

构造 CuO/Cu₂S 复合微纳米晶材料及其光催化性能研究

岳阳阳 韦毅 邓明龙 李力*

(重庆交通大学交通土建材料国家地方联合工程实验室,
重庆交通大学材料科学与工程学院,重庆 400074)

摘要 采用水热法合成 CuO/Cu₂S 复合材料,将 CuO 纳米颗粒修饰在 Cu₂S 颗粒表面。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见-近红外光谱等研究 CuO/Cu₂S 复合材料的晶体结构、表面形貌和光吸收性能,并实验分析 CuO/Cu₂S 光催化降解亚甲基蓝的性能。结果表明,0.25% CuO/Cu₂S 复合材料光催化材料催化性能最佳,在 90min 内对亚甲基蓝的降解率为 99%,相比单一 Cu₂S 催化降解亚甲基蓝性能提高 65%。本研究通过纳米颗粒修饰表面,实现两种半导体的能带匹配,从而提升光催化性能,为开发高性能自组装纳米结构光催化材料提供依据。

关键词 水热法,复合材料,硫化亚铜,光催化材料

中图分类号 TB34

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2020)07-0114-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.027

Study on preparation and photocatalytic property of CuO/Cu₂S micro-nanocrystal composite

Yue Yangyang Wei Yi Deng Minglong Li Li

(National and Local Joint Laboratory of Traffic Civil Engineering Materials, Department of Materials and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074)

Abstract CuO was modified on the surface of Cu₂S particles by hydrothermal method, and constructed the CuO/Cu₂S micro-nanocrystals composites. The crystalline structures, morphologies and light absorption properties of the CuO/Cu₂S were analysed using X-ray diffractometer, scanning electron microscopy and UV-VIS-NIR, respectively. Methylene blue was used as the model substance to evaluate catalytic activity of CuO/Cu₂S material under visible light. The results shown that the best performance was achieved with the 0.25% CuO/Cu₂S, the photocatalytic degradation of methylene blue reached 99% in 90min under the irradiation of light, which was 65% higher than the Cu₂S. The higher performance because of the CuO was modified on the surface of Cu₂S particles formed composites. A new choice for the development of self-assembled nano-structured photocatalytic materials was provided through the forming of heterostructures.

Key words hydrothermal method, composite, copper(I) sulphur, photocatalytic material

当前,采用半导体光催化氧化技术处理环境污染问题越来越受到关注。光催化材料受天然太阳光或人造光源能量激发,产生大量光生电子-空穴对(e⁻-h⁺),迁移到光催化材料表面,通过氧化还原反应将有机污染物分解,生成 CO₂、H₂O 等无污染清洁产物。光催化效率提高的关键是增强激发光的吸收和光生电子-空穴对的利用率^[1-3]。

近年来,研究者们研究发现,通过两种半导体复

合形成复合材料和相互匹配的能带结构,可有效提升光催化效率^[4-7]。与单纯的纳米结构相比,复合纳米晶材料为研究高性能的光催化材料提供了一个新方向^[8]。复合纳米晶材料具有小尺寸效应,可以迅速转移载流子^[9-10]。由于光生电子和空穴能够迅速转移,从而可抑制电子-空穴对的复合,提高光致电荷的分离效率,相比单一的半导体,复合纳米晶材料具有更强的光催化能力^[11-13]。

基金项目:重庆交通大学土建材料国家地方联合工程实验室开放基金(LHSYS-2014-004)

作者简介:岳阳阳(1993-),女,研究生,研究方向无机非金属材料。

联系人:李力(1969-),男,副研究员。

Cu₂S 是一种窄禁带宽度的 p 型半导体材料,禁带宽度约为 1.2 eV^[14],可以吸收波长小于 1100 nm 的光能,具有良好的化学和热稳定性,在太阳光能电池^[15]、光催化^[16]等领域有着巨大的应用潜力。但是,Cu₂S 在光催化过程中,空穴与光生电子易复合,影响 Cu₂S 的光催化活性。因此,需要对单一的 Cu₂S 光催化剂进行改性研究。吴德智^[17]研究了在添加表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的情况下,Cu₂S 与 ZnO 复合材料的光催化性能及催化机理,成功地改善了 Cu₂S 的光催化效果。CuO 是一种禁带宽度约为 1.2~1.8 eV 的半导体材料^[18],可以吸收波长小于 730 nm 的光能。因此,有必要制备 CuO/Cu₂S 复合材料,将 CuO 纳米颗粒修饰在 Cu₂S 颗粒表面,对其进行光催化性能研究。

本研究采用水热法简单快速合成 CuO/Cu₂S 复合材料,将 CuO 纳米颗粒复合在 Cu₂S 颗粒表面,形成 CuO/Cu₂S 复合材料;然后以亚甲基蓝(MLB)溶液为模拟污染物,研究 CuO/Cu₂S 复合材料的光催化性能,并研究 CuO 不同含量对 CuO/Cu₂S 复合材料光催化性能的影响。此外,进一步探讨了 CuO 最佳复合量的 CuO/Cu₂S 材料对污染物降解的光催化机制。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

氯化铜(CuCl₂·2H₂O),成都市科龙化工试剂厂;硫化亚铜(Cu₂S),Alfa aesar(China);氨水(NH₃·H₂O),重庆川东化工有限公司;乙醇(CH₃CH₂OH),重庆川东化工有限公司;实验所用试剂均为分析纯,未作进一步处理;实验用水为超纯水。

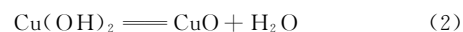
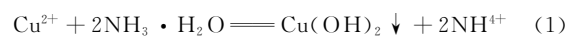
X 射线衍射仪(XRD,panalyticalPertPRO 型),荷兰帕纳科公司;扫描电子显微镜(SEM,MIRA3 TESAN 型),泰斯肯公司;紫外-可见-近红外分光光度计(UV-VIS-NIR,3600 型),岛津有限公司;氙灯(CEL-HXF300 型),北京中教金源科技有限公司;X 射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB 250Xi 型),美国赛默飞世尔公司。

1.2 CuO/Cu₂S 复合材料的制备

采用水热法制备 CuO/Cu₂S 复合材料:首先称取 0.0004 g 氯化铜、0.2 g 硫化亚铜溶于 100 mL 超纯水和乙醇的混合溶液,置于密闭玻璃瓶中(乙醇和水比 1:1),搅拌均匀;向上述混合物中逐滴加入 500 μL 氨水,于室温下搅拌数分钟;再将密闭玻璃瓶放入集热式恒温加热磁力搅拌器中,在 80℃ 下反应

12 h;然后自然冷却,用乙醇水和去离子水洗涤数次后,将样品置于 60℃ 的干燥箱中干燥 10 h,即得到 CuO/Cu₂S 复合材料。分别制备 CuO 的含量为 2.5% (wt,质量分数,下同)和 0.25% CuO/Cu₂S 复合材料,分别标记为 2.5% CuO/Cu₂S 和 0.25% CuO/Cu₂S。

实验可能涉及的方程式见式(1)和式(2)。



1.3 材料的表征

采用 X 射线衍射仪(Cu 靶 Kα,λ=0.154 nm,扫描速度 2°/min,步长 0.02°),对材料进行物相分析;用扫描电子显微镜对产物进行形貌分析;用扫描电镜上的能谱仪(EDS)对产物进行元素测定;用紫外-可见-近红外分光光度计对样品的光吸收性能进行测试。

1.4 光催化性能测试

取 50 mL 1×10⁻⁵ mol/L 亚甲基蓝溶液置于 100 mL 烧杯中,称取 0.05 g 制备的样品加入溶液中,在暗室条件下磁力搅拌 1 h,使催化剂达到吸附脱附平衡;然后采用氙灯(300 W)照射,进行光催化降解反应,光源高度为 40 cm;每隔 10 min 取样,离心取上层清液,采用紫外-可见-近红外分光光度计测试亚甲基蓝溶液在 400~800 nm 处的吸光度,计算产物在模拟可见光照下对亚甲基蓝的降解率,其中未加样品的同浓度的亚甲基蓝溶液作对照实验。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征分析

图 1 为原料商用 Cu₂S 和样品 2.5% CuO/Cu₂S、0.25% CuO/Cu₂S 的 XRD 谱图,由图可见,2.5% CuO/Cu₂S 和 0.25% CuO/Cu₂S 样品在 2θ=27.9°、29.5°、32.2°、41.6°、54.9° 和 67.9° 处的特征衍射峰均属于 Cu₂S,与标准卡片一致(PDF: 03-1071)。与原料 Cu₂S 衍射峰相比,水热合成反应后的 Cu₂S 衍射峰型更尖锐,这也显示水热合成条件

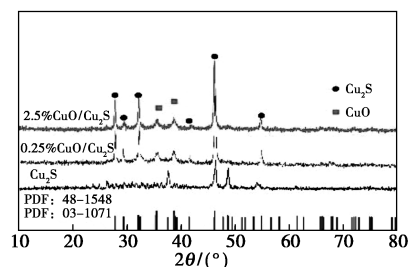


图 1 样品的 XRD 谱图

提高了 Cu_2S 结晶度。此外,在 $2\theta=32.5^\circ$ 、 35.5° 和 38.7° 处的特征峰分别对应于 CuO 的 (110)、(11-1) 和 (111) 晶面 (PDF: 48-1548)。样品 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 中 CuO 峰位与标准卡片相比略向右偏移,这可能是 CuO 与 Cu_2S 复合的原因造成的。

图 2 为样品的 SEM 图。图 2(a) 为反应前原料 Cu_2S 的 SEM 图,可以观察到 Cu_2S 表面光滑,表面未附着颗粒。图 2(b、c) 为 2.5% $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 纳米晶的不同放大倍数 SEM 图,从图可以看到大量 CuO 纳米颗粒均匀地附着在 Cu_2S 表面上, Cu_2S 表面几乎全被 CuO 纳米颗粒覆盖。图 2(d、e) 为不同放大倍数 0.25% $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 纳米晶的 SEM 图,可以看到有少量 CuO 纳米颗粒分散在 Cu_2S 的表面, CuO 与 Cu_2S 都暴露在外。图 2(f) 为 0.25% $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 样品的 EDS 图,由图可知,样品由 Cu、S 和 O 元素组成,没有杂质元素。表 1 为 0.25% $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 样品的 EDS 谱图中各元素的含量,由表可见,样品含有大量的 Cu 元素,少量的 O 元素,说明有少量的 CuO 纳米颗粒附着在 Cu_2S 表面。

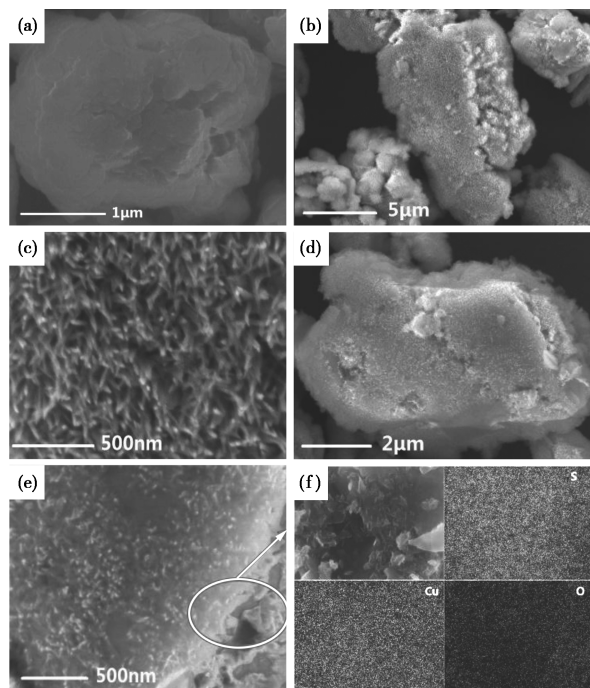


图 2 Cu_2S (a)、2.5% $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ (b、c) 和 0.25% $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ (d、e) 的 SEM 图及相应区域的 EDS 谱图 (f)

表 1 0.25% $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 样品的 EDS 分析结果

元素	Cu	S	O
质量分数/%	69.97	21.97	8.06

2.2 XPS 分析

为研究样品表面各元素的化学状态,对 0.25%

$\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 样品进行了 XPS 分析,图 3 给出了样品的全谱、 $\text{Cu}2\text{p}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 和 $\text{S}2\text{p}$ 轨道的 XPS 窄谱。图 3 (a) 中各峰位分别对应着 Cu、O、S 和 C 元素,其中 C 元素来源于设备,此外再无其他杂质元素,说明样品只有 Cu、O 和 S 元素组成,这与 EDS 测试结果一致。图 3(b) 为 $\text{Cu}2\text{p}$ 的 $2\text{p}_{3/2}$ 和 $2\text{p}_{1/2}$ 的 XPS 谱图,对应的结合能分别为 933.67 eV 和 953.67 eV^[19-20],这说明样品中的铜以 Cu^+ 的形式存在;此外, $\text{Cu}2\text{p}$ 的 XPS 谱图中出现了振动峰,对应的结合能为 942.67 eV,证明样品中存在少量的 Cu^{2+} ^[21-23]。通过 XPS 的定量分析可知,实验制备出的样品为 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 复合纳米晶。

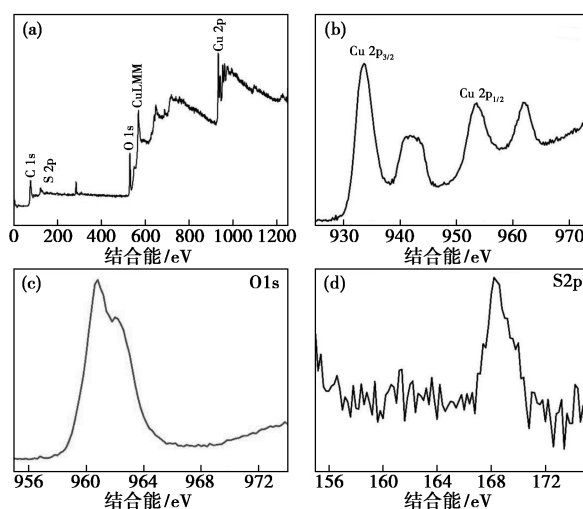


图 3 0.25% $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 纳米材料的 XPS 谱图

[(a) 全谱; (b) $\text{Cu}2\text{p}$; (c) $\text{O}1\text{s}$; (d) $\text{S}2\text{p}$]

2.3 UV-VIS-NIR 分析

图 4 显示了 0.25% $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 样品、 Cu_2S 和 CuO 的 UV-VIS-NIR 谱图。由图可见, CuO 表现出明显的半导体光吸收特性,其吸收边在 890 nm 左右,该测试值与文献[24]报道相吻合。 Cu_2S 原料在紫外和可见-红外光区域表现出较强的光吸收性能,但其可见和红外光的吸收率较低,较强的吸收性能可能来源于材料内部较多的缺陷。而 0.25% $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 样品在紫外-可见-红外部分的吸收均较

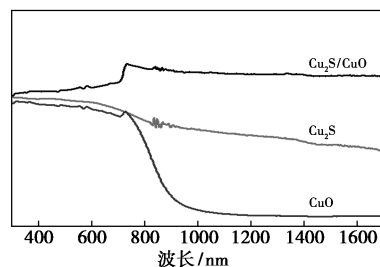


图 4 CuO 、 Cu_2S 和 0.25% $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 的 UV-VIS-NIR 谱图

强,且其在可见和红外部分的吸收没有衰减反而有所增强,这可能是纳米 CuO 材料内部丰富的缺陷所致。

2.4 光催化性能分析

图 5 为不同样品光催化降解亚甲基蓝的实验结果,图 6 为各催化剂降解效果对比。由图 5 可见,所有的样品对亚甲基蓝都有一定的降解效果。其中,经过 90min 光照后,经 CuO 处理的亚甲基蓝的降解率达到 55% [图 5(b)],经 Cu₂S 处理的亚甲基蓝的降解率达到了 75% [图 5(c)]。与 CuO 和 Cu₂S 相比,CuO/Cu₂S 样品都具有更高的光催化活性。由

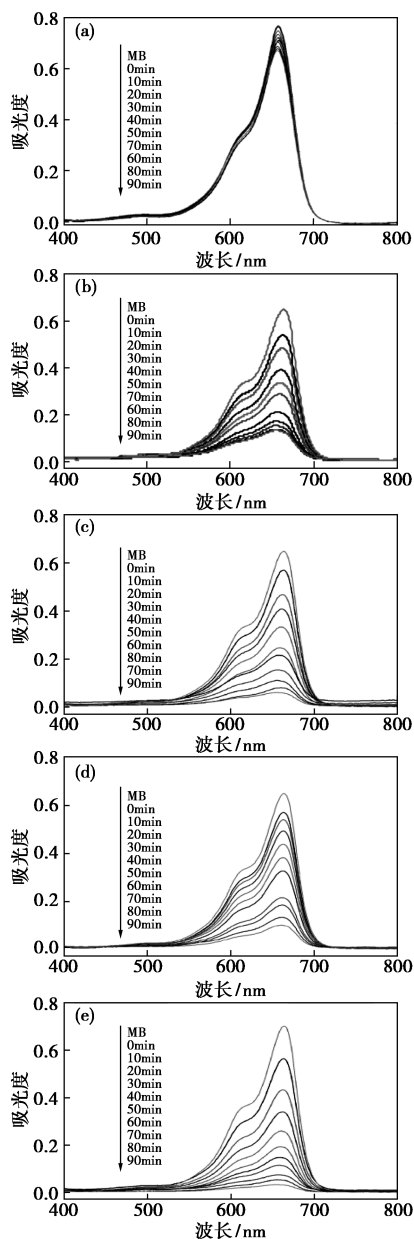


图 5 不同光催化材料对亚甲基蓝的降解效果
[(a) H₂O₂; (b) CuO; (c) Cu₂S; (d) 2.5% CuO/Cu₂S;
(e) 0.25% CuO/Cu₂S]

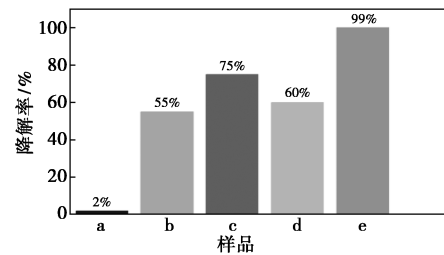


图 6 各催化剂降解效果对比

[(a) H₂O₂; (b) CuO; (c) Cu₂S; (d) 2.5% CuO/Cu₂S;
(e) 0.25% CuO/Cu₂S]

此可知,在 Cu₂S 表面复合 CuO 纳米颗粒后,Cu₂S 的光催化性能提高。此外,从图中还可以看出,经过 90min 光照后,2.5% CuO/Cu₂S 样品亚甲基蓝的降解率为 60% [图 5(d)],降解率略高于商用 CuO,但低于商用 Cu₂S。这可能是由于 CuO 几乎完全包覆在 Cu₂S 颗粒表面,遮住了 Cu₂S 颗粒,从而影响了窄带隙的 Cu₂S 吸收光辐射,进而影响其催化活性;0.25% CuO/Cu₂S 样品亚甲基蓝的降解率达到 99% [图 5(e)],明显高于商用 CuO 和 Cu₂S,显示出较高的催化活性,表明 0.25% CuO/Cu₂S 微纳米晶材料具有优异的催化性能。0.25% CuO/Cu₂S 对亚甲基蓝的催化活性也明显高于 2.5% CuO/Cu₂S,这可能是由于少量的 CuO 颗粒附着在 Cu₂S 颗粒表面,CuO 和 Cu₂S 两种颗粒都能充分接收光照并与污染物接触,提高了其催化活性。

光催化材料的降解实验结果表明,CuO 纳米颗粒与 Cu₂S 微米颗粒的复合材料由于本身的窄带隙及内部缺陷能级对带隙的减小,保证了 CuO/Cu₂S 在紫外-可见-近红外全波段的光吸收效率,其复合结构同时增强了光生电子-空穴对的有效分离,从而增强了其在光照下的催化活性。

2.5 光催化机理研究

图 7 为 CuO/Cu₂S 微纳米晶的光催化机理图。在光的照射下,CuO 与 Cu₂S 吸收光子能量,价带电子(VB)受到激发跃迁到导带(CB),同时在 VB 留下空穴,产生光生电子-空穴对。由于 Cu₂S 的 CB 电位低于 CuO 的 CB 电位,所以 CuO CB 上的光生电子能够容易地转移到 Cu₂S 的 CB 上;而 Cu₂S 的 VB 电位大于 CuO 的 VB 电位,则 Cu₂S 的价带上的空穴向 CuO 的价带转移。CuO 与 Cu₂S 之间形成的能带结构有利于光生载流子的迁移,使光生电子和空穴分别在 Cu₂S 和 CuO 上富集,既增加了参与反应的电子数,又能形成载流子的空间隔离,从而有效抑制光生电子和空穴的复合^[25]。然后,光生电子在

Cu_2S 的表面积累并与氧气结合,形成可以与污染物分子反应的超氧自由基($\cdot\text{O}^{2-}$), CuO 价带上的空穴可以直接氧化有机污染物,并且与水作用生成具有强氧化性的物质羟基自由基($\cdot\text{OH}^-$)。同时,异质结构中的 CuO 和 Cu_2S 两种物质都能充分接收光照并与污染物接触; Cu_2S 价带上的空穴也可以直接将有机污染物分解。由于存在 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 这种异质结构,更多的电子和空穴可以转移到催化材料的表面进行降解反应。此外, $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 异质结微纳米光催化材料具有强的可见光吸收能力,较大的比表面积,使其比单一组分(商用 CuO 、 Cu_2S)表现出了更高的光催化活性^[26]。

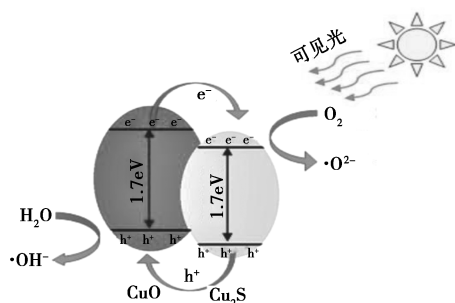


图 7 可见光照射下 0.25% $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 微纳米材料对有机污染物降解的光催化机制

3 结论

采用水热法快速制备出 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 纳米晶复合材料。在复合材料中, CuO 和 Cu_2S 有效地复合在一起。在模拟太阳光照射下,0.25% $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 复合材料具有最佳的光催化活性,其经 90min 光照后,对亚甲基蓝的降解率达到了 99%,高于同等条件下其他样品对亚甲基蓝的降解率; Cu_2S 与 CuO 复合有效地促进光生电子-空穴的分离和光生电子的转移,抑制了电子-空穴对的复合,有利于光生电子与吸附在催化剂表面的 O_2 结合产生超氧自由基,从而提高 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 的可见光光催化活性。此外,强的可见光吸收能力,以及较大的比表面积,使 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 异质结微纳米光催化材料样品表现出了比单一组分(商用 CuO 、 Cu_2S)更高的光催化活性。

参考文献

- [1] Baruah S, Mahmood M A, Myint M T Z, et al. Enhanced visible light photocatalysis through fast crystallization of zinc oxide nanorods[J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2010, 1 (1): 14-20.
- [2] Lin X, Guo X Y, Wang Q W, et al. Hydrothermal synthesis

- and efficient visible light photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiVO}_4$ Heterojunction[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 6818(ISSN): 2113-2120.
- [3] 邱明艳, 张天永等. 异质结纳米光催化材料研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(3): 48.
- [4] Martin D J, Qiu K, Shevlin S A, et al. Highly efficient photocatalytic H_2 evolution from water using visiblelight and structure-controlled graphitic carbon nitride[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2015, 53(35): 9240-9245.
- [5] Wang H, Zhang L, Chen Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43 (15): 5234-5244.
- [6] Withers F, Del P O, Mishchenko A, et al. Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures[J]. Nature Materials, 2015, 14(3): 301-6.
- [7] Wang X, Xia F. Van der Waals heterostructures: stacked 2D materials shed light[J]. Nature Materials, 2015, 14(3): 264.
- [8] Li X, Yang Q, Hua H, et al. CdS/CdSe core/shell nanowall arrays for high sensitive photoelectrochemical sensors[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 630: 94-99.
- [9] Yu H. Nano-heterojunction photocatalytic materials in environmental pollution controlling[J]. Progress in Chemistry, 2009, 75(13): 4653-6.
- [10] Zheng H, Li Y, Liu H, et al. Cheminform abstract: construction of heterostructure materials toward functionality [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(9): 4506-4524.
- [11] Liu C, Röder R, Zhang L, et al. Highly efficient visible-light driven photocatalysts: a case of zinc stannate based nanocrystal assemblies[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (12): 4157-4167.
- [12] Frank S N, Bard A J. Cheminform abstract: semiconductor electrodes 12 photoassisted oxidations and photoelectron synthesis at polycrystalline titanium dioxide electrodes[J]. Cheminform, 1977, 99: 4667-4675.
- [13] Li J D, Yu C L, Wen F, et al. Preparation, characterization and photocatalytic performance of heterostructured $\text{AgCl}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ microspheres[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(7): 987-993.
- [14] Zhao B, Li S, Zhang Q, et al. Controlled synthesis of Cu_2S microrings and their photocatalytic and field emission properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230(16): 236-243.
- [15] Zhang X, Huang X, Yang Y, et al. Investigation on new $\text{CuInS}_2/\text{carbon}$ composite counter electrodes for CdS/CdSe-sensitized solar cells [J]. Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(13): 5954-5960.
- [16] Tian J, Sang Y, Zhao Z, et al. Enhanced photocatalytic performances of $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ nanobelt heterostructures [J]. Small, 2013, 9(22): 3864-3872.
- [17] 吴德智. 纳米硫化亚铜及其复合材料的制备、表征与光催化性能研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2012.

(下转第 123 页)