

MoS₂/Ni₃Bi₂S₂ 低温刺激下 热催化降解亚甲基蓝的研究

王群^{1,2}, 罗学刚^{1,2*}, 吴镔^{1,2}, 李科^{1,2}

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 西南科技大学生物质材料教育部工程研究中心, 四川 绵阳 601010)

摘要: 利用水热法合成一种新型热敏剂 MoS₂/Ni₃Bi₂S₂, 并将其用于低温热催化降解亚甲基蓝。通过 X 射线荧光光谱 (XRF)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、紫外-可见分光光度测定法 (UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和热重分析 (TG) 对样品粉末进行分析。结果表明, MoS₂/Ni₃Bi₂S₂ 具有优良的热催化性能并使得亚甲基蓝快速被降解。当质量浓度为 20 mg/L, 40℃ 下反应 2.5 h 后溶液去除率高达 98.59%。此外, 热敏剂还表现出良好的重复使用性能, 循环 5 次后去除率仍高达 89.7%。

关键词: MoS₂/Ni₃Bi₂S₂; 热催化降解; 低温刺激; 亚甲基蓝; 机理

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0101-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.025

Catalytic degradation of methylene blue by MoS₂/Ni₃Bi₂S₂ under low-temperature

WANG Qun¹, LUO Xue-gang^{1,2*}, WU Pei¹, LI Ke¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology,

Mianyang 621010, China; 2. Engineering Research Center of Biomass Materials, Ministry of Education,

Mianyang 621010, China)

Abstract: A novel thermosensor, MoS₂/Ni₃Bi₂S₂, is synthesized by hydrothermal method and used to catalyze the degradation of methylene blue at low temperature. The powder samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray fluorescence (XRF) and thermogravimetric analysis (TG). The results show that MoS₂/Ni₃Bi₂S₂ has excellent thermal catalytic performance and makes methylene blue rapidly degraded. When the concentration of MB is 20 mg/L, the removal rate of MB could be as high as 98.59% after reacted for 2.5 h at 40℃. In addition, the thermal agent also shows good re-use performance. The removal rate is still as high as 89.7% even after recycling for 5 times.

Key words: MoS₂/Ni₃Bi₂S₂; thermal catalytic degradation; low-temperature excitation; methylene blue; mechanism

随着现代工业和城市化的快速发展,水污染已经成为一个全球性的问题,引起人们的广泛关注^[1]。造成污染的主要形式有肥料^[2]、重金属^[3]、农药^[4]和染料^[5-6],废水的排放已对生态系统造成了严重的破坏。因此,有机废水的降解引起了国内外学者的极大关注^[7]。亚甲基蓝(MB)是一个典型的有机污染物,其水溶液的降解和脱色已成为印染废水处理的重要对象。目前的主要降解方法是光催化降解^[8-9]、生物催化降解^[10]、光-生物催化降解^[11]。其中,光催化降解就是借助紫外光照射来达

到降解有机污染物的目的,目前该领域的研究已取得了重大的成就。

1972年以来,二氧化钛(TiO₂)由于其强大的光照氧化能力,高稳定性,可降解和低成本^[12-13]等优点,将其作为光催化剂被广泛研究。但光降解的研究仍然存在着不足。这是由于光催化主要依赖紫外光,而太阳光中的紫外线部分仅占5%左右。因此,当缺乏紫外光时光降解将无法实现^[14]。

基于光催化降解的缺点,一种新型复合硫化物热敏剂可忽略光照的影响,在低温下可热催化降解

收稿日期:2016-08-14

基金项目:国家核能开发专项课题(13ZG610301)

作者简介:王群(1990-),女,硕士研究生,主要研究方向为有机污水与高分子材料催化降解,1436519473@qq.com;罗学刚(1958-),男,博士,教授,研究方向为高分子材料催化降解,通讯联系人,lxg@swust.edu.cn。

MB 溶液。目前用复合硫化物热催化降解有机污染物的报道甚为少见,这将对扩大降解途径的一个强大补充。

1 实验部分

1.1 热敏剂的制备

$\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ 采用水热合成方法合成。首先,称取硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (3.6 \text{ g})]$ 、硫代乙酰胺($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$)、硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (2 \text{ g})]$ 和钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} (2.4 \text{ g})]$ 溶解在 150 mL 蒸馏水中,然后高速混合搅拌 1 h 至溶液透明无沉淀物。混合物倒入 200 mL 的聚四氟乙烯反应釜内,180℃ 下反应 24 h。得到的黑棕色固体,用水洗涤过滤,乙醇脱水,置于烘箱内干燥(50℃),得到黑色粉末即为热敏催化剂,研磨粉碎待用。

1.2 设备与仪器

紫外可见光谱仪,UV3900 型,日立高新技术公司生产;多功能 X 射线衍射仪,XPert PRO 型,荷兰帕纳科公司生产;热重分析仪,Q600 型,美国 TA 仪器公司生产;扫描电子显微镜/X 射线能谱分析仪,Zeiss Ultra 55 型,德国蔡司仪器公司生产;傅里叶变换红外光谱仪,Nicolette 6700 型,美国尼高力仪器公司生产;X 射线荧光光谱仪,Primini 型,日本理学电机仪器公司生产;电子天平,BSA124S 型,北京赛多利斯科学仪器有限公司生产;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司生产;高速混合机,ZN-20L 型,北京兴时利和科技发展有限公司生产;台式高速离心机,TG16-WS 型,湘仪离心机仪器有限公司生产;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9070A 型,上海齐欣科学仪器有限公司生产。

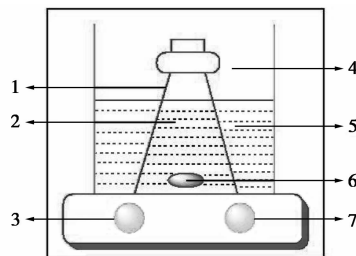
1.3 吸附和热降解实验

热敏剂的吸附和降解实验在一个特殊的黑暗装置中进行。将 30 mg 热敏剂添加至 60 mL 不同质量浓度的 MB 水溶液中,不同反应温度下连续搅拌,如图 1 所示。反应 1 h 后达到吸附平衡,准备热降解实验。每间隔 30 min 取 1 次样(共取 5 次),在高速离心机 10 000 r/min 的转速下离心 10 min,取上层清液并用双光束紫外可见分光光度计测定其吸光度。此外,为确认实验结果的再现性,所有样品均一式 5 份,结果表明实验误差在 ±5% 以内。去除率计算式为:

$$\text{去除率}(\%) = [(C_0 - C_a - C_b)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为未经处理的 MB 溶液的质量浓度

(mg/L); C_a 为各浓度吸附平衡后 MB 溶液的质量浓度(mg/L); C_b 为热降解后 MB 溶液的质量浓度(mg/L)。

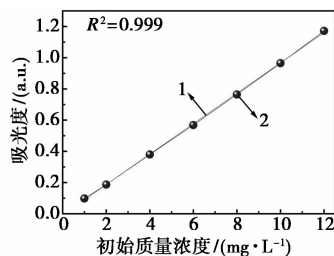


1—锥形瓶;2—MB + 催化剂;3—磁力搅拌按钮;
4—黑暗环境;5—水环境;6—磁力搅拌子;7—温控按钮

图 1 实验装置简图

1.4 MB 标准曲线的建立

分别用 1、2、4、6、8、10 mg/L 和 12 mg/L 的 MB 溶液测试吸光度,然后用质量浓度对吸光度作图,并进行拟合,标准曲线如图 2 所示。由图 2 可知,相关度为 0.999,说明拟合的质量浓度与吸光度关系的可信度高。



1—MB 的线性拟合曲线;2—MB 的测试曲线

图 2 亚甲基蓝水溶液标准曲线

2 结果与讨论

2.1 热敏剂的表征

热敏剂的 X 射线荧光光谱(XRF)分析结果如表 1 所示。由表 1 可知,样品粉末由 Ni、Bi、Mo 和 S 组成,其质量比接近于 3:2:1:4。

表 1 热敏催化剂 XRF 分析结果

元素	Ni	Bi	Mo	S
质量分数/%	28.09	21.92	9.48	40.51

热敏剂的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可以看出,特征峰(14.20、33.40° 和 37.97°)与 MoS_2 (PDF card: 74-0932) 标准卡片相匹配,特征峰(22.32、27.30、31.52、38.48、50.51、55.60°)与 $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ (PDF card: 26-1283) 标准卡片相匹配,因此,粉末是 MoS_2 和 $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ 的复合结构。

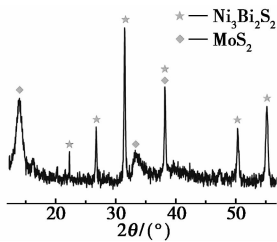
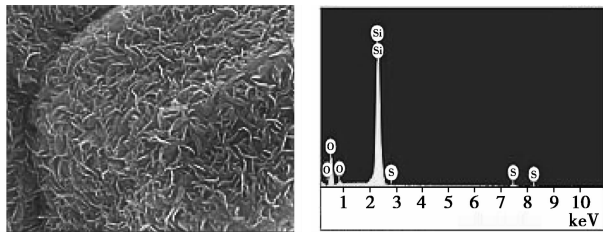


图3 热敏剂 XRD 图谱

热敏剂放大 20 k 倍的表面形貌图如图 4(a) 所示。由图 4(a) 可以看出, 热敏剂的表面较为粗糙, 由大量的立体交错的纤维状结构构成, 该结构使得催化剂具有较大的比表面积, 从而增加与 MB 分子的接触面积, 有利于后续热降解反应的进行。其对应的 EDX 能谱如图 4(b) 所示, 由图 4(b) 可知, 其主要组成元素有 S、Ni、Bi 和 Mo, 其质量比接近于 4:3:2:1, 这与 XRF 和 XRD 分析结果相一致。

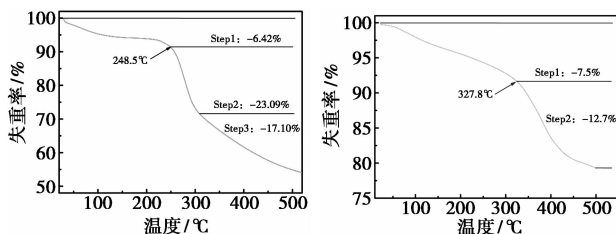


(a) 热敏剂扫描电镜照片

(b) 对应 EDX 图谱

图4 热敏剂扫描电镜照片及其对应 EDX 图谱

亚甲基蓝和热敏剂的热重曲线如图 5 所示。由图 5(a) 可以看出, MB 分解大致分 3 个阶段: 第 1 阶段, 126℃ 之前分解缓慢, 失重率仅为 6.42%, 这是由于有一些水分的存在; 第 2 阶段, 260~310℃ 分解较快, 失重率达到 23.09%, 这是由于 MB 分子中弱化学键的断裂形成小分子所致; 第 3 阶段, 在 310℃ 之后, 失重率为 17.10%, 该阶段 MB 分子链开始断裂、损坏和在一定程度上发生化学分解反应。由图 5(b) 可知, 热敏剂粉末的分解大约是在 327.8℃, 失重率只有 7.5%。由此可知, 在室温附近无论 MB 或者热敏剂, 温度的影响均可被忽略^[15]。



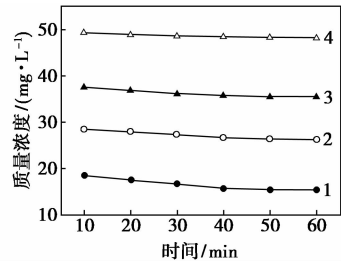
(a) 亚甲基蓝热重图

(b) 热敏剂热重图

图5 亚甲基蓝和热敏剂的热重曲线

2.2 吸附实验

常温下 MoS₂/Ni₃Bi₂S₂ 对不同质量浓度的 MB 的吸附曲线如图 6 所示。将 30 mg MoS₂/Ni₃Bi₂S₂ 添加到 60 mL 不同质量浓度的 MB 溶液中, 黑暗室温下磁力搅拌 1 h 后达到吸附平衡。通过吸附试验计算出热敏剂在不同质量浓度 MB 水溶液中的吸附率分别为 23.82%、13.82%、11.90% 和 5.04%。

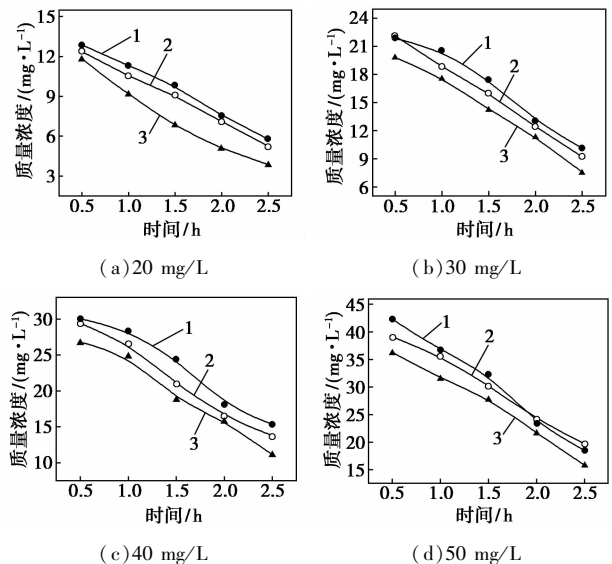


1—20 mg/L; 2—30 mg/L; 3—40 mg/L; 4—50 mg/L

图6 不同质量浓度的亚甲基蓝溶液吸附曲线

2.3 温度对 MB 热降解的影响

MB 不同质量浓度的降解率曲线如图 7 所示。由图 7 可以看出, 在 30、35℃ 和 40℃ 反应温度下, 随着反应时间的延长, 体系的降解率逐渐增大(质量浓度越低, 降解率越高), 且均在 40℃ 时降解效果最好。当 MB 质量浓度为 20 mg/L, 反应 2.5 h 后, 水溶液降解率达到 74.77%。这主要有 2 种原因: 温度的增加有利于产生更多的电子-空穴对, 增加反应温度, 同时有助于提高反应活化能, 利于降解反应的进行; 温度的增加会导致 MB 分子的热运动加快, 提高 MB 分子与 MoS₂/Ni₃Bi₂S₂ 表面的接触率, 从而提高 MB 的降解率。



(c) 40 mg/L

(d) 50 mg/L

1—30°C; 2—35°C; 3—40°C

图7 不同温度下的亚甲基蓝溶液降解曲线

2.4 MB 初始质量浓度对去除率的影响

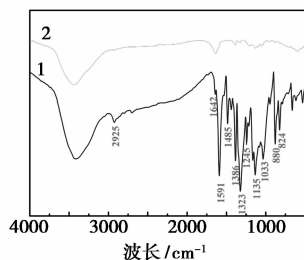
将 30 mg 的 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ 粉末分别加入到 60 mL 初始质量浓度分别为 20、30、40 mg/L 和 50 mg/L 的 MB 水溶液中, 40℃ 黑暗条件下持续磁力搅拌 2.5 h。亚甲基蓝溶液初始质量浓度对其降解行为的影响如表 2 所示。由表 2 可知, 相应的去除率分别为 98.59%、84.79%、80.12% 和 72.2%。也就是说, MB 质量浓度为 20 mg/L 时, $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ 对其有最大的去除率, 随着 MB 溶液质量浓度的升高, 去除率有所下降。这是由于高质量浓度下, MB 溶液中染料分子数量过大, 而 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ 表面活性位有限, 导致大量的 MB 分子并没有机会接近催化剂并参与氧化还原反应。

表 2 不同 MB 初始质量浓度对溶液去除率的影响

MB 初始质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	20	30	40	50
去除率/%	98.59	84.79	80.12	72.20

2.5 FT-IR 分析

MB 热降解前后的 FT-IR 图谱如图 8 所示。由图 8 中谱线 1 可知, 883 cm^{-1} 和 825 cm^{-1} 处是 MB 分子中 C—H 面外弯曲振动, 1 037 cm^{-1} 处是 C—C 振动峰, 1 242 cm^{-1} 和 1 135 cm^{-1} 处是 N—CH₃ 振动峰, 1 327 cm^{-1} 处是 C_{Ar}—N 振动峰, 1 384 cm^{-1} 处是多元环振动峰, 1 485 cm^{-1} 处是边环上 C=C 振动峰, 1 593 cm^{-1} 处是中心环中的 C=N 伸缩振动峰, 2 926 cm^{-1} 处是甲基的 C—H 不对称伸缩振动峰。在 40℃ 下热催化降解 2.5 h 后, 由图 8 中谱线 2 可知, 大部分 MB 的特征峰强度减弱或者消失了, 说明 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ 能够在黑暗条件下低温热催化降解 MB^[16]。



1—降解前; 2—降解后

图 8 MB 降解前和降解后的 FT-IR 图谱

2.6 动力学反应

有机污染废水的降解动力学符合准一级动力学反应模型, 通常用 Langmuir-Hinshelwood 速率方程来描述^[17]。不同 MB 初始质量浓度下热降解的准

一级动力学常数与质量浓度的关系如表 3 所示。

表 3 不同 MB 初始质量浓度下的准一级动力学常数 k_{obs}

MB 的初始质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	10	20	30	40	50
$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	0.0494	0.0262	0.0143	0.0110	0.0085

Langmuir-Hinshelwood 速率方程如下:

$$r = -d[\text{MB}]/dt = kK[\text{MB}]/(1 + K[\text{MB}]_0) = k_{\text{obs}}[\text{MB}] \quad (2)$$

$$1/k_{\text{obs}} = 1/kK + C_0/k \quad (3)$$

其中: r 是染料分子矿化速率; C_0 是 MB 溶液初始质量浓度, mg/L ; C 是任意时刻 t 时的 MB 溶液的质量浓度, mg/L ; k 是表面反应二级动力学速率常数, $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$; K 是 Langmuir-Hinshelwood 吸附平衡常数, mg/L ; k_{obs} 是准一级动力学速率常数 (min^{-1}), 其满足:

$$-dC/dt = k_{\text{obs}}C_0 \quad (4)$$

即

$$-\ln(C/C_0) = k_{\text{obs}}t \quad (5)$$

基于表 3 中的数据得到了 $1/k_{\text{obs}}$ 与 MB 初始质量浓度 C_0 关系, 如图 9 所示。由图 9 可以看出, 线性关系 R -Square 达到 0.993, 说明 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ 在黑暗条件下热催化降解 MB 溶液符合准一级动力学模型。

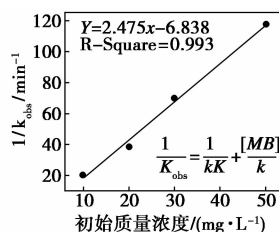


图 9 $1/k_{\text{obs}}$ 与亚甲基蓝初始浓度的关系曲线

2.7 热敏剂重复使用性

将 30 mg $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ 添加到 60 mL 20 mg/L 的 MB 水溶液中, 40℃ 黑暗条件下连续磁力搅拌 2.5 h, 每次使用后对热敏剂进行去离子水冲洗及烘干。 $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ 重复性结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出, $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ 重复使用 5 次后, MB 水溶液的去除率仍然保持为 89.7%, 具有一定的重复使用价值。随重复使用次数的增加, $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ 活性有一定程度的降低, 这是由于随着使用次数的增多, 其受热刺激产生的活性组分有所减少, 从而使得催化活性略有降低。

表4 热敏催化剂的循环使用分析

热敏剂循环使用次数	1	2	3	4	5
去除率/%	98.59	96.39	93.25	91.09	89.70

2.8 MB 热催化降解机理分析

近常温下 MB 的热催化降解机理如图 10 所示。首先,随着时间的延长,在热刺激的作用下 MoS₂/Ni₃Bi₂S₂ 热积累达到一定程度会被激发产生跃迁,生成大量的电子和空穴对,其均具有强的化学氧化还原能力,能与吸附在热敏催化剂表面的水和氧发生一系列反应,生成大量的化学活性基团(·OH 和 ·O₂⁻ 等),它们都是高反应活性的物质,能与绝大多数有机物发生反应,达到降解有机物的目的。激发和跳跃生成的电子与空穴也在热敏剂内部或者表面发生复合,然后以光或热的形式将能量释放出去,这也会降低催化剂的总量子效率。

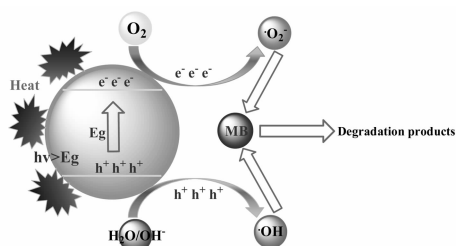


图10 MB 的热催化降解反应机理示意图

3 结语

(1)成功制备了热敏剂 MoS₂/Ni₃Bi₂S₂,该催化剂具有良好的热催化性能。

(2)该热敏催化剂对亚甲基蓝具有近常温下热催化降解能力,在 MoS₂/Ni₃Bi₂S₂ 最佳投料量为 30 mg,亚甲基蓝质量浓度为 20 mg/L,反应温度为 40℃,反应 2.5 h 的条件下,水溶液去除率高达 98.59%,此时,溶液已褪至无色;样品经 5 次循环实验后对亚甲基蓝的去除率仍在 90% 左右。

(3)复合硫化物有望成为一种新型的高效降解有机污染物的热敏催化剂,这将为治理有机污水提供新的思路和借鉴。

参考文献

[1] Lv L, He J, Wei M, *et al.* Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133: 119 - 128.

[2] Rafael P L, Alvarez-Valero A M, Miguel N J. Changes in mobility of

toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148: 745 - 750.

- [3] Nguyen T C, Loganathan P, Nguyen T V, *et al.* Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 393 - 404.
- [4] Fenoll J, Hellín P, Flores P, *et al.* Photocatalytic degradation of five sulfonylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions under natural sunlight[J]. *Chemosphere*, 2012, 87: 954 - 961.
- [5] Zhou F Y, Lu C, Yao Y Y, *et al.* Activated carbon fibers as an effective metal-free catalyst for peracetic acid activation; Implications for the removal of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 953 - 960.
- [6] Zhang L L, Nie Y L, Hu C, *et al.* Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H₂O₂ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190: 780 - 785.
- [7] Zhou F Y, Lu C, Yao Y Y, *et al.* Activated carbon fibers as an effective metal-free thermal sensitizer for peracetic acid activation; Implications for the removal of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 953 - 960.
- [8] 黄艳娥, 琚行松. 纳米二氧化钛光催化降解水中有机污染物的研究[J]. *现代化工*, 2001, 21(04): 45 - 48.
- [9] 陈姣霞, 郑经堂. 钕镧共掺杂 TiO₂ 纳米粉体的制备及光催化性能研究[J]. *现代化工*, 2006, 26(S2): 255 - 257.
- [10] Oberoi A S, Philip L. Biological degradation of heterocyclic aromatic hydrocarbons with naphthalene-enriched consortium; Substrate interaction studies and fate of metabolites [J]. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 2016, 180: 400 - 425.
- [11] Ding S L, Liu M Z, Liu Z M, *et al.* Preparation and study on properties of photo-biodegradable plastic films[J]. *Journal of Lanzhou University*, 2005, 41(1): 64 - 68.
- [12] 邓安平, 杨静, 汪淑廉, 等. 混晶纳米 TiO₂ 的制备及其光催化降解有毒有机污染物[J]. *环境科学*, 2010, 31(12): 2965 - 2972.
- [13] Akyol A, Can O T, Demirbas E, *et al.* A comparative study of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant[J]. *Separation & Purification Technology*, 2013, 112: 11 - 19.
- [14] Barka N, Assabance A, Nounah A, *et al.* Photocatalytic degradation of in digocarmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 1054 - 1059.
- [15] Luo X G, Zhang S Z, Lin X Y. New insights on degradation of methylene blue using thermocatalytic reactions catalyzed by low-temperature excitation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260C(18): 112 - 121.
- [16] Zhang Z, Wang S J, And T Y, *et al.* Controlling the growth mechanism of ZnO nanowires by selecting catalysts[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 17500 - 17505.
- [17] Irmak S, Kusvuran E, Erbatur O. Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2004, 54: 85 - 91. ■