

Cu₇S₄/CuO 复合材料的光催化性能研究

郎 军² 邓明龙² 张朝良² 李晓燕^{1,2*}

(1.重庆交通大学交通土建工程材料国家地方联合实验室,重庆 400074;

2.重庆交通大学材料科学与工程学院,重庆 400074)

摘 要 以氯化铜(CuCl₂·2H₂O)和硫粉(S)为原料,乙醇(C₂H₆O)和水的混合液为溶剂,于 180℃下反应 24h 成功制备了几种形貌的 Cu₇S₄/CuO 半导体复合材料。分别用 X 射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜、紫外-可见分光光谱仪等手段对产品进行了表征,采用氙灯模拟太阳光,探讨了 Cu₇S₄/CuO 半导体复合材料对有机染料罗丹明 B 溶液的降解效果。结果表明,水热法合成的产物结晶性良好,随着用水量的减少,形貌由颗粒状转变为微纳米线状;光催化降解实验显示,微纳米线状的 Cu₇S₄/CuO 复合材料具有更好的催化性能,在 20min 内对罗丹明 B 的降解率达到 95%以上。

关键词 Cu₇S₄/CuO,水热法,光催化

Photocatalytic performance of Cu₇S₄/CuO composite

Lang Jun² Deng Minglong² Zhang Chaoliang² Li Xiaoyan^{1,2}

(1.National and Local Joint Laboratory of Traffic Civil Engineering Materials,Chongqing

Jiaotong University,Chongqing 400074;2.School of Materials Science and Engineering,

Chongqing Jiaotong University,Chongqing 400074)

Abstract Using copper chloride (CuCl₂·2H₂O) and sulfur powder (S) as raw materials, and a mixture of ethanol (C₂H₆O) and water as solvent, a semiconductor composite composed of several morphologies of Cu₇S₄ and CuO was successfully prepared by reaction at 180℃ for 24 hours. The products were characterized by XRD, SEM and EDS. The xenon lamp was used to simulate sunlight to investigate the degradation effect of Cu₇S₄/CuO semiconductor composites on rhodamine B solution. The results shown that the products synthesized by the hydrothermal method had good crystallinity. With the decrease of water consumption, the morphology changed from granular to micro-nanowires. Photocatalytic degradation experiments shown that the micro-nano-wire Cu₇S₄/CuO composites had better catalytic performance, the degradation rate of rhodamine B was more than 95% in 20 minutes.

Key words Cu₇S₄/CuO, hydrothermal method, photocatalysis

光催化法处理有机污染物是以纳米半导体作为催化剂,在光源条件下把污染物通过高级氧化变成无害、无味的水、CO₂ 等小分子的过程,具有反应彻底、无二次污染等特点^[1-3]。TiO₂ 半导体因为具有催化活性高、化学和光稳定性好、安全无毒等优点而被作为一种常用的光催化剂^[4-8]。但是,TiO₂ 的禁带宽度较宽,使其只能利用太阳光中比较少的紫外光^[9-11],并且存在着难以回收利用的问题,限制了其实际应用。因此,有必要寻求新型可见光响应的光催化材料。硫化铜作为一种无毒、廉价、优良的半导体光催化材料,是当前研究的热点领域之一^[12-13]。硫化铜半导体材料在光的辐射下会产生光生载流

子——电子-空穴对,这能够促进与表面吸附的有机物发生氧化还原作用而将其有效降解^[14-15]。电子-空穴对分离的几率越高,它们的复合率就会越小,相应的光催化活性就越强。在多种 P 型半导体材料中,铜基氧化物占有很大的比例,其中 CuO 为典型的窄带宽的 P 型半导体材料,而纳米 CuO 因具有特殊的表面效应和量子尺寸效应,使得其在电、磁和催化等领域得到了广泛的关注^[16-19]。本研究利用水热法成功制备了颗粒及线状的硫化物结构,研究了水的用量对产品形貌及性质的影响。实验结果表明,线状 Cu₇S₄/CuO 结构具有较高的光催化活性。

基金项目:国家自然科学基金(NSFC51506018);重庆市基础与前沿研究计划项目(cstc2015jcyjA50025);重庆交通大学交通土建工程材料国家地方联合实验室开放基金(LHSYS-2014-004)

作者简介:郎军(1994-),女,硕士研究生,主要从事无机纳米催化剂的制备及光催化性能研究。

联系人:李晓燕(1982-),女,博士,研究生导师,副教授,主要从事功能材料的研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR)、氢氧化钠(NaOH, AR), 科龙化工; 硫粉(S, AR)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, AR), 川东化工; 去离子水, 自制。

X 射线粉末衍射仪(XRD, x'pert pro 型), 荷兰帕纳科公司; 扫描电子显微镜(SEM, KYKY-2800B 型), 北京中科科仪公司; 紫外-可见分光光谱仪(EDS, Lambda950 型), 美国珀金埃尔默公司。

1.2 样品的制备

室温下, 将 6g 氢氧化钠和 0.32g 硫粉盛入加盖的 Teflon 容器中, 再分别加入 34mL、14mL、6mL 的 H_2O , 分别编号为 1[#]、2[#]、3[#]; 然后称取 0.7g 氯化铜用 4mL 去离子水溶解, 再加入以上 Teflon 容器中, 最后加入 8mL 乙醇; 将 Teflon 容器放入高压釜中, 放入已经预热好的 180℃ 的环境中, 保温 24h 后取出样品; 将产物用去离子水冲洗溶解, 经多次洗涤除去产物表面的杂质; 然后离心收集, 最后在大约 60℃ 环境中烘干, 得到 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 样品, 分别标为 1[#] 样品、2[#] 样品和 3[#] 样品。

1.3 光催化活性测试

采用光化学反应仪, 通过在氙灯模拟太阳光条件下罗丹明 B 溶液的降解过程来对上述样品的光催化活性进行表征, 具体过程为: 用 250W 氙灯模拟太阳光, 取 50mg 光催化剂分散于 50mL 10mg/L 的罗丹明 B 溶液中; 在黑暗条件下搅拌 30min 后, 取 5mL 液体离心, 得到吸附平衡时染液的浓度; 向染液中加入 2.5mL H_2O_2 , 开启光源照射样品; 每隔 5min 取样一次, 每次取样 5mL, 降解 20min 以后停止取样; 然后多次离心, 去除溶液中悬浮着的光催化剂, 取剩余染料溶液保存在离心管中; 在紫外-可见分光光度计上使用 1cm×1cm 的比色皿, 测量不同时刻取得的染料溶液的吸光度。并按公式(1)计算样品对罗丹明 B 溶液的光降解效率(η)。

$$\eta = \frac{[(C_0 - C)/C_0] \times 100\%}{[(A_0 - A)/A_0] \times 100\%} \quad (1)$$

式中, η 为光降解效率, %; C_0 为染液体系达到吸附平衡时染料的浓度, mol/L; C 为光照后染液中染料的浓度, mol/L; A_0 为染液体系达到吸附平衡时的吸光度; A 为光照后染液体系的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为加入不同量的水时所制 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 的

XRD 谱图。由图可知, 通过改变水的加入量所得到的样品, 均出现明显的衍射峰, 且 3 个样品的峰基本一致, 一部分与 Cu_7S_4 (JCPDS33-0489) 标准衍射卡片一致。通过进一步分析, 发现 3 个样品在 46.051° 处均显示出强的衍射峰, 对应的是 Cu_7S_4 的 (224) 晶面; 在 32.156° 处的衍射峰对应的是 Cu_7S_4 的 (004) 晶面; 1[#]、2[#] 样品在 27.153° 处的衍射峰对应的是 Cu_7S_4 的 (113) 晶面。与此同时, 在 3 个样品上均发现少量 CuO 的峰, 3[#] 样品上 CuO 的峰相对较多一点, 表明合成后的产物是由 Cu_7S_4 和 CuO 这两种物质组成的复合材料。

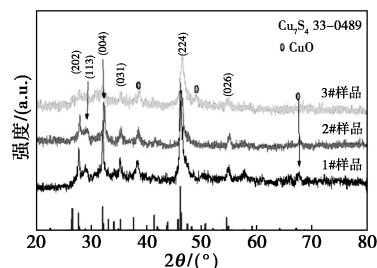


图 1 不同水加入量所制 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 中(a)、(c)、(e)分别为 1[#]、2[#]、3[#] 样品的低倍 SEM 图, (b)、(d)、(f)分别为 1[#]、2[#]、3[#] 样品的局部高倍放大 SEM 图。由图 2(a)、(b)可见, 当加入一定量水时, 所制得的样品不规则且不均匀, 有的呈颗粒状, 还有部分样品是由纳米片拼装而成的

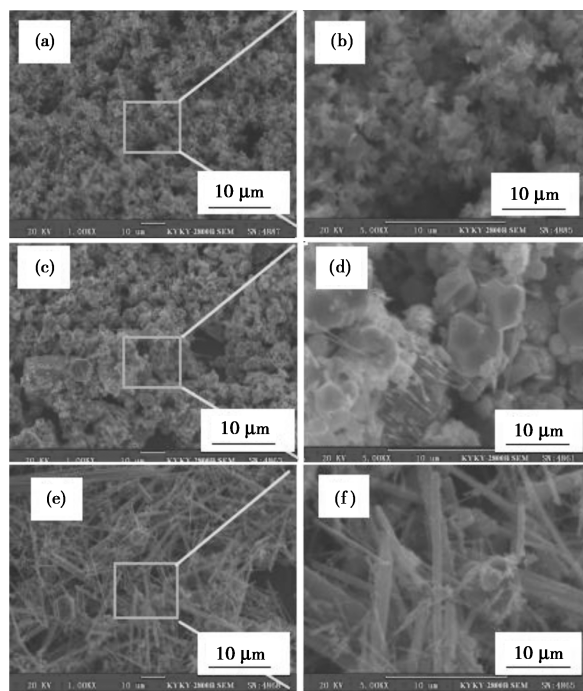


图 2 加入不同水量所制 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 的 SEM 图

[(a) 1[#] 样品; (b) 1[#] 样品局部放大; (c) 2[#] 样品; (d) 2[#] 样品局部放大; (e) 3[#] 样品; (f) 3[#] 样品局部放大]

颗粒,小颗粒的粒径为 $0.2\sim 1\mu\text{m}$,团聚后形成的大颗粒的粒径在 $2\sim 8\mu\text{m}$ 之间。由此可知,所制备的样品均一性不好,分散性较差,出现团聚现象。当加入的水量减少时[图 2(c)、(d)],样品明显存在球状产物,且大小不一,其直径分布在 $0.5\sim 4\mu\text{m}$ 之间,同时还有极少量的块状产物,但样品的规则性和均一性相对 1[#] 样品要好很多。由图 2(e)、(f)可知,当加入的水量进一步减少时,晶体的形貌发生了很大的变化,形成纳米线和极少数的固体颗粒,并且其表面都黏附有絮状物质,纳米线长可达 $80\mu\text{m}$,微纳米线的直径从几十纳米到几微米不等。

2.3 EDS 分析

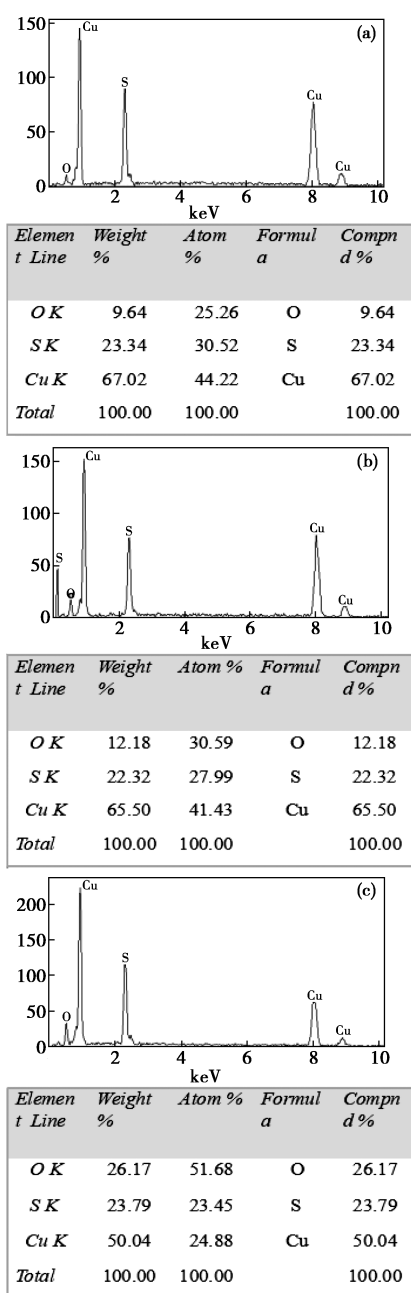


图 3 1[#] (a)、2[#] (b)、3[#] (c)样品的 EDS 图及其元素含量表

图 3 为样品的 EDS 图及其元素含量表。由图可知,样品主要由 Cu、S、O 这 3 种元素组成,并且没有其他杂质元素存在,这与 XRD 分析结果相符。分析认为,样品中的 S 元素和部分 Cu 元素来自于絮状物下的线状物 Cu_7S_4 ,而絮状物是含有 Cu 元素和 O 元素的 CuO 。由图 3 中的元素含量表可以看出,随着溶剂中用水量的减少,样品的 O 含量不断增加,其中 1[#] 样品的 O 含量为 9.64%,2[#] 样品的 O 含量为 12.18%,3[#] 样品的 O 含量为 26.17%,这也很好地与 XRD、SEM 的分析结果相对应。3 个样品的元素含量进一步证明所制得的样品为 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 复合材料。

2.4 光催化性能分析

不同样品在氙灯模拟太阳光条件降解罗丹明 B 的降解率变化情况如图 4 所示。由图可见,经过 20min 的降解,3[#] 样品[图 4(d)]对应染液的特征吸收峰基本完全消失,其对应的染液在吸附平衡时的

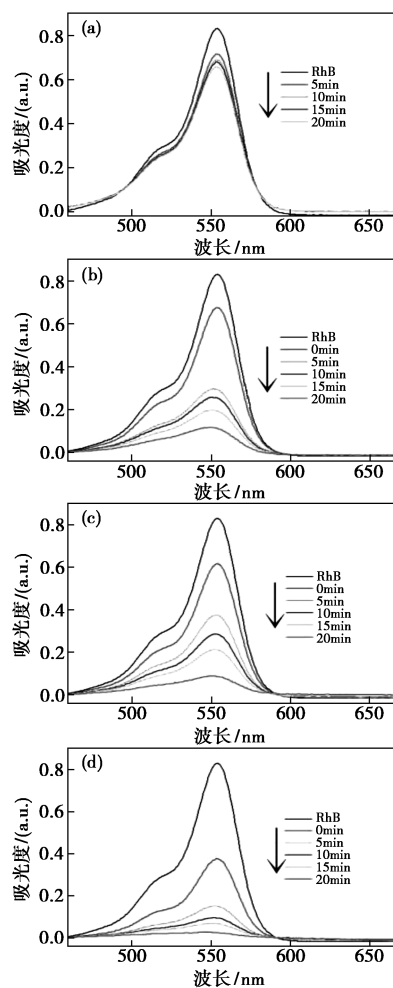


图 4 不同样品降解罗丹明 B 的降解率变化曲线

[(a) H_2O_2 ; (b) 1[#] 样品加 H_2O_2 ;

(c) 2[#] 样品加 H_2O_2 ; (d) 3[#] 样品加 H_2O_2]

相对浓度是所有样品中最低的一个。这表明 3[#] 样品的吸附效果最好,这可能是因为其具有最大的比表面积。另外,由图(b)、(c)、(d)可见,经过 20min 的降解,所有染液中罗丹明 B 的特征吸收峰基本完全消失,这表明所制备的 3 个样品作为催化剂能够有效地降解罗丹明 B。

图 5 是样品的吸收强度和降解率对比图。由图可见,在开始的 5min 内,所有样品的降解速率均较快;经过 20min 的降解,3[#] 样品的降解率达到了 95% 以上,且吸收强度接近于 0,是所有样品中降解率最高的一个;2[#]、3[#] 样品的降解率达到了 88% 以上;而只有 H_2O_2 做催化剂时,降解率仅为 14% 左右,这表明 H_2O_2 单独作用于罗丹明 B 时的降解能力十分有限。通过以上分析表明,3[#] 样品的降解效果最好,这可能是因为其具有较大的比表面积,因而与染液的接触面较大;并且 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 可能形成异质结构而大幅提高了光生电子对的分离,使得催化剂的光催化效率得到提升,这种异质结越多,降解效果越好。

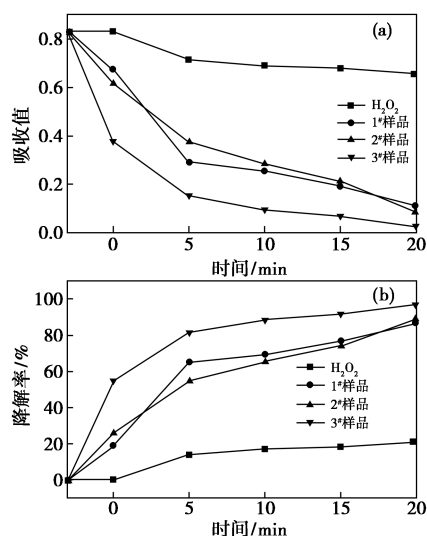


图 5 不同样品的吸收强度(a)和降解率(b)曲线

3 结论

采用水热法成功制备出了 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 光催化剂,通过改变溶剂(乙醇和水)中水的用量,发现随着用水量的减少,样品的形貌由颗粒状改变成线状,且其上粘附有絮状物质。由表征数据可以得出如下结论:线状物质是 Cu_7S_4 ,絮状物质是 CuO ,这两种物质可能结合形成了一种异质结。由于这种异质结的存在,使光催化效率增加,并且这种异质结越多,光催化效率增加越明显,这可以由光催化降解图得到

证实。在 20min 内,3[#] 样品对罗丹明 B 溶液的降解效率达到了 95% 以上,远远高于只有 H_2O_2 做催化剂时的降解效率,这证明所制得的 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 光催化剂具有良好的降解效果。

参考文献

- [1] Zheng J H, Zhang L. Rational design and fabrication of multifunctional catalyzer $\text{CO}_2/\text{SnO}_2\text{-SnO}_2/\text{GC}$ for catalysis applications; photocatalytic degradation/catalytic reduction of organic pollutants [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 231:34-42.
- [2] 和佳媛,贾庆明,伍水生,等.光催化在废水处理中的应用[J]. *化工新型材料*, 2014:230-232.
- [3] 郭亚丹.新型复合光催化剂的构筑、微结构调控及其降解有机污染物[D].武汉:武汉理工大学,2013.
- [4] Jiang Y, Ning H Y, Tian Ch G. Single-crystal TiO_2 nanorods assembly for efficient and stable cocatalyst-free photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B-environmental*, 2018, 229:1-7.
- [5] 王家恒,宫长伟,付现凯,等. TiO_2 光催化剂的掺杂改性及应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2016:15-18.
- [6] Fabbiani Marco, Pazzi Marco, Vincenti Marco. Does the abiotic formation of oligopeptides on tio_2 nanoparticles require special catalytic sites? apparently not [J]. *Journal of Nanoscience And Nanotechnology*, 2018, 45:78-85.
- [7] 傅深娜,吴明珠,刘克建,等.纳米 TiO_2 光催化降解环境中有机污染物研究进展[J]. *化工新型材料*, 2014:232-234.
- [8] Zhou R W, Zhou R S, Zhang X H. Synergistic effect of atmospheric-pressure plasma and tio_2 photocatalysis on inactivation of escherichia coli cells in aqueous media [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6, (39552).
- [9] Lin L H, Ren W, Wang C. Crystalline carbon nitride semiconductors prepared at different temperatures for photocatalytic hydrogen production [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 231:234-241.
- [10] Zhu Z Y, Wu Z Y, Xu Q J. A solar-charged photoelectrochemical wastewater fuel cell for efficient and sustainable hydrogen production [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2017, 5(48): 25450-25459.
- [11] Bellos Evangelos, Tzivanidis Christos. Parametric investigation of supercritical carbon dioxide utilization in parabolic trough collectors [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 127: 736-747.
- [12] Nekouei Farzin, Nekouei Shahram, Kargarzadeh Hanieh. Enhanced adsorption and catalytic oxidation of ciprofloxacin on hierarchical CuS hollow nanospheres @ N-doped cellulose nanocrystals hybrid composites: kinetic and radical generation mechanism studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335:567-578.

(下转第 166 页)