

# g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/氧化石墨烯三元复合催化剂的制备及可见光催化性能

阎鑫<sup>1,2</sup>, 卢锦花<sup>2</sup>, 惠小艳<sup>1</sup>, 闫从祥<sup>1</sup>, 高强<sup>1</sup>, 孙国栋<sup>1</sup>

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064; 2. 西北工业大学 材料科学与工程学院, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘要:** 采用球磨法制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/氧化石墨烯(GO)三元复合催化剂。运用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和光致发光谱(PL)等分析手段, 对催化剂的结构、形貌和光学性能进行表征。结果表明: MoS<sub>2</sub> 纳米片和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形成异质结结构, 均匀地分散在氧化石墨烯的表面上。以罗丹明 B(RhB) 为模拟污染物, 研究三元复合催化剂在可见光照射下的光催化特性。结果显示: 三元复合催化剂在 120 min 内对 RhB 的降解率达到 96%, 其降解动力学常数分别是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO 复合催化剂的 3、2.1 和 2.8 倍。根据实验结果及能带结构提出了三元复合催化剂可能的光催化机理。

**关键词:** 氮化碳; 二硫化钼纳米片; 氧化石墨烯; 光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Preparation and Visible Light Photocatalytic Property of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> Nanosheets/GO Ternary Composite Photocatalyst

YAN Xin<sup>1,2</sup>, LU Jin-Hua<sup>2</sup>, HUI Xiao-Yan<sup>1</sup>, YAN Cong-Xiang<sup>1</sup>, GAO Qiang<sup>1</sup>, SUN Guo-Dong<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials and Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> nanosheets/graphene oxide (GO) ternary composite photocatalyst was successfully prepared by a ball milling method. Its structure, morphology and optical property were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis absorption spectroscopy (DRS), and photoluminescence spectroscopy (PL), respectively. The results indicated that the heterogeneous structure of MoS<sub>2</sub> nanosheets and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were formed on the surface of GO. The photocatalytic activity of the photocatalyst was evaluated by degradation of organic Rhodamine B (RhB) under visible light irradiation. The ternary composite photocatalyst could degrade 96% of RhB within 120 min, about 3, 2.1 and 2.8 times higher than that of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> composite and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO composite. Based on the experimental results and the band structure, a possible charge transfer mechanism of ternary composite photocatalyst was proposed.

**Key words:** carbon nitride; molybdenum disulfide nanosheets; graphene oxide; photocatalysis

收稿日期: 2017-05-26; 收到修改稿日期: 2017-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(51402024); 陕西省自然科学基金(2015JM2070); 西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLS201751)

National Natural Science Foundation of China (51402024); Natural Science Foundation of Shaanxi (2015JM2070); State Key Laboratory of Solidification Processing of Northwestern Polytechnical University (SKLS201751)

作者简介: 阎鑫(1976-), 男, 副教授. E-mail: xinyan@chd.edu.cn

当今社会,经济快速发展所带来的能源危机和环境污染问题日趋严峻。利用太阳能进行光催化制氢和降解污染物是一种应对能源危机和环境污染的理想途径。目前研究较多且活性较高的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZnO}$  等宽禁带半导体材料,仅在紫外光下发生光催化反应,但紫外线仅占太阳光的 4%,这严重限制了其实际应用<sup>[1]</sup>。因此研制具有可见光响应的新型催化剂已成为近年来光催化领域的研究热点。2009 年,王心晨等<sup>[2]</sup>首次报道一种类石墨结构的层状材料石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ),其禁带宽度为 2.7 eV,在可见光照射下表现出非常强的氧化能力和光催化分解有机物的能力,受到研究人员的广泛重视。但是  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  存在比表面积小和光生电子-空穴容易复合等缺点,光催化效率大大降低,因此,研究人员尝试不同方法来提高  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光催化活性,例如元素掺杂<sup>[3-6]</sup>、贵金属沉积<sup>[7-8]</sup>和半导体复合<sup>[9-11]</sup>等。研究结果表明,对  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与其他半导体进行复合可以设计出性能更好的光催化剂,这些引入的半导体与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  形成异质半导体复合结构,大大改善光生电子空穴对的分离效率,可以提高  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化剂的催化性能。

近年来,类石墨烯结构  $\text{MoS}_2$  纳米片以其合适的禁带宽度,大比表面积和高反应活性等特点被用来作为光催化反应的助催化剂<sup>[12-17]</sup>。Ge 等<sup>[16]</sup>通过简单的浸渍法制备出  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  复合催化剂,它在可见光下光催化析氢实验表明:  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  复合催化剂的产氢速率是  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 11.3 倍。Li 等<sup>[17]</sup>采用化学超声法成功制备出  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  复合催化剂,结果表明:  $\text{MoS}_2$  的加入显著提高了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在可见光下对 RhB 和亚甲基蓝的催化活性。

石墨烯是一种碳原子以  $\text{sp}^2$  杂化形成的蜂窝状的二维材料<sup>[18]</sup>,具有较高的比表面积和优异的电子迁移率,被广泛应用于催化、能源电子和生物医药等领域<sup>[19]</sup>。然而,由于石墨烯难于在水中分散,限制了与其它材料复合。氧化石墨烯(GO)作为一种石墨烯的重要衍生物,分子结构中含有大量的羟基和羧基等官能团,有良好的亲水性,易于在水、乙醇等溶剂中分散形成稳定的悬浮液<sup>[20]</sup>,从而改善与其他材料的复合能力。Yu 等<sup>[21]</sup>用 GO 改性多孔  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,显著提高了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的可见光光催化性能,其光催化降解亚甲基蓝的速率是  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 6 倍。

采用  $\text{GO}/\text{MoS}_2$  纳米片混合物作为双重助催化剂提高催化剂的催化活性,例如  $\text{TiO}_2$ <sup>[22]</sup>和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[23]</sup>等,也取得了许多有价值的研究成果。Hu 等<sup>[24]</sup>通过超声混合法制得  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2/\text{GO}$  复合催化剂,在可见光下光催化降解的能力比单纯的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$  有较大幅度的提高,但他们采用的超声方法很难大规模应用。本工作采用一种简易的机械

球磨工艺成功制备了  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 三元复合催化剂,并对制备得到的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 三元复合光催化剂的结构和形貌进行表征。以罗丹明 B(RhB)为模拟有机污染物,在可见光照射下研究三元复合催化剂的光催化特性,考察了  $\text{MoS}_2$  纳米片/GO 的协同作用对  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  催化特性的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 主要试剂

二硫化钼三聚氰胺、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、无水乙醇、RhB 购于国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。水为去离子水。氧化石墨烯购于常州第六元素有限责任公司。

### 1.2 样品的制备

类石墨烯结构  $\text{MoS}_2$  纳米片的制备:称取 0.25 g  $\text{MoS}_2$ ,加入到装有适量氧化锆珠子的球磨瓶中,再加入 100 mL NMP,在罐磨球磨机上球磨 24 h,然后将混合溶液取出,超声 8 h 后,离心 30 min 取上层清液,得到溶质含量约为 4 mg/mL 的  $\text{MoS}_2$  纳米片溶液。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$  的制备:称取 15.0 g 三聚氰胺放入坩埚中,550℃煅烧 4 h,得到块状  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,然后在玛瑙研钵中研磨 30 min,制得  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  粉末。

$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 复合催化剂的制备:称取 2 mg 氧化石墨烯放入烧杯中,分别加入 20 mL 去离子水和 10 mL 无水乙醇,超声 2 h,制得 GO 溶液。再量取 2.0 mL 制备的  $\text{MoS}_2$  纳米片溶液,称取 3.0 g 氮化碳粉末,一同放入球磨罐中,加入适量玛瑙研磨球(球料比为 1:10),用行星式球磨机球磨 4 h。过滤、洗涤后,100℃干燥 5 h,制得  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 复合催化剂,记为  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2/\text{GO}$ ,其中  $\text{MoS}_2$  纳米片和 GO 占  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 0.3wt%。作为比较,采用同样的方法制备  $\text{MoS}_2$  纳米片含量为 0.3wt%  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 0.3%  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  和 GO 含量为 0.3wt%  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 0.3%  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$  的样品,分别记为  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ 。

### 1.3 光催化性能测试

以 300 W 氙灯为可见光光源,且在光源下放置滤光片滤去紫外光。以 RhB 为降解物评价催化剂的光催化活性。20 mg 催化剂加入到 100 mL 初始浓度为 10 mg/L RhB 水溶液中,光催化反应前先避光磁力搅拌 30 min,以建立吸附-脱附平衡。磁力搅拌下将溶液置于光源下进行光催化反应,每隔 30 min 取样 1 次,离心 30 min 后取上层清液,用可见分光光度计(721G)在 554 nm 波长下测试吸光度(*A*)变化。根据降解率公式计算出样品对 RhB 溶液的降解率。

降解率的计算公式为:

降解率 $= (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$  (1)  
式中:  $C_0$  为 RhB 溶液初始浓度,  $C_t$  为反应过程中某时刻 RhB 溶液的浓度;  $A_0$  和  $A_t$  分别为 RhB 溶液浓度为  $C_0$  和  $C_t$  对应的吸光度值。

#### 1.4 样品表征

采用荷兰飞利浦公司的 X 射线衍射仪(Philips x'Pert MPD)测定样品的 XRD 图谱,以 Cu 靶 K $\alpha$ 1 作为辐射电源,工作电压 40 kV,工作电流 20 mA。采用透射电子显微电镜(FEI Tecnai F30 G2)研究样品的微观结构。采用荧光光谱仪(Fluorolog-3)测试样品在室温下的发射光谱(PL)。采用紫外-可见近红外光谱仪(UV-3600)测试样品的紫外可见漫反射光谱。采用总有机碳含量(TOC)分析仪(Elementar)测定 RhB 溶液的总有机碳含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂的物相分析

图 1 为 GO、MoS<sub>2</sub> 纳米片、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂的 XRD 图谱。在 GO 样品的 XRD 图谱中,在  $2\theta=11.5^\circ$  和  $42.2^\circ$  出现了氧化石墨(001)和(100)的特征衍射峰,表明经过超声分散得到的氧化石墨烯在 XRD 测试中又重新堆积形成氧化石墨结构。通过球磨超声联合处理的 MoS<sub>2</sub> 纳米片在  $2\theta=14.3^\circ$ 、 $32.6^\circ$ 、 $33.4^\circ$ 、 $35.8^\circ$ 、 $39.4^\circ$ 、 $44.1^\circ$ 、 $58.2^\circ$  处出现衍射峰,这些衍射峰与六方相二硫化钼的标准卡片是一致的,

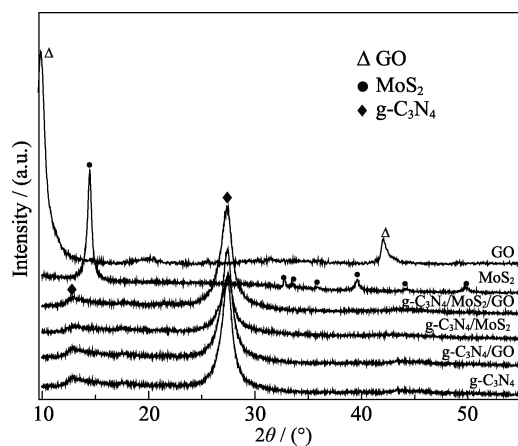


图 1 GO、MoS<sub>2</sub> 纳米片、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of GO, MoS<sub>2</sub> nanosheets, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> nanosheets, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> nanosheets/GO photocatalyst

表明二硫化钼经过超声剥离后仍然保持良好的结晶度。这与文献[16, 22]采用化学合成方法制备二硫化钼纳米片有明显不同。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 所有样品均在  $2\theta=13.3^\circ$  和  $27.5^\circ$  位置上出现两个特征峰,分别对应 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的(100)和(002)晶面,与 PDF 标准卡片(JCPDS 87-1526)基本一致<sup>[25]</sup>。其中,  $2\theta=13.3^\circ$  处弱峰是由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层内的堆垛单元周期性排列所致,而  $2\theta=27.5^\circ$  处强峰是由于芳香环的层间堆垛造成的。此外,所有样品的峰型都未发生偏移,说明 MoS<sub>2</sub> 纳米片和 GO 的加入并没有改变 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的晶型和结构。另外,也没有发现 MoS<sub>2</sub> 和 GO 的特征峰,这主要是由于两种助催化剂的含量较少所致。

### 2.2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂的形貌分析

图 2 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂的 TEM 照片,从图 2(a)中可以看出, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、MoS<sub>2</sub> 纳米片、GO 形成了紧密的复合结构。图 2(b)为图 2(a)局部放大的 HRTEM 照片,从中可以看出,复合催化剂中的 MoS<sub>2</sub> 纳米片是由 4 层单原子层组成,层间距为 0.62 nm,与六方相二硫化钼的(002)面间距相一致; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 呈现透明的薄片状,说明在机械球磨过程中,层状 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在一定程度上被剥离,与 MoS<sub>2</sub> 纳米片堆叠在一起形成复合结构。氧化石墨烯作为复合催化剂的支撑载体均匀分散在复合催化剂的体系中。这种紧密结合的复合结构中,GO 具有的高比表面积在光催化反应中可以更多地将污染物分子吸附在催化剂的表面,同时 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 MoS<sub>2</sub> 纳米片形成异质结构,有助于光生电子与空穴的分离,从而提高光催化活性。

### 2.3 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂的 UV-Vis 吸收光谱和 PL 谱分析

图 3 分别是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>

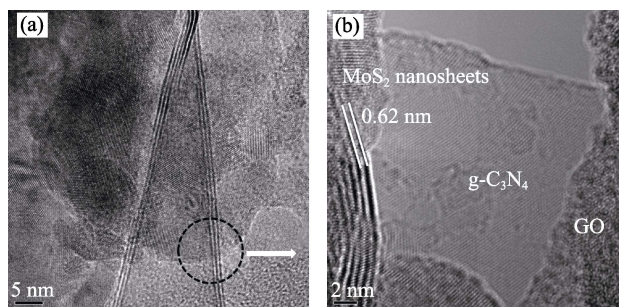


图 2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂的透射电镜照片(a)和高分辨电镜照片(b)

Fig. 2 TEM (a) and HRTEM (b) images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> nanosheets/GO ternary composite photocatalyst

纳米片、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 复合催化剂的紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)谱,从图中可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$  从紫外到可见区域出现明显的吸收,其带边吸收为 471 nm,这与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的禁带宽度较小是一致的。向氮化碳材料中单独加入二硫化钼纳米片和氧化石墨烯后,形成的复合催化剂的紫外可见吸收漫反射光谱并没有明显的变化,带边吸收仍然保持在 471 nm 左右,同时在可见光区域的吸收略有提高。随着二硫化钼纳米片和氧化石墨烯的共同加入, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 复合催化剂的吸收增强,且带边吸收发生明显的红移,切线法测得带边吸收为 487 nm,这表明二硫化钼纳米片和氧化石墨烯的共同引入可以降低  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的禁带宽度,且在可见光区域的吸收有了较大的提升,从而有利于三元复合催化剂光催化性能的提高。

光生电子-空穴对的分离效率极大地影响催化剂的性能。图 4 是  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 复合催化剂的荧光发射光谱图,激发波长为 270 nm。纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在 450 nm 附近出现明显的荧光发射峰,表明  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  中的电子-空穴对有较强的复合率。在  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 复合催化剂体系中,在 450 nm 附近的荧光发射峰强度逐渐减小,其中  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 复合催化剂的荧光强度最小,说明引入  $\text{MoS}_2/\text{GO}$  混合物比引入单一  $\text{MoS}_2$  或  $\text{GO}$  更有效地抑制了光生电子和空穴的复合,极大提高了光生电子和空穴的分离效率,从而提高  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在可见光下的光催化性能。

## 2.4 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 纳米片/GO 复合催化剂的光催化性能分析

图 5 为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米

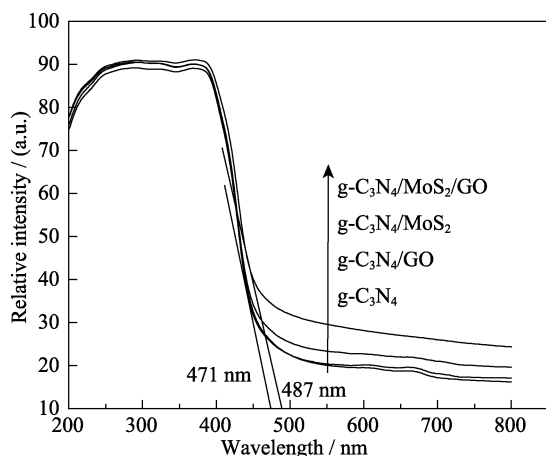


图 3  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 复合催化剂的 UV-Vis 吸收光谱图

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  nanosheets,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  nanosheets/GO photocatalyst

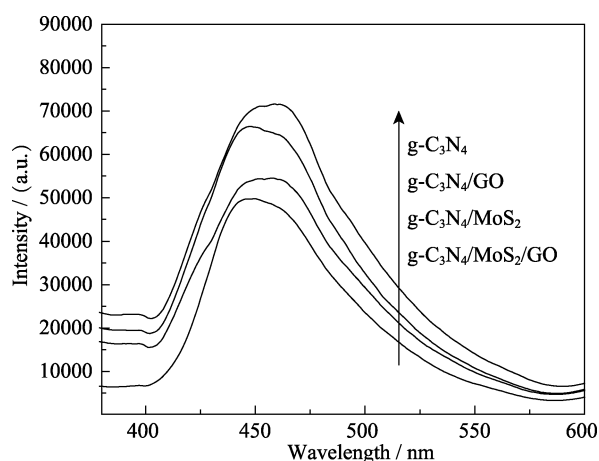


图 4  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 复合催化剂的荧光发射光谱图

Fig. 4 PL spectra of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  nanosheets,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  nanosheets/GO photocatalyst

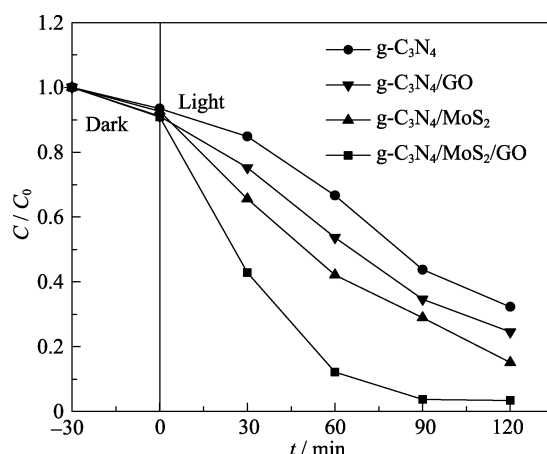


图 5  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 复合催化剂对 RhB 的光催化降解曲线

Fig. 5 Degradation curves of RhB by  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  nanosheets,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  nanosheets/GO photocatalyst

片、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 复合催化剂在可见光下对 RhB 的降解率曲线。纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在 120 min 内对 RhB 的降解率为 68%,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$  纳米片/GO 复合催化剂的降解率分别为 76%、85%、96%。结果表明:单独的氧化石墨烯或者二硫化钼纳米片与氮化碳形成复合结构后,提升了氮化碳的光催化性能;当  $\text{GO}$  和  $\text{MoS}_2$  纳米片共同与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  形成三元复合结构后,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光催化性能进一步得到提升。

此外对于低浓度染料,其动力学行为可以根据下列方程进行研究

$$\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (2)$$

其中  $C$  是染料浓度,  $C_0$  是光照前吸附平衡的染料浓

度,  $t$  是反应时间,  $k$  是动力学常数。根据上述公式可以计算出 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂的动力学常数,得到的数据绘制成图 6。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂的动力学常数( $0.03163 \text{ min}^{-1}$ )是纯相 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $0.0093 \text{ min}^{-1}$ )的 3 倍,分别是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO ( $0.01133 \text{ min}^{-1}$ )复合催化剂、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片 ( $0.01484 \text{ min}^{-1}$ )复合催化剂的 2.8 倍和 2.1 倍。这表明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂在可见光下的催化活性较 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 有较大地提高,并且 MoS<sub>2</sub> 纳米片与 GO 的协同作用比单一 MoS<sub>2</sub> 纳米片和 GO 能更有效地提高 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化活性。

为了进一步考察 RhB 溶液降解过程的矿化程度,对降解后溶液的总有机碳含量(TOC)进行测定。图 7 是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片和

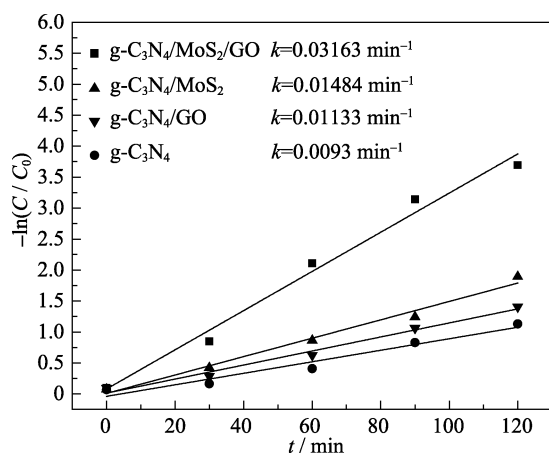


图 6 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂对 RhB 的动力学拟合线

Fig. 6 Kinetic plots of photocatalytic degradation of RhB by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> nanosheets, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> nanosheets/GO photocatalyst

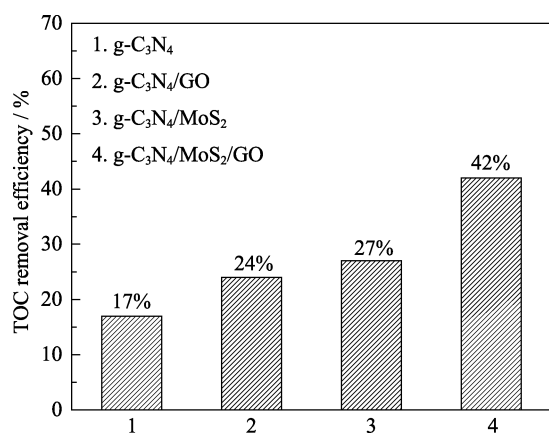


图 7 不同催化剂在可见光下照射 120 min 后对降解 RhB 溶液中 TOC 的去除率

Fig. 7 TOC removal efficiencies of the degraded RhB solution over different samples under visible light irradiation for 120 min

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂在可见光照射 120 min 下对 RhB 溶液中 TOC 的去除率图,从图中可以看出,四种光催化剂对 RhB 溶液中的 TOC 的去除率分别为 17%、24%、27%、42%。结果显示, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 三元复合催化剂在光催化降解反应过程中对 RhB 具有更强的矿化能力。

## 2.5 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂的光催化机理分析

根据以上对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 三元复合催化剂的结构表征和光催化性能结果,三元复合催化剂的光催化机理如图 8 所示。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的价带和导带的电势分别约为 1.57 eV 和 -1.13 eV<sup>[26]</sup>。MoS<sub>2</sub> 纳米片因量子尺寸效应的影响,MoS<sub>2</sub> 纳米片的禁带宽度从 1.22 eV 增大到 1.97 eV,并且由间接带隙半导体变为直接带隙半导体,其价带和导带的电势分别约为 1.78 eV 和 -0.12 eV<sup>[27-28]</sup>。由于能带排列和电势差的不同, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 导带上的光生电子可以转移到 MoS<sub>2</sub> 纳米片的导带上,同时由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片的异质结构的电荷层之间形成的内部电场的作用, MoS<sub>2</sub> 纳米片价带上的光生空穴可以迁移到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的价带上。这使得光生电子和空穴快速分离,显著抑制了光生电子和空穴的复合。另外, GO 拥有大比表面积的二维纳米结构,可以从溶液中吸附更多的有机分子 RhB, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片的异质结构紧密地附着在氧化石墨烯表面,通过光催化反应产生的活性物种可以将吸附的 RhB 降解成 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和其他无毒的小分子。

## 3 结论

采用机械球磨法制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 三元复合催化剂。研究结果表明 MoS<sub>2</sub> 纳米片和

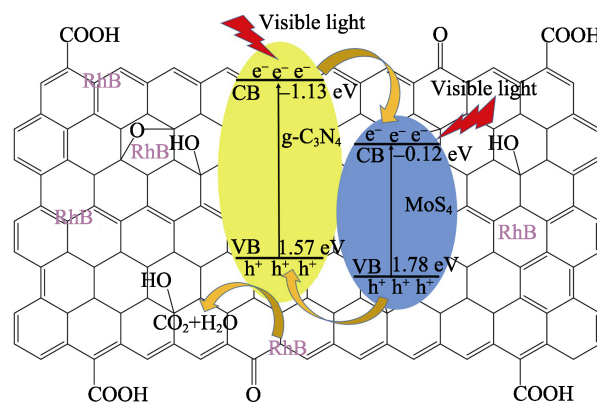


图 8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 复合催化剂光催化机理示意图  
Fig. 8 Schematic diagram of the photocatalytic degradation and charge transfer mechanism in the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> nanosheets/GO photocatalyst



g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形成异质结结构, 均匀地分散在氧化石墨烯的表面上。在可见光照射下, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 三元复合催化剂在 120 min 内对 RhB 的降解率为 96%, 其降解动力学常数分别是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO 复合催化剂的 3、2.1 和 2.8 倍。MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 的协同作用, 有效提高了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在可见光下对 RhB 的光催化活性。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 纳米片/GO 三元复合催化剂作为一种高活性的光催化剂在环境污染治理领域具有潜在的应用前景。

## 参考文献:

- [1] DAGHRIR R, DROGUI P, ROBERT D. Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(10): 3581–3599.
- [2] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*, 2009, **8**(1): 76–80.
- [3] ZHANG M, BAI X, LIU D, *et al.* Enhanced catalytic activity of potassium-doped graphitic carbon nitride induced by lower valence position. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **164**: 77–81.
- [4] XU D, LI X, LIU J, *et al.* Synthesis and photocatalytic performance of europium-doped graphitic carbon nitride. *Journal of Rare Earths*, 2013, **31**(11): 1085–1091.
- [5] SONG X, TAO H, CHEN L, *et al.* Synthesis of Fe/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with improved visible light photocatalytic activity. *Materials Letters*, 2014, **116**: 265–267.
- [6] YUE B, LI Q, IWAI H, *et al.* Hydrogen production using zinc-doped carbon nitride catalyst irradiated with visible light. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2011, **12**(3): 034401–034411.
- [7] CHENG N Y, TIAN J Q, LIU Q, *et al.* Au-nanoparticle-loaded graphitic carbon nitride nanosheets: green photocatalytic synthesis and application toward the degradation of organic pollutants. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(15): 6815–6819.
- [8] MENG Y, SHEN J, CHEN D, *et al.* Photodegradation performance of methylene blue aqueous solution on Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst. *Rare Metals*, 2011, **30**(s1): 276–279.
- [9] WANG Y, WANG Y, CHEN Y, *et al.* Synthesis of Ti-doped graphitic carbon nitride with improved photocatalytic activity under visible light. *Materials Letters*, 2015, **139**: 70–72.
- [10] CAO S W, LIU X F, YUAN Y P, *et al.* Solar-to-fuels conversion over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid photocatalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2014, **147**: 940–946.
- [11] HEN J, HONG Z, CHEN Y, *et al.* One-step synthesis of sulfur-doped and nitrogen-deficient g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for enhanced hydrogen evolution under visible light. *Materials Letters*, 2015, **145**: 129–132.
- [12] XU J, ZHANG L, SHI R, *et al.* Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(46): 14766–14772.
- [13] ARAMILLO T F, JRGENSEN K P, BONDE J, *et al.* Identification of active edge sites for electrochemical H<sub>2</sub> evolution from MoS<sub>2</sub> nanocatalysts. *Science*, 2007, **317**(5834): 100–102.
- [14] JIN XIXIONG, FAN XIANGQIAN, TIAN JIANJIAN, *et al.* MoS<sub>2</sub> quantum dot decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst with enhanced hydrogen evolution performance. *RSC Advance*, 2016, **6**: 52611–52619.
- [15] LI MENGLI, ZHANG LINGXIA, FAN XIANGQIAN, *et al.* Dual synergetic effects in MoS<sub>2</sub>/pyridine-modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite for highly active and stable photocatalytic hydrogen evolution under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **190**: 36–43.
- [16] GE LEI, HAN CHANGCUN, XIAO XINLAI, *et al.* Synthesis and characterization of composite visible light active photocatalysts MoS<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced hydrogen evolution activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**: 6960–6969.
- [17] LI QIAN, ZHANG NING, YANG YONG, *et al.* High Efficiency photocatalysis for pollutant degradation with MoS<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructures. *Langmuir*, 2014, **30**(29): 8965–8972.
- [18] WANG GUOXIU, YANG JUAN, PARK JINSOO, *et al.* Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(22): 8192–8195.
- [19] CHENG RUOLIN, JIN XIXIONG, FAN XIANGQIAN, *et al.* Incorporation of N-doped reduced graphene oxide into pyridine-copolymerized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for greatly enhanced H<sub>2</sub> photocatalytic evolution. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, **33**(7): 1436–1445.
- [20] ZHAO G X, JIANG L, HE Y D, *et al.* Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management. *Advance Materials*, 2011, **23**(34): 3959–3963.
- [21] YU Q, GUO S, LI X. *et al.* One-step fabrication and high photocatalytic activity of porous graphitic carbon nitride/graphene oxide hybrid by direct polymerization of cyanamide without templates. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2014, **88**(10): 1643–1649.
- [22] XIANG QUANJUN, YU JIAGUO, MIETEK JARONIEC. Synergetic effect of MoS<sub>2</sub> and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *The Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(15): 6575–6578.
- [23] SUN SHANFU, SUN MINGXUAN, KONG YUANYUAN, *et al.* MoS<sub>2</sub> and graphene as dual, cocatalysts for enhanced visible light photocatalytic activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, **80**: 719–727.
- [24] HU S W, YANG L W, TIAN Y. Non-covalent doping of graphitic carbon nitride with ultrathin graphene oxide and molybdenum disulfide nanosheets: an effective binary heterojunction photocatalyst under visible light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **431**: 42–49.
- [25] CHU S, WANG Y, GUO Y, *et al.* Band structure engineering of carbon nitride: in search of a polymer photocatalyst with high photooxidation property. *ACS Catalysis*, 2013, **3**(5): 912–919.
- [26] GE L, HAN C, LIU J. Novel visible light-induced g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **108–109**: 100–107.
- [27] WANG Y, WANG X, ANTONIETTI M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(1): 68–89.
- [28] ZHANG J, ZHANG M, SUN R Q, *et al.* A facile band alignment of polymeric carbon nitride semiconductors to construct isotype heterojunctions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **124**(40): 10292–10296.