

MoS₂/Bi₂WO₆复合光催化剂的制备及可见光光催化性能研究

吴海宁¹, 姚丽¹, 陈铭¹, 吕珺^{1,2,3*}, 徐光青^{1,2,3}

¹合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥

²先进能源与环境材料国际科技合作基地, 安徽 合肥

³先进功能材料与器件安徽省重点实验室, 安徽 合肥

Email: 1640544595@qq.com, *lvjun117@126.com

收稿日期: 2021年6月20日; 录用日期: 2021年7月19日; 发布日期: 2021年7月23日

摘要

本文采用静电自组装法制备MoS₂/Bi₂WO₆复合光催化剂, 通过X射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和X射线光电子能谱仪等系统地表征了MoS₂/Bi₂WO₆复合光催化剂的微观形貌、元素组成和晶体结构。以左氧氟沙星(LVFX)为目标降解物对MoS₂/Bi₂WO₆复合光催化剂进行光催化活性测试, 并分析其光催化降解机理。结果表明: 负载MoS₂量子点后, MoS₂/Bi₂WO₆复合光催化剂的可见光吸收能力有所改善, 光生载流子迁移效率明显提升。最优的MoS₂/Bi₂WO₆复合光催化剂在可见光照射1 h后对LVFX的降解率达到83%, 而Bi₂WO₆在可见光照射1 h后降解率仅为69%, 复合光催化剂降解动力学常数为0.0183 min⁻¹, 降解速率是Bi₂WO₆的1.22倍。

关键词

钨酸铋, 二硫化钼量子点, 光催化性能, 抗生素降解

Preparation of MoS₂/Bi₂WO₆ Composite Photocatalysts and Study on Photocatalytic Performance under Visible Light

Haining Wu¹, Li Yao¹, Ming Chen¹, Jun Lv^{1,2,3*}, Guangqing Xu^{1,2,3}

¹School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui

²International Science and Technology Cooperation Base for Advanced Energy and Environmental Materials, Hefei Anhui

³Anhui Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Hefei Anhui

Email: 1640544595@qq.com, *lvjun117@126.com

*通讯作者。

文章引用: 吴海宁, 姚丽, 陈铭, 吕珺, 徐光青. MoS₂/Bi₂WO₆ 复合光催化剂的制备及可见光光催化性能研究[J]. 纳米技术, 2021, 11(3): 70-78. DOI: 10.12677/nat.2021.113009

Received: Jun. 20th, 2021; accepted: Jul. 19th, 2021; published: Jul. 23rd, 2021

Abstract

MoS₂/Bi₂WO₆ composite photocatalysts were prepared by electrostatic self-assembly method in this paper. The morphology, composition and structure of the MoS₂/Bi₂WO₆ composite photocatalysts are systematically characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The photocatalytic degradation for levofloxacin (LVFX) of MoS₂/Bi₂WO₆ composite photocatalysts were studied, and the photocatalytic mechanism was analyzed. The obtained results indicated that both the visible light absorption capacity and the photogenerated carrier migration rates of MoS₂/Bi₂WO₆ composite photocatalysts were significantly improved after loading MoS₂ quantum dots. The photocatalytic degradation rate of the optimal MoS₂/Bi₂WO₆ composite photocatalyst for LVFX reached 83%, while the degradation rate of Bi₂WO₆ was only 69% under visible light irradiation for 1 h. The degradation kinetic constant of the composite photocatalyst was 0.0183 min⁻¹, which was 1.22 times than that of Bi₂WO₆.

Keywords

Bi₂WO₆, MoS₂ Quantum Dots, Photocatalytic Performance, Antibiotic Degradation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

抗生素自问世以来被广泛应用到医疗、养殖等领域,但其大量使用和不当处理与排放带来的水污染问题日益严峻。光催化技术作为一种绿色高效的新型降解技术备受瞩目。在过去的几十年里,半导体光催化技术研究有了长足的发展,研究人员也发现了许多具有光催化活性的半导体光催化剂,如 TiO₂ [1]、ZnO [2]、CuO [3]、CdS [4]、g-C₃N₄ [5]、Bi₂O₃ [6]和 Bi₂WO₆ [7]等,这些半导体光催化剂各具特色且应用广泛。其中,铋基光催化剂 Bi₂WO₆自 1999 年首次被报道对可见光下的 O₂ 析出反应具有活性后[8],Bi₂WO₆ 凭借铋资源丰富、合成方法简单、化学性质稳定、禁带宽度适宜等优点成为备受瞩目的铋基半导体光催化剂之一。

Bi₂WO₆ 是 n 型直接带隙半导体材料,属于最简单的 Aurivillius 成员,通常具有层状结构和独特的性质。Bi₂WO₆ 是由 (Bi₂O₂)_n²ⁿ⁺ 层和类钙钛矿的 (WO₄)_n²ⁿ⁻ 层交替构成的正交晶型,这种层状结构可以看作是单层氧化物之间化学键堆积而成,有利于光生电子空穴对的迁移。目前, Bi₂WO₆ 因其合适的带隙宽度(2.7~2.9 eV)、简单的制备工艺、可见光响应和无毒等优点在光催化领域有广泛的应用。但是 Bi₂WO₆ 在光催化过程中受到的主要的限制是光生电子空穴对的重组和较窄的光吸收范围。因此,为了增强 Bi₂WO₆ 的光催化性能,需要对材料进行改性以提高其可见光下光催化降解性能。

而构筑半导体异质结是改性的一条有效策略,目前已有许多研究表明,与其他半导体复合可以在界面形成电荷区,可以改善 Bi₂WO₆ 可见光响应范围,改变电荷转移路径,达到快速降解抗生素的目的。过渡金属硫化物 MoS₂ 是典型的类石墨烯材料[9],具有比表面积大、催化活性高和光电性能优越的优

点,是潜在的吸附剂材料和光催化剂。与片状的 MoS_2 相比, MoS_2 量子点表现出小尺寸的量子效应[10],在水介质中具有更高的稳定性。此外, MoS_2 量子点与光催化剂复合,可以捕获光生载流子,进一步降低光生载流子复合几率[11]。 MoS_2 量子点的制备方法有液相剥离法[12]、水热法[13]和冷冻辅助超声法[14]等。

本文以 Bi_2WO_6 为基体材料,采用一步水热法制备出 MoS_2 量子点,再通过静电自组装法制备出 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂。重点研究 MoS_2 量子点的不同负载量对 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂的光催化降解左氧氟沙星(LVFX)性能的影响,并分析光催化降解机理。

2. 实验部分

2.1. 样品制备

将 5 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)与 25 mL 去离子水混合搅拌均匀,记为 A 溶液;将 2.5 mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)与 25 mL 去离子水超声均匀,记为 B 溶液;将 B 溶液缓慢逐滴加入 A 溶液后,再经磁力搅拌后转移至反应釜,在 140°C 条件下保温 12 h。反应完成,等反应釜自然冷却至室温后,进行离心处理,然后再用去离子水和乙醇(分析纯)离心洗涤 5~6 次。将得到的白色沉淀在 60°C 下干燥 12 h,研磨后标记为 BWO。

以 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和二苳基二硫化物(分析纯)作为前驱体,采用水热法制备 MoS_2 量子点。反应公式如下:



首先,称取 0.4 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 通过超声处理溶解在 30 mL 水中。然后,将 0.38 g 的二苳基二硫化物和 30 mL 的乙醇加入到溶液中,超声处理 30 min。然后将混合物转移到衬有不锈钢高压釜中,并在 220°C 温度下保温 18 h。反应结束,待反应釜自然冷却至室温后,将得到的悬浮液以 10,000 rpm 离心 60 min 以分离上清液。上清液即为 MoS_2 量子点。

采用静电自组装的方法制备 MoS_2/BWO 复合光催化剂。具体操作如下:首先,称取 0.1 g 的 BWO 粉末分散到 20 mL 的乙醇溶液,搅拌混合均匀之后,滴入 X 体积的 MoS_2 量子点溶液, $X = 0.1、0.5、1.0$ mL。将混合溶液进行磁力搅拌,然后进行离心处理,干燥后收集到的粉末即为 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂,记为 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 。

2.2. 样品表征

采用 D/MAX2500V 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成。采用 SU8020 型场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。采用 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜观察样品的微观形貌和结构。采用 ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱分析样品表面的元素和价态。采用 Carry5000 型紫外可见分光光度计分析样品对可见光的吸收情况。采用 F-4500 型荧光分光光度计分析样品的光生电子空穴对复合几率。

2.3. 样品光催化降解性能测试

光催化降解实验采用南京胥江电子厂制造的 XPA-7 型光催化反应仪,在可见光下对制备的光催化剂样品进行光催化降解左氧氟沙星(LVFX)实验。实验选择 250 W 金卤灯为光源,并安装 420 nm 截止滤光片以确保光催化降解实验在可见光下进行。

称取 0.01 g 的 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$,加入 10 mL 配置好的浓度为 20 mg/L 的 LVFX 溶液在石英试管中搅拌。黑暗条件下持续搅拌 40 min,使体系中光催化剂与降解物之间达到吸附-脱附平衡;光照条件下每隔 15

min 取一支试管, 离心后取上层清液测试降解后的溶液吸光度, 测量 287 nm 处的吸收峰值强度, 并根据公式 1 计算得到光催化降解后溶液中的 LVFX 剩余浓度。降解公式如下:

$$D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

为了进一步研究不同活性基团在光催化降解过程中产生的贡献, 使用对苯醌(2 mmol/L)、异丙醇(10 mmol/L)和乙二胺四乙酸(2 mmol/L)作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 的捕获剂。活性基团检测的实验过程与光催化降解 LVFX 过程相似, 捕获剂在降解实验前添加到试管中。

3. 结果与讨论

图 1 是 BWO 和不同 MoS_2 量子点负载量的 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 复合光催化剂 XRD 图谱。BWO 和 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 复合材料的衍射峰形状相似, 说明负载 MoS_2 量子点过程对 BWO 样品的结晶性没有影响, 其中 2θ 值在 28.3° 、 32.7° 、 47.1° 和 56.0° 处衍射峰峰值分别对应于(131)、(200)、(202)和(133)晶面(JCPDS 卡片号: 39-0256)。此外, 由于 MoS_2 量子点的含量较低, 在图谱中没有观察到 MoS_2 的特征峰。

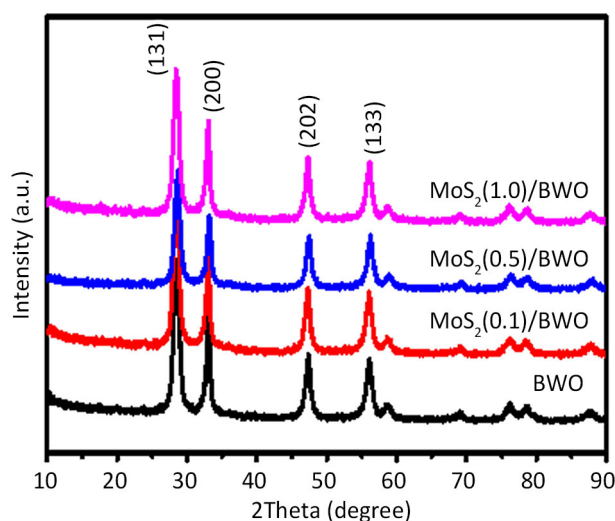


Figure 1. XRD patterns of BWO and $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ loaded with different MoS_2 quantum dots

图 1. BWO 和不同 MoS_2 量子点负载量的 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 样品的 XRD 图谱

为了分析所制备的 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 样品所含元素及元素化学价态, 我们对样品进行 XPS 分析, 结果如图 2 所示。图 2(a)是 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 样品的 XPS 全谱图, 证明存在 Bi、W 和 O 元素。图 2(b)是样品的 Mo 3d 电子高分辨图谱, 经过拟合后, 结合能在 235.38 eV 和 232.23 eV 处有两个特征峰, 分别归属于 Mo 3d 3/2 和 Mo 3d 5/2 电子轨道, 此时 Mo 元素的存在价态是 Mo^{4+} [13], 结合能在 228.33 eV 处的特征峰对应于 S2s 电子。此外, 未发现其他价态的 Mo, 说明制备的 MoS_2 量子点稳定性较好, 在空气中未被氧化。图 2(c)是样品的 Bi4f 电子高分辨图谱, 结合能在 164.53 eV 和 159.23 eV 处有两个特征峰, 分别归属于 Bi4f5/2 和 Bi4f7/2 电子轨道, 此时 Bi 元素的存在价态是 Bi^{3+} 。图 2(d)是样品的 O 1s 电子高分辨图谱, 结合能在 530.23 eV、530.98 eV 和 532.28 eV 处有三个特征峰, 分别对应了 Bi-O 键、W-O 键和样品表面吸附的氧。图 2(e)是样品的 W 4f 电子高分辨图谱, 结合能在 37.68 eV 和 35.53 eV 处有两个特征峰, 分别归属于 W 4f5/2 和 W 4f7/2 电子轨道, 其中 W 元素的价态为 W^{6+} 。

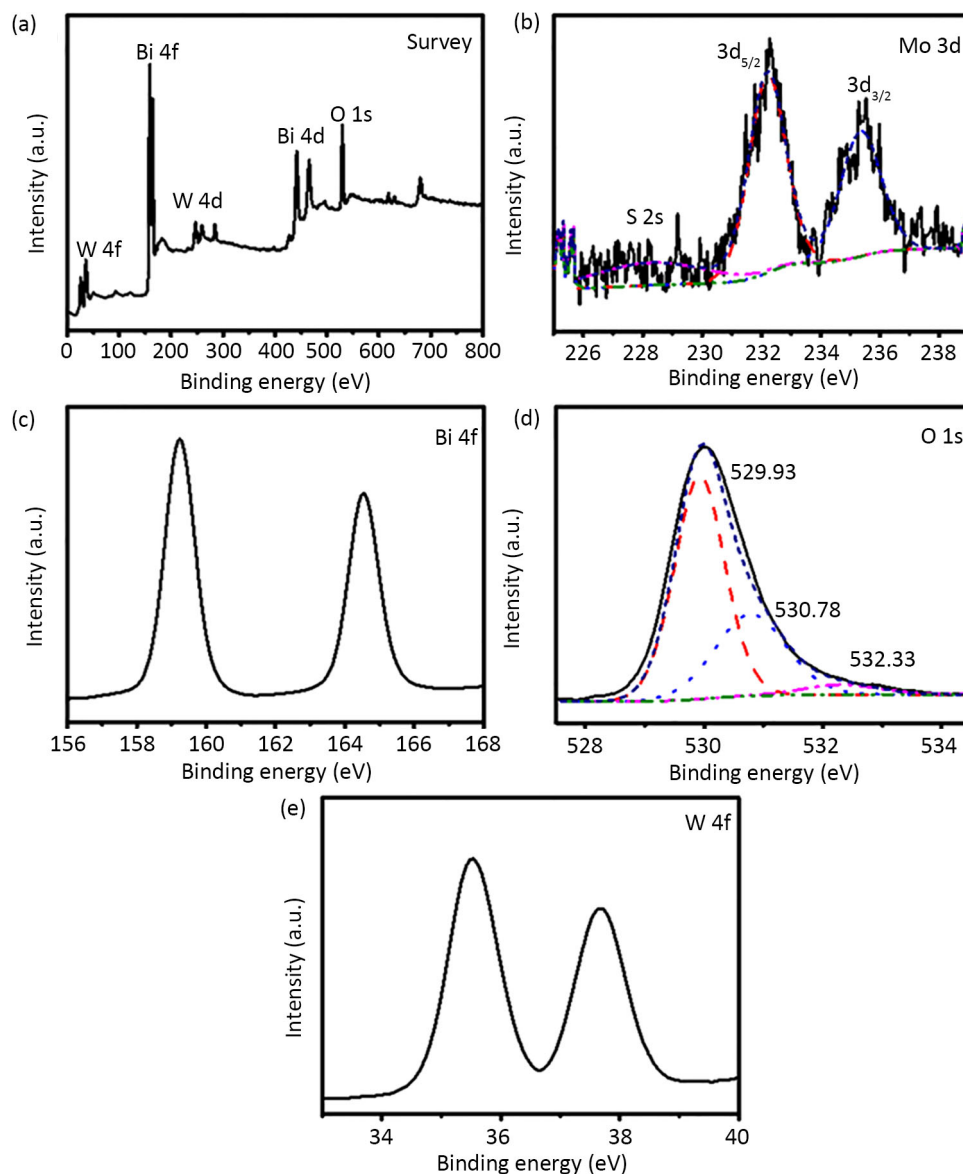


Figure 2. XPS spectra of $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$: (a) survey spectrum, (b) high resolution patterns of Mo 3d electrons, (c) high resolution patterns of Bi 4f electrons, (d) high resolution patterns of O 1s electrons and (e) high resolution patterns of W 4f electrons

图 2. $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 样品的 XPS 图谱: (a) 全谱、(b) Mo 3d 电子、(c) Bi 4f 电子、(d) O 1s 电子和(e)W 4f 电子的高分辨图谱

图 3(a,b)是 BWO 和 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 光催化剂的 SEM 形貌图, 负载 MoS_2 量子点后, Bi_2WO_6 球状结构没有明显变化, 依然由纳米片组装而成, 结构直径在 $3\ \mu\text{m}$ 左右。图 3(c)可看出, $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 样品中心部分是较为清晰的粗大片层, 较薄的纳米片向边缘延伸生长。图 3(d)是 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 的 HRTEM 图片, 测量其晶面间距为 $0.31\ \text{nm}$, 与正交晶系 Bi_2WO_6 (JCPDS 卡片号: 39-0256) 的 (131) 晶面间距相对应。图 3(e)是 MoS_2 量子点的 TEM 图, 由图可知, 量子点尺寸在 $3\sim 5\ \text{nm}$ 左右。为了更进一步确定 MoS_2 量子点成功的负载在样品表面, 我们对 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 样品进行了面扫描测试, 图 3(f)是 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 的面扫描图, 根据元素分布图, Mo 和 S 元素分布范围与在面扫描样品范围重合, 可以判断 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 样品表面存在 MoS_2 量子点。

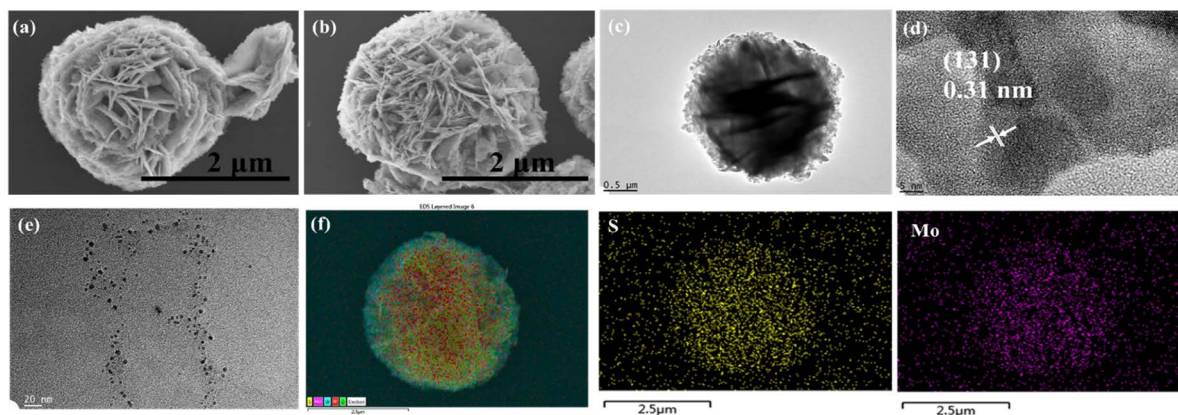


Figure 3. SEM morphology of (a) BWO and (b) $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$, TEM morphology of (c) $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ and (e) MoS_2 , HRTEM morphology of (d) $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$, mapping patterns of (f) $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$

图 3. (a) BWO 和 (b) $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 样品的 SEM 图, (c) $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 样品的 TEM 图, (d) $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 样品的 HRTEM 图, (e) MoS_2 样品的 TEM 图, (f) $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 的面扫描图

良好的光吸收性能在半导体光催化体系中扮演着重要的角色。图 4(a)是 BWO 和 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 复合光催化剂的紫外可见漫反射光谱, 由图可知, BWO 的吸收边为 443 nm, $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 复合光催化剂的吸收边为 468 nm, 与 BWO 相比, 吸收边有明显红移, 说明在负载 MoS_2 量子点后提升了 BWO 样品可见光吸收能力。这一现象可以归因于 MoS_2 量子点的光吸收能力较强。图 4(b)是根据 Kubelk-Munk 方法计算得到的 BWO 和 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 复合光催化剂的禁带宽度, BWO、 $\text{MoS}_2(0.1)/\text{BWO}$ 、 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 和 $\text{MoS}_2(1.0)/\text{BWO}$ 的带隙分别约为 2.68 eV、2.42 eV、2.40 eV 和 2.28 eV。图 4(c)是 BWO 和 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 复合光催化剂在激发波长为 320 nm 的光致发光光谱。由图可知, $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 具有最弱的峰强, 表明在 Bi_2WO_6 样品中负载适量的 MoS_2 量子点可以有效抑制光生载流子的复合, 也因此 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 具有比 BWO 更优越的光催化活性。

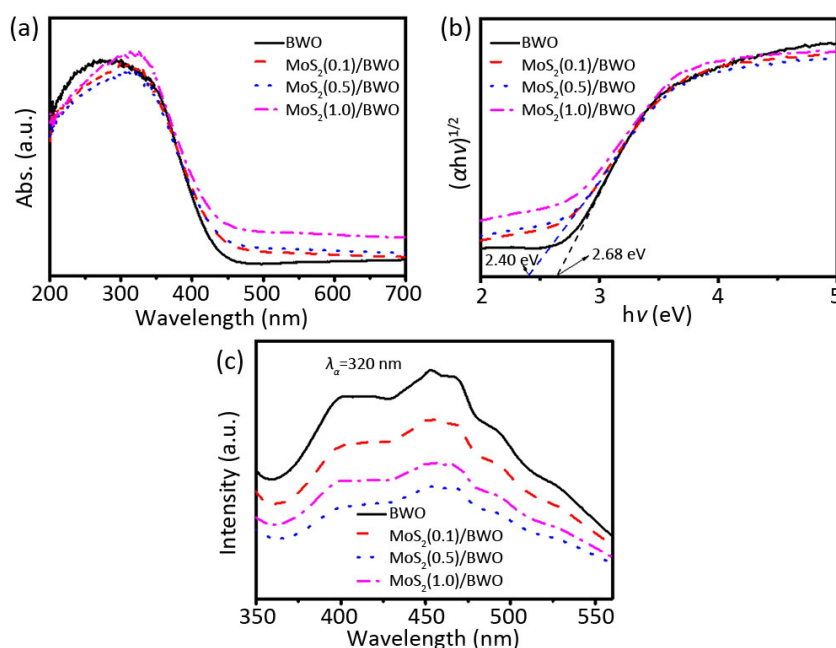


Figure 4. BWO and $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ loaded with different MoS_2 quantum dots: (a) UV-Vis diffusereflectance spectra; (b) Band gap; (c) Photoluminescence spectra

图 4. BWO 和 MoS_2 量子点不同负载量的 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 样品: (a) 紫外可见漫反射光谱; (b) 禁带宽度; (c) 光致发光光谱

为了评价制备的 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 复合光催化剂的光催化活性, 以 20 mg/L 的左氧氟沙星(LVFX)为目标降解物来进行测试。图 5(a)是所有 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 样品在可见光照射 1 h 后光降解效率曲线, 最优的 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 的最大光催化降解率达到 82.32%。BWO、 $\text{MoS}_2(0.1)/\text{BWO}$ 和 $\text{MoS}_2(1.0)/\text{BWO}$ 的最终光催化降解率分别为 69.17%、71.27%和 76.31%。由此可见, $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 复合光催化剂均表现出比 BWO 更高的可见光光催化降解性能。图 5(b)是 BWO 和 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 复合光催化剂在可见光照射下对 LVFX 的降解动力学曲线。由图可知, BWO、 $\text{MoS}_2(0.1)/\text{BWO}$ 、 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 和 $\text{MoS}_2(1.0)/\text{BWO}$ 的动力学常数分别为 0.0150、0.0136、0.0183 和 0.0158 min^{-1} 。显然, 引入 MoS_2 量子点可以帮助提高光催化降解性能。这也与光致发光光谱分析结果一致, $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 复合光催化剂具有最高的光催化活性。

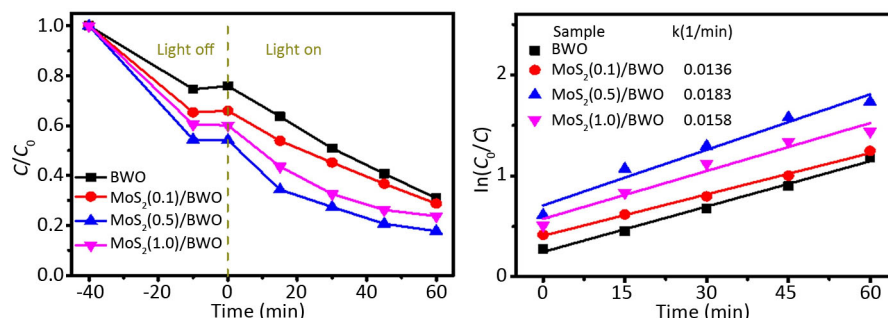


Figure 5. Photocatalytic performance of BWO and $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ loaded with different MoS_2 quantum dots: (a) photocatalytic degradation rates of LVFX under visible light irradiation, (b) degradation kinetics curves

图 5. BWO 和不同 MoS_2 量子点负载量的 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 样品光催化性能: (a) 可见光照射下降解左氧氟沙星的光催化降解率曲线, (b) 降解动力学曲线

进行活性基团捕获实验以鉴定参与光催化降解反应的主要活性基团, 并阐明光催化降解机理。图 6 是在添加了不同捕获剂的情况下, 可见光照射 1 h 后 BWO 和 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 样品对 LVFX 的降解效率。可以看出, 没有任何捕获剂时, $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 和 BWO 对 LVFX 的光催化降解效率分别为 82.32%和 69.17%。使用 BQ 和 EDTA 作为捕获剂时, $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 的降解效率分别降至 8.79%和 49.66%。当使用 IPA 作为捕获剂时, 降解效率仍能达到 81.03%。因此, 可以证明 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 在光催化降解过程中产生的催化活性基团主要是 $\cdot\text{O}_2^-$, 其次是 h^+ 。相应地, 在加入 BQ 和 EDTA 作为捕获剂后, BWO 的降解效率分别降至 5.78%和 20.56%。添加 IPA 后降解率达到 55.61%, 略有降低。因此, 我们可以判断, BWO 和 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 样品在光催化过程中起主要作用的活性基团为 $\cdot\text{O}_2^-$, 其次是 h^+ 。

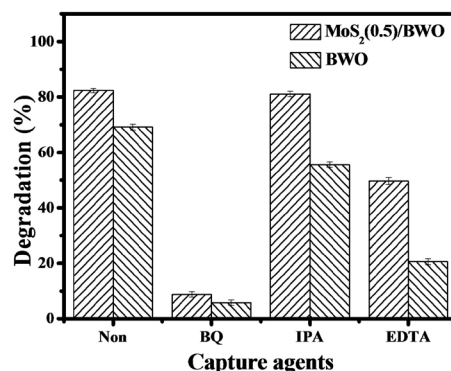


Figure 6. Photocatalytic degradation rates of BWO and $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ for LVFX with three different capture agents

图 6. 在加入三种不同捕获剂后 BWO 和 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 样品对左氧氟沙星光催化降解率

图7所示为 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 复合光催化剂的光生电子-空穴分离传输示意图。由图可见,在可见光照射下, BWO 价带(VB)上的电子(e^-)在光能激发下跃迁至导带(CB)位置,并在VB上留下空穴(h^+)。因为 MoS_2 量子点尺寸较小, BWO 上的光生电子可以更快的转移到边缘位置参与反应,同时降低光生电子空穴对复合几率,这与前面 PL 测试结果一致。光生电子 e^- 与 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$, 同时价带上的空穴 h^+ 也可以与复合光催化剂吸附的 LVFX 发生催化降解反应。

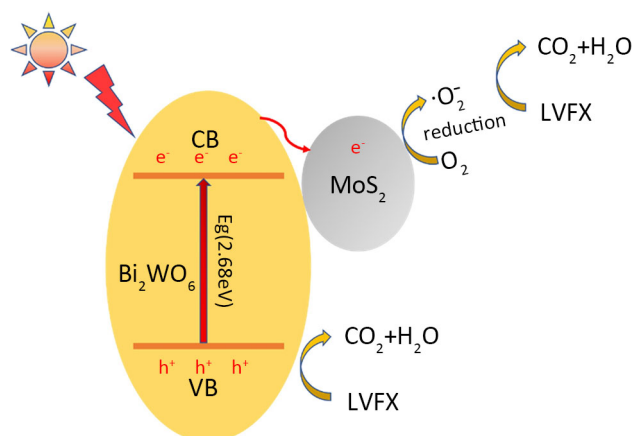


Figure7. Schematic diagram of band structure and electron-hole separation and transport of $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$

图 7. $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 样品的电子-空穴分离传输示意图

4. 结论

采用水热法制备 Bi_2WO_6 , 以 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和二苄基二硫化物作为前驱体, 采用水热法制备出 MoS_2 量子点, 再通过静电自组装法制备出 $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂, 通过 XPS 和 mapping 等证实了成功制备出 $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 复合光催化剂; 负载 MoS_2 量子点前后对基体 BWO 样品结构无明显影响; 通过 UV-vis DRS 和 PL 表征得到, 与 BWO 相比, 负载 MoS_2 量子点后, $\text{MoS}_2(\text{X})/\text{BWO}$ 复合光催化剂的光吸收能力有所改善、光生载流子迁移效率明显提升。在可见光照射 60 min 后, 最优的 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 复合光催化剂对 20 mg/L 的 LVFX 的降解率达到 82.32%, 降解动力学常数为 0.0183 min^{-1} , 降解速率是 BWO 的 1.22 倍。光催化降解捕获实验表明, 在 $\text{MoS}_2(0.5)/\text{BWO}$ 的光催化反应中, 起主要作用的活性基团是 $\cdot\text{O}_2^-$, 其次是 h^+ 。与 BWO 相比, 负载 MoS_2 量子点后, 复合光催化剂降解性能的提升原因主要是 Bi_2WO_6 和 MoS_2 量子点之间形成异质结, 光生载流子迁移效率得到明显提升。

基金项目

本项目得到国家自然科学基金(52072107)的支持。

参考文献

- [1] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) TiO_2 Photoelectrochemistry and Photocatalysis. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] Ramos, P.G., Flores, E., Sanchez, L.A., Candal, R.J., Hojamberdiev, M., Estrada, W., et al. (2017) Enhanced Photoelectrochemical Performance and Photocatalytic Activity of ZnO/TiO_2 Nanostructures Fabricated by an Electrostatically Modified Electrospinning. *Applied Surface Science*, **426**, 844-851. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.218>
- [3] Li, X., Liu, S.S., Cao, D., Mao, R. and Zhao, X. (2018) Synergetic Activation of H_2O_2 by Photo-Generated Electrons and Cathodic Fenton Reaction for Enhanced Self-Driven Photoelectrocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, **235**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.042>

-
- [4] Li, Y., Wang, L.L., Cai, T., Zhang, S.Q., Liu, Y.T., Song, Y.Z., *et al.* (2017) Glucose-Assisted Synthesize 1D/2D Nearly Vertical CdS/MoS₂ Heterostructures for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Chemical Engineering Journal*, **321**, 366-374. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.139>
- [5] Lu, X., Wang, Y., Zhang, X., Xu, G., Wang, D., Lv, J., *et al.* (2018) NiS and MoS₂ Nanosheet Co-Modified Graphitic C₃N₄ Ternary Heterostructure for High Efficient Visible Light Photodegradation of Antibiotic. *Journal of Hazardous Materials*, **341**, 10-19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.004>
- [6] Deng, F., Zhang, Q., Yang, L.X., Luo, X.B., Wang, A.J., Luo, S.L., *et al.* (2018) Visible-Light-Responsive Graphene-Functionalized Bi-Bridge Z-Scheme Black BiOCl/Bi₂O₃ Heterojunction with Oxygen Vacancy and Multiple Charge Transfer Channels for Efficient Photocatalytic Degradation of 2-Nitrophenol and Industrial Wastewater Treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, **238**, 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.004>
- [7] Huang, D., Li, J., Zeng, G., Xue, W., Chen, S., Li, Z., *et al.* (2019) Facile Construction of Hierarchical Flower-Like Z-Scheme AgBr/Bi₂WO₆ Photocatalysts for Effective Removal of Tetracycline: Degradation Pathways and Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **375**, Article ID: 121991. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121991>
- [8] Kudo, A. and Hiji, S. (1999) H₂ or O₂ Evolution from Aqueous Solutions on Layered Oxide Photocatalysts Consisting of Bi³⁺ with 6s² Configuration and d⁰ Transition Metal Ions. *Chemistry Letters*, **1999**, 1103-1104. <https://doi.org/10.1246/cl.1999.1103>
- [9] Ali, B.A., Omar, A.M.A., Khalil, A.S.G. and Allam, N.K. (2019) Untapped Potential of Polymorph MoS₂: Tuned Cationic Intercalation for High-Performance Symmetric Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 33955-33965. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11444>
- [10] Gu, W., Yan, Y., Zhang, C., Ding, C. and Xian, Y. (2016) One-Step Synthesis of Water-Soluble MoS₂ Quantum Dots via a Hydrothermal Method as a Fluorescent Probe for Hyaluronidase Detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 11272-11279. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01166>
- [11] Fu, Y., Liang, W., Guo, J., Tang, H. and Liu, S. (2018) MoS₂ Quantum Dots Decorated g-C₃N₄/Ag Heterostructures for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, **430**, 234-242. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.042>
- [12] Tian, X., Sun, Y., Fan, S., Boudreau, M.D., Chen, C., Ge, C., *et al.* (2019) Photogenerated Charge Carriers in Molybdenum Disulfide Quantum Dots with Enhanced Antibacterial Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 4858-4866. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19958>
- [13] Ren, X.P., Pang, L.Q., Zhang, Y.X., Ren, X.D., Fan, H.B. and Liu, S.Z. (2015) One-Step Hydrothermal Synthesis of Monolayer MoS₂ Quantum Dots for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 10693-10697. <https://doi.org/10.1039/C5TA02198G>
- [14] Shi, L., He, Z. and Liu, S.Q. (2018) MoS₂ Quantum Dots Embedded in g-C₃N₄ Frameworks: A Hybrid 0D-2D Heterojunction as an Efficient Visible-Light Driven Photocatalyst. *Applied Surface Science*, **457**, 30-40. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.132>