

文章编号: 1001-3555(2017)03-0258-09

复合半导体 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 的制备及其光催化性能研究

侯静静, 赵清华, 李刚, 李朋伟, 胡杰

(太原理工大学 信息工程学院微纳系统研究中心, 新型传感器和智能控制系统重点实验室(教育部), 山西 晋中 030600)

摘要: 采用两步法制备了 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 催化剂, 对其催化降解甲基橙(MO)性能进行了研究. 首先, 通过液相剥离和梯度离心获得少数层 MoS_2 纳米片, 然后采用水热还原法在 MoS_2 纳米片上合成 Cu_2O 纳米颗粒, 形成 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合半导体, 并分别通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、UV-Vis紫外可见漫反射光谱(DRS)等手段对催化剂的结构进行表征. 在可见光下, $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合半导体降解 MO 的效率明显高于纯 MoS_2 和 Cu_2O . 为了获得最佳光催化活性, 探究了 MoS_2 质量分数(5%、10%、20%、30%、40%、50%)对 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合半导体光催化降解 MO 的影响. 最后, 经过 5 次循环实验, $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 降解率下降为 82.5%, 循环稳定性有待进一步提高.

关键词: $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$; 复合半导体; 光催化; 降解; MO

中图分类号: O643

文献标志码: A

大气、土壤和水等环境中残留的大部分有机污染物具有剧毒、致癌和难以自然降解等特点, 给人类健康和环境安全带来巨大的威胁. 半导体光催化技术可以将有机污染物彻底分解为 H_2O 、 CO_2 、无机盐等无害物质, 具有节能、环保、低廉、高效、降解彻底、处理对象多等优点, 是一种新兴的污染处理技术^[1-4]. 目前研究最早、最广泛的光催化半导体是 TiO_2 ^[5-8], 但它存在带隙宽和量子效率低的缺点. 3.2 eV 的宽带隙使 TiO_2 只能吸收 387 nm 以下的占太阳光谱不足 5% 的紫外光, 这使得激发出的光生电子-空穴对很少, 而可见光占太阳光谱的 40%; 另外, TiO_2 的光生电子-空穴对很容易复合, 使其量子效率只有 4%, 这些都很严重地限制了 TiO_2 的实际应用^[9-10]. 因此, 我们希望制备出一种能吸收可见光且能有效分离光生电子-空穴对、抑制其复合的光催化剂.

氧化亚铜(Cu_2O)是一种 P 型半导体, 由地球上含量较多的 Cu、O 元素组成, 带隙约为 2.17 ~ 2.32 eV, 可吸收波长为 400 ~ 600 nm 的可见光, 具有较好的光催化性能, 且价格便宜, 容易制备, 因此成为光催化领域的研究热点^[11-15]. 但由于 Cu_2O 的光生电子-空穴对极易复合, 严重阻碍了其实际

应用. 复合半导体是一种有效的光催化材料, 能拓宽激发光谱范围, 且两者的能级差可以有效分离光生电子-空穴对, 研究非常广泛^[16-21]. 复合半导体构成的异质结可以分为同型异质结(P-P、P-N)和异型异质结(P-N)^[22]. 其中, 同型异质结主要依靠能级差发生载流子转移, 而异型异质结既可利用能级差又能利用 P-N 结的内建电场使载流子转移, 有效分离光生电子-空穴对. 人们尝试合成了 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ ^[11-12, 23-24] 异型异质结, 但这一复合半导体光催化剂存在问题, 如 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 虽然形成了 P-N 异质结, 但 Cu_2O 的导带电位(-0.28 V)相接近于 TiO_2 (-0.29 V), 两者的导带能级差较小, 不利于光生电子的快速转移. 所以, 在设计复合半导体光催化剂时不仅需要能吸收可见光、形成 P-N 异质结, 还要求能带匹配、能带位置合适.

二硫化钼(MoS_2)^[25-27]是一种具有典型层状结构的类石墨烯二维化合物, 带宽的变化范围为 1.2 ~ 1.95 eV, 层内以较强的共价键紧密结合在一起, 而层间是以微弱的范德华力连接, 这使其在垂直方向上很容易剥离为少数层 MoS_2 纳米片. 少数层 MoS_2 纳米片具有在可见光下的光催化活性, 独特的“三明治”结构使其具有比表面积大、能带位置

收稿日期: 2017-04-30; 修回日期: 2017-05-29.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61674113)(The National Natural Science Foundation of China(No. 21577088)), 山西省自然科学基金(201601D011040, 2016011039)(Natural Science Foundation of Shanxi Province(201601D011040, 2016011039)).

作者简介: 侯静静(1993-), 女, 硕士研究生(HOU Jingjing(1993-), female, postgraduate student).

* 通讯联系人, E-mail: ligang4122001@gmail.com; zhaoqinghua218@163.com.

可调控、层状边缘有大量不饱和活性位点、自身 n 型半导体等特性,近年来备受关注.一方面,MoS₂ 大的比表面积和层状边缘的不饱和活性位点使 MoS₂ 有较高的吸附能力,有助于提高光催化活性;另一方面,少数层 MoS₂ 纳米片的导带位置合适,可与其他半导体复合形成异质结,促进电子-空穴对的有效分离.将少数层 MoS₂ 纳米片和 Cu₂O 纳米颗粒组成复合半导体,不但能形成 P-N 异质结,而且可通过控制层数调节其能带位置,使其与 Cu₂O 达到最佳能级匹配,在响应可见光的同时,促进光生电子-空穴对的有效分离,提高光催化活性. Zhao 等^[28]通过一步水热法制备出了 MoS₂/Cu₂O 多孔复合体,并表明 MoS₂/Cu₂O 催化剂具有高效的电催化性能,但没有对其光催化降解污染物性能进行具体实验.

我们通过超声剥离和梯度离心法制备了少数层 MoS₂ 纳米片,并通过水热反应合成了 MoS₂/Cu₂O 复合半导体,将其用于污染物的光催化降解,在很大程度上提高了光催化活性.以甲基橙(MO)为待测污染物,将 MoS₂/Cu₂O 与 MoS₂ 和 Cu₂O 的光催化活性进行对比,并研究 MoS₂ 的质量分数对 MoS₂/Cu₂O 复合半导体光催化活性的影响,以制备出量子效率高、循环稳定性好的复合半导体光催化剂.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 MoS₂ 纳米片的制备 采用超声剥离和梯度离心法制备 MoS₂ 纳米片:将称量好的块状 MoS₂ 粉末(0.375 g)加入到 N-甲基吡咯烷酮(50 mL)中形成分散液,置于超声机中以 285 W 的功率超声 90 min 后,静置一晚,未剥离的块状颗粒位于分散液底层,剥离的 MoS₂ 纳米片悬浮于分散液上层.然后,取上清液以 6 000 rpm 的转速离心 45 min,再取离心后 1/3 量的上清液,以 13 000 rpm 的转速离心 30 min,取底层沉淀,即为少数层 MoS₂ 纳米片.

1.1.2 复合半导体 MoS₂/Cu₂O 的制备 采用水热还原法制备 MoS₂/Cu₂O 复合半导体:分别将 CuCl₂·2H₂O(0.171 g)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP 3.333 g)加入到 100 mL 的去离子水中,连续不断搅拌,形成透明的浅绿色溶液.30 min 后,加入一定量已制备好的 MoS₂ 纳米片,然后再将 NaOH 溶液(10 mL, 2.0 mol/L)逐滴加入,继续搅拌 0.5 h.然后,逐滴

加入抗坏血酸溶液(10 mL, 0.6 mol/L),55 °C 水浴加热 3 h.待溶液自然冷却至室温后离心,并分别用去离子水和无水乙醇清洗样品 3 次.最后,在 50 °C 的温度下真空干燥 6 h,得到 MoS₂/Cu₂O 粉末.改变 MoS₂ 的量,分别制备了 MoS₂ 负载量为 5%、10%、20%、30%、40%、50% 的 MoS₂/Cu₂O 复合半导体.

1.2 光催化性能测试

采用 300 W 的碘钨灯作为光源模拟可见光,光源与待测溶液相距 25 cm,采用自制的带有冷却系统的光催化装置进行试验,甲基橙(MO)作为待测污染物.根据比尔朗伯定律^[29],物质对某一单色光吸收的强弱与物质的浓度相关,即

$$A = -\lg T = K \cdot C \cdot b \quad (1)$$

T 为透光率,当一束平行的单色光通过溶液时,溶液的吸光度(A)与溶液的浓度(C)和厚度(b)的乘积成正比.因为实验中采用均匀单一的 MO 溶液,即厚度 b 为定值,因此,溶液的吸光度 A 与浓度成正比,可通过测定 MO 的吸光度的变化来反映其浓度的变化.具体实验过程如下:1) 配制 10 mg/L 的 MO 溶液,取样 5 mL 用紫外可见分光光度计测试其可见光吸收光谱;2) 称取 0.01 g 光催化剂加入到 MO 溶液中,在无光条件下搅拌 0.5 h 进行暗处理,使催化剂与 MO 之间达到吸附-解吸附平衡;3) 然后,将溶液置于光照下,每隔 0.5 h 取 5 mL 溶液,离心处理后测试其吸收光谱. MO 溶液的光催化效率可表示如下,式中, A₀ 为溶液的初始吸光度, A_i 为各个时间段的吸光度:

$$\text{degradation efficiency} (\%) = \frac{A_0 - A_i}{A_0} * 100 \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 MoS₂/Cu₂O 复合半导体的合成

半导体的合成如图 1 所示,采用两步法:第一步采用超声剥离和梯度离心制备出少数层 MoS₂ 纳米片,单层 MoS₂ 是两层硫原子夹着一层钼原子的“三明治”夹心结构,分子层之间靠范德华力结合在一起,层内为共价键.把块状 MoS₂ 粉末放在在有机溶液里超声振荡,这种振荡可以破坏分子层间微弱的范德华力,但不破坏层内原子间的共价键,从而剥离出二维材料,同时避免剥离下来的二维薄片再重新聚集.第二步,采用水热还原合成法制备 MoS₂/Cu₂O 复合半导体.在制备 Cu₂O 纳米颗粒的

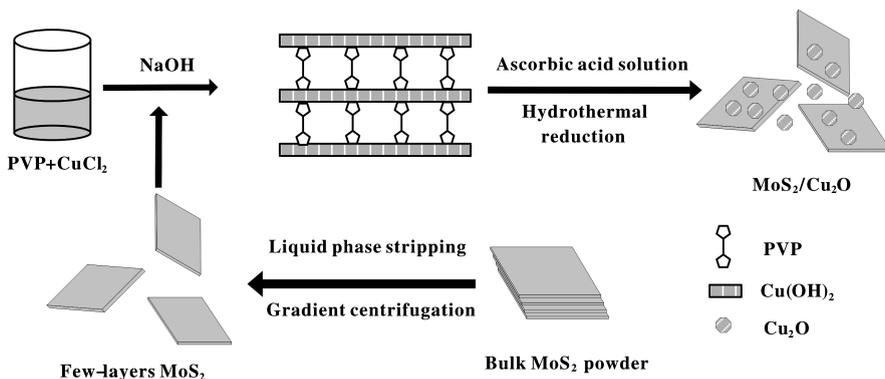


图1 催化剂制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of photocatalyst

前驱液中加入 MoS_2 纳米片, Cu_2O 会在 MoS_2 纳米片上结晶生长, 形成复合半导体 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$. PVP 用来控制 Cu_2O 的形貌和尺寸, 为 Cu_2O 纳米颗粒的成功合成提供了模版, 抗坏血酸具有还原性, 可将 Cu^{2+} 还原为 Cu^{1+} .

2.2 光催化原理分析

Cu_2O 和 MoS_2 的能带结构交错, 复合时形成 II 型异质结^[1], 这种结构为电荷分离提供了最佳的能带位置, 形成能极差. 另一方面, P 型 Cu_2O 和 N 型 MoS_2 在交界面附近会产生多数载流子的扩散运动, P 区的空穴向 N 区扩散, 同时 N 区的电子向 P 区扩散, 这使交界面两侧形成空间电荷区, 即 P-N 结. 复合半导体 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 的光催化原理如图 2 所示,

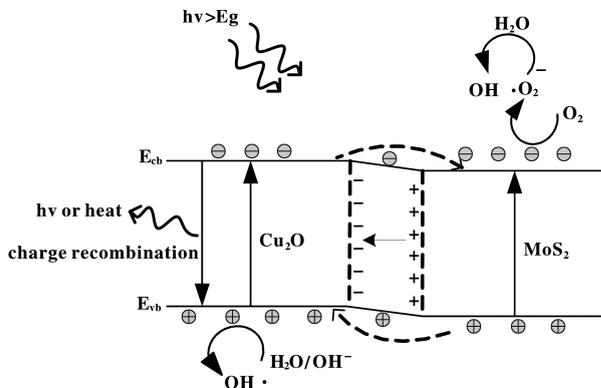


图2 催化剂光生载流子分离示意图

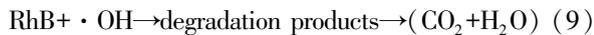
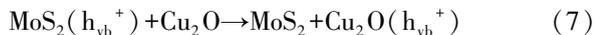
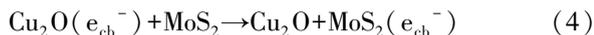
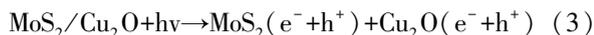
Fig. 2 Schematic diagram of photoinduced carrier separation in catalyst

当入射光子能量大于半导体的禁带能量时, 电子从价带跃迁到导带, 分别在 Cu_2O 和 MoS_2 的表面产生电子-空穴对. 在上述能极差和 P-N 结内建电场的

共同作用下, Cu_2O 导带上的电子转移到 MoS_2 上, 与此同时, MoS_2 价带上的空穴转移到 Cu_2O 上, 这样半导体表面的电子-空穴对有效分离. 光生电子和空穴各自到达半导体表面后, 发生两种反应:

1) 电子与空穴的简单复合, 能量以光能或热能的形式散发, 这类反应由于异质结的加入得到了很大程度上的抑制, 即电子-空穴对的复合率很低.

2) 一系列光催化氧化还原反应, 污染物的降解即是以此为主要反应, 如下所示:



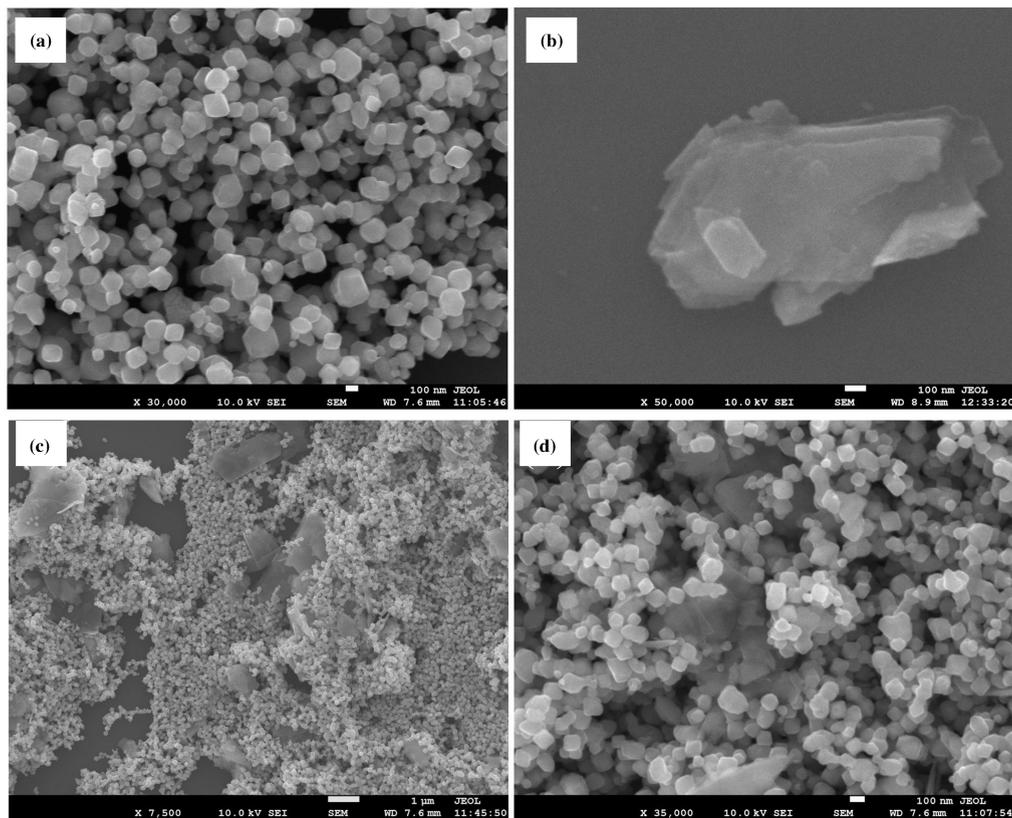
电子到达 MoS_2 表面后吸附水中的溶解氧, 产生超氧基团 $\cdot\text{O}_2^-$, 这种超氧基团 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 Cu_2O 表面的空穴都能与水反应产生具有强氧化性的羟基 $\cdot\text{OH}$. 羟基 $\cdot\text{OH}$ 是污染物降解的核心物质, 能够高效的将溶液中的有机污染物降解为有机小分子, 最后再降解为对环境无害的物质 CO_2 和 H_2O . 另外, 空穴也具有强氧化性, 能够直接将污染物氧化:



因此, 异质结的加入抑制了电荷的复合, 促进其高效分离, 使半导体表面的反应主要以降解污染物为主要反应, 提高光催化效率.

2.3 微观形貌分析

SEM 图可用来表征样品的微观形貌结构, 如图 3 所示. 图 3(a) 为 Cu_2O , 由图可看出合成的 Cu_2O

图3 SEM图: (a) Cu_2O , (b) MoS_2 , (c)、(d) $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ Fig. 3 SEM images of (a) Cu_2O , (b) MoS_2 , (c)、(d) $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$

为截角八面体纳米颗粒, 分散均匀, 没有发生团聚. 图3(b)是少数层 MoS_2 , 呈透明纳米片状结构. 图3(c)、(d)为复合半导体 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$, Cu_2O 纳米颗粒均匀地长在了 MoS_2 纳米片上, 且二者分布均匀, 这说明 MoS_2 和 Cu_2O 之间形成了良好的接触, 有利于光生电子和空穴的迅速迁移, 实现了电子与空穴的高效率分离, 从而提高光催化效率.

2.4 晶相结构分析

为了确定样品的物相组成, 我们测试了 Cu_2O 和不同质量比例 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 的 XRD 衍射图, 如图4所示. 2θ 位于 29.6° 、 36.5° 、 42.2° 、 61.5° 、 73.6° 处的衍射峰分别对应于 Cu_2O 的 (110)、(111)、(200)、(220)、(311) 晶面, 与 Cu_2O 标准卡片 (JCPDS NO. 65-3288) 相吻合. 图中没有 Cu^{2+} 和 Cu 单质等杂质峰存在, 表明产物就是 Cu_2O , 样品很纯净. $2\theta=36.5^\circ$ 处的峰值最强烈, 表明制备的 Cu_2O (111) 晶面所占比重最高, 有研究表明由于 (111) 晶面的吸附能力高于其他晶面, 其光催化活性更高^[13,30]. 在 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合半导体中,

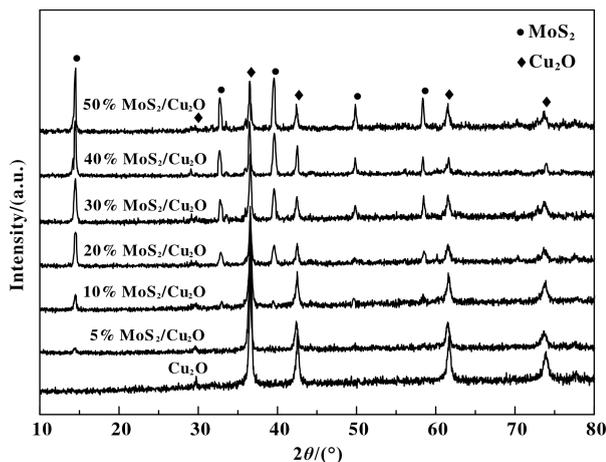


图4 样品的 XRD 图

Fig. 4 The XRD diagrams of samples

2θ 在 14.4° 、 32.9° 、 39.5° 、 49.5° 、 58.3° 处的衍射峰分别对应于 MoS_2 的 (002)、(100)、(103)、(105)、(110) 晶面, 当 MoS_2 的含量为 5% 时, 在 XRD 中出现了微弱的 (002) 衍射峰, 且随着 MoS_2 含量的增多, MoS_2 的其他衍射峰出现, 强度逐渐增

加,相反, Cu_2O 衍射峰的强度逐渐减弱.

2.5 XPS 分析

图5为 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 的 XPS 谱图,表征复合物

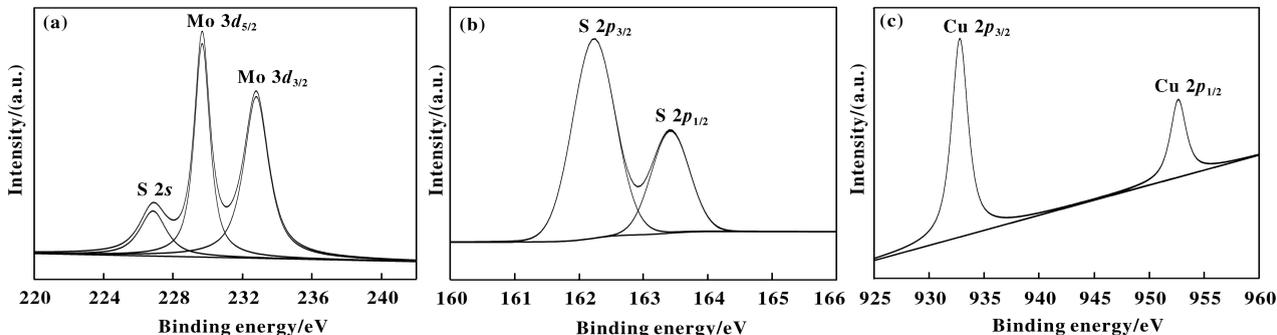


图5 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 的 XPS 谱图

Fig. 5 The XPS spectra of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MoS}_2$ composites

(a) Mo, (b) S, (c) Cu

另外, 952.3 和 932.8 eV 分别对应于 $\text{Cu } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Cu } 2p_{3/2}$. XPS 谱图进一步证明我们成功制备出了复合半导体 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$.

2.6 DRS 分析

图6为 Cu_2O 和不同负载量 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 的紫

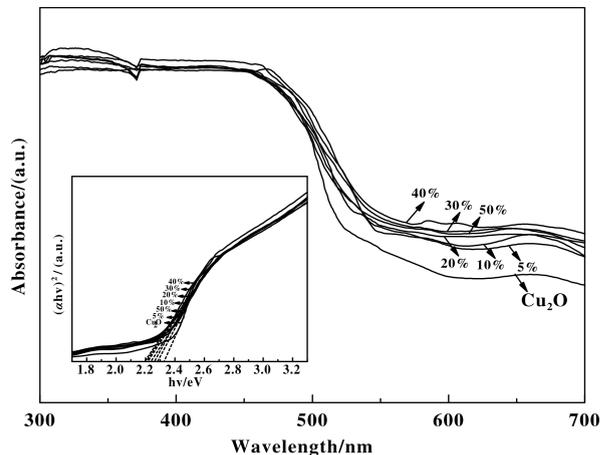


图6 不同 MoS_2 质量分数的 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 紫外-可见漫反射吸收光谱图

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra of $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ with different MoS_2 mass fraction

外-可见漫反射吸收光谱. 插图可根据如下方程绘制:

$$(ahv)^n = Bi(hv - E_g) \quad (11)$$

其中, a , hv , Bi 和 E_g 分别为吸收系数、光子能量、常数和带隙能. Cu_2O 为直接带隙, 因此 n 的值为 2. 从图可知, 纯 Cu_2O 在可见光区 535 nm 附

中各元素的价态. 其中, 结合能为 232.8 和 229.7 eV 处的吸收峰对应于 $\text{Mo } 3d_{3/2}$ 和 $\text{Mo } 3d_{5/2}$, 163.4 和 162.2 eV 处的吸收峰对应于 $\text{S } 2p_{1/2}$ 和 $\text{S } 2p_{3/2}$.

近呈现了陡峭的强吸收, 可以发现 Cu_2O 属于窄带隙半导体 (2.32 eV). 与 MoS_2 复合后, 对可见光的吸收明显增强, 且随着 MoS_2 含量的增大, 吸收边界发生红移, 吸收的强度也增大, 但是当 MoS_2 含量大于 40% 时, 吸收性能反而下降. MoS_2 含量为 40% 时, 吸收带延伸到了 615 nm (2.02 eV), 可见, 与 MoS_2 的复合能够提高 Cu_2O 对可见光的利用率, 提高样品的光催化活性.

2.7 光催化降解 MO

图7为 MO (空白对照)、 MoS_2 、 Cu_2O 、 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光催化降解 MO 的曲线对比图. 空白对照试验显示, 当不添加任何催化剂时 MO 几乎不降解,

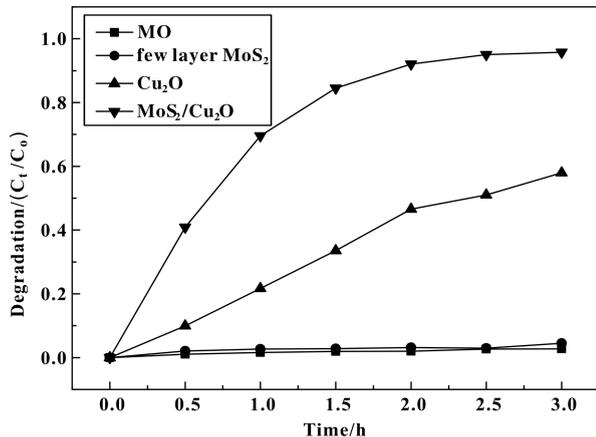


图7 MO、 MoS_2 、 Cu_2O 和 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光催化降解对比

Fig. 7 The degradation comparison of MO over MoS_2 , Cu_2O and $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$

这说明 MO 本身不具有降解性. 当催化剂是少数层 MoS₂ 纳米片时, MO 的吸收特征峰值几乎不变, 说明少数层 MoS₂ 几乎没有光催化能力. 当催化剂是 Cu₂O 纳米颗粒时, 随着时间的推移 MO 的特征峰逐渐下降, 表现出了优异的光催化性能. 当催化剂是 MoS₂/Cu₂O 复合半导体时, MO 的特征峰迅速下降. 与纯 MoS₂ 和纯 Cu₂O 相比, 复合半导体 MoS₂/Cu₂O 表现出了较高的光催化能力, 降解到第 3 h 时, 降解率分别为 4.5%、57.9%、95.8%, MoS₂ 的加入显著提高了 Cu₂O 的光催化活性.

图 8 为不同 MoS₂ 负载量下 Cu₂O 光催化降解 MO 溶液的对比图. 经计算, 当反应进行到 3 h 时,

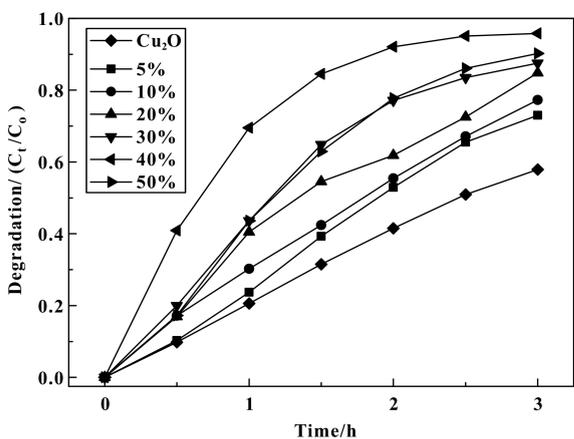


图 8 不同 MoS₂ 质量分数的 MoS₂/Cu₂O 光降解对比
Fig. 8 Photocatalytic degradation of MO over MoS₂/Cu₂O with different MoS₂ mass fraction

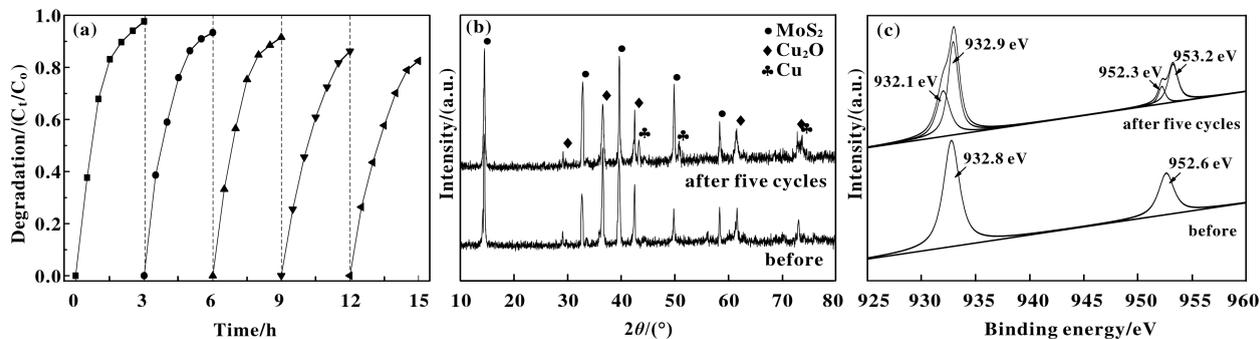


图 9 (a) 催化剂循环降解曲线, 循环反应前后 (b) XRD 对比, (c) XPS 对比
Fig. 9 (a) Recycling degradation curves in MO for 40% MoS₂/Cu₂O, comparison of before and after five cycles (b) XRD and (c) XPS

做了 XRD 和 XPS 分析. 如图 9(b) 所示, 5 次循环后, 样品的 XRD 在 43.3°、50.8° 和 73.8° 位置出现微弱的 Cu 单质的衍射峰(JCPDS NO. 65-3288), 这说明反应过程中 Cu¹⁺ 被还原成了 Cu; 另外, Cu₂O

MoS₂/Cu₂O 中 MoS₂ 含量为 0%、5%、10%、20%、30%、40%、50% 对应的 MO 降解率分别为 57.9%、73.1%、77.3%、84.8%、87.5%、95.8%、90.2%. 随着 MoS₂ 负载量的增加, MoS₂/Cu₂O 的光催化活性先增大后减小, 当 MoS₂ 负载量达到 40% 时, 光催化活性达到最高. 这是因为随着 MoS₂ 纳米片的不断加入, 形成具有异质结的 MoS₂/Cu₂O 复合半导体不断增多, 光催化活性相应增大. 但在形成的 MoS₂/Cu₂O 复合半导体达到饱和后, 活性下降的原因可能是, 过多活性较差的 MoS₂ 纳米片会堆叠在 MoS₂/Cu₂O 表面, 阻碍催化剂与溶液的接触; 同时过多时 MoS₂ 使 Cu₂O 的不透明度增强, 对光的吸收性减弱, 光催化性能随之下降^[31], 这与图 6 DRS 的测试结果一致. 这说明两种半导体的质量比对复合光催化剂体的催化效率有着很大影响.

2.8 光催化剂的稳定性

稳定性是光催化剂投入实际应用的一个重要判断因素, 因此, 对 40% MoS₂/Cu₂O 进行了 5 次循环实验, 如图 9(a) 所示. 在每次循环后, 离心收集催化剂, 用去离子水和无水乙醇各清洗两次, 干燥备下次使用. 每次循环都要进行 2 次或 3 次以确保下次循环测试收集的催化剂量充足. 由图 9 可以看出: 随着循环次数的增加, 催化剂的降解效率不断下降, 经过 5 次测试后, 降解率下降为 82.5%. 这可能是由于光生电荷的耐光腐蚀性差所致. 为了确定催化剂降解率下降的原因, 对 5 次循环后的样品

高催化活性的(111)晶面强度也相对减弱, 导致催化效率下降. 如图 8(c) 所示, 5 次循环反应后, 除 953.2 eV(Cu 2p_{1/2})、932.9 eV(Cu 2p_{3/2}) 出现 Cu₂O 的 Cu¹⁺ 特征峰外, 在 952.3 和 932.1 eV 处还出现

了 Cu^0 的特征峰, 与 XRD 的结果一致. 以上结果表明, $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 在光催化反应过程中, 被光腐蚀产生了少量 Cu 单质, 使催化效率下降. 因此, 催化剂 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 的性能有待进一步提高.

3 结论与展望

我们采用液相剥离和梯度离心法制备出少数层 MoS_2 纳米片, 并通过水热合成法制备复合半导体 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$, 使 Cu_2O 生长在 MoS_2 纳米片上. 光生电子和空穴在能级差和异质结内建电场的共同作用下发生转移, 在一定程度上抑制了其复合, 提高了光催化活性. 实验结果表明:

(1) 通过对半导体的 SEM、XRD 和 XPS 表征, 结果表明成功合成了 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$, Cu_2O 纳米颗粒均匀地长在 MoS_2 纳米片上.

(2) 复合半导体 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 的光催化活性明显高于纯 MoS_2 和 Cu_2O , 3 h 时降解率分别为 4.5%、57.9%、95.8%, 这表明异质结的形成促进了电荷的分离, 提高了量子效率.

(3) MoS_2 的不同负载量对 $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 的降解效率有很大影响, 结果显示当 MoS_2 所占比例为 40% 时效率最高.

(4) $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 的 5 次循环实验后, 降解率下降为 82.5%, 表明该催化剂的稳定性有待进一步提高, 所以如何克服电荷的光腐蚀将是未来的研究重点.

参考文献:

[1] Marschall R. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity [J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **24**(17): 2421–2440.

[2] Zhang Y H, Chen Z, Liu S Q, *et al.* Size effect induced activity enhancement and anti-photocorrosion of reduced graphene oxide/ZnO composites for degradation of organic dyes and reduction of Cr(VI) in water [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **140**: 598–607.

[3] Subash B, Krishnakumar B, Swaminathan M, *et al.* Highly active Zr co-doped Ag-ZnO photocatalyst for the mineralization of Acid Black 1 under UV-A light illumination [J]. *Mater Chem Phys*, 2013, **141**(1): 114–120.

[4] Wang Dan-jun (王丹军), Zhang Jie(张洁), Guo Li (郭莉), *et al.* Modification strategies for semiconduc-

tor photocatalyst based on energy band structure theory (基于能带结构理论的半导体光催化材料改性的策略) [J]. *J Inorg Mater (China)* (无机材料学报), 2015, **30**(7): 683–693.

- [5] Vinu R, Akki S U, Madras G. Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO₂ [J]. *J Hazard Mater*, 2010, **176**: 765–773.
- [6] Satyapaul A, Singh, Giridhar M. Photocatalytic degradation with combustion synthesized WO₃ and WO₃-TiO₂ mixed oxides under UV and visible light [J]. *Sep Purif Technol*, 2013, **105**(5): 79–89
- [7] Ren L, Li Y Z, Hou J T, *et al.* Preparation and enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystals with internal pores [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(3): 1608–1615.
- [8] Banerjee A N. The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures [J]. *Sci Appl*, 2011, **4**(1): 35–65.
- [9] Yu J G, Liu W, Yu H G. A one-pot approach to hierarchically nanoporous titania hollow microspheres with high photocatalytic activity [J]. *Cryst Growth Des*, 2008, **8**(3): 930–934.
- [10] Lv K Z, Li J, Qing X X, *et al.* Synthesis and photo-degradation application of WO₃/TiO₂ hollow spheres [J]. *J Hazard Mater*, 2011, **189**(1/2): 329–335.
- [11] a. Liu X M, Cao L M, Sun W, *et al.* A P/N type compounded Cu₂O/TiO₂ photo-catalytic membrane for organic pollutant degradation [J]. *Res Chem Inter*, 2016, **42**(7): 1–12.
- b. Lu Qiang (卢强), Li Cao-long (李曹龙), Wang Fei (王飞), *et al.* Synthesis of novel flower-like Cu₂O photocatalysts for hydrogen evolution under visible light (新型花状 Cu₂O 制备及其可见光分解水产氢性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(6): 557–565.
- [12] Chu S, Zheng X M, Kong F, *et al.* Architecture of Cu₂O @ TiO₂ core-shell heterojunction and photodegradation for 4-nitrophenol under simulated sunlight irradiation [J]. *Mater Chem Phys*, 2011, **129**: 1184–1188.
- [13] Feng L L, Zhang C L, Gao G, *et al.* Facile synthesis of hollow Cu₂O octahedral and spherical nanocrystals and their morphology-dependent photocatalytic properties [J]. *Nanos Res Lett*, 2012, **7**(1): 276.
- [14] Zhang A Y, He Y Y, Lin T, *et al.* A simple strategy to refine Cu₂O photocatalytic capacity for refractory pollutants removal: Roles of oxygen reduction and Fe(II)

- chemistry [J]. *J Hazard Mater*, 2017, **330**: 9–17.
- [15] YU Xiao-jiao (余晓皎), HUANG Lin-zhu (黄琳珠), ZHANG Fan (张帆), *et al.* Cu₂O thin film: Controllable preparation and performance for photocatalytic degradation of methylene blue (Cu₂O 薄膜的可控制备及对次甲基蓝的光催化降解) [J]. *Chin J Inorg Chem (China)* (无机化学学报), 2014, **30**(2): 359–365.
- [16] Li S J, Hu S W, Xu K B, *et al.* Excellent visible-light photocatalytic activity of p-type Ag₂O coated n-type Fe₂O₃ microspheres [J]. *Mater Lett*, 2017, **188**: 368–371.
- [17] Song L M, Zhang S J, Wu X Q, *et al.* One-step synthesis of composite semiconductor AgBr/Ag₃P₃O₁₀ heterojunctions and their photocatalytic activity, kinetic analysis, photocatalytic mechanism under visible light radiation [J]. *Chem Engn J*, 2013, **214**: 336–342.
- [18] Lv J L, Dai K, Lu L H, *et al.* Cu/Ag/Ag₃PO₄ ternary composite: A hybrid alloy-semiconductor heterojunction structure with visible light photocatalytic properties [J]. *J Allo Compd*, 2016, **682**(15): 778–784.
- [19] Hung L I, Tsung C K, Huang W Y, *et al.* Room-temperature formation of hollow Cu₂O nanoparticles [J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(17): 1910–1914.
- [20] Lu J S, Wang Y J, Liu F, *et al.* Fabrication of a direct Z-scheme type WO₃/Ag₃PO₄ composite photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic performances [J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **393**: 180–190.
- [21] Gregor Zerjav, Muhammad Shahid Arshad, Petar Djino-*vic*, Janez Zavasnik, Albin Pintar. Electron trapping energy states of TiO₂-WO₃ composites and their influence on photocatalytic degradation of bisphenol A [J]. *Appl Catal, B: Environ*, 2017, **209**: 273–284.
- [22] Zhong Jia-hui (钟加辉), Huo Yu-ning (霍宇凝), Li He-xing (李和兴). Research progress of Cu₂O-TiO₂ visible-light photocatalyst with p-n heterojunction (p-n 型 Cu₂O-TiO₂ 复合可见光催化材料的研究进展) [J]. *J Shanghai Nor Univer (China)* (上海师范大学学报), 2013, **42**(5): 531–536.
- [23] Ma Dong (马东), Zhao Yuan-yuan (赵园园), Tong Pei-fei (童佩斐), *et al.* Preparation of Cu₂O@TiO₂ core-shell heterostructure and its photocatalytic performance (Cu₂O@TiO₂ 核壳异质结的制备及其光催化性能研究) [J]. *J Huaibei Nor Unive (China)* (淮北师范大学学报), 2017, **38**(1): 41–45.
- [24] Xiong Liang-bin (熊良斌), Feng Jie (冯杰), HU An-zheng (胡安正), *et al.* Mechanisms of nano-sized TiO₂/Cu₂O composites for degradation of brilliant red X-3B and hydrogen production under visible light (纳米 TiO₂-Cu₂O 复合物的可见光降解活性艳红和分解水制氢的机理) [J]. *Chin J Nonf Met (China)* (中国有色金属学报), 2010, **20**(9): 1737–1742.
- [25] Hu K, Hu X, Xu Y, *et al.* The effect of morphology and size on the photocatalytic properties of MoS₂ [J]. *Reac Kinet Mech Cat*, 2010, **100**(1): 153–163.
- [26] Wang Xuan (王轩), Song Li (宋礼), Chen Lu (陈露), *et al.* Research progress of MoS₂ nanosheets (二硫化钼纳米片的研究进展) [J]. *Advan Mater Chem (China)* (材料科学前沿), 2014, **2**(4): 49–62.
- [27] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, *et al.* Single-layer MoS₂ transistors [J]. *Nat Nanotechnol*, 2011, **6**: 147–150.
- [28] Zhao X N, Li Y, Guo Y Q, *et al.* Coral-like MoS₂/Cu₂O porous nanohybrid with dual-electrocatalyst performances [J]. *Adv Mater Interf*, 2016, **3**(23): 1600658–1600666.
- [29] Vamvasakis I, Georgaki I, Vernardou D, *et al.* Synthesis of WO₃ catalytic powders: evaluation of photocatalytic activity under NUV/visible light irradiation and alkaline reaction pH [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2015, **76**(1): 120–128.
- [30] Qin Bang (秦邦), Zhao Yu-bao (赵玉宝), Li Hui (李辉), *et al.* Facet-dependent performance of Cu₂O nanocrystal for photocatalytic reduction of Cr(VI) (不同晶面 Cu₂O 光催化还原 Cr(VI) 的性能) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2015, **36**(8): 1321–1325.
- [31] Ge L, Han C C, Xiao X L, *et al.* Synthesis and characterization of composite visible light active photocatalysts MoS₂-g-C₃N₄ with enhanced hydrogen evolution activity [J]. *Int J Hydro Ener*, 2013, **38**(17): 6960–6969.

Preparation and Photocatalytic Performance of Composite Semiconductor $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$

HOU Jing-jing, ZHAO Qing-hua, LI Gang, LI Peng-wei, HU Jie

(*MicroNano System Research Center, College of Information Engineering, Taiyuan University of Technology, Key Lab of Advanced Transducers and Intelligent Control System (Ministry of Education) Taiyuan 030024, China*)

Abstract: The composite semiconductor $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ catalyst was prepared by two step method and the photocatalytic degradation performance of methyl orange (MO) was studied. Firstly, MoS_2 nanoparticles were synthesized by liquid phase stripping and gradient centrifugation, and then Cu_2O nanoparticles were synthesized on MoS_2 nanosheets by hydrothermal reduction method to form $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$. The structure of the catalyst was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). Under visible light, the degradation efficiency of MO over $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ was significantly higher than that over pure MoS_2 and Cu_2O . In order to obtain the best photocatalytic activity, the effect of MoS_2 mass fraction (5%, 10%, 20%, 30%, 40%, and 50%) on the photocatalytic degradation of MO over $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ was investigated. Finally, after five cycling experiments, the degradation rate of MO over $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ decreased to 82.5%, and the catalytic stability needed to be further improved.

Key words: $\text{MoS}_2/\text{Cu}_2\text{O}$; composite semiconductor; photocatalysis; degradation; MO