



化工进展  
*Chemical Industry and Engineering Progress*  
ISSN 1000-6613, CN 11-1954/TQ

## 《化工进展》网络首发论文

题目: MoS<sub>2</sub>/ZnO纳米复合材料的光学和光催化性能研究  
作者: 李酃, 宋双, 连晓雪  
收稿日期: 2020-08-10  
网络首发日期: 2020-09-28  
引用格式: 李酃, 宋双, 连晓雪. MoS<sub>2</sub>/ZnO纳米复合材料的光学和光催化性能研究. 化工进展. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1954.TQ.20200928.1609.003.html>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

## 文章类型：研究开发

# MoS<sub>2</sub>/ZnO 纳米复合材料的光学和光催化性能研究<sup>1</sup>

李酩, 宋双, 连晓雪

(中国民航大学理学院, 天津 300300)

**摘要:** 纳米氧化锌及其复合材料是光催化降解有机污染物领域的热点研究课题。本文在溶剂热法制备 ZnO 纳米粒子的基础上, 利用物理剥离和纳米粒子互剪切作用成功制备了 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质纳米复合物。以扫描电子显微镜, 透射电子显微镜, X 射线能量色散光谱, 粉末 X 射线衍射, 拉曼光谱仪, 紫外-可见漫反射光谱, 光致发光光谱等对样品进行了结构形貌和性能表征。结果表明, 利用物理剥离和互剪切作用能有效地获得 MoS<sub>2</sub>/ZnO 复合物。这种复合作用使得 MoS<sub>2</sub> 位于 378 cm<sup>-1</sup>(E<sub>12g</sub>)和 400 cm<sup>-1</sup>(A<sub>1g</sub>) 处的两个特征拉曼峰显著增强。复合物中 MoS<sub>2</sub> 含量越少, 这两个拉曼位移强度反而越高, 且两峰波数间隔相应减小。可归因于 MoS<sub>2</sub> 含量较低时, ZnO 纳米粒子对 MoS<sub>2</sub> 的物理剥离效果越显著, 同时, MoS<sub>2</sub> 体现出良好的分散性和较小的厚度。MoS<sub>2</sub> 含量对 MoS<sub>2</sub>/ZnO 的发光具有明显的调制作用, 显著增强了复合物在可见光区域的吸收。随着 MoS<sub>2</sub> 含量增加, 其可见发光强度迅速减小, 紫外发光峰出现明显的蓝移。纯 ZnO 对苯酚的降解率最高达 90%, 而 MoS<sub>2</sub>/ZnO 复合物对苯酚的降解率达到了 100%, 复合物对苯酚的最终降解率明显高于纯氧化锌。

**关键词:** 纳米材料; 复合材料; 纳米粒子; 异质结构; 光化学; 拉曼光谱; 光催化性能

中图分类号: TQ132 文献标志码: A

## Optical and photocatalytic properties of MoS<sub>2</sub>/ZnO nano composite

LI Yan, SONG Shuang, LIAN Xiaoxue

(College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

**Abstract:** Research of nano-zinc oxide and its composites is the hot topics in the field of photocatalytic degradation of organic pollutants. Herein, MoS<sub>2</sub>/ZnO hetero-nanocomposites were successfully prepared by physical stripping and nanoparticles shearing on the basis of ZnO nanosheets previously prepared by solvothermal method. The structure, morphology, photocatalytic and optical properties of the as-prepared products were characterized using scanning electron microscope, transmission electron microscope, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffractionmeter, Raman spectroscopy, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy and photoluminescence spectrum. The results showed that MoS<sub>2</sub>/ZnO composite can be obtained effectively by physical stripping and shearing. The Raman intensity of 378 cm<sup>-1</sup> and 400 cm<sup>-1</sup> of MoS<sub>2</sub> remarkably increased as MoS<sub>2</sub> was combined in ZnO, but the difference between wavenumbers of the two Raman peaks decreased. With decreasing content of MoS<sub>2</sub>, the intensity of these two Raman peaks became strong, and the wave number difference between the two Raman peaks decreased accordingly. It can be explained that the physical shearing effect of ZnO nanoparticles on the MoS<sub>2</sub> was significant as MoS<sub>2</sub> at low concentration with the

收稿日期: 2020-08-10

<sup>1</sup>基金项目: 国家自然科学基金 (U1933109)。

第一作者: 李酩 (1968—), 男, 博士, 教授, 研究方向为功能材料及器件。E-mail: liyan01898@163.com。

result that MoS<sub>2</sub> showed a good dispersion and a small thickness. MoS<sub>2</sub> concentration had obvious modulation on MoS<sub>2</sub>/ZnO luminescence and significantly enhanced the absorption of the composite in the visible region. Increasing MoS<sub>2</sub> content, the visible luminescence intensity decreased rapidly and the ultraviolet luminescence peak appeared blue shift obviously. The degradation rate of phenol by pure ZnO was as high as 90%, while that of MoS<sub>2</sub>/ZnO composite was 100%, and the final degradation rate of phenol by the composite was obviously higher than that of pure zinc oxide.

**Keywords:** nanomaterials; composites; nanoparticles; heterostructure; photochemistry; Raman spectra; photocatalytic performance

目前, 大气、水体、土壤污染等环境问题日益严重, 迫切需要发展各种各样的环境保护和治理技术。在污水处理与净化方面, 纳米半导体光催化技术得到广泛的研究和应用<sup>[1-5]</sup>。由于纳米 ZnO 具有成本低、对环境友好、以及良好的化学稳定性而成为最有前途的光催化剂之一<sup>[6-9]</sup>。然而, 光生电子空穴对的快速复合严重降低了其光催化性能。研究表明, 光生载流子寿命可以通过材料复合等方法来延长<sup>[10-12]</sup>。其中, 掺杂贵金属是一种常见而有效的方法, 特定的金属元素可以作为光生电子的受体用来抑制电子空穴对的复合, 能明显提高其光催化活性<sup>[13-15]</sup>。但这些金属的稀缺性严重限制了它们的大规模应用。近年来, MoS<sub>2</sub> 作为一种二维材料被广泛关注<sup>[16-20]</sup>。MoS<sub>2</sub> 结构中 Mo 原子与 S 原子以共价键结合, 形成 S-Mo-S 层状结构, 相邻 S-Mo-S 层间通过弱的范德华力结合。块状 MoS<sub>2</sub> 禁带宽度为 1.2eV, 为间接带隙, 而单层或薄层的 MoS<sub>2</sub> 其禁带宽度为 1.8eV, 且为直接带隙。随着 MoS<sub>2</sub> 厚度的变化其能带隙也发生相应变化, 使得 MoS<sub>2</sub> 的光学和光催化性能可以通过其厚度进行调制。Faglia 等<sup>[21]</sup>成功用磁控溅射法在剥离得到的二维 MoS<sub>2</sub> 薄片上沉积了垂直排列的一维 ZnO 纳米棒, 并对其光致发光 (PL) 特性进行了评估。Hsu 等<sup>[22]</sup>通过热蒸发法制备了 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结结构, 通过其光电导和光响应特性研究了其载流子动力学衰减过程, 研究指出 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结结构在光电器件方面有巨大的潜力。Krishnan 等<sup>[23]</sup>使用两步水热还原法得到了对 Novacron Red Huntsman (NRH) 和亚甲基蓝 (MB) 有良好光催化降解性能的 MoS<sub>2</sub>/ZnO 纳米复合材料。但是, 通过简便经济的方法制备 MoS<sub>2</sub>/ZnO 复合材料方面依然面临挑战。固相机械研磨法具有操作简单、成本低等优点, 是大规模制备纳米复合材料的一种可行方法, 具有良好的应用前景<sup>[24,25]</sup>。目前尚未见到通过此方法制备 MoS<sub>2</sub>/ZnO 纳米复合材料的相关报道。

本文在溶剂热法制备 ZnO 纳米颗粒的基础上, 通过机械研磨过程中的物理剥离和互剪切作用, 以体相 MoS<sub>2</sub> 和 ZnO 纳米颗粒混合物为原料制备了 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结构纳米复合物。这种复合结构显著增强了 MoS<sub>2</sub> 的拉曼活性, 抑制了 ZnO 的拉曼活性。通过控制 MoS<sub>2</sub> 的含量可以较好地调制 ZnO 的光致发光特性, 增强其对可见光吸收, 并且提高了材料的光催化性能。并且, 相对于以往需要复杂原料来制备纳米级 MoS<sub>2</sub> 的化学合成方法, 其也为 MoS<sub>2</sub>/ZnO 复合材料的制备提供了新的途径。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

**ZnO 纳米颗粒合成:** 以 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (AR, ≥99.7%, 天津汇航化学科技有限公司) 和 Zn (CH<sub>3</sub>COO)·2H<sub>2</sub>O (AR, ≥99.0%, 国药集团化学试剂有限公司) 配制 60ml 浓度为 0.3 mol/L 的乙酸锌乙醇溶液。密封于反应釜中, 于 160℃ 反应 6 小时。将所得产物用去离子水离心洗涤 2 遍, 然后用无水乙醇离心水洗 2 遍。60℃ 鼓风干燥 3 小时后, 于 80℃ 真空干燥 3 小时, 得到纳米 ZnO 样品。

**MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结构的制备:** 分别取天然体相 MoS<sub>2</sub> (AR, 97%, 国药集团) 5、10、20、30、80mg, 添加到 1.2 克所合成的 ZnO 纳米片中得到质量分数(wt%)分别为 0.42、0.83、1.67、2.5、6.67 的 MoS<sub>2</sub>/ZnO 混合物。然后, 在玛瑙研钵中充分研磨 3h, 得到颜色均匀的青绿色粉末, 即 MoS<sub>2</sub>/ZnO 纳米复合物, 将其分别标记为 MZ1、MZ2、MZ3、MZ4、MZ5。

## 1.2 样品的表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, DX-2000 型, 丹东方圆仪器有限公司, 以 Cu-K $\alpha$  为靶材,  $\lambda=0.154184$  nm, 管电压和管电流分别为 30kV 和 25 mA, 扫描速度: 0.03 deg./s, 扫描宽度: 5 $^{\circ}$ ~65 $^{\circ}$ ) 对产物物相分析; 使用显微拉曼光谱仪 (DXR-532 型, Thermo Fisher 公司, 激发波长: 532 nm, 激光功率: 9mW) 表征产物的拉曼活性 (Ram); 荧光光谱仪 (F-7000, 日立高新技术公司) 型表征材料的光致发光性能 (PL); 扫描电子显微镜 (SEM, S-4800 型, 日立高新技术公司) 和透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 F20 S-TWIN 型, 美国 FEI 公司) (北京中科北京中科百测技术服务有限公司) 观察材料的微观结构和形貌; X 射线能量色散光谱 (EDS) 分析样品元素组成及分布; 紫外可见分光光度计 (UVmini-1240 型, 日本岛津公司) 来衡量产物在紫外光下对苯酚的降解率; 固体紫外可见漫反射测试 (UV-vis DRS) 则采用日本岛津公司的 UV-2450PC 型紫外可见分光光度计进行。

## 1.3 光催化实验

取样品 25mg 加入 7.5mg/L 的苯酚溶液, 在暗室中搅拌 0.5 h 至吸附平衡, 然后置于 22W 氙灯光源下, 用  $\lambda < 400$  nm 滤光片除去光源中的紫外光, 室温搅拌。光源与试样的距离 10cm。每隔一定时间取样, 离心后在 270nm 波长处进行吸光度测试。根据式 (1) 来计算苯酚的降解率 ( $D$ ):

$$D = \frac{A - A_t}{A} \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $A$  为溶液的初始吸光度,  $A_t$  为降解过程中  $t$  时刻的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 是 ZnO 纳米颗粒和 MoS<sub>2</sub>/ZnO 复合物的 XRD 图。图中标“\*”的衍射峰为 MoS<sub>2</sub> 结晶相特征峰, 标“#”的衍射峰为 ZnO 结晶相特征峰。纯纳米 ZnO 样品在 31.82 $^{\circ}$ 、34.46 $^{\circ}$ 、36.32 $^{\circ}$ 、47.65 $^{\circ}$ 、56.67 $^{\circ}$ 、62.93 $^{\circ}$  处出现明显衍射峰, 分别对应于 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103) 晶面。所有衍射峰均与标准衍射图 (JCPDS No.36-1451) 能够很好吻合, 表明产物属于六方晶系纤锌矿结构, 晶格常数为  $a=0.3249$  nm,  $c=0.5206$  nm。从图 1 可以观察到, 复合物的 XRD 图在 14.4 $^{\circ}$ 、39.5 $^{\circ}$ 、49.7 $^{\circ}$  均出现了衍射峰, 根据检索其分别对应于六方晶相 2H-MoS<sub>2</sub> 的 (002)、(103)、(105) 晶面 (由于 MZ1 中 MoS<sub>2</sub> 含量太低, MoS<sub>2</sub> 的衍射峰被 ZnO 衍射背景掩盖)。除此之外, 图中无其他杂峰出现, 表明所合成的样品成分纯净, 无其他杂相。

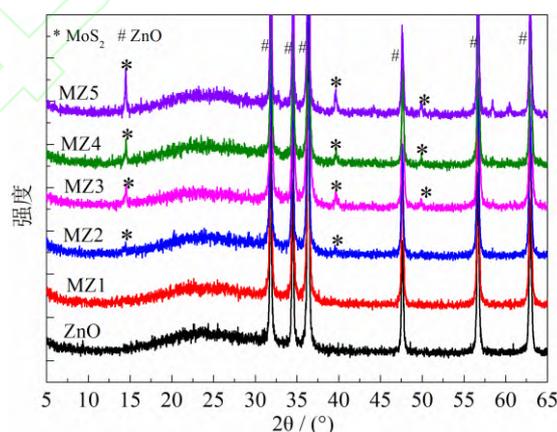


图 1 MoS<sub>2</sub>/ZnO 复合物样品的 XRD 图

## 2.2 显微形貌分析

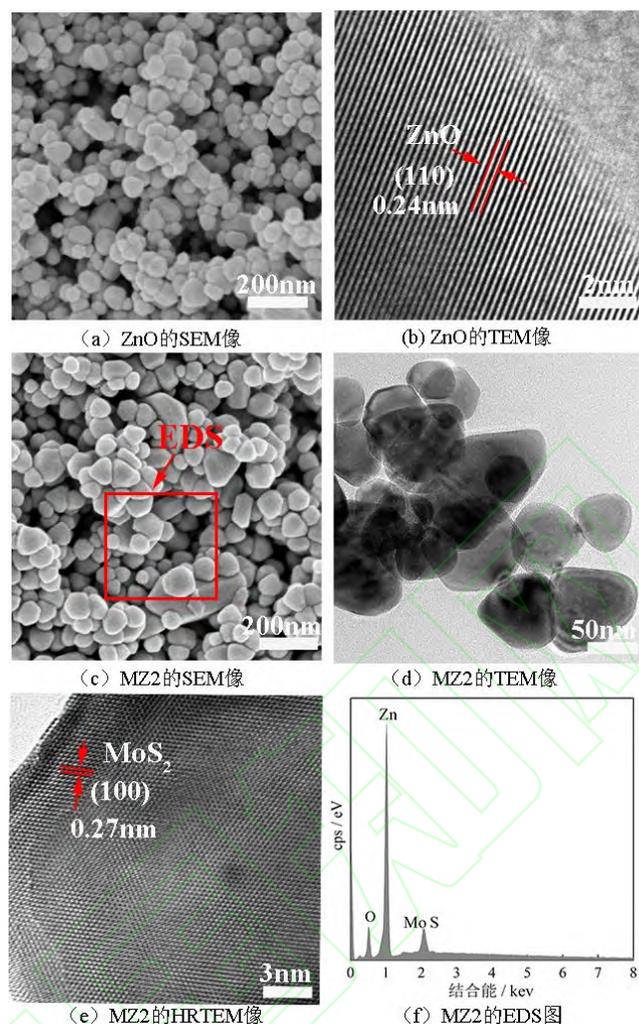
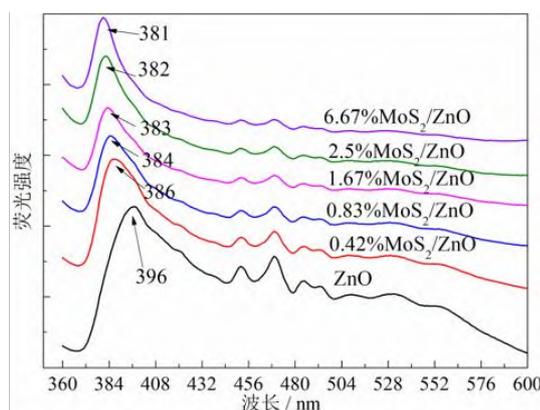


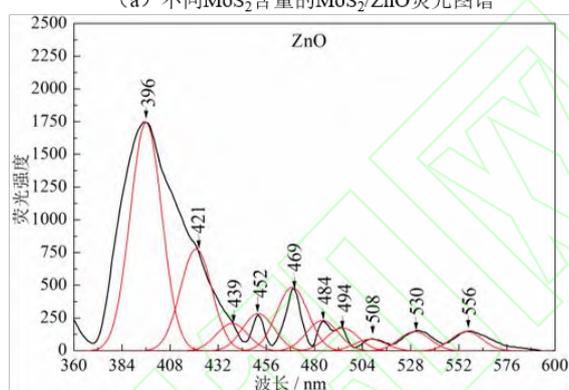
图 2 样品的 SEM、HRTEM 和 EDS 图

图 2a 显示，所合成的纳米 ZnO 分散性良好，大致呈六方片状颗粒，平均直径在 50nm 左右。图 2b 为衬度均匀的 ZnO 纳米颗粒的高分辨率透射电镜（HRTEM）照片，测得其晶面间距为 0.24nm，比对 pdf 卡片，可以确定为 ZnO 的（101）晶面。MoS<sub>2</sub>/ZnO 复合物（图 2c）的颗粒形态、尺寸与纯纳米氧化锌颗粒相同，分散性良好。虽然用肉眼或光学显微镜观察时，样品整体上已经被 MoS<sub>2</sub> 均匀染色，呈灰黑色。但因复合物中 MoS<sub>2</sub> 尺寸和厚度太小，未能在其 SEM 照片中清晰地观察到其分布。但根据图 2d 中复合物 MZ2 样品的 TEM 照片，可以清楚地观察到 ZnO 纳米颗粒表面因异质物相覆盖而形成的黑白条纹状的应力衬度图像，间接地表明氧化锌颗粒表面覆盖有薄层的纳米 MoS<sub>2</sub>。图 2e 给出了复合物样品的 HRTEM 照片，可以观察到局部晶格的扭曲及 MoS<sub>2</sub> 被 ZnO 纳米颗粒削减后的层状结构，测得其晶面间距为 0.27nm，基本可以确认为 MoS<sub>2</sub> 的（100）晶面。为了进一步确认 MoS<sub>2</sub> 在 ZnO 表面的复合，对图 2c 中 MZ2 样品的不同微区进行了随机 EDS 能谱分析，各微区均显示相同的元素分析结果（图 2f）。复合样品均由 Zn、O、Mo 和 S 四种元素构成，Zn 和 O 元素含量较高，Mo 和 S 元素含量相对较低，这与样品制备条件相符合。EDS 分析结果从侧面验证了两种材料异质结构的形成及样品的均匀性。

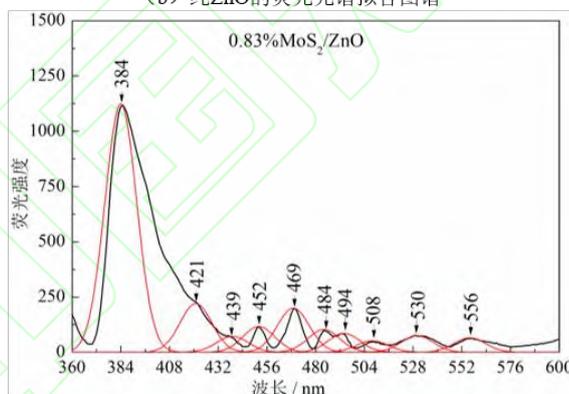
## 2.3 荧光光谱分析



(a) 不同 $\text{MoS}_2$ 含量的 $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ 荧光图谱



(b) 纯 $\text{ZnO}$ 的荧光光谱拟合图谱

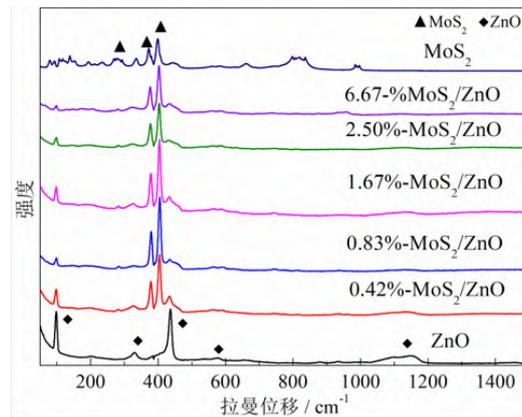


(c) 0.83at% $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ 样品的荧光光谱拟合图谱

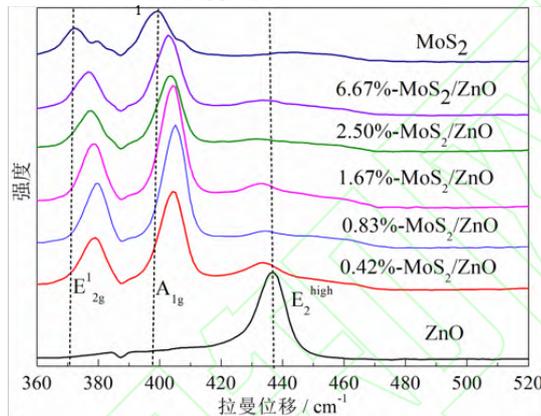
图3 样品荧光图谱

图3a为纯 $\text{ZnO}$ 和 $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ 复合物的荧光光谱图。图3b、3c分别给出了纯 $\text{ZnO}$ 和0.83 at%  $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ 的荧光光谱的拟合曲线。各样品在紫外光区(381nm~396nm), 蓝紫光区(421nm,439nm), 蓝光区(452nm, 469nm, 484nm, 494nm), 绿光区(508nm, 530nm, 556nm)均出现了发射峰。对比图3a中不同 $\text{MoS}_2$ 含量样品的光谱曲线发现, 当纳米 $\text{ZnO}$ 与 $\text{MoS}_2$ 复合后,  $\text{ZnO}$ 位于紫外区396nm处的荧光峰蓝移, 但其位于可见光区的各发射峰位置没有改变。根据拟合发射峰图3b,  $\text{ZnO}$ 在紫外光区表现出的主发射峰实际由位于紫外光区和位于可见光区421nm两个发射峰叠加得到。图3c可以观察到 $\text{MoS}_2$ 的存在会导致位于可见光区421nm出的发射峰减弱, 进而导致 $\text{ZnO}$ 紫外发射峰的蓝移。对于 $\text{ZnO}$ 位于可见光区的荧光峰, 一般认为是由晶体缺陷造成的, 当 $\text{ZnO}$ 中的缺陷捕捉处于导带的光生电子时, 则会造成可见光区的荧光效应。除了 $\text{MoS}_2$ 对可见光的吸收作用,  $\text{ZnO}$ 与 $\text{MoS}_2$ 界面间对光生电子的作用、以及 $\text{MoS}_2$ 带负电的S边缘对缺陷的作用都会导致其强度的降低。同时,  $\text{ZnO}$ 位于紫外区的荧光峰(396nm处)归于带边激子的复合, 而 $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ 异质结构界面处光生载流子的分离<sup>[26]</sup>降低了 $\text{ZnO}$ 紫外荧光峰的强度。

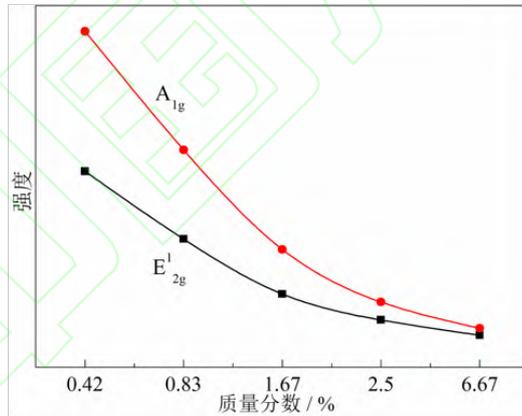
## 2.4 拉曼光谱分析



(a) 拉曼位移为50-1500cm<sup>-1</sup>



(b) 拉曼位移为360-520cm<sup>-1</sup>



(c) 不同研磨状态下单位质量的MoS<sub>2</sub>拉曼峰强度与相对质量分数关系图

图4 样品拉曼图谱

ZnO是纤锌矿结构的晶体，属于 $C_{6v}^4$ 空间群，其在布里渊区中心点 $\Gamma$ 的光学-声子模式为： $\Gamma_{opt} = 1A_1(TO, LO) + 2B_1 + E_1(TO, LO) + 2E_2$ <sup>[27]</sup>。从图4a可以发现，所制得纯ZnO在99、330、437、578、1153 cm<sup>-1</sup>均出现了拉曼峰（图中标记为◆）。其中99cm<sup>-1</sup>归属于 $E_2$ 的低频模式 $E_2^{low}$ ，437cm<sup>-1</sup>则归属于 $E_2$ 的高频模式 $E_2^{high}$ ，330、578cm<sup>-1</sup>则分别归属于二级声子模 $A_1(E_2, E_1)$ 和 $E_1(LO)$ ，而在高波数区段发现的1153cm<sup>-1</sup>的宽化拉曼峰为布里渊区中心点 $\Gamma$ 处的 $A_1(LO)$ 声子模。观察图4a发现，随着MoS<sub>2</sub>/ZnO中MoS<sub>2</sub>含量的增加，ZnO的上述拉曼峰强度总体上呈现减小的趋势。这主要是因为MoS<sub>2</sub>的存在大幅减少了入射光照射到ZnO表面的几率，从而显著减弱了ZnO的拉曼峰强度。同时，拉曼光谱的强度也会受到载流子浓度的影响。两种材料之间由于电子浓度的差异形成内建势场，自由载流子浓度降低，散射的光信号强度变弱、拉曼峰强度降低。图4b显示，当加入微量的MoS<sub>2</sub>时，ZnO的437cm<sup>-1</sup>拉曼峰红移。研究表明， $E_2^{high}$ 振动模式的红移与材料中的微观张应力有关，MoS<sub>2</sub>的S-Mo-S层状结构暴露出丰富的带负电的S边缘使ZnO的晶格

受到张应力，两种材料产生微观应力。这从侧面印证了两种材料异质结构的形成。

MoS<sub>2</sub>属于六方晶系，属于D<sub>6h</sub>空间点群，其晶胞中的6个原子可以产生18种声子模式，可简约为12种振动模式，其在布里渊区中心点Γ的光学-声子模式可以分解为Γ<sub>2H</sub>=A<sub>1g</sub>+2A<sub>2u</sub>+2B<sub>2g</sub>+B<sub>1u</sub>+E<sub>1g</sub>+2E<sub>1u</sub>+2E<sup>1</sup><sub>2g</sub>+E<sub>2u</sub>。E代表平面（由Mo-S-Mo构成的层状结构）内振动模式，A和B则代表了平面外振动模式，其中E<sub>1g</sub>，E<sup>1</sup><sub>2g</sub>，A<sub>1g</sub>振动模式具有拉曼活性。E<sub>1g</sub>为钼和硫原子在水平面内的振动模式，E<sup>1</sup><sub>2g</sub>为硫原子在水平面内的振动模式，A<sub>1g</sub>为硫原子在垂直水平面方向上的振动模式形成。从图4a中可以看出MoS<sub>2</sub>及MoS<sub>2</sub>-ZnO纳米复合物均出现了位于281cm<sup>-1</sup>（E<sub>1g</sub>），378cm<sup>-1</sup>（E<sup>1</sup><sub>2g</sub>），400cm<sup>-1</sup>（A<sub>1g</sub>）附近的拉曼峰（图中标注▲），且E<sub>1g</sub>模式的波数并不随着MoS<sub>2</sub>含量的变化而变化。由图4b观察到E<sup>1</sup><sub>2g</sub>，A<sub>1g</sub>模式相对于体相的MoS<sub>2</sub>其拉曼峰均出现蓝移现象，并且两拉曼峰波数差随着MoS<sub>2</sub>含量的增加而增大，而其值越小则代表得到的MoS<sub>2</sub>层数越少。E<sup>1</sup><sub>2g</sub>峰主要受水平应力的影响，在MoS<sub>2</sub>层的减薄过程中，释放了应力，使E<sup>1</sup><sub>2g</sub>峰发生蓝移；而A<sub>1g</sub>峰则受到ZnO的影响发生蓝移。图4c给出了MoS<sub>2</sub>-ZnO复合物中MoS<sub>2</sub>含量与MoS<sub>2</sub>的两个特征拉曼位移强度之间的关系。明显看出，随着复合物中MoS<sub>2</sub>含量增加，MoS<sub>2</sub>的特征拉曼位移E<sup>1</sup><sub>2g</sub>和A<sub>1g</sub>的强度并没有升高，而呈显著下降趋势。也就是复合物中MoS<sub>2</sub>含量越低，这两个拉曼峰强度越大。可能的原因在于，低含量条件下，物理剥离过程使得体相MoS<sub>2</sub>的厚度和尺寸明显减少，且MoS<sub>2</sub>/ZnO复合结构的界面效应提高了MoS<sub>2</sub>的拉曼峰强度。MoS<sub>2</sub>这两个特征拉曼峰强度与其厚度呈现相反的关系<sup>[28]</sup>，图4c的结果正好与此对应。MoS<sub>2</sub>与ZnO界面间的电荷转移对MoS<sub>2</sub>拉曼强度也有较大的影响，随着MoS<sub>2</sub>厚度的增加，其带隙由1.8eV的直接带隙减少转变为1.2eV的间接带隙，层间范德华力也会随着层数的变化而变化，这些因素都会影响界面间的电荷转移，从而影响拉曼强度<sup>[29]</sup>。

## 2.5 紫外/可见漫反射分析

图5给出了样品的紫外-可见吸收光谱。可以看出，纯ZnO只在紫外光区出现了吸收，这是由其自身带隙决定的。与纯ZnO比较，MoS<sub>2</sub>/ZnO复合样品不仅紫外光区出现了增强的吸收，在可见光区也出了吸收。并且随着MoS<sub>2</sub>含量的增加，MoS<sub>2</sub>/ZnO复合物在可见光区域的吸收能力逐渐增强，这与样品的颜色变化一致。此外，当MoS<sub>2</sub>含量为0.83%（MZ2）和6.67%（MZ5）时，复合样品有最强的紫外光吸收能力。需要注意的是，过多的MoS<sub>2</sub>会与ZnO竞争紫外光的吸收，这不利于提高光催化性能。因此相对来说，样品MZ2可能具有最佳的紫外光催化性能，这与样品的光催化活性评估一致。

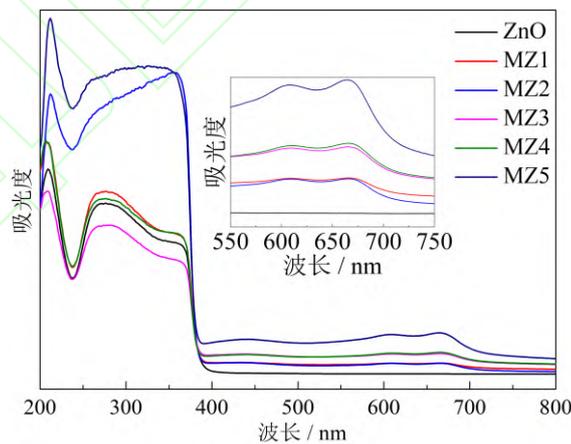


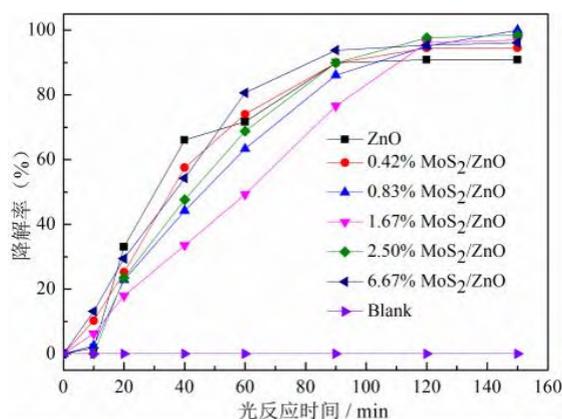
图5 ZnO和MoS<sub>2</sub>/ZnO复合物的UV-vis DRS谱图

## 2.6 光催化性能

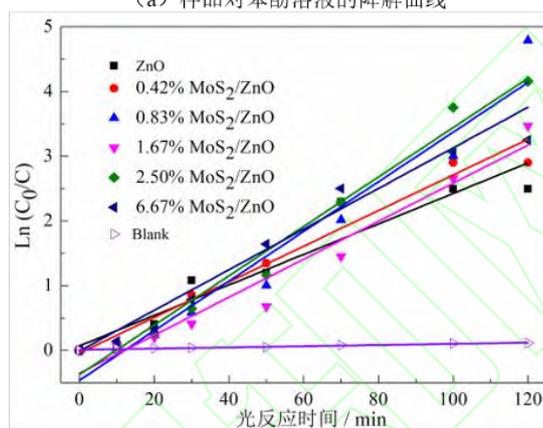
表1 样品中MoS<sub>2</sub>含量对其苯酚吸附的影响

样品	ZnO	MZ1	MZ2	MZ3	MZ4	MZ5
MoS <sub>2</sub> 含量/%	0	0.42	0.83	1.67	2.50	6.70
吸附率/%	18.05	2.31	7.69	3.03	3.03	0.77

表 1 是在暗反应过程中样品对苯酚的吸附率，通过计算在暗反应过程中样品吸光度变化率得到。可以看出， $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$  纳米复合结构的形成使得样品对苯酚的吸附能力下降。图 6a 是苯酚溶液的降解曲线，可以看到只在紫外光下，不加入样品作为光催化剂，苯酚十分稳定。对比纯  $\text{ZnO}$  与  $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$  纳米复合物的对苯酚的降解曲线可知，在初始的 40min 内，所有样品的光催化降解率均迅速升高，复合物的光催化效率也并没有体现出来，甚至略低于纯纳米氧化锌。虽然  $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$  纳米复合结构的形成有助于延长光生载流子的寿命从而提高光催化效率，但  $\text{MoS}_2$  的存在一定程度上降低了样品表面对苯酚的吸附，因此纯  $\text{ZnO}$  在此阶段拥有较高的降解率。在光催化降解的后期，也就是在有机污染物低浓度区间，即在本光催化实验进行到 40min 至 90min 内时， $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$  复合物样品降解苯酚的速率逐渐超越纯  $\text{ZnO}$ 。光催化降解反应进行到 90min 后，纯  $\text{ZnO}$  对苯酚的降解接近停滞，最高达到 90% 的降解率，不能完全降解苯酚溶液。但是，所有  $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$  纳米复合物在 90min 后对苯酚依然有降解趋势，样品 MZ2 对苯酚的降解率达到了 100%。因此，复合物对苯酚的最终降解率显著高于纯氧化锌。为了进一步比较样品在紫外光下的性能，采用简化的 Langmuir-Hinshelwood 模型对苯酚光降解的动力学曲线进行分析。实验数据采用  $\ln(C_0/C)=kt$  的线性相关来拟合，其中  $k$  为一级速率常数， $C_0$  为苯酚溶液未光降解时的浓度， $C$  为光反应后某一给定时间后的苯酚溶液浓度。动力学线性拟合结果分别如图 6b 所示，光催化降解苯酚的动力学数据与一级反应动力学模型相匹配。对于苯酚，样品  $\text{ZnO}$ 、MZ1、MZ2、MZ3、MZ4、MZ5 对其降解反应的  $k$  值分别为  $2.354 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 、 $2.752 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 、 $3.843 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 、 $2.937 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 、 $3.815 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 、 $3.138 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 。 $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$  异质结构的形成使降解反应速率常数皆得到提升。由此可见，复合  $\text{MoS}_2$  能获得性能更优异的光催化剂。可以认为， $\text{MoS}_2$  的存在虽然影响了样品对苯酚的吸附，但是两者异质结构的存在延长了光生载流子的寿命并且使样品在长时间的光催化反应中更稳定。观察表 1，样品 MZ2 对苯酚吸附率减弱最少，因此，对于苯酚，复合样品 MZ2（样品含  $\text{MoS}_2$  量为 0.83%）拥有最优的吸附率和降解率。当样品中  $\text{MoS}_2$  含量较低时（如 MZ1，0.42%），两种材料之间无法形成足够多的异质界面， $\text{ZnO}$  导带的光生电子无法及时转移到  $\text{MoS}_2$  上，不能有效降低电子-空穴复合效率，这对提高样品的光催化性能不利；当样品含  $\text{MoS}_2$  量超过 0.83% 时，研磨得到的  $\text{MoS}_2$  片层相对较厚，甚至削弱了异质结构的形成，而且  $\text{MoS}_2$  对紫外光有强烈的吸收作用， $\text{MoS}_2$  与  $\text{ZnO}$  之间存在对光的竞争，这同样对提高样品的光催化性能不利。



(a) 样品对苯酚溶液的降解曲线



(b) 样品降解苯酚的一级动力学拟合曲线

图 6 样品对苯酚溶液的降解曲线

## 2.7 光催化机理

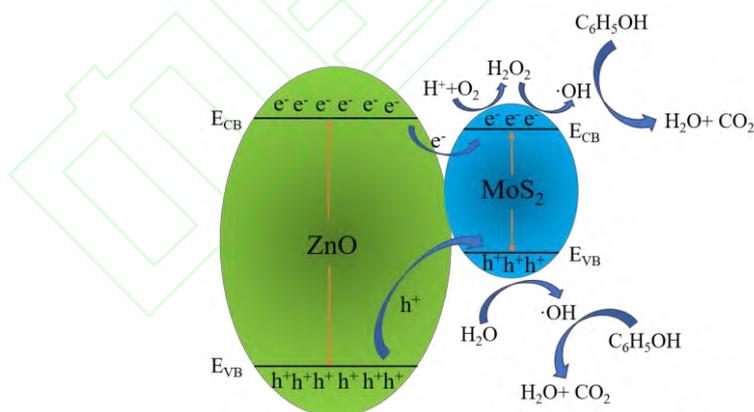


图 7 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结构催化机理示意图

图 7 为 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结构的催化机理示意图。当材料表面被紫外光照射时，ZnO 被激发产生电子空穴对<sup>[30]</sup>。由于 ZnO 的导带拥有比 MoS<sub>2</sub> 导带更负的电势，光生电子从 ZnO 的导带转移到 MoS<sub>2</sub> 的导带<sup>[31]</sup>。同时，光生空穴会迅速从 ZnO 的价带迁移到 MoS<sub>2</sub> 的价带，由于空穴会腐蚀氧化物催化剂 ( $ZnO + 2h^+ \rightarrow Zn^{2+} + 1/2O_2$ )，ZnO 价带空穴的转移则阻止了其被光腐蚀。因此，MoS<sub>2</sub> 通过分离异质界面处的光生载流子起到了双重作用，并通过防止 ZnO 受到光腐蚀提高了纳米异质结构的光稳定性。但是，由于 MoS<sub>2</sub> 的价带电势比 O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>·-</sup> 的标准电势 (-0.33eV) 更正，因此转移到 MoS<sub>2</sub> 价带的电子无法与吸附于材料表面的吸附氧分子 (O<sub>2</sub>) 反应产生 O<sub>2</sub><sup>·-</sup><sup>[32]</sup>。然而，MoS<sub>2</sub> 价带中的电子可以与吸附氧分子反应产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，最终生成·OH。

除此之外, 光生空穴也可以和  $\text{H}_2\text{O}$  生成  $\cdot\text{OH}$ 。  $\cdot\text{OH}$  自由基具有强氧化性, 可将苯酚最终降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。其具体的反应过程如下:



总之,  $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$  复合材料光催化活性的提高主要归因于电荷在异质结界面转移迅速和分离所导致的光生载流子寿命的延长。并且, 由于光生空穴的转移, 材料的光稳定性得到增强。

### 3 结论

本文以溶剂热法合成了直径小于 50 纳米的  $\text{ZnO}$  纳米颗粒, 利用研磨过程中物理剥离和纳米粒子互剪切作用成功制备了  $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$  异质结构。以 SEM, HRTEM, XRD, Raman, UV-vis DRS, PL 等手段对样品进行了结构形貌和性能表征, 得出如下结论: (1) 研磨过程中  $\text{ZnO}$  纳米粒子对  $\text{MoS}_2$  片层产生了明显的物理剥离与分散作用。 $\text{MoS}_2$  位于  $378 \text{ cm}^{-1}(\text{E}^{1}_{2g})$  和  $400 \text{ cm}^{-1}(\text{A}_{1g})$  处的两个特征拉曼峰强度随着复合物中  $\text{MoS}_2$  含量减少显著增强, 且两拉曼峰波数差相应减小; (2)  $\text{MoS}_2$  对  $\text{ZnO}$  的光致发光具有明显调制效果。随着  $\text{MoS}_2$  含量增加, 其可见发光强度迅速减小, 紫外发光峰明显出现蓝移并减弱; (3) 添加适量的  $\text{MoS}_2$  可以明显提高  $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$  复合物对苯酚的光催化降解率。

### 参考文献

- [1] LI Chengyu, MA Yaya, ZHENG Shizheng, et al. Acid etching followed by hydrothermal preparation of nanosized  $\text{Bi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$  p-n junction as highly efficient visible-light photocatalyst for organic pollutants removal[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 576: 291-301.
- [2] WANG Zhiqiang, ZHANG Lili, ZHANG Xiao, et al. Enhanced photocatalytic destruction of pollutants by surface W vacancies in  $\text{VW-Bi}_2\text{WO}_6$  under visible light [J]. Journal of Colloid and Interface Science. 2020, 576: 385-393.
- [3] HUANG We, YU Qingmei, WANG Yanyan, et al. Preparation of Magnetic  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  Nanocomposites and Their Photocatalytic Performances for Methylene Blue in Aqueous Solution[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(12): 7506-7515.
- [4] RAHMAN Qazi Inamur, ALI Arif, AHMAD Naseem, et al. Synthesis and Characterization of  $\text{CuO}$  Rods for Enhanced Visible Light Driven Dye Degradation [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(12): 7716-7723
- [5] CHO Young Sang, LEE Yeong Hyun, PARK Jun Kyu, et al. Fabrication of Silica Microspheres Containing  $\text{TiO}_2$  or Aluminum Zinc Oxide Nanoparticles via Self-Assembly: Application in Water Purification [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(11): 6738-6746.
- [6] KWON Dayoung, KIM Jongsung. Copper-Doped  $\text{ZnO}$  Visible Light Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(9): 5604-5608 .
- [7] KARTHIKEYAN V, GNANAMOORTHY G, Prasath P V, et al. Visible-Light Driven Effective Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Using Perforated Curly  $\text{Zn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  Nanosheets [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(9): 5759-5764.
- [8] ABDELAAL Haitham Mohammad, SHAIKIEE Ahmed, EAMAT Mohamed, et al. High performing photocatalytic  $\text{ZnO}$  hollow sub-micro-spheres fabricated by microwave induced self-assembly approach [J]. Ceramics International, 2020, 46(12): 19815-19821.
- [9] SHEN Xiaoyi, SHAO Hongmei, LIU Yan, et al. Synthesis and photocatalytic performance of  $\text{ZnO}$  with flower-like structure

- from zinc oxide ore[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 51: 1-7.
- [10] PHURUANGRAT Anukorn, PRAPASSORNWATTANA Pavinee, THONGTEM Somchai, et al. Synthesis of Heterostructure Au/ZnO Nanocomposites by Microwave-Assisted Deposition Method and Their Photocatalytic Activity in Methylene Blue Degradation[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 94(7): 1464-1470.
- [11] KWON Dayoung, KIM Jongsung. Silver-doped ZnO for photocatalytic degradation of methylene blue[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2020, 37(7): 1226-1232.
- [12] THINH V D, LAM V D, BACH T N, et al. Enhanced Optical and Photocatalytic Properties of Au/Ag Nanoparticle-decorated ZnO Films[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(4): 2625-2632.
- [13] BAI Lei, MEI Jinxiang. Low amount of Au nanoparticles deposited ZnO nanorods heterojunction photocatalysts for efficient degradation of p-nitrophenol[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2020, 94(2): 468-476.
- [14] XIE Yangshan, ZHANG Nan, TANG Zirong, et al. Tip-grafted Ag-ZnO nanorod arrays decorated with Au clusters for enhanced photocatalysis[J]. *Catalysis Today*, 2020, 340: 121-127.
- [15] MURCIA Mesa, JULIE Joseane, García Arias, et al. Photocatalytic degradation of Phenol, Catechol and Hydroquinone over Au-ZnO nanomaterials Degradación fotocatalítica de Fenol, Catecol e Hidroquinona sobre nanomateriales Au-ZnO [J]. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 2020, 94: 24-32.
- [16] WANG Huiyong, LI Shuangyu, WAN Qiang, et al. Highly efficient solution exfoliation of few-layer molybdenum disulfide nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 577: 38-47.
- [17] KUMAR Vijendra, SHUKLA R K, SHAKYA Jyoti. Effect of Ultraviolet Irradiation on Photo-Physical and Surface Electronic Properties of MoS<sub>2</sub> [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20(10): 6500-6504.
- [18] XU Yanmin, YAN Lihe, SI Jinhai, et al. Nonlinear absorption properties and carrier dynamics in MoS<sub>2</sub>/Graphene van der Waals heterostructures[J]. *Carbon*, 2020, 165: 421-427.
- [19] WANG Junsheng, Sakthivel Rajalakshmi, Anbazhagan Rajeshkumar, et al. Electroactive polypyrrole-molybdenum disulfide nanocomposite for ultrasensitive detection of berberine in rat plasma[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1125: 210-219.
- [20] SILAMBARASAN K, ARCHANA J, HARISH S, et al. One-step fabrication of ultrathin layered 1T@2H phase MoS<sub>2</sub> with high catalytic activity based counter electrode for photovoltaic devices[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 51: 94-101.
- [21] FAGLIA Guido, FERRONI Matteo, THI Thanh Le Dang, et al. Vertically Coupling ZnO Nanorods onto MoS<sub>2</sub> Flakes for Optical Gas Sensing[J]. 2020,8,19.
- [22] HSU Hung Pin, LIN Der Yuh, LU Guanting, et al. Optical and electrical transport properties of ZnO/MoS<sub>2</sub> heterojunction p-n structure[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 220: 433-440.
- [23] KRISHANA Unni, KAUR Manjot, KAUR Gurpreet, et al. MoS<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of industrial pollutants[J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 111: 212-221.
- [24] SUN Zhiming, YAO Guangyuan, ZHANG Xueyui, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of kaolinite/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite synthesized via mechanochemical treatment[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 129:7-14.
- [25] TADJARODI A, IZADI M, IMANI M. Synthesis and characterization of the special ZnO nanostructure by mechanochemical process [J]. *Materials Letters*, 2013, 92 (1) :108-110.
- [26] GE Lei, HAN Changcun, XIAO Xinlai, et al. Synthesis and characterization of composite visible light active photocatalysts MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced hydrogen evolution activity [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38 (17): 6960-6969.
- [27] 李酩,张琳彬,李娇,连晓雪,朱俊武.电场条件下 ZnO 结晶特性及极化产物的拉曼光谱分析[J].*物理学报*,2019,68(7):97-104.  
Li Yan, ZHANG Linbin, Li Jiao, et al. Crystallization characteristics of zinc oxide under electric field and Raman spectrum analysis of polarized products[J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(7): 97-104 (in Chinese) .
- [28] ZHANG Kenan, ZHANG Yun, ZHANG Tianning, et al. Vertically coupled ZnO nanorods on MoS<sub>2</sub> monolayers with enhanced

Raman and photoluminescence emission [J]. Nano Re-search, 2015, 8(3): 743-750.

- [29] DENG Ya, CHEN Minjiang, ZHANG Jian, et al. Thickness-dependent morphologies of Ag on n -layer MoS<sub>2</sub> and its surface-enhanced Raman scattering[J]. Nano Research, 2016, 9(6): 1682-1688.
- [30] KRISHANA Umni, KAUR Manjot, KAUR Gurpreet, et al. MoS<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of industrial pollutants[J]. Materials Research Bulletin, 2019, 111: 212-221.
- [31] RAHIMI Kouros, MORADI Mehraneh, DEGHAN Roghayeh, et al. Enhancement of sunlight-induced photocatalytic activity of ZnO nanorods by few-layer MoS<sub>2</sub> nanosheets [J]. Materials Letters, 2019, 234:134–137.
- [32] KUMAR Suneel, MAIVIZHIKANNAN Venkatachalam, DREWS Janina, et al. Fabrication of nanoheterostructures of boron doped ZnO-MoS<sub>2</sub> with enhanced photostability and photocatalytic activity for environmental remediation applications[J]. Vacuum, 2019, 163: 88–98.

