

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.01.012

硫化钨纳米花的制备及其在染料降解中的应用

郭家旺, 赖兰萍, 陈东英, 周洁英

(赣州有色冶金研究所, 江西 赣州 341000)

摘要:以钨酸钠、硫脲、草酸为原料,采用水热法制备出由纳米薄膜组装而成的 WS_2 纳米花(WS_2NF)。反应过程中,硫脲的包覆作用和草酸的偶联作用,协同控制 WS_2 的增长,最终形成花瓣状结构。所制备的 WS_2NF 具有形变能力强、机械能捕获面积大、传质效率高和活性位点丰富的优点,有效提高了 WS_2 材料的压电催化性能,在 5 min 内可将难降解有机染料完全降解,且该材料多次重复使用后依然保持高活性。

关键词:硫化钨;纳米花;纳米薄膜;有机物降解;压电催化

中图分类号:X75;TB34

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)01-0067-05

Preparation of Tungsten Disulfide and Its Application in Dye Degradation

GUO Jia-wang, LAI Lan-ping, CHEN Dong-ying, ZHOU Jie-ying

(Ganzhou Nonferrous Metallurgy Institute, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Tungsten disulfide nanoflowers (WS_2NF) with nanosheets was prepared by hydrothermal method applying sodium tungstate, thiourea and oxalic acid as raw materials. Capping effects of thiourea and coupling effects of oxalic acid synergistically controlled growth of WS_2 , which resulted in flower-like structure. WS_2NF prepared with this process has advantages of excellent flexibility, large area for mechanical energy capture, high mass transfer efficiency and rich active sites. These greatly improve piezo-degradation activity of WS_2 materials. The results show that refractory organics dyes can be completely degraded within 5 min with WS_2NF as catalyst, and high activity remained after several recycles.

Key words: tungsten disulfide; nanoflower; nanosheet; dye degradation; piezo-catalyst

工业中产生的难降解有机物,例如染料、农药、药物等,往往会进入地表水^[1]。虽然水中难降解有机物仅有 1 ng/L~1 $\mu\text{g/L}$,但它们能够通过迁移、转化或者食物链循环,长期危害人体健康和生态环境^[2-3]。目前,难降解有机物的处理方法主要有微生物法、物理吸附法、化学氧化法和高级氧化技术等^[4-6]。其中,高级氧化技术利用高温高压、电、声、光辐照等反应条件产生活性氧(ROS),例如,氢氧自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基离子($\cdot\text{OOH}^-$)和单线

态氧等,将难降解有机物氧化成 H_2O 和 CO_2 ,被认为是一种非常有前景的环境治理技术^[1,3]。

压电催化法是近年发展起来的高级氧化技术,因其具有机械能来源广泛、能耗低、降解彻底等优势备受关注^[7-8]。压电催化氧化法是利用半导体材料的压电效应产生 ROS 来降解有机物,其过程可解释为在机械力的作用下非中心对称的半导体材料发生形变,诱导自发极化,迫使内部自由空穴和电子分离,使得吸附在半导体表面的氧和水分子转变成

收稿日期:2020-10-09

基金项目:江西省重点研发计划项目(20202BBGL73116);江西钨业控股集团有限公司科技计划项目(JXTC-20B-18)

作者简介:郭家旺(1992-),男,福建三明人,博士,工程师

ROS,进而激发周围的反应物发生氧化反应^[8-9]。自2010年 HONG 等^[10]发现半导体的压电催化性质至今,已经有许多压电催化材料被报道,例如 BaTiO₃、ZnO、MoS₂、MoC 等^[2,8,11-12]。尽管如此,许多材料由于比表面积小、活性位点少导致压电催化活性较低,因此构建高效率的压电催化材料依然是该领域的主要挑战。超薄二维(2D)材料是厚度仅为单个或者几个原子厚度的片层材料。超薄二维材料易于形变和较大平面的特性使其拥有极大的机械能捕获面积。另外,超薄的片层结构使其具有高比表面积和丰富的催化活性位点,这些能够满足压电催化材料的要求。基于此,许多研究者发现一些超薄二维材料展现出了压电催化性能,包括 MoS₂、MoSe₂、WS₂、BaTiO₃、石墨烯/MoC 复合材料等,被用于罗丹明 B(RhB)、甲基橙(MO)、苯并噻唑等难降解有机物的清除^[13-16]。其中,单层或少层的 WS₂ 纳米薄膜具有比表面积大和利于离子吸附和传递的二维可渗透通道^[13,17]。WS₂ 纳米薄膜良好的导电性可增强电子传递效率,这些特点使 WS₂ 纳米薄膜拥有优异的压电催化性能。KHATAEE 等^[17]采用超声剥离方法制备了平均厚度约 17 nm 的 WS₂ 多层纳米薄片,在 150 min 超声后有机染料碱性紫的分解率达到 94%。WS₂ 纳米薄膜可采用物理和化学剥离、化学气相沉积、高温硫化法、水热法等进行制备^[18]。水热法因具有工艺简单、便于操作,能够在较低温度下合成结晶性较好的产物,可避免高温处理带入杂质等优点被用于制备硫化钨的片层材料^[19]。然而,目前采用水热法所制备的大多数材料存在 WS₂ 多层堆积比较严重,导致其比表面积较低、活性位点较少、柔性较差,最终使得压电催化性能不高。

本文以钨酸钠为原料,硫脲为硫源,草酸为还原剂,采用水热法制备出由纳米薄膜组装而成的纳米花。在水热反应过程中,硫脲分解的产物可包覆在 WS₂ 表面形成保护层,起到阻碍 WS₂ 纳米薄膜层层堆积的作用,草酸根的羧基可使纳米薄膜组装形成花瓣状结构。该纳米花不仅具有易于形变和机械能捕获面积大的特点,还具有传质效率高、比表面积大和活性位点丰富的优势,可有效地提高 WS₂ 材料的压电催化性能,能够高效地分解难降解有机染料污染物。

1 试验部分

1.1 试验原料和仪器

试验使用的主要试剂为二水合钨酸钠、硫脲、盐酸、草酸、罗丹明 B(RhB),均为分析纯试剂;主要仪

器为 pH 计、鼓风干燥箱、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、紫外—可见光分光光度计(UV-Vis)。

1.2 试验方法

1.2.1 WS₂ 纳米花的制备

称取 8.00 g Na₂WO₄·2H₂O,加入 100 mL 去离子水溶解;用 3 mol/L 的盐酸调节 pH 至 1.0~1.2,加入 6.3 g 草酸,搅拌溶解,稀释至 250 mL;量取 80 mL 上述液体,加入 1.5 g 硫脲,搅拌溶解,转移至聚四氟乙烯水热反应釜,密封,置于鼓风干燥箱,加热至 180 ℃,保温 24 h,自然冷却至室温;反应液过滤,固体用去离子水多次洗涤,60 ℃ 鼓风干燥,获得 WS₂ 纳米花。

1.2.2 WS₂ 纳米花压电催化降解有机染料

称取 50 mg 的样品,加入 1 mL 去离子水,超声分散 30 min;取 500 μL 样品分散液,加至 40 mL 10 mg/L 的 RhB 溶液中,黑暗静置 5 min,超声 5 min,以 5 000 g 的离心力离心 20 min,取上清,用紫外分光光度计测量 RhB 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 材料的合成与结构表征

图 1a-1c 中的扫描电镜图表明本文制备的 WS₂ 纳米花(WS₂NF)具有均匀的尺寸和拓扑结构。WS₂NF 的平均粒度为(0.9±0.2) μm,由高度分散的纳米花瓣组装而成,SEM 观察下纳米花瓣的平均厚度为(8±2) nm。采用电子能量色散扫描对 WS₂NF 的组分进行分析,结果表明,该纳米花由 21.87% 的硫(S)元素和 68.52% 钨(W)元素组成,其原子比约为 1.8,与 WS₂ 的化学计量比相近(图 1d)。图 1e 为本文制备的 WS₂ 纳米花 XRD 谱。在 2θ=32.2°、34.8°、35.6°、39.7°、44.26°、56.6°、57.2° 处出现指纹峰,分别对应 WS₂ 晶体的(004)、(101)、(102)、(103)、(006)、(106)和(110)晶面的衍射峰,均与六方结构 WS₂ 的衍射峰相符(JCPDS card No. 08-0237),同时与文献报道的衍射谱图高度一致^[13]。这些结果都说明本文合成的纳米花为 WS₂。

2.2 硫脲和草酸浓度对 WS₂ 形貌的影响

硫脲添加量对 WS₂ 形貌的影响如图 2 所示,在硫脲的量较少时,样品为纳米线,部分纳米线组装形成纳米带结构。随着硫脲添加量的增大,纳米线结构逐渐消失,花状结构增多,最终均产生花状结构。硫脲两个氨基上的氢可作为电子的受体,S 原子可作提供电子供体,倾向形成一维(1D)氢键链。在酸性条件下硫脲被质子化带正电,可吸附钨酸根离子,

因此 1D 硫脲链状结构可诱导纳米线的形成。另一方面,质子化的硫脲会嵌入 WS_2 层间,在本文的反应温度(180 $^{\circ}\text{C}$)下,倾向于分解成铵根离子、碳酸根

离子、硫离子等,使得线状结构的层被剥离成片状结构。因此,样品在硫脲浓度较低时形成纳米线结构,在硫脲浓度较高时,出现薄层结构。

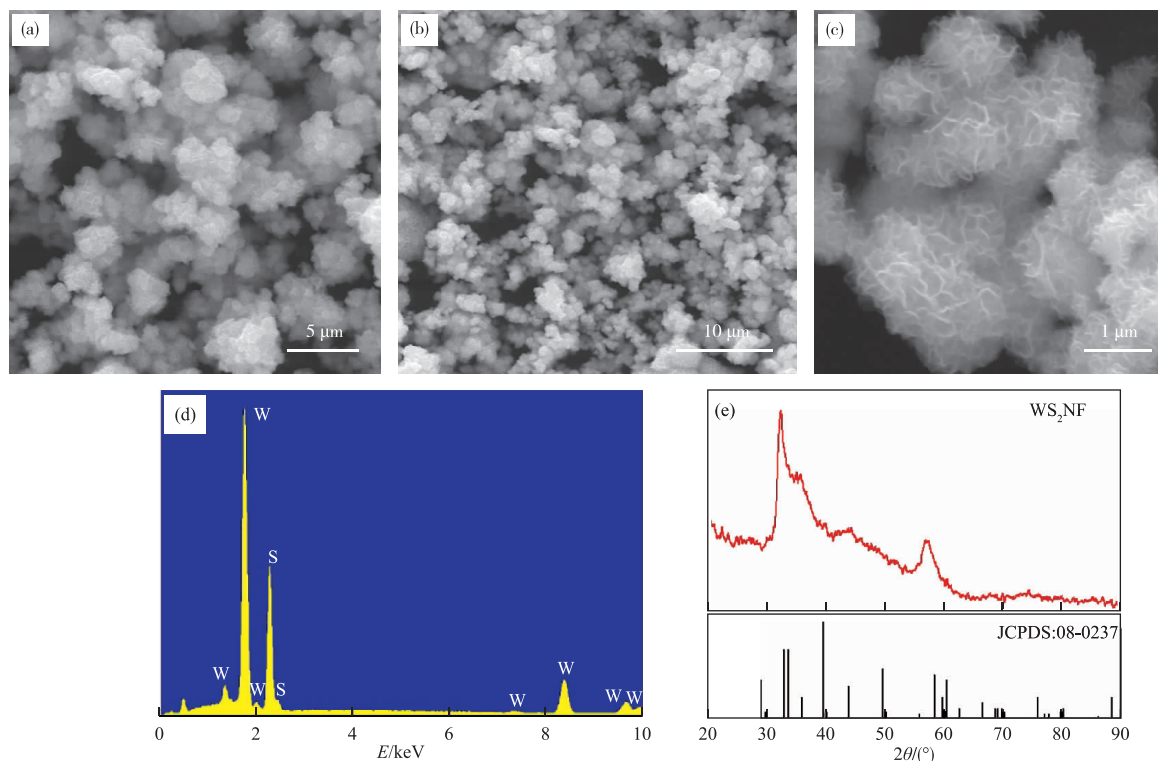


图 1 WS_2 纳米花的 SEM 形貌(a~c)、EDS 谱(d)和 XRD 谱(e)

Fig. 1 SEM microstructures(a-c), EDS pattern(d), and XRD pattern(e)

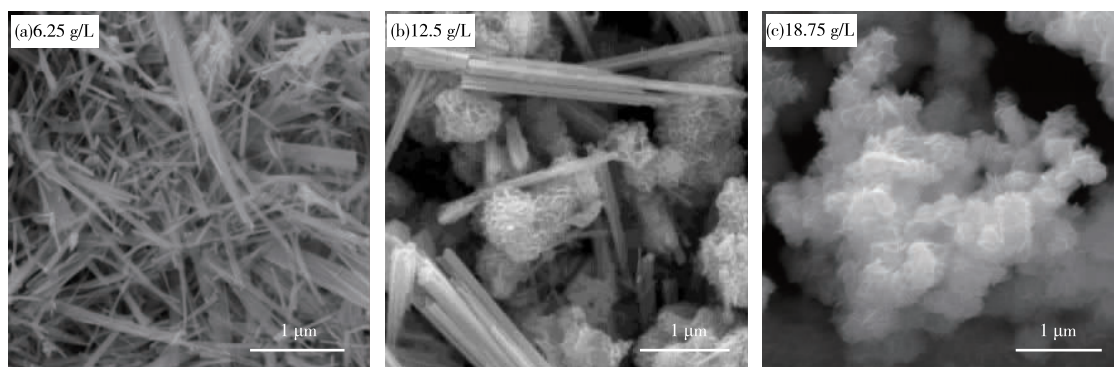
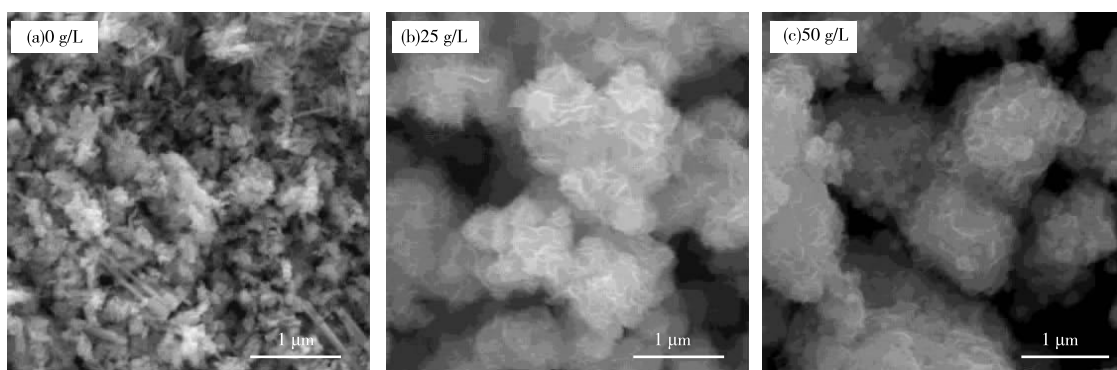


图 2 不同硫脲浓度制备的 WS_2 的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM microstructures of WS_2 prepared under different thiourea concentration

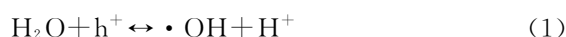
然而,我们仅使用钨酸钠和硫脲为原料制备样品时,却未观察到薄层结构,如图 3a 所示。为此,我们研究了草酸的添加量的影响。如图 3 所示,在不添加草酸的情况下,样品大多数为由小颗粒形成的聚集体,存在少量的纳米线。加入草酸后,形成纳米花结构。当草酸的量增大时,纳米花的花瓣变得更加紧凑,且粒度更大。这说明草酸在 WS_2 的制备过

程中,不仅起到还原的作用,还可起到控制 WS_2 形貌的作用。草酸分子两个羧基可在 WS_2 的纳米薄膜之间形成连接作用,促使纳米花的形成。当摩尔量过大时,草酸分子会促使 WS_2 纳米薄膜以及纳米花之间的聚集,导致纳米花的平均粒径增大,花瓣状结构减少。由此可见, WS_2 纳米花的结构是由硫脲和草酸协同控制形成的。

图3 不同草酸浓度制备的WS₂的SEM形貌Fig. 3 SEM microstructures of WS₂ prepared under different oxalic acid concentration

3 压电催化降解有机染料

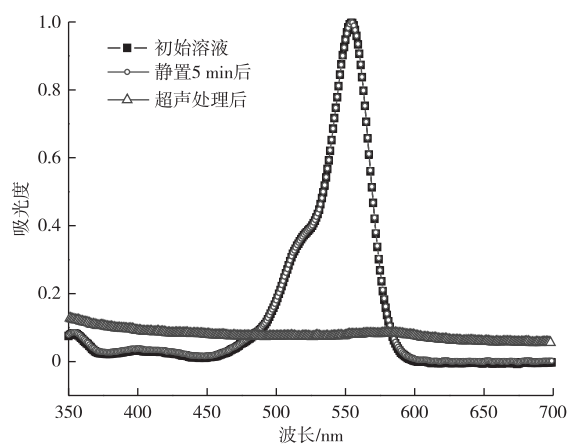
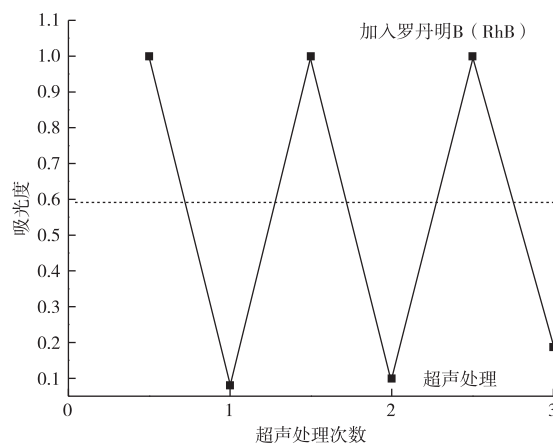
以有机染料罗丹明B(RhB)为模型分子,对WS₂纳米花的压电催化降解活性进行测试。结果如图4所示,WS₂纳米花加入到10 mg/L的RhB水溶液中,在黑暗中静止10 min后,RhB在554 nm处的紫外吸收峰与未添加WS₂纳米花的吸收完全一致,说明RhB的浓度几乎无变化。超声处理5 min后,RhB的特征吸收峰消失,表明RhB被完全降解。超声处理后溶液的紫外—可见光仍然有吸收,这是部分WS₂NF滞留在溶液中所致。根据文献报道,WS₂降解有机物的过程可以描述为:WS₂受到外界机械力作用时发生形变时,其内部产生压电极化,使其两个表面分别富集不同的电荷,从而使得吸附在表面得水分子(H₂O)和氧气分子(O₂)发生如下系列反应:



反应所产生的系列产物(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 H_2O_2)具有强氧化作用,可将RhB氧化成H₂O和CO₂。对WS₂NF压电催化降解RhB的回收利用进行测试(如图5所示),结果表明,使用3次后,WS₂NF依然能够降解81%的RhB。结合图4的结果可知,导致WS₂NF降解能力降低的原因是部分WS₂NF在离心回收过程中损失。

4 结论

以钨酸钠为原料,硫脲为硫源,草酸为还原剂,采用水热法制备了由纳米薄膜组装形成的WS₂纳米花(WS₂NF)。WS₂NF的纳米薄膜结构和花瓣状

图4 WS₂NF压电催化降解罗丹明B活性分析图Fig. 4 Piezo-degradation activity of WS₂NF for rhodamine B图5 WS₂NF循环降解RhB测试图Fig. 5 Test graph of cyclic degradation of RhB with WS₂NF

结构是由硫脲和草酸协同诱导WS₂晶体增长和组装的结果。该纳米花具有优异的压电催化性能,在5 min内可100%地降解有机染料,并且多次重复使用后其催化活性几乎保持不变。

参考文献

- [1] WANG X D, YIN R L, ZENG L X, et al. A review of graphene-based nanomaterials for removal of antibiotics from aqueous environments[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 100-110.
- [2] WU J, XU Q, LIN E Z, et al. Insights into the role of ferroelectric polarization in piezocatalysis of nanocrystalline BaTiO₃ [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(21): 17842-17849.
- [3] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A critical review[J]. *Water Research*, 2018, 139: 118-131.
- [4] 余小芳. 自动微生物电芬顿体系的构建及其对酸性橙 7 的降解性能研究[D]. 南昌: 江西师范大学, 2020.
YU X F. Automatic-microbial electro-Fenton systems: Fabrication and their performance for degradation of acid orange 7[D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2020.
- [5] 郑慧玲. 功能化氧化石墨烯复合材料的制备及其对污染物吸附研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
ZHENG H L. Synthesis of functional graphene oxide composites for pollutant adsorption[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [6] 李淑琪. 臭氧氧化技术去除水中萘的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
LI S Q. Study on the removal of naphthalene in aqueous solution by ozone oxidation technology[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2020.
- [7] LAURENTI M, GARINO N, CANAVESE G, et al. Piezo- and photocatalytic activity of ferroelectric ZnO: Sb thin films for the efficient degradation of rhodamine- β dye pollutant[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(23): 25798-25808.
- [8] ZHANG S C, LIU Z F, RUAN M N, et al. Enhanced piezoelectric-effect-assisted photoelectrochemical performance in ZnO modified with dual cocatalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 262: 118279. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118279>.
- [9] AMIRI O, SALAR K, OTHMAN P, et al. Purification of wastewater by the piezo-catalyst effect of PbTiO₃ nanostructures under ultrasonic vibration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122514. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122514>.
- [10] HONG K S, XU H F, KONISHI H, et al. Direct water splitting through vibrating piezoelectric microfibers in water[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1: 997-1002. DOI: 10.1021/jz100027t.
- [11] FENG W H, YUAN J, GAO F, et al. Piezopotential-driven simulated electrocatalytic nanosystem of ultrasmall MoC quantum dots encapsulated in ultrathin N-doped graphene vesicles for superhigh H₂ production from pure water [J]. *Nano Energy*, 2020, 75: 104990. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104990>.
- [12] LIN Y T, LAI S N, WU J M. Simultaneous piezoelectrocatalytic hydrogen-evolution and degradation of water pollutants by quartz microrods@ few-layered MoS₂ hierarchical heterostructures [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 20202875. DOI: 10.1002/adma.202002875.
- [13] MASIMUKKU S, HU Y C, LIN Z H, et al. High efficient degradation of dye molecules by PDMS embedded abundant single-layer tungsten disulfide and their antibacterial performance [J]. *Nano Energy*, 2018, 46: 338-346.
- [14] LAN S Y, CHEN Y X, ZENG L X, et al. Piezo-activation of peroxymonosulfate for benzothiazole removal in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122448>.
- [15] ZHANG D, SU C H, LI H, et al. Synthesis and enhanced piezophotocatalytic activity of Ag₂O/K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ composites [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 139: 109326. DOI: 10.1016/j.jpcs.2019.109326.
- [16] WU J M, CHANG W E, CHANG Y T, et al. Piezo-catalytic effect on the enhancement of the ultra-high degradation activity in the dark by single- and few-layers MoS₂ nanoflowers [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 3718-3725.
- [17] KHATAEE A, EGHBALI P, IRANI-NEZHAD M H, et al. Sonochemical synthesis of WS₂ nanosheets and its application in sonocatalytic removal of organic dyes from water solution [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 48: 329-339.
- [18] 张伟光, 孙立松, 张晨玉, 等. 二硫化钨在光催化领域中的研究进展[J]. *中国粉体工业*, 2018(5): 27-31.
ZHANG W G, SUN L S, ZHANG C Y, et al. Progress of the application of tungsten disulfide in photocatalysis [J]. *Powder Industry in China*, 2018(5): 27-31.
- [19] 曹仕秀. 二硫化钨(WS₂)纳米材料的水热合成与光吸收性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
CAO S X. Hydrothermal synthesis and optical absorption properties of tungsten sulfide (WS₂) nanomaterials [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.