

花状 CuS 微米球的制备及其光催化性能研究

王海洋, 沈勇*, 徐丽慧, 王黎明, 潘虹, 吴敏

(上海工程技术大学服装学院, 上海 201620)

摘要:以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、硫脲为原料, 1,2-丙二醇与水(体积比为 2:1)为溶剂, 通过溶剂热法成功制备了形貌新颖、高比表面积、禁带宽度低且具有可见光催化活性的花状 CuS 微米球。采用 XRD、SEM、TG、FT-IR 及 UV-Vis 等手段对其进行表征; 同时以亚甲基蓝为目标降解物评价了合成材料在氙灯和汞灯为照射光源时的光催化活性。结果表明, 花状 CuS 微米球在无 H_2O_2 辅助下氙灯照射 45 min 时, 亚甲基蓝的降解率可高达 99.37%。此外, 还分析了花状 CuS 微米球的生长机理。

关键词:花状硫化铜微米球; 溶剂热法; 可见光; 光催化

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)06-0116-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.06.024

Preparation of flower-like CuS microspheres and study on photocatalytic properties

WANG Hai-yang, SHEN Yong*, XU Li-hui, WANG Li-ming, PAN Hong, WU Min

(School of Fashion Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: Using 1,2-propylene glycol and water (2:1) as solvent, copper chloride and thiourea as raw materials, the solvent thermal method is used to prepare flower-like CuS microspheres with novel morphology, high specific surface area, low gap width and visible light catalytic activity. The samples are characterized by XRD, SEM, TG, FT-IR and UV-Vis. The photocatalytic activity of the prepared materials in the case of xenon lamps and mercury lamps as illumination sources is also evaluated with methylene blue as the degrading target. The results show that the degradation rate of methylene blue can reach 99.37% over the flower-like CuS microspheres when it is exposed to xenon lamp for 45 min without H_2O_2 assistance. In addition, the growth mechanism of flower-like CuS microspheres is also analyzed.

Key words: flower-like CuS microspheres; solvent thermal; visible light; photocatalytic

近年来,利用高效、节能、环保的半导体材料进行光催化降解染料废水的问题备受关注,而半导体纳米材料很好地结合了纳米材料与半导体本身的特性,使其在光催化降解废水领域显示出广阔的应用前景^[1]。其中,通过溶剂热法制备的花状硫化铜具有形貌规整、高比表面积、禁带宽度低等优点为在可见光下降解染料废水提供了可能^[2]。王杰等^[3]通过乙醇为溶剂制备的微纳米结构硫化铜无法形成稳定的 CuS 微米球,且在可见光下只有 H_2O_2 的参与下,亚甲基蓝的光催化降解效果才明显。赵娟等^[4]通过乙二醇为溶剂制备的次纳米结构的 CuS 微米球在可见光下光催化效果较低。宣玉凤等^[5]通过聚乙二醇为溶剂合成多级花状纳米结构的 CuS 也只有类芬顿体系中才表现出一定的催化降解效率。目前,花状 CuS 的制备方法较多,而溶剂热法

以其简单、可控、产物结晶度高等优点备受广大研究者的青睐。

笔者以二水氯化铜与硫脲为原料,1,2-丙二醇与水(体积比为 2:1)为溶剂,通过操作简单可控的溶剂热法成功制备了形貌新颖、高比表面积、禁带宽度低(1.52 eV)的花状硫化铜微米球。并以亚甲基蓝为目标降解物,在可见光照射下,无 H_2O_2 的辅助的花状 CuS 微米球表现出极高的光催化活性,克服传统光催化剂响应低的问题,大大提高了太阳能的利用率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫脲[(NH_2)₂CS, Tu]、1,2-丙二醇(1,2-PG)、亚甲基蓝(MB)、无水乙醇,

收稿日期:2018-10-01;修回日期:2019-04-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51703123);上海市科学技术委员会资助项目(13DZ2294300)

作者简介:王海洋(1991-),男,硕士研究生,主要从事无机纳米复合材料及生态功能纺织品的研究,897028384@qq.com;沈勇(1959-),男,博士,教授,研究方向为功能纺织品改性及无机纳米材料研究,通讯联系人,shenyong@sues.edu.cn。

均为分析纯。S4800 扫描电子显微镜; XRD-6100 岛津 X 射线衍射仪; TG-209F1 型热失重分析仪; Nicolet iS10 型红外光谱仪; UV-2600 型紫外-可见吸收光谱仪; 光催化反应仪。

1.2 花状 CuS 微米球的制备

将 1.7 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 120 mL 1,2-PG 与蒸馏水(体积比为 2:1)混合溶剂中, 加入到 250 mL 三口烧瓶中。加热至 30℃ 不断搅拌 30 min 后可得蓝绿色溶液。然后将 3.04 g 硫脲完全溶解于 100 mL 混合溶剂中, 缓慢加入上述蓝绿色溶液中, 继续搅拌并保温 30 min, 得到黄白色透明溶液。将混合液转移到 250 mL 聚四氟乙烯不锈钢反应釜中密封, 随后放入 170℃ 的鼓风烘箱中加热 6 h。反应结束后自然冷却至室温, 将所得产物用无水乙醇洗涤抽滤 3 次。最后将抽滤的产品置于恒温鼓风干燥箱中干燥, 研磨得到黑色粉末状硫化铜。

1.3 光催化活性的测定

分别在氙灯(150 W)和高压汞灯(100 W)下进行光催化活性测定。将适量 CuS 粉末加入 100 mL 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液, 置于光催化反应仪磁力搅拌暗反应平衡 30 min, 测试暗反应结束时的吸光度。打开光源开关, 分别取 15、30、45、60、75 min 的离心液, 测试溶液的吸光度(在 664 nm 处测量), 每次测试结束后取样液重新放回原溶液中。亚甲基蓝的降解率($D_r, \%$)计算式如下:

$$D_r = [(A_0 - A_x) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中: A_0 为初始吸光度值; A_x 为光照降解后吸光度值。

1.4 合成物质表征

通过 X 射线衍射仪(XRD)确定合成物质的晶体结构; 利用 S4800 扫描电子显微镜观察合成物质的形貌与尺寸; 利用傅里叶变换红外线光谱仪(FT-IR)检测在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的光谱特征峰; 利用岛津 UV-2550 光谱仪来确定亚甲基蓝溶液的吸光度值; 通过 ASAP 2020 氮吸附装置分析合成物质的比表面积(BET)。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

以 1,2-丙二醇与水(体积比为 2:1)混合溶剂所合成花状 CuS 微米球的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出, 2θ 为 27.8、29.2、32.2、41.5、46.2、54.8° 分别与纯六角相硫化铜(空间群 P63/

mmc)(JCPDS No. 06-0464)的(101)、(102)、(106)、(110)、(108)、(116)、(203)晶面对应, 未观察到其他的特征峰, 证明制备的硫化铜不含其他杂质。此外, (102)晶面的峰相比其他峰较弱, 表明制得的 CuS 定向生长较弱^[6]。对比(106)、(108)、(110)衍射峰, (106)衍射峰宽度明显的向左偏移变大。根据布拉格定律 $2d \sin \theta = n\lambda$ 可以推断出, 当入射光与晶面之间夹角 θ 变小, 而 λ 不变, 因此平行原子平面的间距 d 变大的原因是由于晶格受到了间隙原子的作用应力而发生伸长的缘故^[7]。

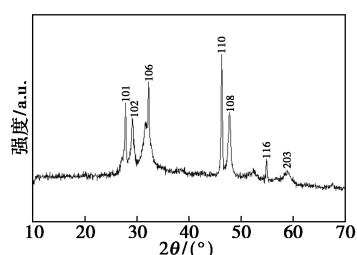


图 1 CuS 的 XRD 图谱

以 1,2 丙二醇与水(体积比为 2:1)为溶剂制得的 CuS 微米球 SEM 图如图 2 所示, 溶剂为 1,2-PG 制得的 CuS 微米球 SEM 图如图 3 所示。由图 2 可以看出, 由花状微米球超结构组成的球的直径在 7 μm 左右, 微米球主要由厚度均匀的纳米片组成, 只是纳米片的组装方式有所不同, 并且微米球的中间构成开放的球型花状结构, 这些纳米片通过定向自

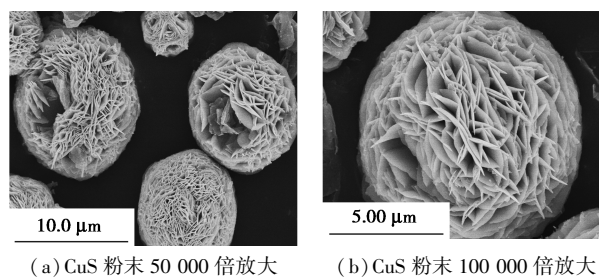


图 2 CuS 微米球的 SEM 图

[溶剂为 1,2-PG 与水(体积比为 2:1)]

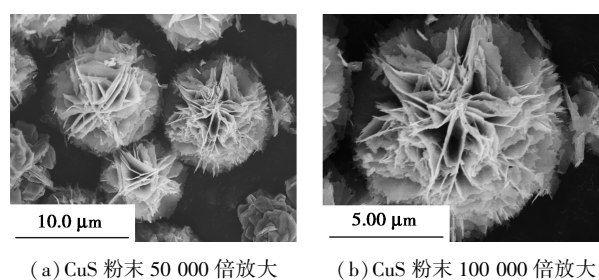


图 3 CuS 微米球的 SEM 图

(溶剂为 1,2-PG)

组装生长成花状 CuS 微米球超结构,极大地增加了微米球的比表面积^[8]。

对比图 2、图 3 可以发现,微米球的纳米片差异很大,这是因为 1,2-PG 与水(体积比为 2:1)作为溶剂时,水的气化使得反应体系处于高压状态,使反应物之间的溶解度和扩散速度加快且有利于纳米片均匀生长,从而对产品结核时有所影响。其次,由于水分子与 1,2-PG 分子内正负电荷重心不重合而导致分子之间产生较大的极性,使微米球的比表面积变大,而大的比表面积能够为染料吸附提供更多的活性位点,从而提高光催化效率^[9]。

采用 1,2-丙二醇与水(体积比为 2:1)和 1,2-丙二醇为溶剂所制备的 CuS 微米球的氮气吸脱附等温线如图 4 所示。

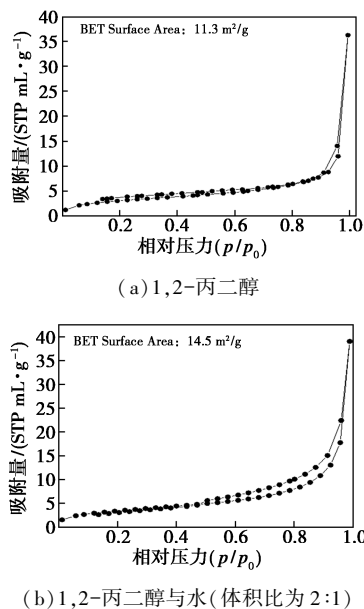


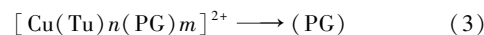
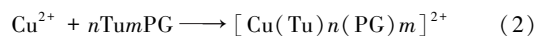
图 4 采用不同溶剂所制备的 CuS 微米球的氮气吸脱附等温线

由图 4 可以看出,产品的比表面积分别是 11.3、14.5 m²/g,1,2-丙二醇与水(体积比为 2:1)为溶剂所制备的产品的比表面积较大,从而选择采用 1,2-PG 与水(2:1)混合溶剂所制备的 CuS 微米球进行光催化实验测试。

2.2 花状硫化铜生长机理分析

硫化铜成核的生长机理会受其他反应条件的影响,在不同的溶剂热条件下产品的形貌、晶型、颗粒大小、分散性等均有所不同。一般来说,花状 CuS 的形成过程可以分为成核、晶体生长及自组装等 3 个过程。成核是络合物在溶剂热条件下热分解形成硫化铜晶核; $[\text{Cu}(\text{Tu})_n(1,2\text{PG})_m]^{2+}$ 硫化铜晶核聚

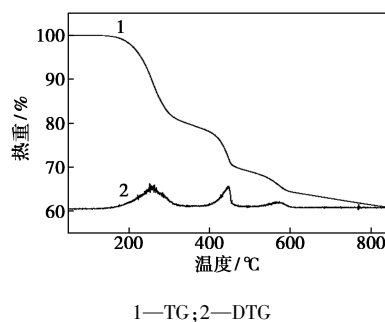
集生长形成纳米片;纳米片定向生长排列形成花状层级结构硫化铜微球^[10]。其反应式如下:



据文献[11]中报道,溶剂热条件下生成的硫化铜晶核在表面自由能存在下,会优先沿着自由能低的方向发生定向生长最终形成纳米片状。然而硫化铜纳米片的比表面积比较大且两面所带的电性也不同,一面是铜原子富集的一侧所带的电性为正,而硫原子富集的一侧电性为负,当两面所带电荷电量不同时就会导致瓣状纳米片不稳定^[12]。为了平衡合成物质体系的能量,二维的瓣状纳米片就会向稳定状态的花状结构定向交叉自组装形成稳定结构。因此,合成得到了形貌结构新颖的花状硫化铜微米球。

2.3 产品的 TG 分析

在测试条件为氮气存在的情况下,以流速 25 mL/min 和 10°C/min 从室温升至 900°C,采用热失重分析仪对产品进行热失重分析,结果如图 5 所示。



1—TG; 2—DTG

图 5 热重分析

由图 5 可以看出,TG 曲线在 180°C 以下几乎为 1 条水平直线,表明样品失重很小。在这个温度范围,热失重主要由样品中有残余的溶剂和硫脲变成气体挥发掉^[13]。此外,在 180~300°C 有 1 个明显的失重过程。研究表明,当温度在 200°C 以上时,CuS 就会变得极不稳定,尤其是在 280°C 时 CuS 质量损失严重,主要是由于形成微米球的纳米片收缩导致且发生晶型转变,从而分解成不同晶型的 Cu_xS^[14]。

2.4 CuS 的 UV-Vis 分析

CuS 的紫外-可见吸收光谱及禁带宽度分别如图 6、图 7 所示。由图 6 可以看出,CuS 微米球在可见光区有强烈的吸收,说明其在可见光区的反应活性也较高。根据图 7 可以估算 CuS 的禁带宽度 E_g

为 1.52 eV。此外,随着波长向可见光区移动,CuS 对紫外光的吸收强度不断加强,并且在 600~800 nm 波长范围内有 1 个明显的馒头状吸收峰,720 nm 处出现吸收峰且发生了红移现象。最大吸收峰的红移是由硫化铜微米球的表面与光源响应有关,其比表面积相比于其他晶型的硫化铜要大,限制了量子反能力导致光谱发生红移^[15]。

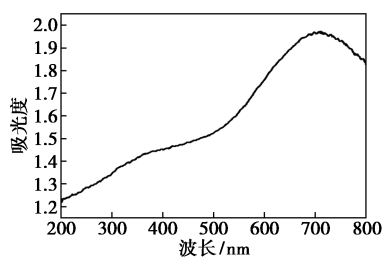


图 6 CuS 的紫外-可见吸收光谱

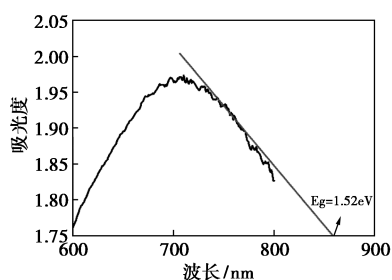
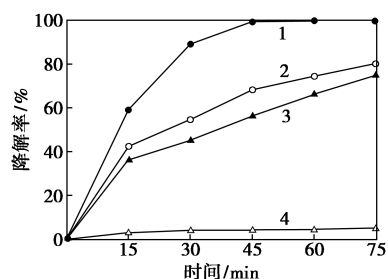


图 7 CuS 的禁带宽度

2.5 光催化性能研究

汞灯光照下的亚甲基蓝的降解率如图 8 所示。由图 8 可以看出,当加入 0.1 g CuS 光催化剂于亚甲基蓝溶液中时,汞灯光照仅 15 min,亚甲基蓝的光催化降解率为 59.25%;光照 45 min 后,降解率为 99.37%,说明 CuS 在汞灯照射时表现出极高的光催化活性。

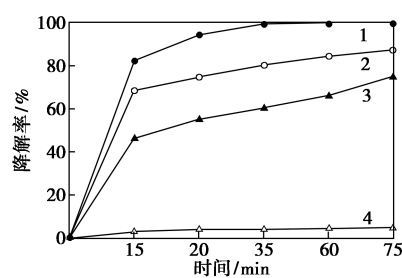


1— $m(\text{CuS})=0.1\text{ g}$; 2— $m(\text{CuS})=0.05\text{ g}$;
3— $m(\text{CuS})=0.025\text{ g}$; 4— $m(\text{CuS})=0\text{ g}$

图 8 汞灯光照下的亚甲基蓝的降解率

氙灯光照下亚甲基蓝的光降解率如图 9 所示。由图 9 可以看出,当加入 0.1 g CuS 于亚甲基蓝溶液

中,氙灯仅光照 15 min 亚甲基蓝的光催化降解率可达 82.25%,光照 45 min 后光催化降解率高达 99.37%,几乎完全降解。表明 CuS 微米球在可见光区所具有的光催化活性明显高于在紫外光区的光催化活性,这也成功克服了传统的光催化剂对太阳能响应低的缺点^[16]。



1— $m(\text{CuS})=0.1\text{ g}$; 2— $m(\text{CuS})=0.05\text{ g}$;
3— $m(\text{CuS})=0.025\text{ g}$; 4— $m(\text{CuS})=0\text{ g}$

图 9 氙灯光照下的亚甲基蓝的降解率

光催化剂的循环回收利用是评价光催化剂性能的一项重要指标。将上述实验中的光催化反应完全的产品离心过滤,在可见光下重复上述光催化实验,结果如图 10 所示。氙灯光照 45 min 后,亚甲基蓝光催化降解率仍能达到 82.46%;氙灯再持续光照 30 min 后,溶液中的亚甲基蓝几乎完全降解。重复上述实验 5 次的结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,亚甲基蓝的平均降解率仍高达 98%。这也充分证明了制备的花状 CuS 微米球表现出优异的可见光催化活性和良好的循环稳定性。

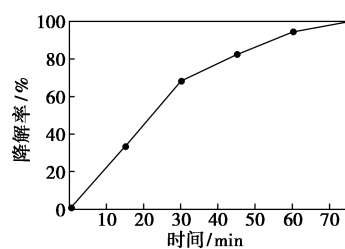


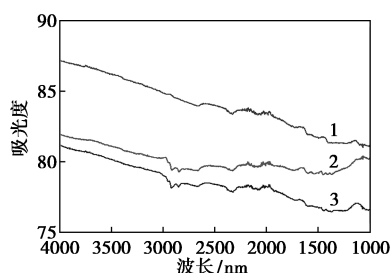
图 10 第 1 次循环 CuS 光催化降解率

表 1 多次循环 CuS 光催化降解率

循环次数	1	2	3	4	5
降解率/%	99.7	99.4	99.1	98.8	98.0

此外,将离心过滤的 CuS 进行红外表征,目的是观察反应前后 CuS 的红外光谱是否发生变化,以此来进一步证明亚甲基蓝溶液的褪色是由光催化剂光响应而引起,结果如图 11 所示。由图 11 可以看出,反应前后的花状 CuS 微米球红外光谱几乎没什

么变化。因此,花状 CuS 微米球在亚甲基蓝光催化褪色反应中起着至关重要的作用。



1—亚甲基蓝;2—原花状 CuS;3—离心过滤收集的 CuS

图 11 红外谱图

在芬顿体系下,制备的花状 CuS 微米球在可见光范围内表现出极高的光催化降解能力^[17]。而所制备的花状 CuS 微米球在无电子捕获剂存在的条件下仍能表现出高的可见光催化活性。基于以上结果推测,花状 CuS 微米球具有极高的可见光光催化活性,主要是由于超结构纳米片的存在和禁带宽度较小,使得花状 CuS 微米球对于光响应范围增大。此外,较大的比表面积也为花状 CuS 微米球对染料的吸附提供了较多的活性位点,在无 H₂O₂ 帮助下,当光照射到 CuS 微米球表面时,张开的纳米片能够最大限度地吸收光子能量,从而激发产生电子-空穴对,具有极强的氧化能力的 O^{2·-}、·OH 和空穴,可以大大提高量子效率^[18]。

3 结论

采用溶剂热法制备的花状 CuS 微米球具有很好的可见光光催化活性、高比表面积(14.5 m²/g)和较低的禁带宽度(1.52 eV),为光响应能力的提高提供了可能。在无电子捕获剂(H₂O₂)的辅助下,可见光照射亚甲基蓝溶液 15 min,降解率达到 82.25%;紫外光照射亚甲基蓝溶液 15 min,降解率达到 59.25%,说明可见光照射下的光催化降解率明显高于紫外光照射下的光催化降解率,对于解决太阳能利用率的问题有着很好的应用前景。

参考文献

[1] 王志芳,李密,张红霞.花形 ZnO 纳米片微球的合成、表征及光催化性能[J].无机化学学报,2012,28(4):715-720.
[2] Qi Hui,Huang Jianfeng,Cao Liyun,*et al.*CuS nanostructures prepared by a hydrothermal method[J].Journal of Alloys and Compounds,2011,509:6382-6387.

[3] 王杰.不同形貌 CuS 微/纳米结构的制备及其可见光催化性能[D].郑州:郑州大学,2013.
[4] 赵娟,胡慧芳,曾亚萍,等.花状硫化铜级次纳米结构的制备及可见光催化活性研究[J].物理学报,2013,62(15):467-473.
[5] 宣玉凤,吕丽云,王虹.多级花状纳米 CuS 的制备及其催化降解性能[J].化学工业与工程,2016,33(5):68-72.
[6] 姬二卫.硫化铜与硫化银微纳米结构的制备和表征[D].开封:河南大学,2009.1-55.
[7] 周蕾.硫化铜微米花状结构材料的合成及其光催化性能的研究[D].上海:复旦大学,2013.
[8] 谭志刚.不同形貌硫化铜微/纳米结构材料的合成及光催化性能研究[D].湘潭:湘潭大学,2011.
[9] Roshan H, Kore Jaideep S, Kulkarni Santosh K, *et al.* Effect of nonionic surfactants on the kinetics of disproportion of copper sulfide nanoparticles in the aqueous sols[J].Chem Mater,2001,13(5):1789-1793.
[10] Ke Hanzhong,Luo Wei,Cheng Guoe,*et al.*Synthesis of flower-like CuS nanostructured microspheres using poly(ethyleneglycol) 200 as solvent[J].Journal of Nanoscience and Nano-technology,2010,10(11):7770-7773.
[11] 杜奉娟,张颖,刘军.溶剂热法合成硫化铜及其电化学性能[J].电源技术,2015,39(6):1263-1265.
[12] He Shuai,Wang Guangsheng,Lu Chang,*et al.* Controllable fabrication of CuS hierarchical nanostructures and their optical, photocatalytic, and wave absorption properties[J].Chem Plus Chem,2013,78:250-258.
[13] Murugan Saranya,Rajendran Ramachandran,E James Jebaseelan Samuel,*et al.* Enhanced visible light photocatalytic reduction of organic pollutant and electrochemical properties of CuS catalyst[J]. Powder Technology,2015,279:209-220.
[14] 张洁.金属硫化物纳米结构的制备与表征[D].青岛:青岛科技大学,2008.
[15] Han Yan,Wang Yaping,Gao Wenhong,*et al.* Synthesis of novel CuS with hierarchical structures and its application in lithiumion batteries[J].Powder Technology,2011,212:64-68.
[16] Qi Hui,Huang Jianfeng,Cao Liyun,*et al.* One-dimensional CuS microstructures prepared by a PVP-assisted microwave hydrothermal method[J].Ceramics International,2012,38:2195-2200.
[17] Nemade K R,Waghuley S A. Band gap engineering of CuS nanoparticles for artificial photosynthesis[J].Materials Science in Semiconductor Processing,2015,39:781-785.
[18] Wu Chunyan,Yu Shuhong,Chen Shaofeng,*et al.* Large scale synthesis of uniform CuS nanotubes in ethylene glycol by a sacrificial templating method under mild conditions[J].Journal of Materials Chemistry,2006,16:3326-3331. ■