其最大吸收波长处的吸收峰强度逐渐降低, 表明其浓度逐渐减小。当降解时间为 60 s 时, 所制备 MoS₂ 中空微球对 RhB 的降解率为 98.9%, 120 s 内对 CIP 的降解率为 94.7%。表明采用无模板法所制备 MoS₂ 中空微球对染料及抗生素类污染物均具有优异的压电催化降解活性, 具有较高的实际应用价值。

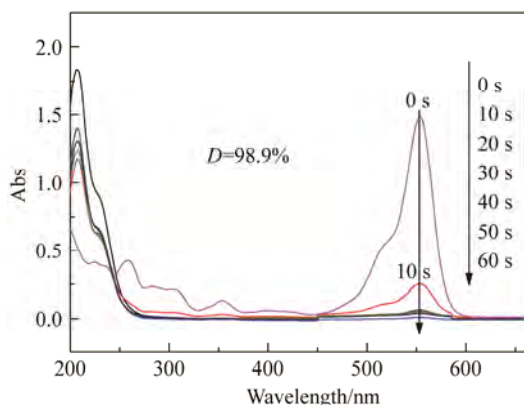


(a) Number of cycles

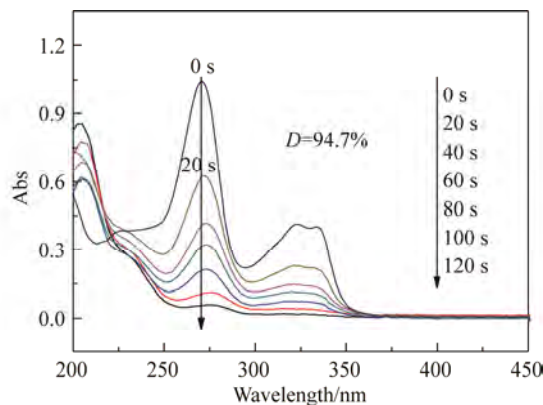


(b) SEM image after 5 cycles

图 11 循环稳定性实验
Fig. 11 Cyclic stability test



(a) RhB



(b) CIP

图 12 MoS₂ 中空微球降解 RhB 和抗生素 CIP 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 12 UV-Vis spectra of degradation of RhB dye and CIP antibiotics over MoS₂ hollow microspheres

3 结论

采用无模板法制备了 MoS₂ 中空微球压电催化剂, 研究了不同水热温度, 水热时间及 NaF 添加量对其结晶性能、微观形貌及压电催化活性的影响, 探讨了 MoS₂ 中空微球的形成机理。结果表明, 制备的样品为中空微球, 属于 1T 相 MoS₂ 晶体, 粒径

在 0.5~1.0 μm 之间, 表面具有褶皱。通过动力学模拟发现, 当水热温度为 240 °C、水热时间为 4 h 时制备的 MoS₂ 中空微球对 MB 的降解反应符合 3 次多项式模型, 其余各样品均遵循一级动力学规律。超声波的破坏作用和催化剂对降解物的吸附作用对降解实验结果的影响可忽略不计。当水热温度为 220 °C、水热时间为 16 h、NaF 添加量为 12 mmol

时, 所制备样品具有最好的结晶性能及微观形貌, 循环稳定性能良好, 60 s 对 MB 和 RhB 的降解率分别达 89.3%和 98.9%, 120 s 对 CIP 的降解率为 94.7%。

参考文献:

- [1] LIU H, WANG C, WANG G. Photocatalytic advanced oxidation processes for water treatment: Recent advances and perspective[J]. *Chem Asian J*, 2020, 15(20): 3239–3253.
- [2] MADHAVAN J, THEERTHAGIRI J, BALAJI D, et al. Hybrid advanced oxidation processes involving ultrasound: An overview[J]. *Molecules*, 2019, 24(18): 3341.
- [3] WANG B, SONG Z, SUN L. A review: Comparison of multi-air-pollutant removal by advanced oxidation processes—industrial implementation for catalytic oxidation processes[J]. *Chem Eng J*, 2021, 409: 128136.
- [4] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review[J]. *Water Res*, 2018, 139: 118–131.
- [5] OTURAN M A. Electrochemical advanced oxidation technologies for removal of organic pollutants from water[J]. *Environ Sci Pollut R*, 2014, 21(14): 8333–8335.
- [6] RIBEIRO A R L, MOREIRA N F F, PUMA G L, et al. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies[J]. *Chem Eng J*, 2019, 363: 155–173.
- [7] HONG K S, XU H, KONISHI H, et al. Direct water splitting through vibrating piezoelectric microfibers in water[J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1(6): 997–1002.
- [8] HONG K S, XU H, KONISHI H, et al. Piezo-electro-chemical effect: A new mechanism for azo dye decolorization in aqueous solution through vibrating piezoelectric microfibers[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(24): 13045–13051.
- [9] WANG Y, WEN X, JIA Y, et al. Piezo-catalysis for nondestructive tooth whitening[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1–11.
- [10] FENG Y, LING L, WANG Y, et al. Engineering spherical lead zirconate titanate to explore the essence of piezo-catalysis[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 481–486.
- [11] TU S, GUO Y, ZHANG Y, et al. Piezocatalysis and piezo-photocatalysis: Catalysis classification and modification strategy, reaction mechanism, and practical application[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(48): 2005158.
- [12] WU J, XU Q, LIN E, et al. Insights into the role of ferroelectric polarization in piezocatalysis of nanocrystalline BaTiO₃[J]. *ACS Appl Mater*, 2018, 10(21): 17842–17849.
- [13] FENG W, YUAN J, ZHANG L, et al. Atomically thin ZnS nanosheets: Facile synthesis and superior piezocatalytic H₂ production from pure H₂O[J]. *Appl Catal B*, 2020, 277: 119250.
- [14] BISWAS A, SAHA S, JANA N R. ZnSnO₃ nanoparticle-based piezocatalysts for ultrasound-assisted degradation of organic pollutants[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2(2): 1120–1128.
- [15] HUANG H, TU S, ZENG C, et al. Macroscopic polarization enhancement promoting photo-and piezoelectric-induced charge separation and molecular oxygen activation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(39): 11860–11864.
- [16] TU S, HUANG H, ZHANG T, et al. Controllable synthesis of multi-responsive ferroelectric layered perovskite-like Bi₄Ti₃O₁₂: Photocatalysis and piezoelectric-catalysis and mechanism insight[J]. *Appl Catal B*, 2017, 219: 550–562.
- [17] WU W, WANG L, LI Y, et al. Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics[J]. *Nature*, 2014, 514(7523): 470–474.
- [18] MA W, YAO B, ZHANG W, et al. A novel multi-flaw MoS₂ nanosheet piezocatalyst with superhigh degradation efficiency for ciprofloxacin[J]. *Environ Sci Nano*, 2018, 5(12): 2876–2887.
- [19] TONG H, XU Y, CHENG X, et al. One-pot solvothermal synthesis of hierarchical WO₃ hollow microspheres with superior lithium ion battery anode performance[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 210: 147–154.
- [20] WANG Y Y, ZHOU G Q, GUO J, et al. Controllable preparation of porous ZnO microspheres with a niosome soft template and their photocatalytic properties[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(10): 12467–12474.
- [21] LOU X W, ARCHER L A, YANG Z. Hollow micro-/nanostructures: Synthesis and applications[J]. *Adv Mater*, 2008, 20(21): 3987–4019.
- [22] WANG X, LI H, LI H, et al. 2D/2D 1T-MoS₂/Ti₃C₂ MXene heterostructure with excellent supercapacitor performance[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(15): 0190302.
- [23] LI Z, FAN R, HU Z, et al. Ethanol introduced synthesis of ultrastable 1T-MoS₂ for removal of Cr(VI)[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 394: 122525.
- [24] WANG M, LI G D, XU H Y, et al. Enhanced lithium storage performances of hierarchical hollow MoS₂ nanoparticles assembled from nanosheets[J]. *ACS Appl Mater*, 2013, 5(3): 1003–1008.
- [25] YE L, GUO W, YANG Y, et al. Directing the architecture of various MoS₂ hierarchical hollow cages through the controllable synthesis of surfactant/molybdate composite precursors[J]. *Chem Mater*, 2007, 19(25): 6331–6337.