



Z 型 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合微球的构建及其光催化性能

杨帆, 鞠丙强, 黄凯, 汪洋

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 采用化学沉淀法使 Ag_3PO_4 纳米粒子负载在 MoS_2 纳米微球表面上获得 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料, 利用 X 射线衍射、电子显微镜等手段分析其成分和微观结构, 并以该复合材料为催化剂催化降解亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO), 研究其光催化性能。结果表明: 在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料制备中改变 AgNO_3 的浓度, 能够使 MoS_2 上 Ag_3PO_4 纳米粒子的尺寸及分布发生变化; 当 AgNO_3 的浓度为 20.0 mM 时, 经可见光照射 12 min 后, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料对亚甲基蓝(MB)催化降解效率为 100.0%, 而经可见光照射 30 min 后, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料对甲基橙(MO)催化降解效率为 100.0%, 且 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 光催化剂连续四次光催化降解 MO 后, 其降解效率仍保持在 90.2% 以上。

关键词: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$; Z-scheme; 光催化性能

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0599-09

Fabrication of Z-scheme and photocatalytic performance of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ composite microsphere

YANG Fan, JU Bingqiang, HUANG Kai, WANG Yang

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this study, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ composites were prepared via MoS_2 microsphere loading Ag_3PO_4 nanoparticles on surface with chemical precipitation method, the microstructure and components of the as-prepared $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ composite were analyzed via X-ray diffraction technology and electron microscopy, and its photocatalytic performance was studied by catalytic degradation of MB and MO with the composite as catalyst. The results indicate that the change of the concentration of AgNO_3 in the preparation of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ composite would lead to change in the size and distribution of Ag_3PO_4 nanoparticles on MoS_2 ; under the condition of exposure to visible light for 12 min with AgNO_3 concentration of 20.0 mM, the catalytic degradation efficiency of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ composite to MB is 100.0%; under the condition of exposure to visible light for 30 min, the catalytic degradation efficiency of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ composite to MO is 100.0%; the catalytic degradation efficiency of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ photocatalyst still remain above 90.2% after four times of catalytic degradation of MO.

Key words: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$; Z-scheme; photocatalytic performance

0 引言

半导体光催化剂作为一种环境友好型材料,能

够利用太阳能解决目前的水质污染问题,因而受到了研究者的广泛关注^[1-5]。然而,半导体光催化材料低的可见光吸收率和高载流子复合效率限制了其

收稿日期: 2018-12-11 网络出版日期: 2019-02-28

作者简介: 杨帆(1991—),女,安徽池州人,硕士研究生,主要从事光催化剂材料方面的研究。

通信作者: 汪洋, E-mail: wwy2001@sina.com

在实际生活中的应用^[6-7]。为了解决这一问题,诸多研究者致力于二元及多元复合微球光催化材料的制备,以合成性能更稳定、催化效率更高的复合型光催化材料^[8]。相比于一元光催化材料,二元及多元光催化复合微球能够提高可见光吸收率和载流子分离效率,在充分发挥各组分性能的同时产生协同效应,使其达到对有机污染物进行降解的效率,从而改善催化剂性能。

近年来,由于过渡金属硫化物(TMS),如 MoS_2 和 WS_2 ,具有较窄的带隙和光催化稳定性,引起了学者们的广泛关注^[9]。大量研究表明,由于量子限制效应,单层或多层 MoS_2 或 WS_2 的光催化性能要优于块体材料^[10],且过渡金属硫化物能够与部分无机半导体光催化材料(如 MoS_2/CdS ^[11] 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{MoS}_2$ ^[12] 等)之间能够形成 Z-scheme 结构,能够将无机半导体光催化剂导带上的光生电子转移到 TMS 价带上,与 TMS 价带上的空穴复合,进而有效抑制光激发电子和空穴的复合,提高其对有机污染物的降解能力。磷酸银(Ag_3PO_4)作为一种新型的半导体光催化剂,由于其具有光氧化能力,在可见光照射下能够降解有机污染物^[13-14]。然而在光催化过程中, Ag_3PO_4 存在光腐蚀现象,其主要原因是由于 Ag_3PO_4 的导带(CB)能为 0.45 eV,高于 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 的还原电位,在可见光照条件下 Ag_3PO_4 优于 H_2O 捕获到光生电子的能力, Ag_3PO_4 电离的 Ag^+ 可以捕获光生电子,则在其表面 Ag^+ 还原 Ag^0 ,产生光腐蚀现象^[15-16]。这种光腐蚀现象降低 Ag_3PO_4 的光吸收效率,从而影响 Ag_3PO_4 的光催化活性和稳定性^[17]。若以 MoS_2 为载体, Ag_3PO_4 纳米颗粒为负载体,将 Ag_3PO_4 纳米颗粒均匀分散在 MoS_2 微球的表面,形成 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料,在充分发挥各组分性能的同时,抑制 Ag_3PO_4 的光腐蚀现象,从而提高其光催化活性和稳定性^[18-19]。

本文以 MoS_2 微球为载体,采用化学沉淀法将 Ag_3PO_4 纳米颗粒沉积在 MoS_2 微球的表面,制备 Z-scheme 结构的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 。然后以 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 作为催化剂,催化降解亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO),研究该复合材料的光催化性能。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

实验材料:钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、L-半胱

氨酸($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$)、无水乙醇(EtOH)、硝酸银(AgNO_3)和磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)均为分析纯,由阿拉丁试剂有限公司生产。

实验仪器:H-1850 型高速离心机(湖南湘仪实验仪器开发有限公司),D8 Discover 型 X 射线衍射仪(XRD, Bruker 公司),S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi 公司),JEM-2100 型投射电子显微镜(TEM, Hitachi 公司),F-7000 型荧光分光光度计(PL, Hitachi 公司),U-3900 型紫外可见分光光度计(Hitachi 公司)。

1.2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 制备过程

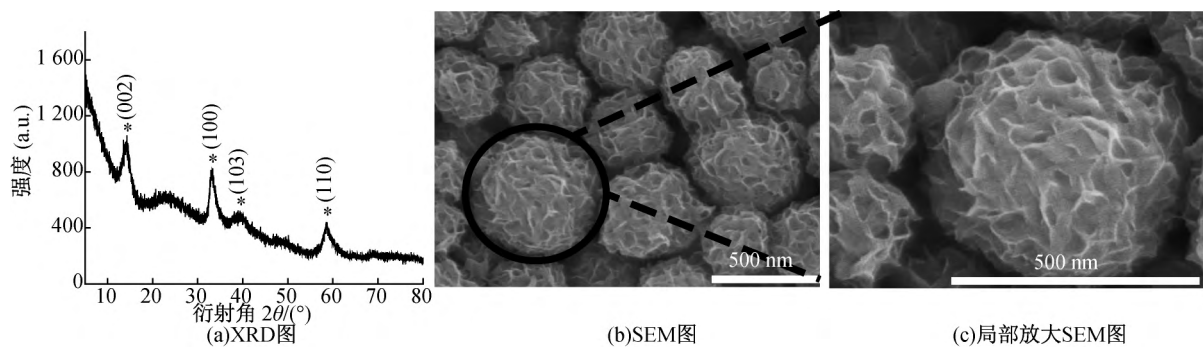
在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 制备过程中,首先采用水热法制备 MoS_2 。 MoS_2 的主要的制备过程如下,首先分别称取 0.05 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.10 g L-半胱氨酸,将其溶解到 25 mL 的去离子水,经超声 0.5 h 后,得到均匀的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 L-半胱氨酸混合溶液,然后将这种混合液注入 50 mL 的反应釜中,在 220 °C 下反应 24.0 h 后待其冷却至室温取出,分别用去离子水和无水乙醇洗涤,置于 70 °C 烘箱中干燥 12.0 h,得到黑色的 MoS_2 。其次以 MoS_2 为基底材料,采用化学沉淀法制备 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料,将不同浓度(10.0、20.0 mM 和 30.0 mM) 10 mL AgNO_3 溶液分别加入 MoS_2 的反应液中,搅拌反应 30 min。随后在 AgNO_3 和 MoS_2 的混合溶液中滴加的 10 mL Na_2HPO_4 溶液,继续反应 1.0 h,得到 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$,依次用去离子水和乙醇离心洗涤 3 次后,在 60 °C 烘箱中干燥 5.0 h,并将其分别标记为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ ($C_{\text{AgNO}_3} = 10 \text{ mM}$)、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ ($C_{\text{AgNO}_3} = 20 \text{ mM}$) 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ ($C_{\text{AgNO}_3} = 30 \text{ mM}$)。将这三种不同浓度的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 光催化剂分别对 MB 和 MO 溶液的光催化降解。

2 实验结果与分析

2.1 MoS_2 及 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的形貌组织结构

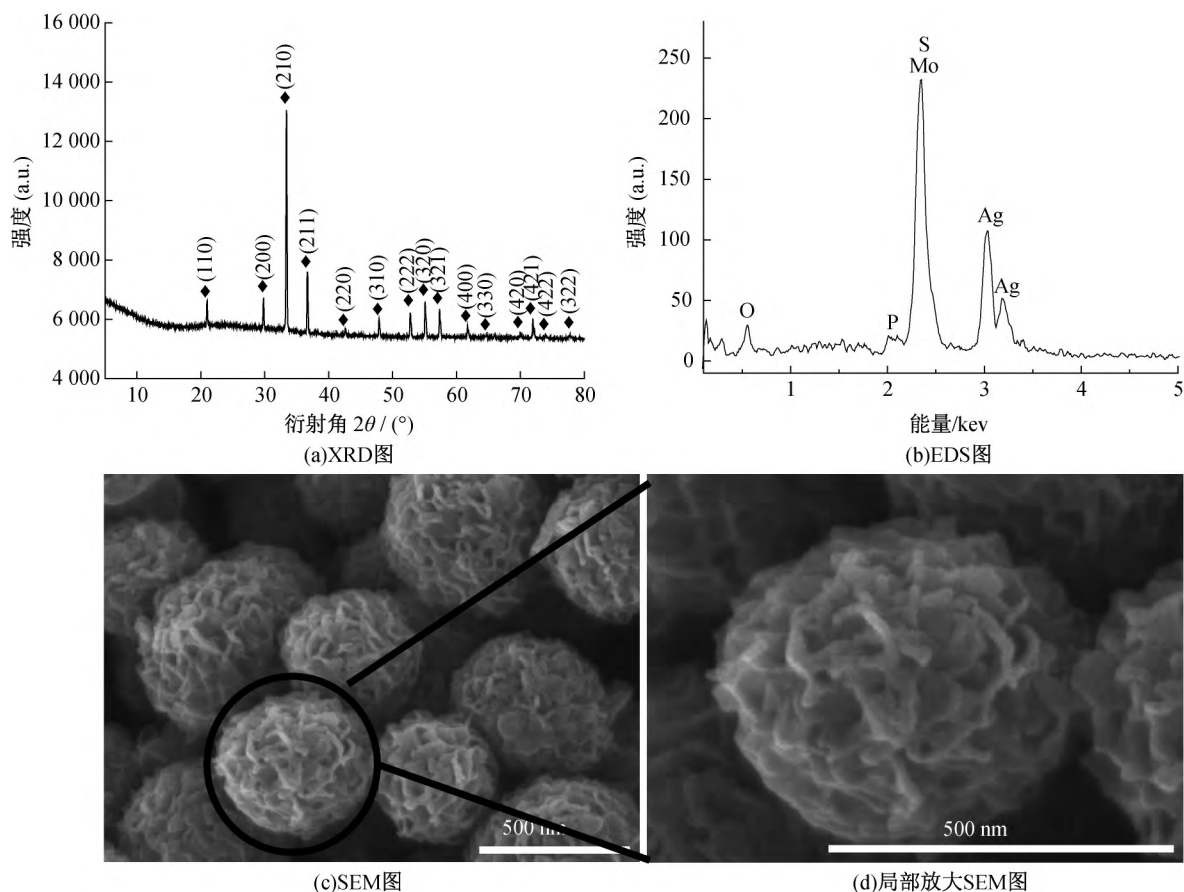
图 1(a) 为 MoS_2 的 XRD 谱图。 MoS_2 在 14.4°、32.7°、39.5° 和 58.3° 处出现衍射峰,分别对应着 MoS_2 的(002)、(100)、(103)和(110)晶面,且不存在其他杂峰,这说明该产物中没有其它杂质。图 1(b)和图 1(c)是 MoS_2 的 SEM 图,其中图 1(c)是图 1(b)的局部放大图。可以看出, MoS_2 呈现花状的球形,其分布均一,其直径在 300~800 nm 范围内。

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的 XRD 图如图 2(a)所示,从图谱中可以观察到衍射角 2θ 在 20°~80° 范

图1 MoS_2 的 XRD 和 SEM 图

围内会出现多个衍射峰,分别对应于 Ag_3PO_4 的 (110)、(200)、(210)、(211) 等晶面,这说明所 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料中的 Ag_3PO_4 属于体心立方结构。然而,在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料中却没有明显的 MoS_2 的衍射峰,这主要是由于 MoS_2 的 XRD 衍射峰强度相对较弱,在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料中 Ag_3PO_4 具有比 MoS_2 更好的结晶性,其衍射峰强度远大于 MoS_2 的衍射峰强度,故掩盖了

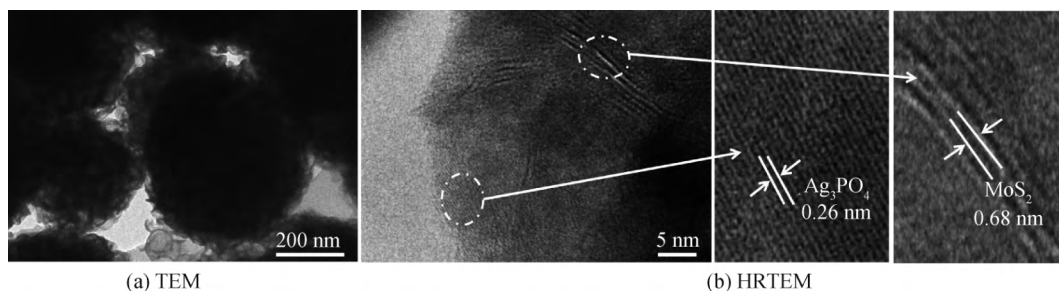
MoS_2 的衍射峰^[20]。此外,从 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的 EDS 图(图 2(b))中可以看出 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料中仅存在 Ag、P、O、Mo 和 S 这五种元素。图 2(c)和图 2(d)分别为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的 SEM 图,其中图 2(d)是图 2(c)的局部放大图。与 MoS_2 相比较而言,可以看出 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 表面有颗粒沉积在上面,且片层明显增厚。

图2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的 XRD、EDS 和 SEM 图

利用 TEM 来表征 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的形貌,如图 3 所示。从图 3 中观察到两组清晰的晶格条纹,经过计算得到 Ag_3PO_4 的晶面间距为 0.26 nm,对应着 Ag_3PO_4 的 (210) 晶面; MoS_2 的晶面间距为

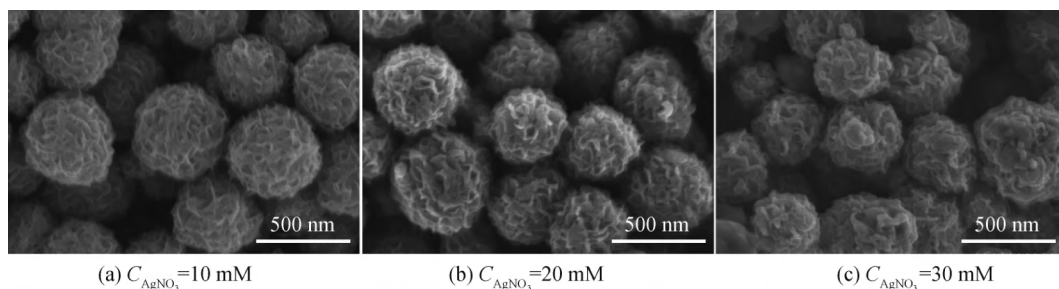
0.68 nm,对应着 MoS_2 的 (002) 晶面。这说明 Ag_3PO_4 和 MoS_2 进行复合,且 Ag_3PO_4 粒子沉积在 MoS_2 片层上。

图 4 是不同 AgNO_3 浓度下 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复

图3 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的 TEM 和 HRTEM 图

合材料的 SEM 图。从图 4 中可以看出在制备 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的过程中,不同浓度的 AgNO_3 溶液的添加量对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的形貌有一定的影响。当将 10.0 mM AgNO_3 溶液以及 0.1 mM 的 Na_2HPO_4 溶液加入 MoS_2 分散液中时,可以观察到只有少量的 Ag_3PO_4 粒子分散在 MoS_2 微球表面(图 4(a))。当 AgNO_3 溶液的浓度增加到 20.0 mM 以及 Na_2HPO_4 溶液的浓度增加到 0.2

mM 时, Ag_3PO_4 粒子明显增多,而且比较均匀的分布在 MoS_2 微球表面(图 4(b))。当 AgNO_3 溶液的浓度增加到 30.0 mM (Na_2HPO_4 溶液的浓度为 0.3 mM)时,有较多的 Ag_3PO_4 粒子产生,从而出现团聚现象(图 4(c)),使得 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的比表面积减少,也会使 Ag_3PO_4 成为电子和空穴的复合中心,从而不利于 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料催化性能的提高。

图4 不同 AgNO_3 浓度下 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的 SEM 图

2.2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的光吸收性能

图 5(a)和图 5(b)为 MoS_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的 UV-vis 光吸收图谱。从图 5(b)中可以看出 MoS_2 的光吸收边在 600 nm, Ag_3PO_4 的光吸收边在 535 nm, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ ($C_{\text{AgNO}_3} = 20 \text{ mM}$) 复合材料的光吸收边为 758 nm 发生红移,拓宽其光吸收范围。利用 $(ah\nu)^2$ 与 $(h\nu)$ 之间的关系式^[21] 计算 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的带隙宽度,如图 5(c)所示,可以看出 Ag_3PO_4 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ ($C_{\text{AgNO}_3} = 20 \text{ mM}$) 的带隙宽度分别为 2.45 eV 和 2.10 eV。这说明 Ag_3PO_4 与 MoS_2 之间的相互作用,导致复合材料的带隙减少^[22]。

2.3 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的光催化性能

在可见光光照条件下,将 MoS_2 、 Ag_3PO_4 及 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 对 MB 和 MO 进行光催化降解,测试其光催化性能。图 6(a)是不同催化剂对 MB 光催化降解曲线,从图中可以看出,在没有添加任何光催化剂的情况下,MB 的自降解率为 3.5%;且当 AgNO_3 的浓度为 20.0 mM 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 在可见光下的光催化活性较好,12 min 内能将 MB 完

全降解,其降解率分别高于 MoS_2 在可见光光照 21 min 后对 MB 的降解效率的 59.2%, Ag_3PO_4 在可见光光照 21 min 后对 MB 的降解效率 94.7%。

采用 $\ln(C_0/C)$ 对光照时间作图,通过进行线性拟合对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 光催化剂进行定量的分析。图 6(b)是 $\ln(C_0/C)$ 与降解时间 t 之间的关系曲线,当 AgNO_3 的浓度为 20.0 mM 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 速率常数,分别是 MoS_2 的 22.4 倍及 Ag_3PO_4 的 2.6 倍。从实验结果表明, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料相对于 Ag_3PO_4 和 MoS_2 具有较好的光催化性能,这主要是由于:a) Ag_3PO_4 与 MoS_2 之间构成 Z-scheme 结构,其能级匹配,促进 Ag_3PO_4 和 MoS_2 的光生电子和空穴的分离,防止 Ag_3PO_4 光腐蚀现象的发生,使得更多的 Ag_3PO_4 粒子参与反应;b) MoS_2 具有较大的比表面积以及较多的活性位点,促进电子的转移以及染料分子的吸附。此外 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料中 Ag_3PO_4 的含量低不足以降解 MB;而 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料中 Ag_3PO_4 的含量高会出现团聚现象,使 Ag_3PO_4 成为电子和空穴的复合中心,加速电子和空穴复合而导致光生

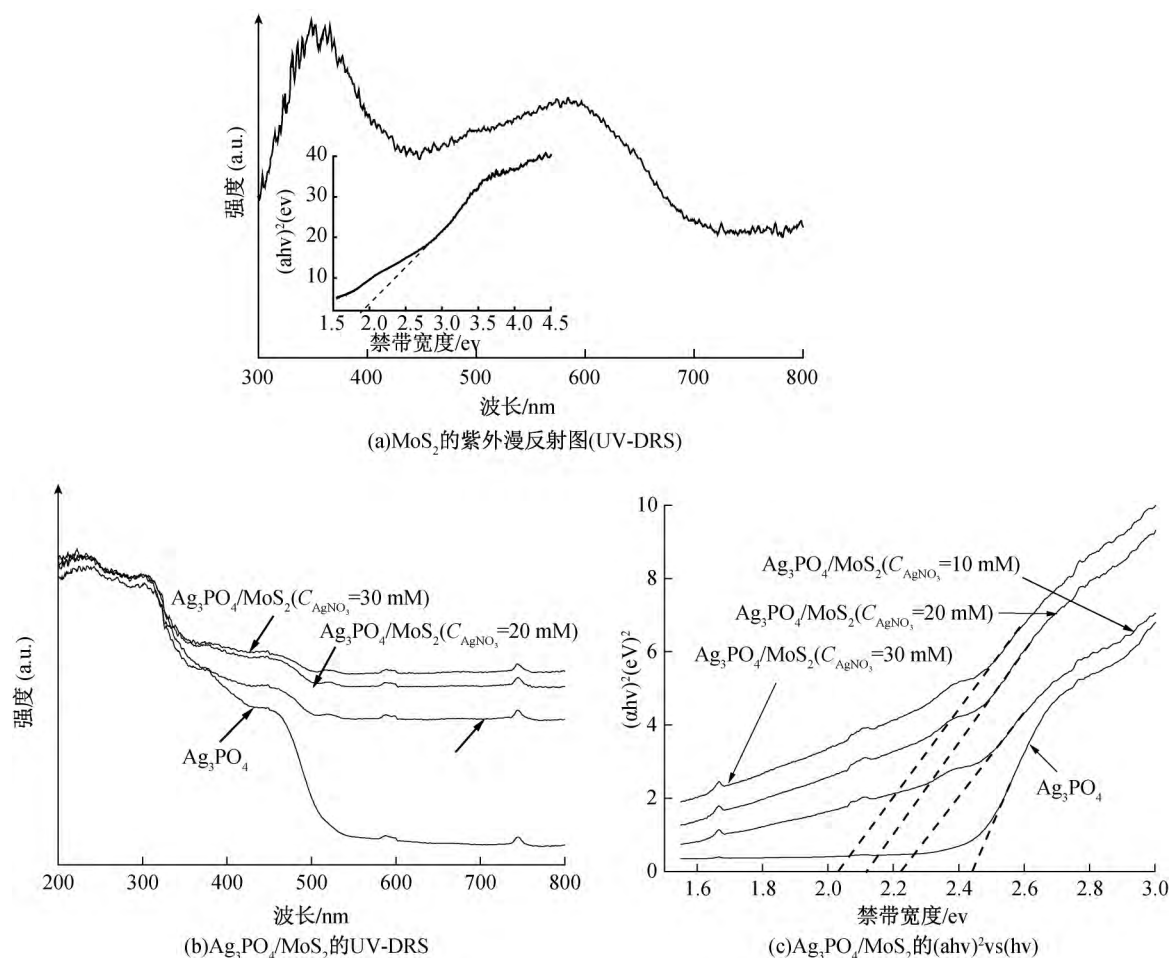


图 5 不同样品的吸收光谱和禁带宽度图

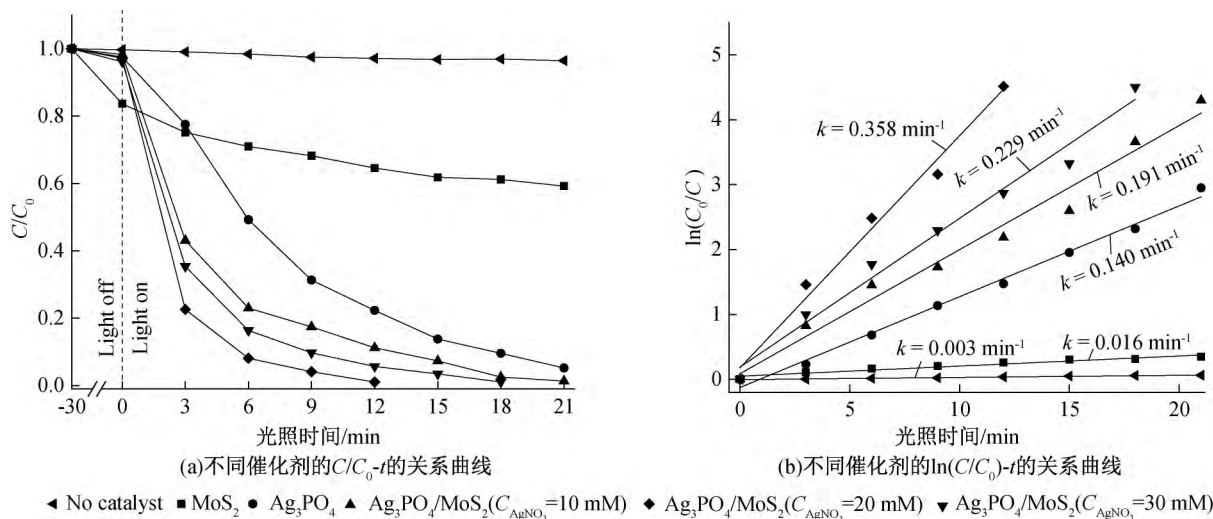


图 6 不同催化剂对 MB 的降解曲线及速率常数曲线

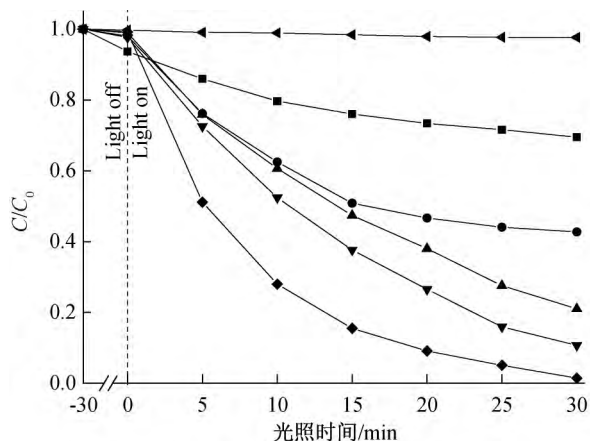
电荷的减少,进而影响 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的光催化性能。

图 7(a) 为不同催化剂对 MO 降解曲线,从图中可以看出,在没有添加任何光催化剂的条件下,MO 的自降解率为 2.3%;且当 AgNO_3 的添加浓度为

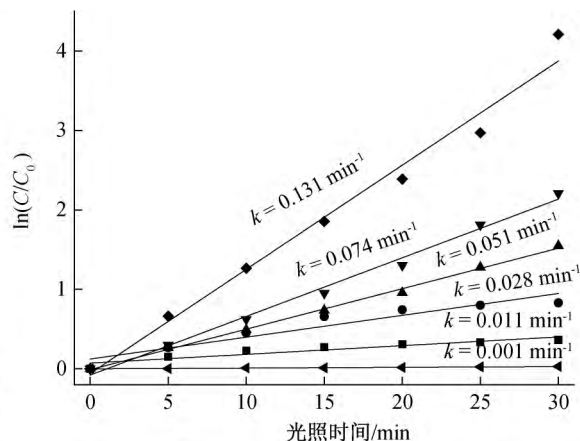
20.0 mM 时,在可见光光照时间为 30 min 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 对 MO 的降解率为 100.0%。图 7 (b) 是 $\ln(C_0/C)$ 与降解时间 t 之间的关系曲线,从图中可以看出 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料对 MO 降解的速率常数,当 AgNO_3 的浓度为 20.0 mM 的

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的速率常数分别是 MoS_2 和 Ag_3PO_4 速率常数的 11.9 和 4.7 倍。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/$

MoS_2 分别比 Ag_3PO_4 和 MoS_2 有较好的光催化性能。



(a)不同催化剂的 C/C_0 - t 的关系曲线



(b)不同催化剂的 $\ln(C/C_0)$ - t 的关系曲线

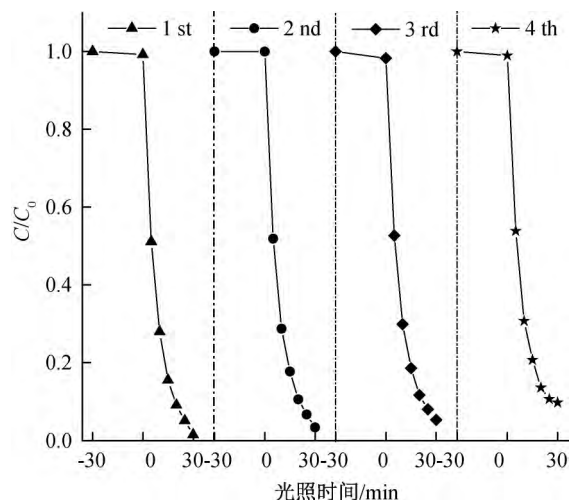
◀ No catalyst ■ MoS_2 ● Ag_3PO_4 ▲ $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ ($C_{\text{AgNO}_3}=10 \text{ mM}$) ◆ $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ ($C_{\text{AgNO}_3}=20 \text{ mM}$) ▼ $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ ($C_{\text{AgNO}_3}=30 \text{ mM}$)

图7 不同催化剂对MO的降解曲线及速率常数曲线

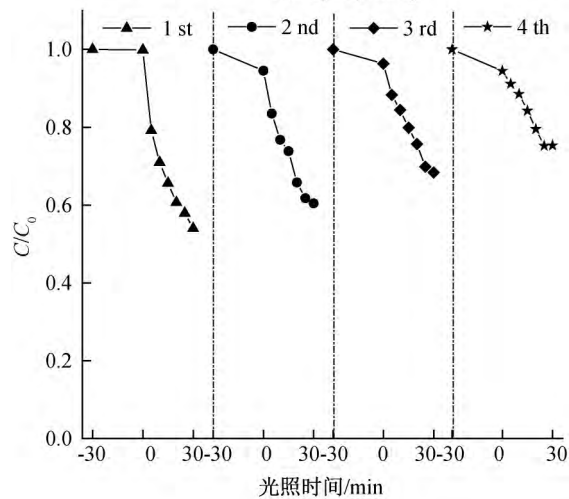
为了研究 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的光催化稳定性, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 对MO进行四次光催化循环降解试验。图8(a)是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 对MO循环光催化降解曲线, 如图所示随着循环次数的增加, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 对MO的第四次循环时降解效率仍能保持在90.2%以上。图8(b)是 Ag_3PO_4 对MO循环光催化降解曲线, 从中可以看出 Ag_3PO_4 对MO的光催化循环降解效率显著降低。第四次的循环降解的效率与第一次的相比, MO的降解率下降了21.3%。因此, MoS_2 的加入有效地抑制 Ag_3PO_4 在光催化过程中的光腐蚀现象, 有利于 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料光催化稳定性的提高。

通常利用荧光光谱(PL)判断 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料光激发电子和空穴的复合几率。PL越强光激发电子和空穴的复合率越大。图9是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的PL谱图, 如图所示 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的PL强度分别比 Ag_3PO_4 和 MoS_2 的PL强度降低。当 AgNO_3 溶液的浓度为20.0 mM时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料具有较低的PL强度, 亦具有较高的光生电子和空穴的分离率。当 AgNO_3 溶液的浓度大于30.0 mM时, 会产生大量的 Ag_3PO_4 粒子, 在 MoS_2 表面发生团聚, 使 Ag_3PO_4 成为电子和空穴的复合中心, 降低载流子的分离效率。这说明一定量的 AgNO_3 溶液的浓度能够有效的促进光生电子和空穴的分离, 提高光催化性能。

对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料进行捕获实验, 以确定催化降解过程中参与有机染料降解的主要的



(a) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$



(b) Ag_3PO_4

图8 光催化剂对MO循环光催化降解曲线

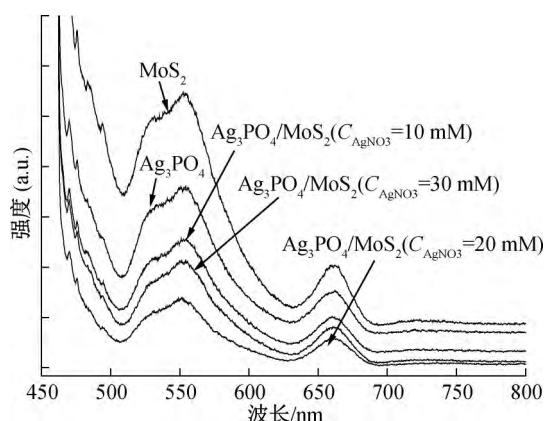
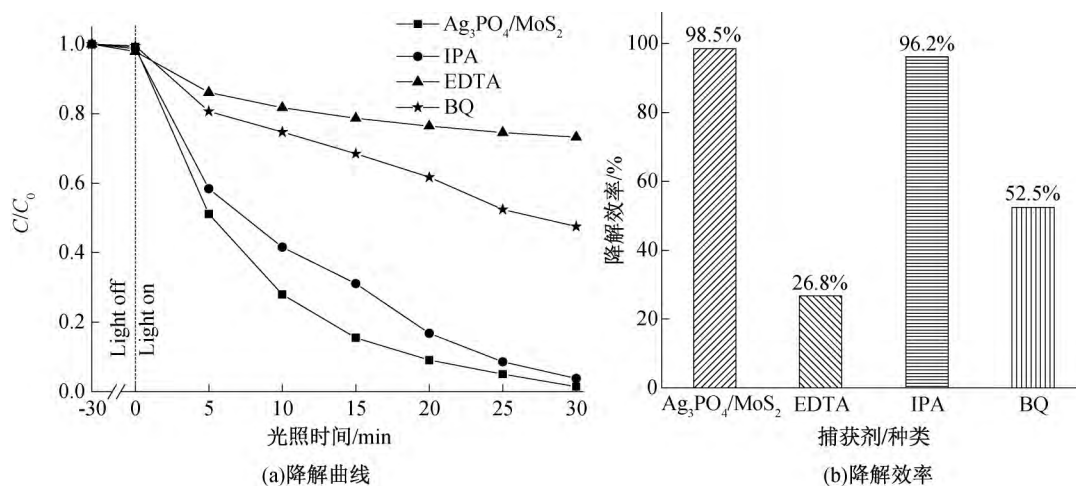
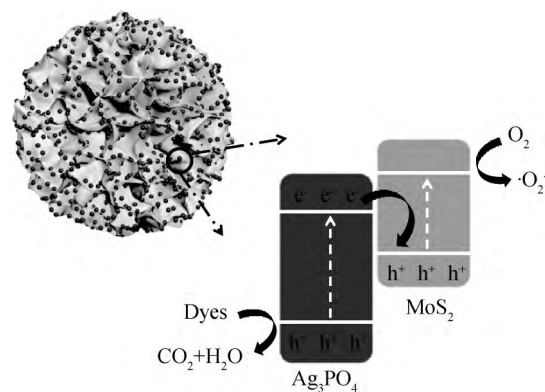
图9 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的 PL 谱图图10 在活化剂作用下 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 对 MO 的降解曲线和效率

图11是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的电子转移示意。在可见光照射下, Ag_3PO_4 和 MoS_2 价带上的电子均被激发到导带, 而空穴留在 Ag_3PO_4 和 MoS_2 价带。 Ag_3PO_4 价带上的电子会转移到 MoS_2 价带上, 与 MoS_2 价带上的空穴复合, 从而延长了 Ag_3PO_4 价带上剩余空穴和 MoS_2 导带上剩余电子的寿命, 同时也抑制 Ag_3PO_4 的光腐蚀现象的发生。 MoS_2 导带上的电子能够被吸附在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料表面的氧气分子捕获形成 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 具有强氧化性, 能够将染料分子分解为 CO_2 和 H_2O 。 Ag_3PO_4 价带上的 h^+ 能够直接将染料分子氧化成 CO_2 , H_2O 和其他中间产物, 实现有机染料分子的光催化降解。

3 结论

本文采用水热法制备 MoS_2 微球, 通过化学沉淀法制备出 Z-scheme 结构的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料, 利用 X 射线衍射、电子显微镜等测试手段分析所得复合材料的成分和微观结构, 并以 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 为催化剂对亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)进

活性物种。用异丙醇(IPA)作为活化因子羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的捕获剂、乙二胺四乙酸钠(EDTA)作为活化因子空穴(h^+)的捕获剂以及苯醌(BQ)作为活化因子超氧负离子($\cdot\text{O}_2^-$)的捕获剂。如图10所示, 当加入 EDTA 时, MO 的光催化降解受到明显的抑制, 降解效率降低了 71.7%; 加入 BQ 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料对 MO 催化降解效率为 52.5%; 而加入 IPA 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料对 MO 的降解效率仍能达到 96.2%。这说明 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料降解 MO 时, h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要的活性因子。

图11 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的电子转移示意

行催化降解, 进而研究其光催化性能。获得以下主要研究结果:

a) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的制备过程中改变 AgNO_3 的浓度, 则负载在 MoS_2 微球片层上的 Ag_3PO_4 粒子的尺寸及分布状况也会随之改变。

b) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料具有较好的光催化活性。当 AgNO_3 的浓度为 20 mM 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料经 12 min 可见光照射后对 MB 降解率能达到 100.0%; 经 30 min 可见光照射后对

MO降解率达到100.0%,且在可见光照射下, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料连续四次循环光催化降解MO后,其降解效率仍保持在90.2%以上。进行光催化反应时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的主要活性因子是 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

参考文献:

- [1] Lin H, Ye H, Xu B, et al. Ag_3PO_4 quantum dot sensitized BiPO_4 : A novel p-n junction $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiPO}_4$ with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Catalysis Communications, 2013, 37: 55-59.
- [2] Kuo C S, Lin C F, Hong P K A. Photocatalytic degradation of methamphetamine by UV/ TiO_2 -kinetics, intermediates, and products[J]. Water Research, 2015, 74: 1-9.
- [3] Wang W, Li G, Xia D, et al. Photocatalytic nanomaterials for solar-driven bacterial inactivation: Recent progress and challenges [J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4(4): 782-799.
- [4] Cheng G, Di J, Wang Y. Chiroptical study of metal@ semiconductor-molecule composites: Interaction between cysteine and $\text{Ag}@\text{Ag}_3\text{PO}_4$ core-shell hybrid nanorods[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(38): 22122-22130.
- [5] 李亚男, 钟运锦, 蒋丽源, 等. 离心纺丝制备 TiO_2/PVDF 微纳米复合纤维及其染料降解性能[J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(6): 680-685.
- [6] Tian G, Fu H, Jing L, et al. Preparation and characterization of stable biphasic TiO_2 photocatalyst with high crystallinity, large surface area, and enhanced photoactivity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(8): 3083-3089.
- [7] Lai Y, Meng M, Yu Y, et al. Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano- ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 105(3/4): 335-345.
- [8] Shim S, Pham X H, Cha M G, et al. Size effect of gold on Ag-coated Au nanoparticle-embedded silica nanospheres [J]. RSC Advances, 2016, 6(54): 48644-48650.
- [9] Yu H, Yu Y, Liu J, et al. Space-confined growth of Ag_3PO_4 nanoparticles within WS_2 sheets: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WS}_2$ composites as visible-light-driven photocatalysts for decomposing dyes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(38): 19439-19444.
- [10] 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]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(40): 14121-14127.
- [11] Yuan Y J, Chen D, Yang S, et al. Constructing noble-metal-free Z-scheme photocatalytic overall water splitting systems using MoS_2 nanosheet modified CdS as a H_2 evolution photocatalyst[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(40): 21205-21213.
- [12] Lu D, Wang H, Zhao X, et al. Highly efficient visible-light-induced photoactivity of Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{MoS}_2$ ternary photocatalysts for organic pollutant degradation and production of hydrogen [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(2): 1436-1445.
- [13] 孟英爽, 安逸, 郭谦, 等. 磁性 $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合催化剂的制备及光催化性能[J]. 物理化学学报, 2016, 32(8): 2077-2083.
- [14] Ge M. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange by Ag_3PO_4 catalyst under visible light irradiation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(8): 1410-1417.
- [15] Chen X, Dai Y, Wang X. Methods and mechanism for improvement of photocatalytic activity and stability of Ag_3PO_4 : A review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649: 910-932.
- [16] Martin D J, Liu G, Moniz S J A, et al. Efficient visible driven photocatalyst, silver phosphate: Performance, understanding and perspective [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(21): 7808-7828.
- [17] Wang H, Bai Y, Yang J, et al. A facile way to rejuvenate Ag_3PO_4 as a recyclable highly efficient photocatalyst [J]. Chemistry - A European Journal, 2012, 18(18): 5524-5529.
- [18] Wang Z, Xu X, Si Z, et al. In situ synthesized MoS_2/Ag dots/ Ag_3PO_4 Z-scheme photocatalysts with ultrahigh activity for oxygen evolution under visible light irradiation[J]. Applied Surface Science, 2018, 450: 441-450.
- [19] Wan J, Du X, Liu E, et al. Z-scheme visible-light-driven Ag_3PO_4 nanoparticle@ MoS_2 quantum dot/few-layered MoS_2 nanosheet heterostructures with high efficiency and stability for photocatalytic selective oxidation [J]. Journal of Catalysis, 2017, 345: 281-294.
- [20] Peng W, Wang X, Li X. The synergetic effect of MoS_2 and graphene on Ag_3PO_4 for its ultra-enhanced photocatalytic activity in phenol degradation under visible light[J]. Nanoscale, 2014, 6(14): 8311-8317.
- [21] Hou J, Wang Z, Yang C, et al. Hierarchically plasmonic Z-scheme photocatalyst of Ag/AgCl

nanocrystals decorated mesoporous single-crystalline metastable $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$ nanosheets[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(10): 5132-5141.

[22] Wang L, Chai Y, Ren J, et al. Ag_3PO_4 nanoparticles

loaded on 3D flower-like spherical MoS_2 : A highly efficient hierarchical heterojunction photocatalyst[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(33): 14625-14634.

(责任编辑:刘国金)