

Cu₇S₄/CuO 微纳米异质结构的同步合成 及光催化性能研究

谭 亮¹ 邓明龙¹ 张朝良¹ 李晓燕^{1,2*}

(1.重庆交通大学材料科学与工程学院,重庆 400074;

2.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)

摘 要 采用溶剂热法,以氯化铜和硫粉分别为铜源和硫源,水和乙醇的混合液作为复合溶剂,通过调控原料配比,一步合成棒状四硫化七铜(Cu₇S₄)和絮状氧化铜(CuO)构成的四硫化七铜/氧化铜(Cu₇S₄/CuO)微纳米异质结构。探究了硫粉的用量对合成产物的影响。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和扫描能谱仪(EDS)对样品的微观结构进行表征,并以亚甲基蓝(MB)为目标降解物质进行光催化降解研究。结果表明,成功合成 Cu₇S₄/CuO 微纳米异质结构,且 Cu₇S₄/CuO 微纳米异质结构在少量过氧化氢(H₂O₂)存在的条件下,具有很好的光催化降解效果,在降解时间为 25min 的条件下,Cu₇S₄/CuO 微纳米异质结构对 MB 溶液的降解率达到 95%,其降解率是 H₂O₂ 单独作为催化剂的 6.92 倍;另外,随着异质结构的增加,Cu₇S₄/CuO 微纳米异质结构对光生电子空穴对的分离能力相应提高,光催化效率明显升高。

关键词 溶剂热法,光催化,四硫化七铜/氧化铜,异质结构,染料降解

Synchronous composition and photocatalytic property of Cu₇S₄/CuO micro-nano-hetero structure

Tan Liang¹ Deng Minglong¹ Zhang Chaoliang¹ Li Xiaoyan^{1,2}

(1.College of Materials Science and Engineering,Chongqing Jiaotong University,
Chongqing 400074;2.National and Local Joint Laboratory of Traffic Civil Engineering
Materials of Chongqing Jiaotong University,Chongqing 400074)

Abstract Adopting the method of solvothermal synthesis, using copper chloride and sulfur powder as copper source and sulfur source respectively, and the mixture of water and ethanol as a composite solvent. By regulating the proportion of raw materials, a tetrasulfide seven copper/copper oxide (Cu₇S₄/CuO) micro-nano-composites which was composed of rod-like Cu₇S₄ and flocculent CuO was synthesized in one step. How the amount of sulfur powder affected the synthetic product was studied. The microstructure of the samples was characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and the photocatalytic degradation experiments were carried out using methylene blue (MB) as the target degradation material. It can be found that the synthesized samples were Cu₇S₄/CuO. In the presence of a small amount of hydrogen peroxide (H₂O₂), Cu₇S₄/CuO had a good photocatalytic degradation effect in a reacting independently way, whose photocatalytic degradation rate was about 6.92 times than that of H₂O₂ alone as catalyst. Moreover, samples with more heterostructures, will be of better photocatalytic degradation effect, and its degradation rate of MB was over 95% within 25 minutes.

Key words solvothermal method, photocatalysis, Cu₇S₄/CuO, heterostructure, dye degradation

随着工业的发展,能源和环境问题日益突出,对
新能源的开发和对环境的保护以及净化是当今世界

面临的两大最重要的问题。对此,研究者们发现半
导体光催化剂极具潜力,这类材料因其可以有效的

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);重庆交通大学研究生教育创新基金项目(2018S0146)

作者简介:谭亮(1995-),男,硕士,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,硕士研究生导师,副教授,主要从事功能材料的研究。

处理水体污染物而引起了极大的关注^[1-2]。在水体污染中,工业染料是具有代表性的有机污染物之一,对它的降解或吸附被作为印染废水处理的一个重要课题。

国内外大量的研究集中在光催化降解染料的催化剂的制备和优化^[3-5]。基于光催化机理中提高光催化材料性能的关键问题在于提高光吸收和促进光生电子空穴对的分离的理论依据出发,研究者们通过掺杂和构建异质结构的方法有效提高了材料的性能^[6-8]。Leng 等^[9]采用水热法和紫外光照射构建了新型银/二氧化铈(Ag/CeO₂)异质结,提高了光催化活性。张雪等^[10]采用沉淀法制备了具有 p-n 异质结结构的溴化银/氧化铜(AgBr/CuO)可见光催化剂。然而这些催化剂大多选用贵金属银(Ag)、铂(Pt)、金(Au)等^[11-13]。此外,就异质结构催化剂的制备方法,绝大多数的研究是采用两步合成甚至更加复杂的工艺^[14-15]。高昂的制备成本和复杂的工艺限制了催化剂的应用前景。

本研究采用的铜硫族化合物均具有元素丰富、成本低等特点,且其本征的能带结构,都被认为是可见光驱动的光催化剂的有效候选者^[16-19],为了抑制光生电子-空穴对的复合,本研究将能带结构适宜的 2 种该类材料复合为异质结构。采用溶剂热法,经济简便一步构建了四硫化七铜(Cu₇S₄)/氧化铜(CuO)(Cu₇S₄/CuO)微纳米异质结构,并研究了其对亚甲基蓝(MB)染料溶液的降解。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化铜(CuCl₂·2H₂O,分析纯)、氢氧化钠(NaOH,优级纯),成都市科龙化工试剂厂;硫粉(S,化学纯)、无水乙醇(分析纯)、过氧化氢(H₂O₂,分析纯),重庆市川东化工试剂厂;去离子水,实验室自制。

聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型),西安常仪仪器设备有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DGG-9030B 型),上海森信实验仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, KYKY-2800B 型),北京中科仪器公司;能谱仪(EDS, NORAN System 7 型),赛默飞世尔科技公司;高速离心机(CR22G 型),日本日立公司;卤素灯(JLZ1000KN 型,250W),上海亚明照明有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Lambda950 型),美国珀金埃尔默公司。

1.2 Cu₇S₄/CuO 微纳米异质结构的制备

Cu₇S₄/CuO 微纳米异质结构的制备方法:取容积为 50mL 洁净干燥的聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型,西安常仪仪器设备有限公司),分别向其中加入 3g NaOH,然后加入一定量的 S 粉(1 号样品 0.48g,2 号样品 0.32g),然后将 2mL 去离子水加入反应器中并摇动直至冷却至室温。称取 0.7g CuCl₂·2H₂O 用 4mL 去离子水溶解后加入到其中,最后加入 8mL 无水乙醇。采用电热恒温鼓风干燥箱(DGG-9030B 型,上海森信实验仪器有限公司)180℃保温 24h 后,自然冷却至室温,取出样品。将样品用去离子水清洗多次直至洗出液为中性,然后将样品离心收集,最后采用电热恒温鼓风干燥箱(DGG-9030B 型,上海森信实验仪器有限公司)60℃干燥 24h,即制得 Cu₇S₄/CuO 微纳米异质结构。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, X'PERT PRO 型,荷兰帕纳科公司)对 Cu₇S₄/CuO 微纳米异质结构的晶体相进行测试分析,Cu 靶,波长 1.54056Å,管电压 40kV,管电流 40mA,持续扫描,测试角度为 20~70°,步长为 0.04°,扫描速度为 15°/min。采用扫描电子显微镜(SEM, KYKY-2800B 型,北京中科仪器公司)对 Cu₇S₄/CuO 微纳米异质结构的表面形貌进行测试。采用扫描能谱仪(EDS, NORAN System 7 型,赛默飞世尔科技公司)对样品进行能谱测试。

光催化降解测试。称取浓度为 10mg/L 的 MB 染液 50mL 于烧杯中,称取 50mg 光催化剂加入染液中,将染液放入暗室中搅拌 30min,达到吸附平衡后取出 4mL 染液,采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)进行离心,得到吸附平衡后的染液。加入染液体积分数 5%的 H₂O₂,采用卤素灯(可见光源, JLZ1000KN 型,250W,上海亚明照明有限公司)的光照条件下进行光催化降解反应。光源距离染液液面 25cm。每 5min 取出 4mL 少量液体采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)进行离心后,取上层清液,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Lambda950 型,美国珀金埃尔默公司)对染料的吸光度进行测试。光催化脱色降解率的计算公式见式(1)。

$$\eta = [(A_0 - A) \div A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为染料的降解率,%; c_0 为吸附平衡时染料的浓度,mg/L; c 为光照后染液中的浓度,mg/L; A_0 为吸附平衡时染液体系的吸光度; A 为染液体系在光照后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 微纳米异质结构的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,1 号样品和 2 号样品都具有多个衍射峰,峰的形状几乎相同,具有明显的晶体特征峰,说明该方法制得的样品具有一定的重复性,通过对比特征峰晶面,发现 2θ 为 26.667° 、 29.004° 、 34.209° 、 42.090° 、 44.005° 、 48.339° 和 50.350° , 分别对应正交晶系 Cu_7S_4 (JCPDS33—0498) 的晶面指数 (013)、(113)、(104)、(321)、(133)、(323) 和 (412); 其余位于 23.662° 、 36.132° 、 38.350° 、 38.126° 、 52.987° 、 58.183° 、 61.098° 和 65.407° 的几个小峰,显示出 CuO 的特征峰,从数据可知,样品为 Cu_7S_4 和 CuO 两种材料构成。

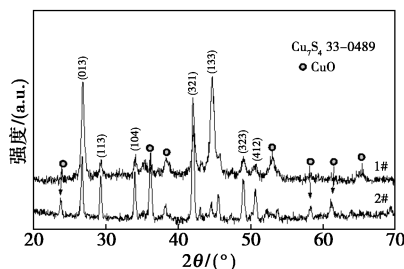


图 1 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 微纳米异质结构的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

$\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 微纳米异质结构的 SEM 图见图 2。从图 2(a) 可以明显看出,1 号样品(加入 0.48g 的 S 粉)不仅有颗粒状和絮状物,而且还存在大量的棒状物,棒状物的大小和长短都不一样,其中有的棒状物长达 $50\mu\text{m}$ 。从图 2(b) [为图 2(a) 相应区域放大后的图] 可以看出,有的颗粒物和棒状物表

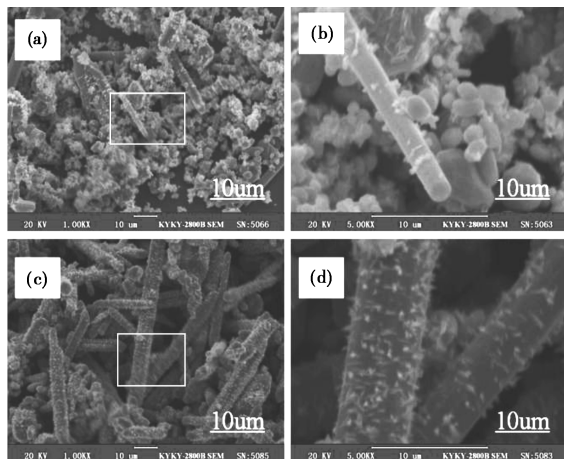


图 2 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 微纳米异质结构的 SEM 谱图

[1 号样品:(a),(b)放大;2 号样品:(c),(d)放大]

面比较光洁,有的颗粒物和棒状物表面散乱地附着少量的絮状物,推测后者为 Cu_7S_4 和 CuO 形成的异质结构。从图 2(c)、图 2(d) (加入 0.32g 的 S 粉的 2 号样品) 可以看出,2 号样品和 1 号样品的表面形貌非常相似,并且含有比 1 号样品更多的棒状物,长度大于 $100\mu\text{m}$,均匀性较好,也含有许多小球颗粒,且棒状物和小球颗粒表面都覆盖有较多絮状物,形成了更多的异质结构。这可能是因为 S 粉用量差异所致。

2.3 EDS 分析

采用对 2 号样品进行 EDS 选点测试,2 号样品的 EDS 谱图见图 3。2 号样品相应测试点的元素原子百分比含量见表 1。从图 3 和表 1 可知,2 号样品中含有 Cu、S 和 O 3 种元素,这与 X 射线衍射分析出的物质含有的元素相符合,对微米棒上的纳米絮状物相对集中的测试点 1 的 EDS 谱图显示有较多的 O 元素 [见图 3(b)],定量分析表 1 中也显示了较多的 O 元素的原子百分比高达 30% 左右,可以推测纳米絮状颗粒为 CuO ;而微米棒上相对光滑的区域测试点 2 的 EDS 谱图 [见图 3(c)] 探测到的元素仅为 Cu 和 S 元素,以及定量分析表 1 也显示微米棒

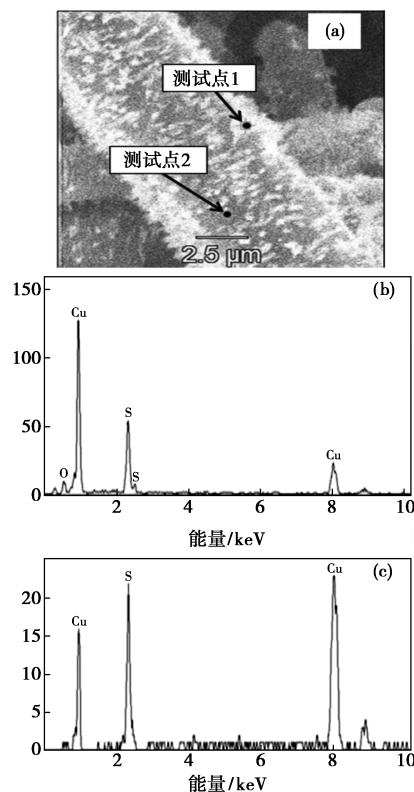


图 3 2 号样品的 EDS 谱图

[(a)测试点位置;(b)测试点 1 的 EDS 图;

(c)测试点 2 的 EDS 图]

表 1 2 号样品相应测试点的元素原子百分比含量表

	O 含量/%	S 含量/%	Cu 含量/%
测试点 1	30.64	28.10	41.25
测试点 2	—	20.34	79.66

为只有 Cu 和 S 两种元素,可以推测微米棒为 Cu_7S_4 。由于扫描能谱测试具有一定的深度和误差范围,测试点 1 结果中的 S 元素和部分 Cu 元素来自于絮状物的 Cu_7S_4 纳米棒,测试点 2 中元素的含量也只具有定性的参考价值。结合 XRD 分析,可以得出,微米棒为 Cu_7S_4 晶体,而纳米絮状物为 CuO,合成产物为同步生成的 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 异质结构微纳米晶体材料。相对于传统的异质结构的分步制备方法,本研究所采用的方法更加简单和易于操作。

2.4 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 微纳米异质结构降解 MB 溶液分析

选取工业中常见的 MB 作为待降解染料来评价合成的异质结构的催化剂性能。不同样品降解 MB 的吸收光谱图见图 4。从图 4(a)可以看出,经过 25min 降解,采用 1 号样品降解 MB 溶液还有微弱的吸收峰。从图 4(b)可以看出,经过 25min 降解,采用 2 号样品降解 MB 溶液的特征吸收峰基本完全消失。而从图 4(c)可以看出,经过 25min 的降解,

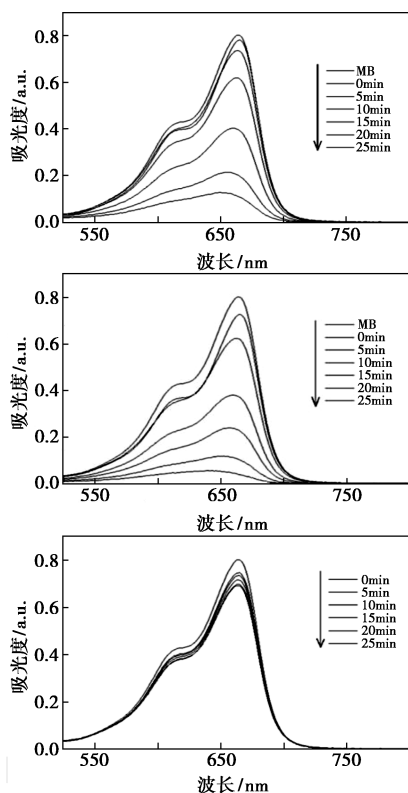


图 4 不同样品降解的 MB 吸收光谱图

[(a)1 号样品;(b)2 号样品;(c) H_2O_2 作催化剂]

H_2O_2 降解 MB 溶液还有很强的吸收峰。这表明 2 号样品具有最好的催化降解效果。

降解时间对样品降解 MB 的影响见图 5。从图可以看出,随着降解时间的增加,经过各样品对 MB 溶液降解,MB 溶液的吸光度都呈下降态势,其中经 2 号样品降解的 MB 溶液的吸光度最小,研究结果表明,2 号样品对 MB 溶液的降解效果最好。

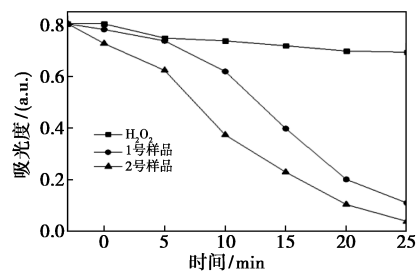


图 5 降解时间对样品降解 MB 的影响

降解时间对样品降解 MB 溶液降解率的影响见图 6。从图可以看出,随着降解时间增加,各样品对 MB 溶液的降解率都呈上升态势,在降解 25min 条件下,2 号样品对 MB 溶液的降解率最高达到 95%,1 号样品的降解率达到了 83.2%,只有 H_2O_2 单独作为催化剂对 MB 溶液的降解率仅为 13.73%,这表明 H_2O_2 单独用于对 MB 溶液的降解能力十分有限,综合分析,2 号样品对 MB 溶液降解效果最好,1 号样品次之, H_2O_2 最弱,2 号样品对 MB 溶液的降解率是 H_2O_2 单独作为催化剂对 MB 溶液降解率的 6.92 倍。

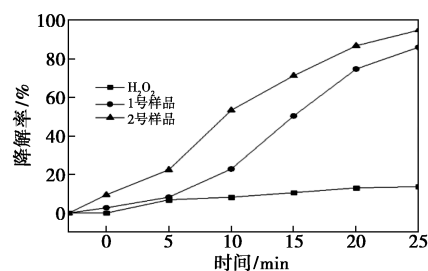


图 6 降解时间对样品降解 MB 溶液降解率的影响

研究结果表明,含有异质结构较多的 2 号样品的催化性能高于异质结构较少的 1 号样品,说明同步合成得到的 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 微纳米异质结构确实对抑制光生电子-空穴对的复合起到了积极的作用。催化性能的差异可能归因于材料的光生电子空穴对的利用效率。

$\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 微纳米异质结构的光催化降解示意图见图 7。从图可以看出, Cu_7S_4 和 CuO 在吸收能量大于其带隙的光子后,电子跃迁到导带并在价

带产生空穴,产生的电子空穴对有同时伴随复合并伴随以光和热的释放, $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 异质结构的构建,使得 Cu_7S_4 产生的光生电子更倾向于迁移至 CuO 导带,导带电子与溶液中的 O_2 反应生成 O_2^- ,而 CuO 产生的空穴则迁移至 Cu_7S_4 价带,价带空穴与溶液中的 OH^- 反应生成 $\text{OH}^\bullet$,异质结构的构建有效降低了电子空穴对在迁移过程中的复合机率,从而使更多的导带电子和价带空穴参与到反应中生成 O_2^- 和 $\text{OH}^\bullet$,促使对染料分解为无毒无害的小分子物质。

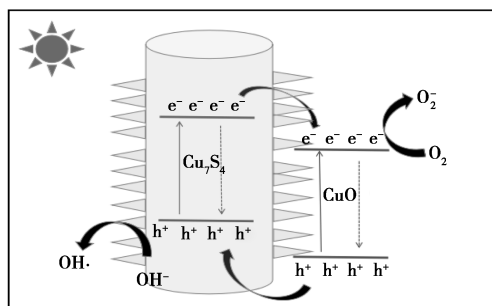


图7 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 微纳米异质结构的光催化降解示意图

3 结论

(1) 采用溶剂热法,成功同步合成了 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 微纳米半导体异质结构。且发现硫粉用量不同,得到的样品的异质结构含量不同。

(2) 将合成的 $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 微纳米异质结构用于对 MB 溶液的光催化降解反应,在降解 25min 条件下,对 MB 溶液的降解率最高达到了 95%,是 H_2O_2 单独作为催化剂对 MB 溶液的降解率仅为 13.73% 的 6.92 倍。

(3) 随着异质结构的增加, $\text{Cu}_7\text{S}_4/\text{CuO}$ 微纳米异质结构对光生电子空穴对的分离能力也相应提高,光催化效率也明显升高。

参考文献

- [1] Dong S, Feng J, Fan M, et al. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review[J]. RSC Advances, 2015, 5(19): 14610-14630.
- [2] Jing L, Zhou W, Tian G, et al. Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(24): 9509-9549.
- [3] 龙森, 鹿必阳, 谢飞, 等. 钛柱撑蒙脱石的制备及对亚甲基蓝的光催化降解研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(7): 198-201.
- [4] Liu Y, Dong H, Jia H, et al. CdS nanowires decorated with Cu_2O nanospheres: synthesis, formation process and enhanced photoactivity and stability[J]. Journal of Alloys & Com-

- pounds, 2015, 644: 159-164.
- [5] Amrita G, Anup M. Efficient charge separation in mixed phase $\text{Cu}_7\text{S}_4-\text{CuO}$ thin film: enhanced photocatalytic reduction of aqueous Ni(II) under visible-light[J]. Thin Solid Films, 2017, 628: 68-74.
- [6] Kumar P S, Prabavathi S L, Indurani P, et al. Light assisted synthesis of hierarchically structured Cu/CdS nanorods with superior photocatalytic activity, stability and photocatalytic mechanism[J]. Separation & Purification Technology, 2017, 172: 192-201.
- [7] 杨为森, 简绍菊, 左甜, 等. Ag/ZnO 复合中空材料的制备及光催化降解罗丹明 B[J]. 化工新型材料, 2018, 46(4): 140-143.
- [8] 张永兴, 蒋波, 赵园园, 等. 简单液相法合成 $\text{ZnO/Cu}_2\text{O}$ 异质结构光催化材料开放实验设计[J]. 牡丹江师范学院学报(自然科学版), 2017(3): 73-76.
- [9] Leng Q, Yang D, Yang Q, et al. Building novel Ag/CeO_2 heterostructure for enhancing photocatalytic activity[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 65: 266-272.
- [10] 张雪, 刘建新, 王雅文, 等. 异质结型 AgBr/CuO 光催化剂的合成、光催化活性及再生[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(1): 88-93.
- [11] Chiu Y H, Hsu Y J. $\text{Au@Cu}_7\text{S}_4\text{yolk@shell}$ nanocrystal-decorated TiO_2 nanowires as an all-day-active photocatalyst for environmental purification[J]. Nano Energy, 2017, 31: 286-295.
- [12] Liu J, Zhang C, Ma B, et al. Rational design of photoelectron-trapped/accumulated site and transportation path for superior photocatalyst[J]. Nano Energy, 2017, 38: 271-280.
- [13] 何晓宇, 李春霞. 三维 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 复合催化剂的制备及光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(8): 1575-1579.
- [14] Hong Y, Jiang Y, Li C, et al. In-situ synthesis of direct solid-state Z-scheme $\text{V}_2\text{O}_5/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of pollutants[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 180: 663-673.
- [15] 崔玉民, 朱良俊, 李慧泉, 等. 异质结光催化剂 $\text{SnS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(9): 111-114.
- [16] Ghosh A, Mondal A. A simple electrochemical route to deposit Cu_7S_4 thin films and their photocatalytic properties[J]. Applied Surface Science, 2015, 328: 63-70.
- [17] Cai L, Sun Y, Li W, et al. CuS hierarchical hollow microcubes with improved visible-light photocatalytic performance[J]. RSC Advances, 2015, 5(119): 98136-98143.
- [18] Meshram S P, Adhyapak P V, Mulik U P, et al. Facile synthesis of CuO nanomorphs and their morphology dependent sunlight driven photocatalytic properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 204/206: 158-168.
- [19] Wang W, Wang L, Shi H, et al. A room temperature chemical route for large scale synthesis of sub-15nm ultralong CuO nanowires with strong size effect and enhanced photocatalytic activity[J]. Crystengcomm, 2012, 14(18): 5914-5922.

收稿日期: 2018-08-14

修稿日期: 2019-10-23