

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.1
第40卷 第1期

目次

2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警PM _{2.5} 成因分析及效果评估	吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦	(1)
长三角地区重点源减排对PM _{2.5} 浓度的影响	于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉	(11)
上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析	戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东	(24)
京津冀及周边地区PM _{2.5} 时空变化特征遥感监测分析	陈辉, 厉青, 李莹, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉	(33)
MODIS C006气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性	王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强	(44)
气象因素对香港地区臭氧污染的影响	赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳	(55)
天津夏季边界层低层大气中PAN和O ₃ 的输送特征分析	姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹	(67)
成都冬季PM _{2.5} 化学组分污染特征及来源解析	吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健	(76)
郑州市冬季PM _{2.5} 传输路径和潜在源分析	段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹	(86)
常州春季PM _{2.5} 中WSOC和WSN的污染特征与来源解析	李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东	(94)
天津隧道机动车VOCs污染特征与排放因子	孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧	(104)
机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征	梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻	(114)
超低排放路线下燃煤烟气可凝颗粒物在WFGD、WESP中的转化特性	杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义	(121)
超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性	阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋	(126)
北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放	张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀	(135)
SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除	任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军	(143)
古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义	桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟	(149)
夏季闽江CDOM的空间分布与降解特征	程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈葭, 杨丽阳	(157)
亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析	朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏	(164)
基于UV-vis及EEMs解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量DOM的光谱特征及来源	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓	(172)
分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性	李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双	(185)
重庆西部山区典型湖泊水-气界面CO ₂ 交换通量及其影响因素	罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦	(192)
基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用	李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠	(200)
巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征	李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉	(211)
特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例	丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚	(219)
黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量	李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文	(228)
重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源	苗迎, 孔祥胜, 李成展	(239)
沈抚新城地下水中PAHs的污染特征及健康风险评价	张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁根涛, 于晓华	(248)
多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险	付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭	(256)
原水性质对新型含Ca ²⁺ 复合混凝剂混凝过程的影响	曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升	(263)
水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用	李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国	(273)
MoS ₂ /BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能	张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐	(281)
纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星	倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖	(293)
不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能	张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋	(300)
单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能	邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意	(310)
新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化	唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设	(318)
不同外加电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应	胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌	(327)
碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响	崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶	(336)
进水C/P对SNEDPR系统脱氮除磷性能的影响	甄建园, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明	(343)
不同污泥龄(SRT)对SNEDPR系统脱氮除磷影响	王晓霞, 甄建园, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆	(352)
后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷	巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇	(360)
缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行	李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰	(369)
低温SNAD颗粒污泥工艺启动方式	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰	(376)
不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建	(383)
轮作方式对冬水田温室气体排放的影响	冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊	(392)
紫色土N ₂ O排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应	黄容, 高明, 王莹燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅	(401)
岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征	张双双, 靳振江, 贾远航, 李强	(412)
丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及PICRUSt功能预测分析	孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进	(421)
硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化	贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿	(430)
铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估	王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志伟, 韩科, 阮心玲	(437)
新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响	杨伟光, 王美娥, 陈卫平	(445)
九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价	林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖	(453)
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征	许议元, 何天容	(461)
Cd、Zn交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹	(470)
不同浓度镉处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响	王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥	(480)
广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析	王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成	(488)
6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响	邹亚丹, 徐擎擎, 张智, 李富云, 李锋民	(496)
一种负载功能微生物的营养缓释填料的制备及性能评价	冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟	(504)
《环境科学》征订启事(113)		
《环境科学》征稿简则(238)		
信息(93, 262, 342)		

MoS₂/BiOI 复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能

张亮^{1,2}, 赵朝成^{1,2*}, 高先瑶^{1,2}, 闫青云^{1,2}, 王帅军^{1,2}, 董培^{1,2}, 侯亚璐^{1,2}

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 青岛 266580; 2. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102206)

摘要: 通过两步法合成花状 MoS₂/BiOI 复合光催化剂, 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、紫外可见漫反射 (UV-Vis)、光电子能谱 (XPS) 等方法对合成的样品进行了表征, 对其可能的形成机制进行探究, 通过电化学表征计算出 BiOI 与 MoS₂ 的价带与导带位置, 显示复合材料形成了 I 型异质结. 同时以罗丹明 B (RhB) 与含 Cr⁶⁺ 溶液作为目标污染物测试光催化剂的氧化还原性能, 相比于 BiOI 和 MoS₂ 单体, MoS₂/BiOI 复合光催化剂表现出更强的光催化氧化与还原能力, 其中以质量分数为 2% 的 MoS₂ 与 BiOI 复合光催化剂效果最佳, 可见光照 20 min 后 RhB 降解率达到 98.92%, 80 min 后 Cr⁶⁺ 溶液光催化还原率可达到 97.87%, 较纯 BiOI 分别提高了 1.79 倍与 3.85 倍, 且经过 4 次重复利用后仍具有较高的光催化活性. 光催化降解 RhB 过程中空穴 (h⁺) 与超氧自由基 (·O₂⁻) 作为主要活性物种, 其中空穴影响更为显著.

关键词: 共沉淀法; 花状; 异质结; MoS₂/BiOI; 光催化

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0281-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.201806081

Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS₂/BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities

ZHANG Liang^{1,2}, ZHAO Chao-cheng^{1,2*}, GAO Xian-yao^{1,2}, YAN Qing-yun^{1,2}, WANG Shuai-jun^{1,2}, DONG Pei^{1,2}, HOU Ya-lu^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China; 2. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control and Treatment, Beijing 102206, China)

Abstract: Based on a two-step approach, a flower-like MoS₂/BiOI composite with a heterojunction has been successfully fabricated. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the prepared MoS₂/BiOI. The formation mechanism of this heterostructure was investigated. The valence band (VB) and conduction band (CB) of the MoS₂/BiOI heterojunction have been calculated based on electrochemical characterization, implying the formation of a type I band alignment. The photodegradation of Rhodamine B (RhB) and Cr⁶⁺ were used to assess photocatalytic reduction and oxidation activities. The results show that the MoS₂/BiOI composite structures perform much better than pristine MoS₂ and BiOI. Among the composites with various MoS₂ contents, 2% MoS₂/BiOI exhibits the best efficiency with respect to the degradation of RhB. After irradiation for 20 minutes, the degradation rate of RhB was 98.82%, which is 1.79 times higher than that using pure BiOI. After irradiation for 80 minutes, the removal of Cr⁶⁺ was 97.87%, which is 3.85 times higher than that using pure BiOI. Holes and ·O₂⁻ are the main reactive species during the photocatalytic process of RhB degradation; holes play the leading role.

Key words: coprecipitation; flower-like; heterojunction; MoS₂/BiOI; photocatalysis

随着人类在过去几个世纪对传统化石燃料的过度开采使用, 人类目前正在面临严重的能源短缺与环境污染问题, 半导体光催化利用丰富的太阳能光催化分解水产 H₂、分解有害污染物、选择性转化有机物、转换 CO₂ 为碳燃料等, 被认为是应对能源短缺和环境污染的一种高效、绿色的解决方案. 其中, TiO₂ 作为一种处理难降解有机物的光催化材料而得到广泛研究, 而且, 由于其具有 3.2 eV 的宽带隙能, 仅可在紫外光区吸收光子. 目前对于光催化剂的改进多采用贵金属掺杂^[1, 2]、形貌改进^[2]、负载客体半导体^[3] 等方法提高光催化性能. 而 BiOI 作为一种带隙能为 1.7~1.9 eV 的窄带隙光催化材料, 由于其在可见光下对于罗丹明 B、甲基橙、亚甲基蓝、对氯苯

酚具有较高的光催化活性而得到广泛的研究.

BiOI 作为高度各向异性的层状结构间隙半导体, 具有十分优异的光催化性能, 相比于其他的卤氧化铋光催化剂 (BiOBr、BiOCl), BiOI 具有最窄的禁带宽度, 因此其具有更强的可见光响应, 其独特的层状结构使得 BiOX 具有足够的空间来极化相应的原子和轨道, 这一诱导偶极矩能有效地分离电子空穴对. 另一方面, BiOX 是间接跃迁禁带宽, 受激

收稿日期: 2018-06-09; 修订日期: 2018-07-04

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2016ZX05040003)

作者简介: 张亮 (1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光催化处理有机废水, E-mail: 2534666299@qq.com

* 通信作者, E-mail: zhaoch0821@163.com

电子必须穿过一定的 K 层才能被价带所激发, 这样就降低了光致电子空穴对的复合概率^[4-6]。

MoS_2 作为一种与石墨烯类似的二维(2D)层状材料, 因其层状结构被高度关注, 其中每层由两层六方紧密堆积的硫原子与中间一层钼原子形成三明治结构, 相邻的层间由较弱的范德华力结合在一起^[7], MoS_2 的层状结构表现出其巨大的比表面积, 较多的活性位点, 使其具有一定的吸附性能, 也为电子的快速迁移提供了可能。作为过渡金属二硫化物中的一员(MX_2 这里 M 代表过渡金属, X 代表硫族金属诸如 S 、 Se 、 Te 、 Po), 作为半导体材料其带隙 $1.23 \sim 1.69 \text{ eV}$, 具有较高的太阳光利用率, 并且带隙与层厚度, 纳米尺寸, 掺杂等因素相关^[8]。考虑到 MoS_2 与 BiOI 具有相似的结构, 采用适当的方法以少层 MoS_2 与 BiOI 复合实现 BiOI 改性, 会进一步有效提升光催化性能, 成为光催化应用中理想的光催化材料。

通过共沉淀法制备的新型复合材料 MoS_2/BiOI 在降解罗丹明 B 的过程中表现出高催化性能。通过水热法首先合成 MoS_2 , 然后采用共沉淀法合成 BiOI , 在 BiOI 的合成过程中, 将硝酸铋与碘化钾加入绿色溶剂乙醇中, 并加入表面活性剂 PVP, 在室温下反应, 其中 PVP 作为一种金属纳米材料的水溶性形貌控制剂, 在 BiOI 的形貌控制中发挥着重要的作用^[9]。在所有的纳米结构中, PVP 扮演着两种角色: ①作为防止纳米粒子团聚的稳定剂; ②作为控制纳米粒子生长的封装剂^[10-12]。关于 BiOI 形貌控制与改性研究较多, 但其中有关 MoS_2 与 BiOI 两者复合的研究相对较少, 本文通过改变 MoS_2 在 BiOI 中的质量分数, 探究两者复合的最佳比例, 从而有效提高光催化效率, 得到广泛的实际应用。

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

五水硝酸铋、硫代乙酰胺、二水钼酸钠、碘化钾、罗丹明 B、亚甲基蓝、甲基橙、重铬酸钾、异丙醇、对苯醌、三乙醇胺、乙醇(均为分析纯)。

光催化反应仪: 南京胥江机电厂; TU-1901 双光束紫外可见分光光度计: 北京普析通用仪器有限责任公司; XRD-6100 型 X 射线衍射仪: 日本岛津公司; 扫描电镜和透射电子显微镜: 日本日立公司; 氮气吸附-脱附: 美国麦克仪器公司; X 射线光电子能谱仪: VG MultiLab 2000 型。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 二硫化钼(MoS_2)的制备

分别称取 1.5 g 二水钼酸钠与 2.2 g 硫代乙酰胺,

置于 50 mL 去离子水中, 磁力搅拌 2 h , 然后将溶液转移至 80 mL 的聚四氟乙烯坩埚中, 在 240°C 的条件下反应 24 h , 最终得到二硫化钼光催化剂。

1.2.2 MoS_2/BiOI 复合材料的制备

首先称取 1.02 g 的五水硝酸铋, 溶解在 60 mL 乙醇中, 磁力搅拌 60 min , 然后, 向其中加入一定量的二硫化钼, 磁力搅拌 60 min 后超声 2 h 得到稳定均一溶液, 再向其中加入 PVP 0.2 g , 搅拌数分钟后加入 0.1162 g KI 获得淡黄色沉淀, 搅拌 12 h , 离心分离得到橙色沉淀, 用无水乙醇和去离子水反复洗涤多次, 然后放入 60°C 真空干燥箱中干燥一夜, 得到 BiOI/MoS_2 复合光催化剂, BiOI 单体的制备过程与上述制备方法相同。

通过控制 MoS_2 粉末的投加量制备得到不同质量比的复合光催化剂 MoS_2/BiOI , 分别将质量分数 0.5% 、 1% 、 2% 、 4% 、 8% MoS_2 投料比的复合物记为 B-M-0.5、B-M-1、B-M-2、B-M-4、B-M-8。

1.3 催化性能研究及催化剂稳定性评价

1.3.1 催化剂性能研究

为了衡量所制备样品的光催化活性, 以罗丹明 B(RhB) 水溶液与 Cr^{6+} 水溶液作为目标污染物, 使用 XPA 光催化反应仪, 光源为 1000 W 氙灯, 用滤光片滤去 $<420 \text{ nm}$ 的紫外光, 称取 0.025 mg 光催化剂, 置于 50 mL 浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B(RhB) 水溶液和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr^{6+} 水溶液中, 磁力搅拌, 避光条件下暗处理 1 h , 达到吸附解吸平衡, 然后打开氙灯, 光催化降解污染物, 降解 RhB 过程中每间隔 5 min 取 3 mL 溶液, Cr^{6+} 水溶液则每间隔 10 min 取 3 mL 溶液, 均采用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤头进行过滤, 滤去固体颗粒后直接测量 RhB 水溶液的吸光度, 对过滤后的 Cr^{6+} 水溶液则采用二苯碳酰二肼分光光度法进行显色测试吸光度, 整个反应过程持续 2 h 。污染物水溶液的降解率为 (η), 由以下公式计算:

$$\begin{aligned}\eta &= (c_0 - c)/c_0 \times 100\% \\ &= (A_0 - A)/A \times 100\%\end{aligned}\quad (1)$$

式中, c_0 和 c 是污染物水溶液的初始浓度和降解后的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), A_0 与 A 分别为污染物初始和降解后的吸光度。

1.3.2 催化剂稳定性评价

通过循环降解实验考察复合光催化剂的稳定性和可重复利用性, 将 0.025 g 复合催化剂分散在 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液中, 反应周期为 2 h , 反应结束后, 过滤得到复合光催化剂, 用乙醇和去离子水洗涤、 60°C 真空干燥后, 重复进行降解实验, 保持与 1.3.1 节相同的实验条件。

1.4 催化剂降解机制研究

采用自由基捕获实验研究活性物种对光催化降解的影响, 从而进一步确定 MoS₂/BiOI 复合光催化剂的光催化降解污染物的机制. 自由基捕获实验中利用异丙醇、对苯醌、三乙醇胺分别对可能产生的羟基自由基、超氧自由基和空穴等活性物质进行捕获, 研究不同活性物质对于光催化性能的影响, 其中各个捕获剂的浓度为 20、0.1 和 0.2 mmol·L⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 红外色谱

红外光谱用于研究 MoS₂/BiOI 复合光催化剂的表面化学性质, 如图 1 所示, 在 480 cm⁻¹ 和 490 cm⁻¹ 处的红外峰与 BiOI 中的 Bi=O=Bi 键的振动有关, 对于 B-M-0.5、B-M-1、B-M-2、B-M-4、B-M-8 而言, 在 1290 cm⁻¹ 处的吸收峰主要是由于 PVP 中的 C—N 键的红移, 是 PVP 中的 N 原子与 BiOI 样品发生相互作用导致的. 红外光谱中在 1400 ~ 1500 cm⁻¹ 之间出现的一系列微弱的吸收峰主要与芳香吡啶基团中 C=C 键有关^[9-13]; 在 PVP 和 BiOI 的光谱中, 在 1660 cm⁻¹ 处可以观察到强烈的吸收峰, 这个吸收峰来自于 PVP 中羰基基团的伸缩振动, 而在由 PVP 合成的 BiOI/MoS₂ 复合光催化剂中, 发生了明显的红移, 这是由于 MoS₂ 与 PVP 中的氧原子发生相互作用的结果. 此外, 在 2954 cm⁻¹ 与 3463 cm⁻¹ 处的宽峰分别来自于 C—H 键的

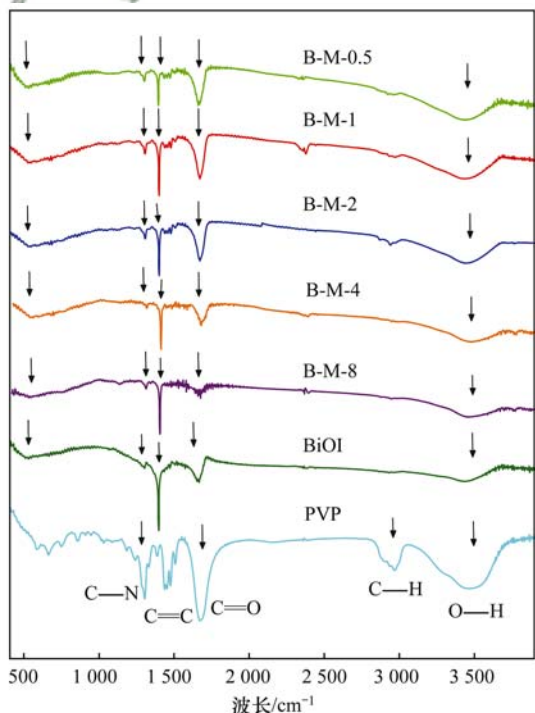


图 1 BiOI、PVP 和不同复合比光催化剂的红外光谱图

Fig. 1 FTIR patterns of BiOI, PVP and different proportions of the photocatalyst

对称弹性振动和吸收水分子产生的 O—H 伸缩振动^[14]. 总体来说, 红外光谱证明 BiOI 纳米粒子、MoS₂ 纳米粒子与 PVP 之间的相互作用.

2.2 X 射线衍射

作为一种有效的表征手段, XRD 可以对复合光催化剂的晶相和纯度进行分析, 样品 MoS₂、BiOI、B-M-0.5、B-M-1、B-M-2、B-M-4、B-M-8 的 X 射线衍射图谱参照图 2.

在图 2 中, MoS₂ 单体在 2θ 为 39.6° 和 58.6° 的衍射峰分别对应六方相 MoS₂ 晶体的 (103) 和 (110) 晶面^[8, 15], 并无其他杂峰出现, 表明通过水热法制备的 MoS₂ 单体具有较好的纯度, 但具有较差的结晶性, 而出现在 9° 左右的衍射峰相较于 (002) 晶面对应的 14.4° 向低角度移动, 这是由于层间距扩大导致的^[16], 有利于 MoS₂ 后续超声分离. 同时, BiOI 在 29.66°、31.73°、45.45°、55.19°、66.2° 分别对应 (102)、(110)、(104)、(212)、(220) 晶面 (JCPDS 卡 10-0445), 表明制备的 BiOI 具有较高的纯度与结晶度, 从图 2 中可以发现复合材料中并未出现明显的 MoS₂ 特征峰, 造成这种现象主要是因为复合材料中 MoS₂ 的含量相对较低, 并且与 BiOI 的特征峰强度相差较大, 导致复合后的材料的特征峰相对不明显或消失.

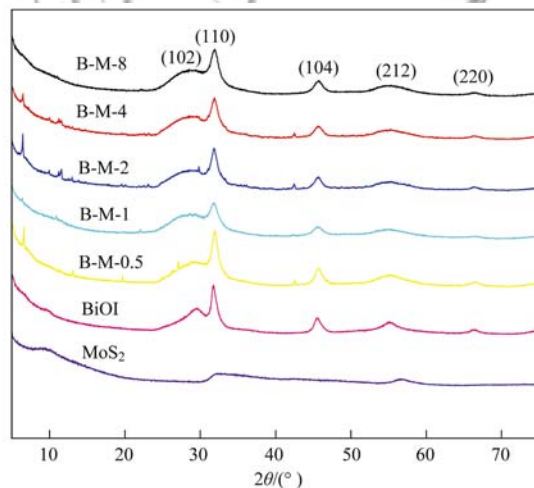


图 2 MoS₂ 单体、BiOI 单体和不同复合比光催化剂的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of MoS₂, BiOI, and different proportions of the photocatalyst

2.3 XPS 表征

通过 XPS 分析了 B-M-2 的表面化学组成与价态, 结果如图 3 所示, 可见 B-M-2 是由 Bi、I、O、Mo、S、C 这 6 种元素组成, 图 3(a) 可知, 样品中的 Bi 元素存在 2 个不同能带位置的特征峰, 分别对应于 158.7 eV 的 4f_{7/2} 与 164 eV 的 4f_{5/2}, 这表明 Bi 元素在 B-M-2 中以 +3 价存在. 图 3(b) 与

3(d)分别显示了 Mo3d 与 S2p 的 XPS 图谱, 结合能分别为 231.7、234.7、158.65 和 163.95 eV, 表明复合材料 B-M-2 中存在着 Mo^{4+} 与 S^{2-} , 样品中位于 529.8 eV 与 531 eV 的特征峰对应于 O1s 的结合能, 位于 618.8 eV, 630.3 eV 则为 $\text{I}3d_{5/2}$ 与 $\text{I}3d_{3/2}$ 的特征峰, 表明 I 元素在 B-M-2 中以 I^{-1} 的形式存在, 而出现在 284.8 eV 与 286.8 eV 的特

征峰分别对应于 C—H 与 C=O 中的 C 原子, 这可能是由于 PVP 的加入向 B-M-2 中引入了次甲基基团与羧酸基团造成的. 由图 3 中可以看出, S2p 与 Bi4f 的特征峰位置发生了重叠, 但是 B-M-2 中 Mo^{4+} 的存在表明 MoS_2 成功与 BiOI 复合. 这与 XRD 表征结果相吻合, 表明在 B-M-2 中存在着 MoS_2 与 BiOI.

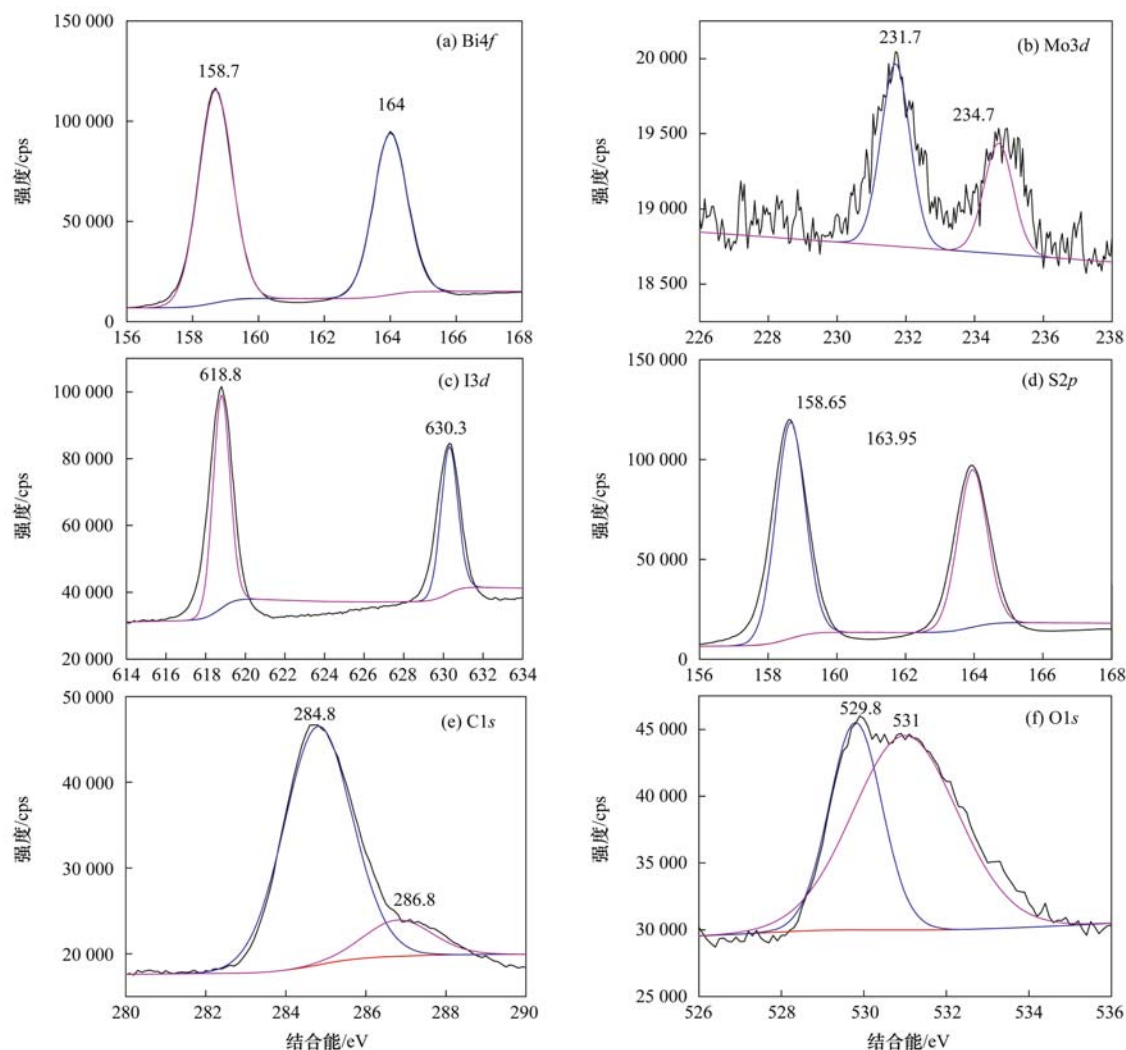


图 3 B-M-2 的 XPS 光谱

Fig. 3 XPS spectra of B-M-2

2.4 SEM 和 TEM 分析

BiOI 以及 MoS_2/BiOI 复合光催化剂的形貌通过 SEM 以及 TEM 表征进行研究, 如图 4(b) 可以观察到 BiOI 呈现纳米微球状结构, 直径在 1 μm 左右, 而制备的二硫化钼则呈现纳米片层聚集而成的纳米花结构[图 4(a)], 通过 TEM 图 5(b) 可以观察到, BiOI 形成的纳米片层透明, 厚度较小, 形状不规则, 尺寸在几十纳米左右, 相比于 BiOI, 与二硫化钼复合后, 复合光催化剂呈现纳米花状结构[图 5(a)], 分布具有一定的层次性, 这可能是由于在反应过程中, 超声作用使 BiOI 前驱体分布于

MoS_2 纳米花结构中, 发生原位反应, 生成了纳米片状结构, 随着反应的进行, 纳米片增多, 后续生成的纳米片原位生长在 BiOI 纳米片上, 层层包裹直至反应结束, 形成内部致密外部疏松的纳米花状结构, 也可以通过 SEM 看到, 两者复合后出现了大量的纳米花状结构[图 4(c)], 随着二硫化钼复合量的增加, 纳米花结构消失, 出现了形状不规则的纳米块状结构[图 4(d)], 这主要是因为二硫化钼的加入量增加, 在制备过程中, 超声搅拌对于二硫化钼的分离效果下降, 导致二硫化钼仍存在一定程度的团聚, 而五水硝酸铋进入二硫化钼的花瓣状结构

中,随着碘化钾的加入,五水硝酸铋与碘化钾发生反应,原位生成 BiOI 片状结构,使二硫化钼原有的纳米花变得更为密实. 如图 4(e)、4(f) 所示,随着

二硫化钼的加入量越多,二硫化钼纳米花结构增多,BiOI 的原位生长使纳米花结构消失,孔隙变小,结构更为致密.

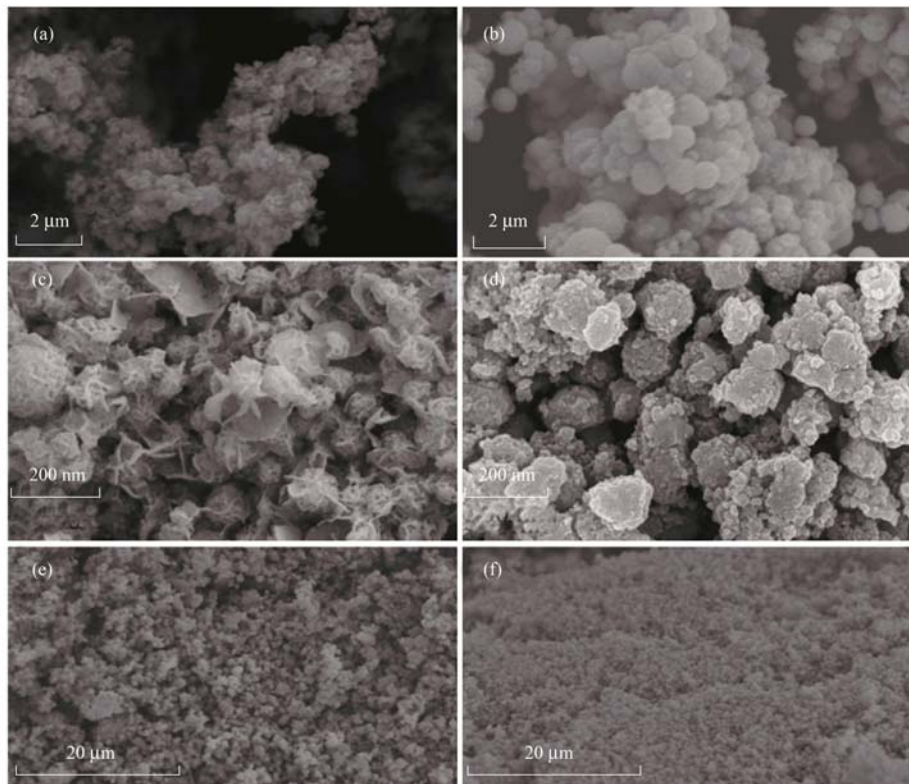


图 4 MoS₂、BiOI、B-M-2 和 B-M-8 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of MoS₂, BiOI, B-M-2, and B-M-8

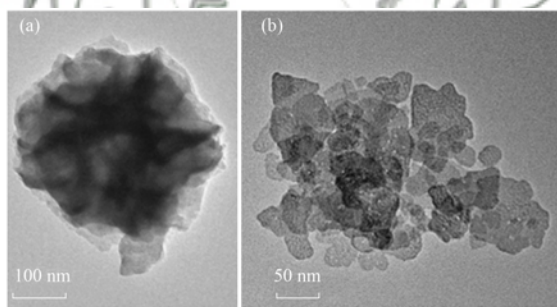


图 5 B-M-2 和 BiOI 的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of B-M-2 and BiOI

2.5 DRS 分析

BiOI 单体、MoS₂ 单体与 B-M-0.5、B-M-1、B-M-2、B-M-4、B-M-8 的紫外可见漫反射图谱显示在图 6 中,所有的光催化剂在紫外与可见光区均有较强的响应,BiOI 单体的吸收带边在 420 nm 左右,复合材料对于可见光表现出了明显增强的吸收,这主要是由于黑色 MoS₂ 的强吸光作用,表明 MoS₂ 与 BiOI 之间发生了明显的相互作用. 光催化剂带隙能可用下列方程计算:

根据 Kubelka-Muck 函数方程:

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

以 $[F(R) \times h\nu]^{n/2}$ vs. $h\nu$ 作图并做切线可得光催化剂带隙能,其中 K 为样品吸收系数; S 为样品反射系数; R 为样品的漫反射率(%), h 为普朗克常量($\text{eV} \cdot \text{s}$), ν 为光频率(Hz),当样品为直接半导体时 $n=4$,间接半导体时 $n=1$,BiOI 为间接半导体,取 $n=1$,图 6(b)为 $[F(R) \times h\nu]^{1/2}$ vs. $h\nu$ 拟合带隙能,切线与 X 轴的截距与半导体带隙能相近,MoS₂ 与 BiOI 分别为 1.79 eV 与 1.39 eV.

2.6 Mott-Schottky 分析

通过 Kubelka-Muck 方程对紫外可见漫反射光谱进行分析计算得到 MoS₂ 与 BiOI 的带隙能分别为 1.39 eV 与 1.79 eV. 通过图 7 中的 Mott-Schottky 可以得到以甘汞电极为参比的 MoS₂ 与 BiOI 导带(CB)位置分别为 -0.7 eV 与 -0.89 eV,其中 C 代表半导体的空间电荷层空间电容($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$), E 代表电压(eV),价带位置可以根据下列公式计算得出:

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{g}} \quad (3)$$

式中, E_{g} 代表半导体带隙能(eV), E_{VB} 代表半导体价带电位(eV), E_{CB} 代表半导体导带电位(eV),根据公式可以计算出 MoS₂ 与 BiOI 的价带位置分别为

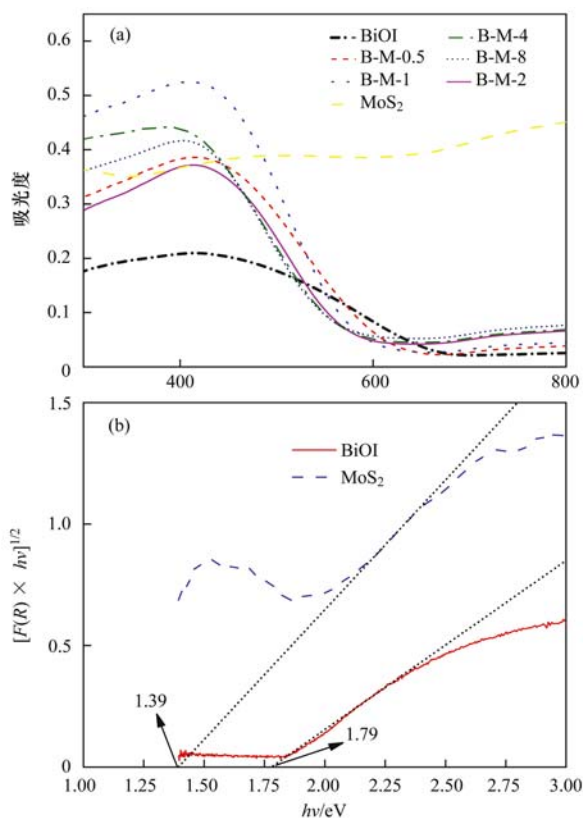


图6 BiOI 单体、MoS₂ 单体和不同复合比光催化剂的 DRS 图谱及以 $[F(R) \times hv]^{1/2}$ vs. $h\nu$ 的 BiOI 单体与 MoS₂ 单体禁带宽度

Fig. 6 UV-Vis spectra of the synthesized BiOI samples, MoS₂ samples, and different proportions of the photocatalyst and $[F(R) \times hv]^{1/2}$ vs. $h\nu$ curves of BiOI and the MoS₂ catalyst

0.69 eV 与 0.9 eV, 为进一步探究复合光催化剂机制提供了依据。

2.7 I-T 响应分析

光电流响应根据周期性开关氙灯完成测试, 光照结束后, 来自 MoS₂ 与 BiOI 的电子由导带转移到导电玻璃上, 产生响应电流^[17], 光电流响应越强, 表明光生电子空穴对的分离效率越高^[18]. 打开氙灯时, 工作电极光电流响应突然增强, 主要与光生载流子的快速分离有关, 关闭氙灯时, 光电流响应保持在较低水平, 与初始电流强度相当. 这表明, MoS₂/BiOI 复合光催化剂与 BiOI 单体相比具有更强的光电流响应, 其中 B-M-2 的光电流响应强度明显优于其他 MoS₂ 复合量的光催化剂, 说明质量分数为 2% 的 MoS₂ 与 BiOI 复合具有更高的光生电子空穴分离效率, 更长的光生电子空穴存活时间, 质量分数为 2% 的 MoS₂ 更有利于界面电子的有效转移. 由图 8 可以看出, B-M-0.5 的光电流响应低于 BiOI 单体, 这是由于制备的 MoS₂ 单体为黑色, 复合过少使其对光的吸收能力较弱, 而 MoS₂ 过多造成一定程度的团聚, 也限制了复合材料内部对光的

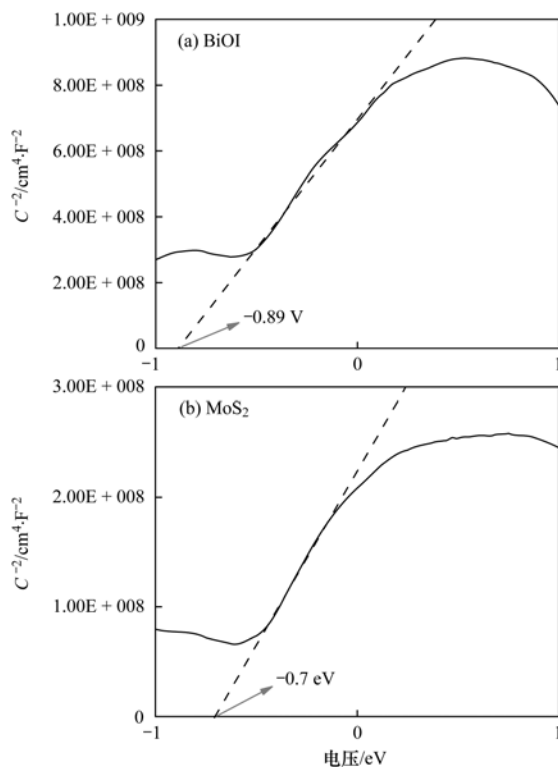


图7 BiOI 与 MoS₂ 的 Mott-Schottky 导带曲线

Fig. 7 Mott-Schottky conduction band curves of BiOI and MoS₂

吸收, 使产生的响应电流强度较弱. 这说明, 过多或过少的复合 MoS₂ 可能会对影响光生载流子的生成速率, 进而影响其光催化活性.

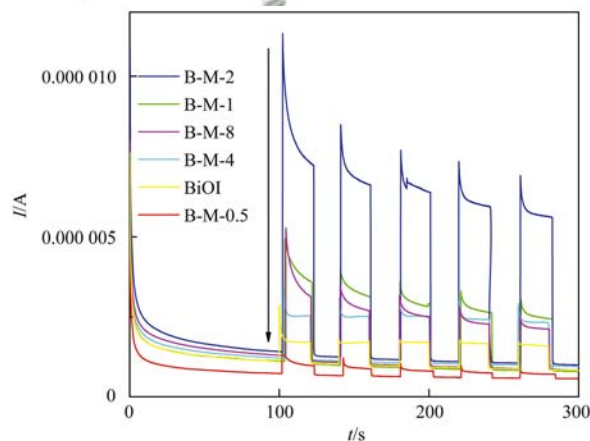


图8 BiOI 单体、MoS₂ 单体与不同复合比光催化剂光响应图谱

Fig. 8 Photocurrent of BiOI samples, MoS₂ samples, and different proportions of the photocatalyst

2.8 光催化剂氧化性能测试

图 9 显示了不同质量分数复合比 MoS₂/BiOI 的光催化氧化降解 RhB 的性能曲线, 从中可以看出复合后的光催化剂与 MoS₂ 与 BiOI 单体相比性能有了较大的提升, 其中 B-M-0.5、B-M-1、B-M-2、B-M-4 具有较高的光催化活性, 20 min 内可以完成污染物的降解, 而 B-M-8、MoS₂ 和 BiOI 分别只降解了 92.71%、8.8% 和 54.72% 的 RhB, B-M-2 的降解率

为 98.28%, 为 BiOI 单体降解率的 1.79 倍. 30 min 时除 MoS₂ 和 BiOI 外, 均完成了对 RhB 的降解, 这是由于 MoS₂ 加入过多, 会覆盖在 BiOI 表面, 限制了光生载流子的分离效率, 也阻碍了其对于可见光的吸收, 从而降低了复合光催化剂降解效率^[19].

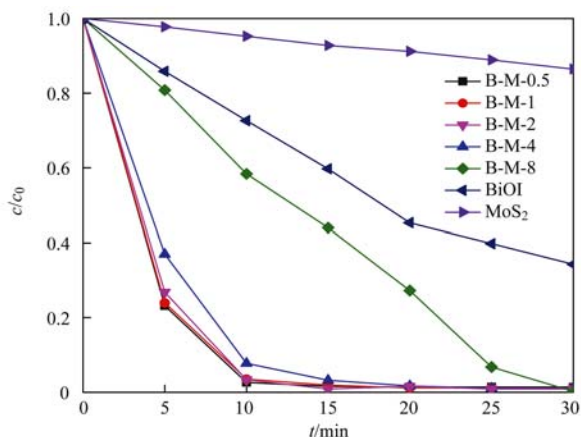


图 9 可见光照射下 BiOI 单体、MoS₂ 单体与不同复合比光催化剂对 RhB 降解效率曲线

Fig. 9 Photocatalytic degradation of RhB in the presence of BiOI, MoS₂, and the photocatalyst with different proportions catalysts under visible light irradiation

图 10 为 B-M-2 降解 RhB 过程中的全光谱扫描图, 从中可以看出, 降解过程中, 随着时间的延长, 位于最大波长 553 nm 处的吸光度逐渐降低, 最后趋于消失, 与此同时, RhB 的颜色也由原来明亮的粉红色变为无色, 这表明在可见光下, B-M-2 对 RhB 实现了完全脱色, 在光催化降解过程中, 最大吸收波长在经过 10 min 的降解后由原来的 553 nm 移动到 500 nm, 这是由于在光催化降解过程中 RhB 逐渐脱乙基导致的^[20].

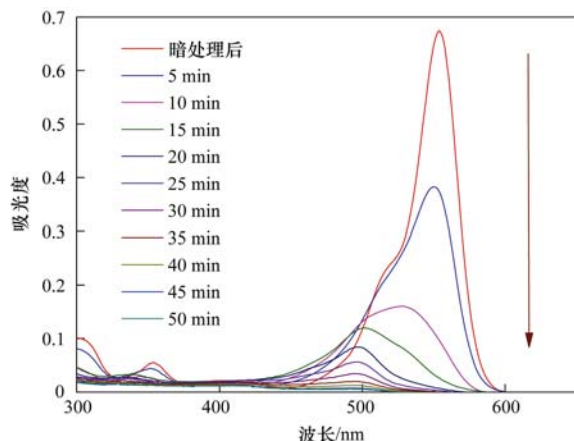


图 10 B-M-2 降解 RhB 过程全光谱图

Fig. 10 Temporal UV-Vis absorption spectral changes during the photocatalytic degradation of RhB using B-M-2

当模拟染料废水的浓度较低时, MoS₂/BiOI 复合材料的光催化反应遵循 Langmuir Hinshelwood 动

力学模型:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k\theta_A = \frac{kK_A c}{1 + K_A c} \quad (4)$$

式中, r 为化学反应速率 [$\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$], k 为反应速率常数, K_A 为表观速率常数.

由式(4)变形得:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK_A} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{k} \quad (5)$$

当浓度 c 很低时, $K_A c \leq 1$, 式(5)可简化为式(6), 表现为一级动力学.

$$r = kK_A c \quad (6)$$

将式(6)两边积分得:

$$\ln \frac{c_0}{c} = k_1 t \quad (7)$$

此时为直线关系, 其中 $k_1 = kK_A$, 为表观一级反应速率常数, 式中, c 指 t 时刻模拟染料废水浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), c_0 指模拟染料废水初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), t 指反应时间 (min).

从图 11 可以看出, 光催化反应的 $\ln(c_0/c)$ 和反应时间呈明显线性关系, 由此可见, MoS₂/BiOI 纳米复合材料光催化降解符合反应一级动力学方程. 由图 12 可以看出, 相比于其他光催化剂, B-M-2 的一级动力学速率常数最大, k_1 为 0.32484 min^{-1} , 分别为 BiOI 和 MoS₂ 一级动力学速率常数值值的 9.5 倍与 64.7 倍, 光催化降解速率得到明显提升. 这可能是由于质量分数为 2% 的 MoS₂ 与 BiOI 复合后, 为复合材料提供了大量的吸附位点与活性位点, 有效吸附了 RhB, 将污染物由液相转移至催化剂吸附位点上进行光催化降解; 同时也有效抑制了光生电子空穴对的复合, 增大了光的吸收强度.

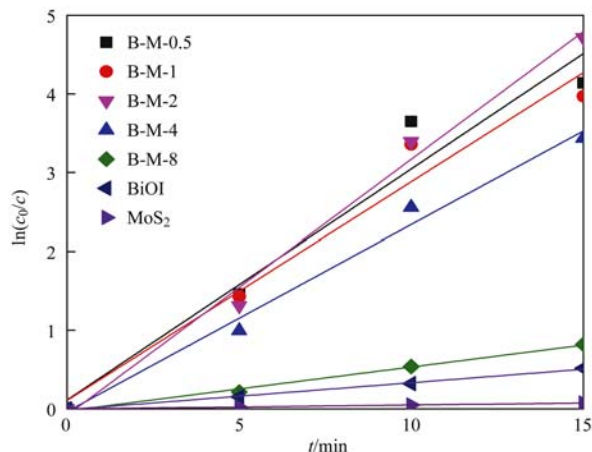


图 11 光催化降解 RhB 反应动力学拟合

Fig. 11 Kinetic plots of the photocatalytic degradation of RhB

为了进一步研究 B-M-2 光催化降解 RhB 的最佳实验条件, 探究了不同催化剂添加量对于光催化

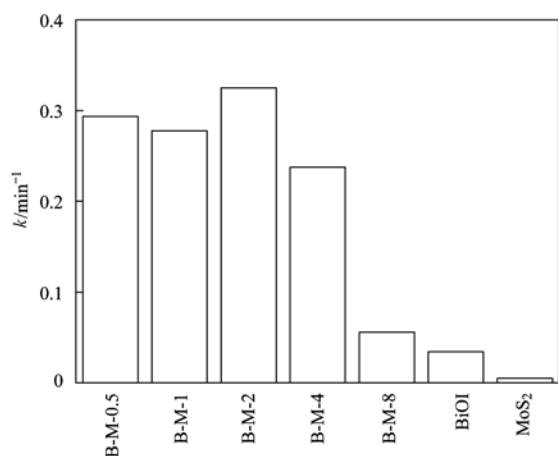


图 12 光催化降解 RhB 一级动力学参数

Fig. 12 Pseudo-first-order constants of the photocatalytic degradation of RhB

降解 RhB 的影响, 结果如图 13(a) 所示, 随着催化剂添加量的减少, 光催化降解效率也逐渐降低, 当催化剂添加量为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 10 min 时降解率分别为 14.5% 和 65.9%, 但当催化剂浓度增加到 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其降解率达到了 92.3%, 这与降解反应中分布在 B-M-2 表面的活性位点数量以及光吸收能力有关^[21]. 随着催化剂浓度的增加, 分布于催化剂表面参与降解反应的活性位点的数量也随之增加; 同时, 更高的催化剂添加量也提高了降解反应中催化剂对于可见光的吸收能力, 进而具有更高的光催化活性. 在 20 min 时, 催化剂浓度为 0.1 、 0.3 和 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的降解率分别为 26.3%、95.8% 与 98.2%, 可以看出此时催化剂浓度为 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的降解率相差不大, 对 RhB 基本完成降解脱色. 考虑到经济成本与降解效率, 选用 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的催化剂浓度最佳.

为了探究 B-M-2 对不同染料的降解情况, 选取了 RhB、MO、MB 这 3 种染料在可见光下进行光催化降解实验, 由图 13(b) 可知, 反应进行到 60 min 时, 3 种染料均完成降解过程, RhB、MO 和 MB 的降解率分别为 99.8%、98.15% 和 96.53%. 在降解过程中, 3 种染料发生了明显的脱色, 说明光催化降解均破坏了染料结构中的发色基团. RhB 与 MB 均属阳离子染料, 分子结构中均不含有偶氮键 ($-\text{N}=\text{N}-$), 在可见光照射下, 光催化剂吸收能量, 发生电子跃迁, 产生空穴 (h^+), 此时 RhB 在光生空穴作用下, 二乙胺基 (C_2H_5)₂ $-\text{N}-$ 脱乙基形成氨基 $-\text{NH}_2$, 经过 $\cdot\text{OH}$ 氧化变为 NH_4^+ , 脱离苯环, 同时, $\cdot\text{OH}$ 进攻苯环, 使苯环断裂, 最终被氧化成小分子^[22]. MB 的降解过程与 RhB 类似, 先发生脱甲基反应, 然后 h^+ 与 e^- 会进攻苯环上的 N 原子和 S 原子, 使苯环裂解^[23]. 而 MO 作为阴离子染料,

存在对位取代的 $-\text{SO}_3\text{H}$, 具有吸电子效应和共轭效应, 在光生空穴电子的作用下, 实现偶氮键 ($-\text{N}=\text{N}-$) 的断裂, 进一步进行降解.

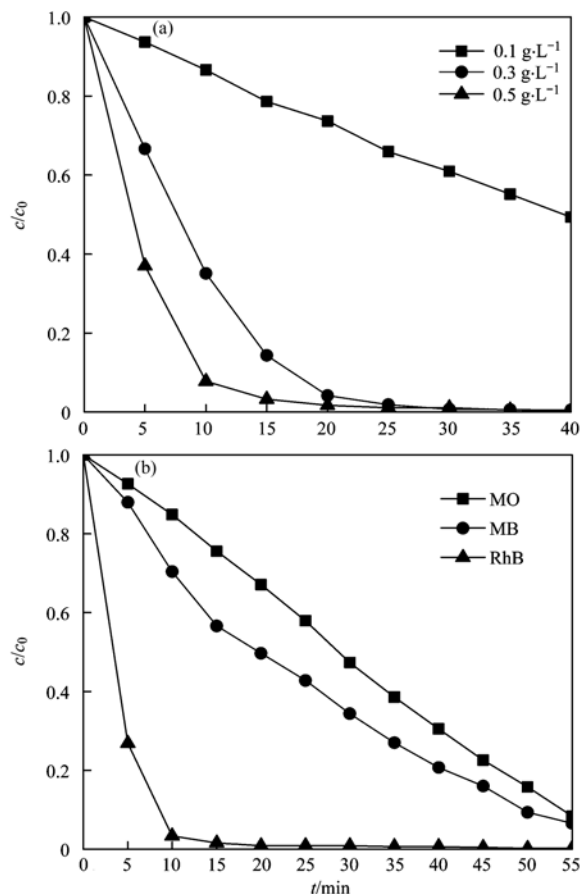


图 13 B-M-2 添加量与不同染料对于光催化降解 RhB 的影响

Fig. 13 Effect of the B-M-2 dosage and different dyes on the photocatalytic degradation of RhB

从图 14 中可以看出, 光催化反应进行到 20 min 时, RhB 降解率达到 99.1%, 降解基本完成, 而 MB 和 MO 的降解率只有 50.3% 和 32.91%, 这可能是由于光催化剂对于染料的吸附差异造成的. RhB 与 MB 属阳离子染料, MO 为阴离子染料, 催化剂对阴阳离子染料电子吸附能力不同, 在降解过程中染料的相转移速率也具有一定差异, 相比于 MO 16.1% 的吸附率, B-M-2 对 RhB 与 MB 的吸附性更强, 可以达到 78.58% 与 58.47% 的吸附率, 这主要是由于 BiOI 的生成过程中引入了 MoS₂, 制备过程中反复的超声处理使 MoS₂ 分散较为均匀, 与生成的 BiOI 充分结合, 减少了 MoS₂ 的团聚, 暴露了更多的活性位点, 提高了吸附性能. 而在 RhB 与 MB 的染料结构中, 存在带有一个正电荷的 N 原子, 而 BiOI 表现出了表面负电荷的电性^[24], 同时, 所制备的 B-M-2 暴露了更多的 110 晶面, 在这个晶面上提供了更多的氧原子^[25], 因此 BiOI 表现了负的电性特征, B-M-2 与 RhB、MB 之间存在的静电

作用力导致了 RhB 和 MB 相较于 MO 更容易吸附到 B-M-2 的表面。

近年来,光催化剂催化性能与吸附性能的相互作用研究较多,一般以无水乙醇为溶剂对光催化反应后的催化剂超声处理 30 min 进行解吸,以得到经过表面吸附反应后的复合材料脱附率接近 100% 的混合液,离心分离对上清液进行分析测定,结果表明,脱附后的上清液中的 RhB 浓度仅仅为吸附总量的 13.57%。

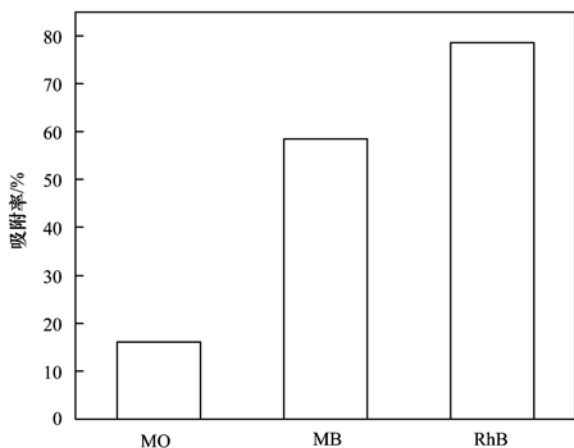


图 14 B-M-2 对于不同染料的吸附率

Fig. 14 Adsorption rate of B-M-2 for different dyes

2.9 光催化剂还原性能测试

图 15 显示了 MoS₂/BiOI 光催化还原 Cr⁶⁺ 性能,从中可以看出,MoS₂ 与 BiOI 复合后还原 Cr⁶⁺ 性能相比于 BiOI 得到了较大程度的提升,在可见光照射下,光催化反应进行到 80 min 时, B-M-0.5、B-M-1、B-M-2、B-M-4 和 B-M-8 降解率分别达到 61.63%、88.75%、97.87%、96% 和 93.29%,基本完成将 Cr⁶⁺ 还原为 Cr³⁺ 的光催化反应,相比于 BiOI 单体的 25.39%,降解率分别提升了 2.43、3.5、3.85、3.78、3.67 倍,进行动力学拟合(图

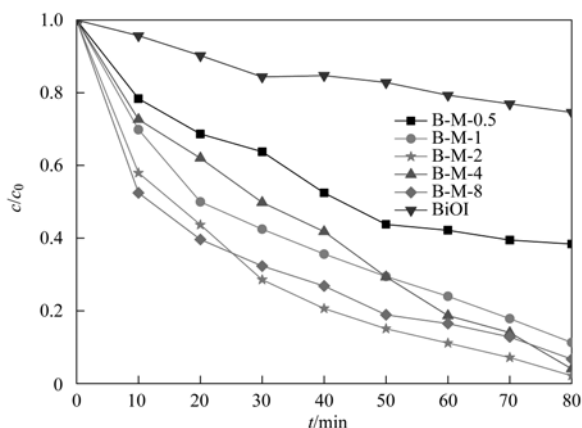


图 15 BiOI 单体与不同复合比光催化剂光催化还原 Cr⁶⁺ 活性

Fig. 15 Photocatalytic reduction of Cr⁶⁺ over BiOI samples and different proportions of the photocatalyst

16),发现光催化反应的 $\ln(c_0/c)$ 和反应时间呈明显线性关系,由此可见,MoS₂/BiOI 纳米复合材料光催化降解符合反应一级动力学方程,从图 17 可以看出,相比于其他光催化剂,B-M-2 的一级动力学速率常数最大, k_1 为 0.035 53 min⁻¹,为 BiOI 一级动力学速率常数值 10.9 倍,说明 BiOI 在与 MoS₂ 复合后,光催化还原 Cr⁶⁺ 的反应速率得到大幅度提高.这可能是由于在复合 MoS₂ 后,一方面提高了对于 Cr⁶⁺ 的吸附率,另一方面,复合 MoS₂ 后,MoS₂ 出色的电子转移能力有效分离了 BiOI 在可见光照射下产生的电子空穴对;利用转移自 BiOI 的电子与自身产生的电子参与 Cr⁶⁺ 的还原反应,有效降低了 Cr⁶⁺ 浓度,对于光催化处理含 Cr⁶⁺ 废水具有一定意义。

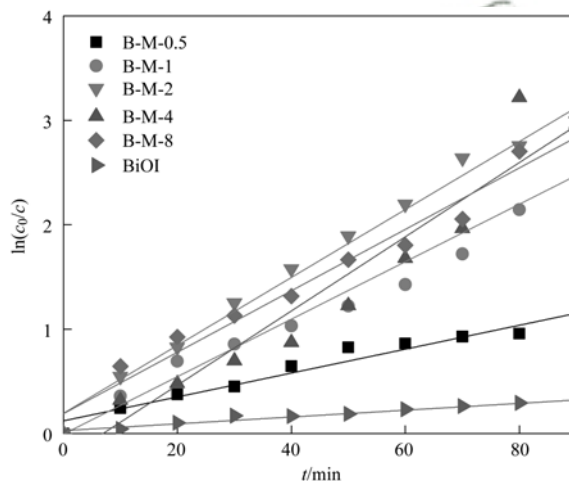


图 16 光催化还原 Cr⁶⁺ 反应动力学拟合

Fig. 16 Kinetic plots of the photocatalytic reduction of Cr⁶⁺

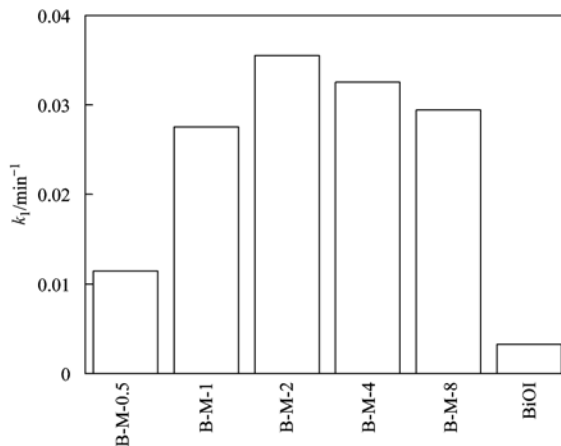


图 17 光催化还原 Cr⁶⁺ 一级动力学参数

Fig. 17 Pseudo-first-order constants of the photocatalytic reduction of Cr⁶⁺

2.10 光催化剂稳定性测试

在实际应用中,光催化剂的稳定性与循环利用能力至关重要,通过将反应后的光催化剂 B-M-2 离心分离,真空干燥后,在相同的实验条件下降解

RhB, 进行了 4 次循环利用, 以此测试光催化剂可回收利用能力, 由图 18 可以发现, 随着回收利用次数的增加, 光催化剂降解 RhB 性能出现了一定程度的降低, 但在循环使用 4 次后, 光催化降解效率仍保持在 98.39%, 具有较高的光催化活性, 光催化性能出现的这种降低, 有可能是因为在回收过程中催化剂的微量损失或者催化剂表面仍吸附有少量的 RhB 造成的. 总的来说, B-M-2 在光催化氧化 RhB 过程中具有较高的稳定性和可持续利用性, 具有一定的实际应用意义.

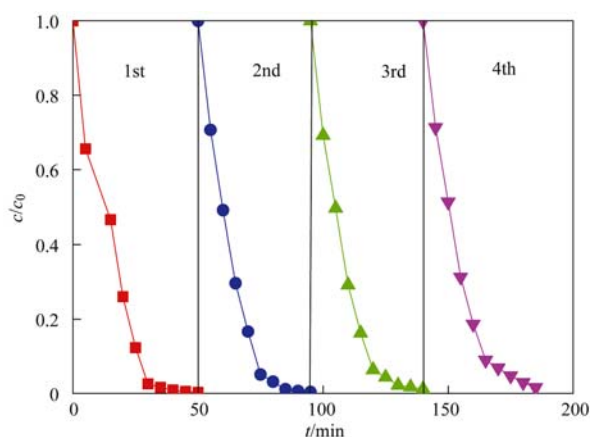


图 18 可见光照射下 B-M-2 降解 RhB 稳定性
Fig. 18 Stability of the B-M-2 catalyst during the degradation of RhB under irradiation with visible light

2.11 光催化机制研究

通常来说, 光生电子在光催化还原过程中发挥着主要作用, 同样地, 在光催化氧化过程中也存在着许多氧化自由基, 诸如超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$), 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和空穴(h^+), 为了检测光催化氧化降解 RhB 活性自由基的影响, 选择对苯醌(BQ)作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)捕获剂, 三乙醇胺(TEA)作为光生空穴(h^+), 异丙醇(IPA)作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)捕获剂, 在相同实验条件下, 对比实验不加任何捕获剂. 由于捕获剂的影响, 光催化氧化反应被部分抑制, 光催化氧化效率降低. 从图 19 中可以看出, 空穴(h^+)在光催化氧化 RhB 的过程中发挥着决定性的作用, 三乙醇胺加入后光催化降解率只有 22.38%, 而对苯醌与异丙醇加入后具有 48.76% 与 84.62% 的光催化降解率, 相比于未加捕获剂的 98.28% 的光催化降解率, 分别降低了 75.9%、49.52% 与 13.66%, 说明羟基自由基在光催化氧化降解 RhB 的过程中, 只是次要的影响因素. 而空穴与超氧自由基发挥着主要作用, 其中又尤以空穴为主.

根据 Mott-Schottky 与 DRS 分析, 结合自由基捕获实验, 以及光催化氧化与还原性能, 对光催化机

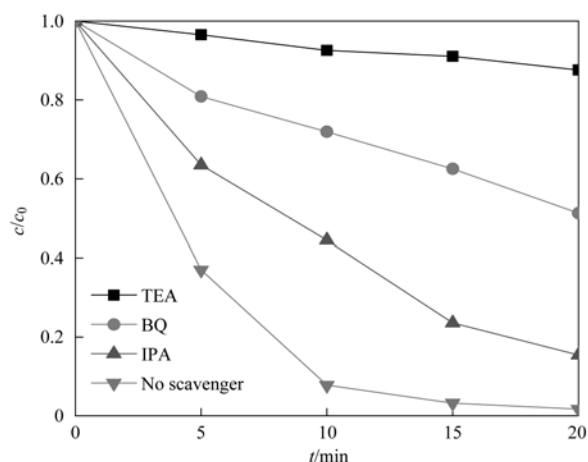
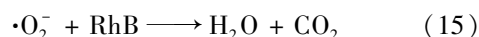
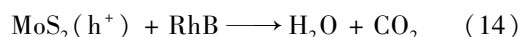
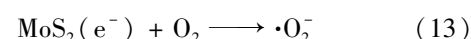
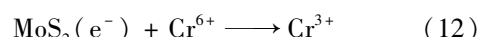


图 19 不同牺牲剂对于光催化氧化 RhB 的影响
Fig. 19 Effect of different quenchers on the photocatalytic oxidation of RhB

制进行总结如图 20, 从中可以看出, 在可见光照射下, BiOI/MoS₂ 复合光催化剂呈现 1 型异质结结构, 在可见光照射下, BiOI 与 MoS₂ 均可被激发产生电子空穴对, 相比于 MoS₂, BiOI 具有更负电位的导带底, 而具有更正电位的价带顶, 因此, 在可见光照射下 BiOI 产生的电子与空穴会进一步转移到 MoS₂ 的导带与价带上. 在光催化氧化降解过程中, RhB 首先被吸附在催化剂表面, 由于 MoS₂ (0.85 eV) 的价带位置相比于 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2.27 eV) 和 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ (2.38 eV) 的标准还原电势较低^[26], 因此汇集在 MoS₂ 价带上的光生空穴无法将 H₂O 与 OH⁻ 氧化为羟基自由基, 而 MoS₂ (-0.54 eV) 导带电位相比于 O₂/ $\cdot\text{O}_2^-$ 标准还原电势 -0.33 eV 较低, 因此具有更强的还原性, 汇集在 MoS₂ 导带上的光生电子与氧分子作用生成大量的 $\cdot\text{O}_2^-$, 从而消耗了电子, 减少了 MoS₂ 上光生电子空穴对的复合^[27]. 这些产生的超氧自由基与 MoS₂ 价带上 BiOI 与 MoS₂ 产生的空穴共同氧化分解 RhB 生成产物^[19]. 另一方面, 在光催化还原过程中, 由于氧化降解 RhB 中, 超氧自由基对于催化降解反应的贡献明显低于光生空穴, 因此在 MoS₂ 导带上依然存在着丰富的电子无法被氧分子捕获生成超氧自由基, 从而导致较多的电子参与光催化还原反应, 将 Cr⁶⁺ 还原产生较低毒性的 Cr³⁺^[28].



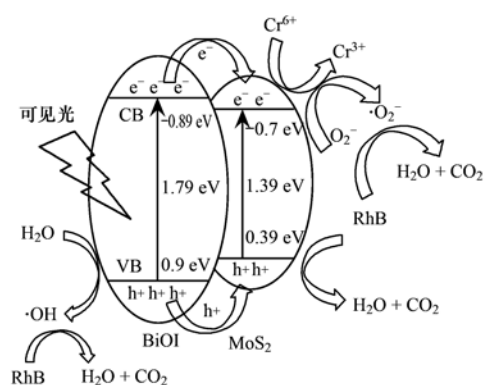


图 20 MoS₂/BiOI 异质结光催化剂光催化反应机制

Fig. 20 Photocatalytic mechanism of the MoS₂/BiOI heterojunction photocatalyst

3 结论

(1) 通过条件较温和的共沉淀法制备了不同复合比例的光催化剂 MoS₂/BiOI, 该复合材料对于可见光具有较好的吸收。

(2) 通过降解 RhB 与 Cr⁶⁺ 两种污染物, 分别对复合光催化剂的光催化氧化与还原能力进行考察, 发现复合光催化对两种污染物降解效果均优于 BiOI, 其中以 B-M-2 最为突出, 可在短时间内完成对两种污染物的降解, B-M-2 复合光催化剂在循环使用 4 次后, 仍能在可见光下保持对 RhB 的高催化降解活性。

(3) 通过对复合光催化剂进行一系列电化学表征及 DRS 分析, 计算出 MoS₂ 与 BiOI 价带与导带位置, 两者呈现嵌入式能带结构, 为 1 型异质结, 有效促进了 BiOI 电子空穴对的分离, 提高了催化剂的光催化活性。同时自由基捕获实验表明在 B-M-2 降解 RhB 过程中, 主要活性物种为 ·O₂⁻ 与 h⁺, 其中 h⁺ 影响更为显著。

参考文献:

- [1] 刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 等. 钨掺杂 TiO₂ 光催化降解全氟辛酸 [J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 2138-2146.
Liu Q, Yu Z B, Zhang R H, *et al.* Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid by Pd-TiO₂ photocatalyst [J]. Environmental Science, 2015, **36**(6): 2138-2146.
- [2] 黄建辉, 林文婷, 谢丽燕, 等. 石墨相氮化碳-碘氧化铋层状异质结的构建及其光催化杀菌性能 [J]. 环境科学, 2017, **38**(9): 3979-3986.
Huang J H, Lin W T, Xie L Y, *et al.* Construction of graphitic carbon nitride-bismuth oxyiodide layered heterostructures and their photocatalytic antibacterial performance [J]. Environmental Science, 2017, **38**(9): 3979-3986.
- [3] 鲍玥, 周旻昀, 邹骏华, 等. C₃N₄/BiOBr 复合可见光催化剂的性能及其作用机制 [J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 2182-2190.
Bao Y, Zhou M J, Zou J H, *et al.* Performance and mechanism study of visible light-driven C₃N₄/BiOBr composite photocatalyst [J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 2182-2190.

- [4] Zhao J L, Lv X W, Wang X X, *et al.* Fabrication of BiOX (X = Cl, Br, and I) nanosheeted films by anodization and their photocatalytic properties [J]. Materials Letters, 2015, **158**: 40-44.
- [5] Meng X C, Zhang Z S. New insight into BiOX (X = Cl, Br, and I) hierarchical microspheres in photocatalysis [J]. Materials Letters, 2018, **225**: 152-156.
- [6] Yang Y, Zhang C, Cui L, *et al.* BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: applications for fuels and environmental management [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018, **254**: 76-93.
- [7] Wang C X, Lin H H, Xu Z Z, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of flowerlike MoS₂/CdS heterostructures for enhanced visible-light photocatalytic activities [J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2015, **5**(20): 15621-15626.
- [8] Thangavel S, Thangavel S, Raghavan N, *et al.* Efficient visible-light photocatalytic and enhanced photocorrosion inhibition of Ag₂WO₄ decorated MoS₂ nanosheets [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2017, **110**: 266-273.
- [9] Wang H S, Qiao X L, Chen J G, *et al.* Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, **94**(2-3): 449-453.
- [10] Nemamcha A, Moumeni H, Rehspringer J L. PVP Protective mechanism of palladium nanoparticles obtained by sonochemical process [J]. Physics Procedia, 2009, **2**(3): 713-717.
- [11] Zhang B C, Yu H Y, Sun D B. Shape-controlled synthesis and formation mechanism of cobalt nanopowders by a PVP-assisted method [J]. Materials Science Forum, 2010, **654-656**: 1186-1189.
- [12] Crespo-Quesada M, Yarulin A, Jin M S, *et al.* Structure sensitivity of alkynol hydrogenation on shape- and size-controlled palladium nanocrystals: which sites are most active and selective? [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, **133**(32): 12787-12794.
- [13] Kaur R, Tripathi S K. Study of conductivity switching mechanism of CdSe/PVP nanocomposite for memory device application [J]. Microelectronic Engineering, 2015, **133**: 59-65.
- [14] Fu J, Tian Y L, Chang B B, *et al.* BiOBr-carbon nitride heterojunctions: synthesis, enhanced activity and photocatalytic mechanism [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, **22**(39): 21159-21166.
- [15] Bai X, Wan J, Jia J, *et al.* Simultaneous photocatalytic removal of Cr(VI) and RhB over 2D MoS₂/Red phosphorus heterostructure under visible light irradiation [J]. Materials Letters, 2018, **222**: 187-191.
- [16] 周宇, 徐玉福, 胡献国. 铋离子插层 MoS₂ 的制备与表征 [J]. 应用化学, 2008, **25**(1): 5-8.
Zhou Y, Xu Y F, Hu X G. Preparation and characterization of molybdenum disulfide with NH₄⁺ interlayer [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2008, **25**(1): 5-8.
- [17] McShane C M, Choi K S. Photocurrent enhancement of n-type Cu₂O electrodes achieved by controlling dendritic branching growth [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, **131**(7): 2561-2569.
- [18] Xu H, Yan J, Xu Y G, *et al.* Novel visible-light-driven AgX/graphite-like C₃N₄ (X = Br, I) hybrid materials with synergistic photocatalytic activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, **129**: 182-193.
- [19] Jiang D L, Li J, Xing C S, *et al.* Two-dimensional CaIn₂S₄/g-C₃N₄ heterojunction nanocomposite with enhanced visible-light photocatalytic activities: Interfacial engineering and mechanism insight [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, **7**(34):

- 19234-19242.
- [20] Xia J X, Yin S, Li H M, *et al.* Improved visible light photocatalytic activity of sphere-like BiOBr hollow and porous structures synthesized *via* a reactable ionic liquid [J]. Dalton Transactions, 2011, **40**(19): 5249-5258.
- [21] Wongkalasin P, Chavadej S, Sreethawong T. Photocatalytic degradation of mixed azo dyes in aqueous wastewater using mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystal synthesized by a modified sol-gel process [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, **384**(1-3): 519-528.
- [22] 李荣荣, 姜恒, 宫红, 等. g-C₃N₄ 的制备及其对不同染料光催化降解性能研究 [J]. 应用化工, 2016, **45**(9): 1700-1704.
- Li R R, Jang H, Gong H, *et al.* Simple synthesis of g-C₃N₄ catalyst for the photocatalytic degradation of different dyes [J]. Applied Chemical Industry, 2016, **45**(9): 1700-1704.
- [23] Yu Z Q, Chuang S S C. Probing methylene blue photocatalytic degradation by adsorbed ethanol with in situ IR [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, **111**(37): 13813-13820.
- [24] Huang W L, Zhu Q S. DFT calculations on the electronic structures of BiOX (X = F, Cl, Br, I) photocatalysts with and without semicore Bi 5*d* states [J]. Journal of Computational Chemistry, 2009, **30**(2): 183-190.
- [25] Yu C L, Fan C F, Yu J C, *et al.* Preparation of bismuth oxyiodides and oxides and their photooxidation characteristic under visible/UV light irradiation [J]. Materials Research Bulletin, 2011, **46**(1): 140-146.
- [26] Cheng H F, Huang B B, Dai Y, *et al.* One-step synthesis of the nanostructured AgI/BiOI composites with highly enhanced visible-light photocatalytic performances [J]. Langmuir, 2010, **26**(9): 6618-6624.
- [27] Xu M, Han L, Dong S J. Facile fabrication of highly efficient g-C₃N₄/Ag₂O heterostructured photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, **5**(23): 12533-12540.
- [28] 李莉莉, 陈翠柏, 兰华春, 等. g-C₃N₄ 协同光催化还原 Cr(VI) 及氧化磺基水杨酸 [J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1483-1489.
- Li L L, Chen C B, Lan H C, *et al.* Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of SSA by carbon nitride [J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1483-1489.



CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of PM _{2.5} During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016	LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, <i>et al.</i> (1)
Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM _{2.5} Concentrations in the Yangtze River Delta	YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, <i>et al.</i> (11)
Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai	DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, <i>et al.</i> (24)
Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM _{2.5} Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing	CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, <i>et al.</i> (33)
Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (44)
Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong	ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, <i>et al.</i> (55)
Transport Characteristics of PAN and O ₃ in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer	YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i> (67)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} Chemical Components in Chengdu in Winter	WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, <i>et al.</i> (76)
Transport Pathways and Potential Sources of PM _{2.5} During the Winter in Zhengzhou	DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, <i>et al.</i> (86)
Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM _{2.5} During Spring in Changzhou	LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (94)
Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel	SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (104)
Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles	MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, <i>et al.</i> (114)
Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP	YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, <i>et al.</i> (121)
Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant	RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, <i>et al.</i> (126)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing	ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i> (135)
Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment	REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, <i>et al.</i> (143)
Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin	GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> (149)
Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer	CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, <i>et al.</i> (157)
Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary	ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, <i>et al.</i> (164)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs	ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (172)
Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir	LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (185)
Water-Air Interface CO ₂ Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors	LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue (192)
Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application	LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, <i>et al.</i> (200)
Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiuli Stream, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, <i>et al.</i> (211)
Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu	DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, <i>et al.</i> (219)
Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section)	LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, <i>et al.</i> (228)
Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan (239)
Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin	ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, <i>et al.</i> (248)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing	FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, <i>et al.</i> (256)
Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics	QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, <i>et al.</i> (263)
Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water	LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, <i>et al.</i> (273)
Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS ₂ /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities	ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, <i>et al.</i> (281)
Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water	NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, <i>et al.</i> (293)
Adsorption of Cr(VI) in Water by Malfanite Modified with Different LDHs Coatings	ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, <i>et al.</i> (300)
Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water	XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, <i>et al.</i> (310)
Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese	TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (318)
Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage	HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (327)
Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitrification in the O/A-F/F Mode	CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, <i>et al.</i> (336)
Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System	ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (343)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System	WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, <i>et al.</i> (352)
Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process	GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, <i>et al.</i> (360)
Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, <i>et al.</i> (369)
Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (376)
Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest	YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (383)
Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields	FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, <i>et al.</i> (392)
Response of the Soil N ₂ O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil	HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> (401)
Community Structure of CO ₂ -fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas	ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, <i>et al.</i> (412)
Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China	SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (421)
Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria	JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i> (430)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter	WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, <i>et al.</i> (437)
Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang	YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping (445)
Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin	LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (453)
Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake	XU Yi-yuan, HE Tian-rong (461)
Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in <i>Sedum aizoon</i>	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i> (470)
Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress	WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, <i>et al.</i> (480)
Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region	WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, <i>et al.</i> (488)
Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity	ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (496)
Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation	FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (504)