

原位诱导 $\text{CuCo}_2\text{S}_4 @ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 异质结催化剂的构筑及光催化性能研究

霍西学¹, 于晓婷¹, 李慧¹, 迟忠美¹, 王琼^{1,2*}

(1.渤海大学化学与材料工程学院, 辽宁锦州 121000; 2.渤海大学海洋研究院, 辽宁锦州 121000)

摘要:利用一步水热法结合原位硫化策略成功制备了具有丰富孔隙和紧密异质结界面的 $\text{CuCo}_2\text{S}_4 @ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 半导体催化剂, 层级多孔的形貌有效地提高了催化剂的光捕获能力, 异质结内建电场和低能垒界面协同促进了光生载流子的定向转移与分离, 进而提高催化剂的光催化能力。研究表明, 通过调控硫源的加入量, $\text{CuCo}_2\text{S}_4 @ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ -3 对双氯芬酸和罗丹明 B 的降解率分别为 81.9% 和 90.3%, 对 Cr^{6+} 的还原率可达 73.9%。催化剂展现出良好的抗干扰能力和循环稳定性, $\text{CuCo}_2\text{S}_4 @ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 对水体中有机污染物和重金属离子均有较好的催化去除能力。

关键词: 半导体异质结; 光催化; 双氯芬酸; 罗丹明 B; Cr^{6+}

中图分类号: O6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)09-0137-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.026

Study on in situ growth of $\text{CuCo}_2\text{S}_4 @ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ heterojunction catalyst for photocatalytic application

HUO Xi-xue¹, YU Xiao-ting¹, LI Hui¹, CHI Zhong-mei¹, WANG Qiong^{1,2*}

(1.College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121000, China;

2.Ocean Research Institute, Bohai University, Jinzhou 121000, China)

Abstract: $\text{CuCo}_2\text{S}_4 @ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ semiconductor catalysts with abundant pore and tight heterogeneous interface are successfully prepared through using one-step hydrothermal method combined with in situ sulfide strategy. The hierarchical porous morphology of catalysts improves effectively their ability to capture the light. Furthermore, the coordination between heterojunction built-in electric field and low-power base interface promotes the directional transfer and separation of photo generated charge carriers, thus improving the photocatalytic ability of the catalyst. Study results show that the degradation rates of diclofenac acid and rhodamine B by $\text{CuCo}_2\text{S}_4 @ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ -3 are 81.9% and 90.3%, respectively, and the reduction rate of Cr^{6+} is 73.9% through adjusting the addition amount of sulfur source. The catalysts show good anti-interference ability and cycle stability, and $\text{CuCo}_2\text{S}_4 @ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ has good catalytic removal ability for organic pollutants and heavy metal ions in water.

Key words: semiconductor heterojunction; photocatalysis; diclofenac acid; rhodamine B; Cr^{6+}

医药污染物是一类新兴的环境污染物。双氯酚酸(DCF)是一种常见的非甾体抗炎药,在临床上被广泛用于治疗关节痛、慢性炎症以及术后止痛等^[1-2],使用过程中常常小部分 DCF 被人体吸收利用,大部分 DCF 随着医疗废水进入环境中。因其具有无色、化学结构稳定难降解的特征,DCF 在环境中经过食物链富集后进入人体对人体健康产生巨大威胁。此外,染料以及重金属也是污水中常见的污染物^[3-5]。这些种类不同的污染物由于具有独特的结构及性质且对处理手段要求不同,大大增加了污水处理工作的难度。

目前,吸附法是一种常见的污水处理方法^[6],

因其价格低廉、操作简单而被广泛研究,但一种吸附剂往往仅对某一类特定结构污染物展现较好的吸附能力,在同时处理具有不同种类、不同结构的污染物时效果不佳,且被吸附的污染物仍需二次处理,因此在处理组成复杂的环境污水时仍存在不足。新兴的化学氧化技术因具有氧化能力强、降解速率高等优势而备受关注^[7],通过引入氧化剂将废水中的染料等有机污染物氧化成无色的小分子或实现完全矿化^[8],但氧化剂价格高昂、用量大,容易对环境造成二次污染,且需要较大反应器,限制其在实际中的应用。近年来,以太阳光为能源,借助催化剂将光能转化为化学能的光催化技术,在解决能源短缺、全面实

收稿日期:2023-12-30;修回日期:2024-06-30

基金项目:国家自然科学基金青年项目(22205027);辽宁省博士启动项目(2021-BS-253);辽宁省教育厅青年“育苗”项目(LQ2020014)

作者简介:霍西学(2003-),男,本科生,研究方向为污水处理,huoxixue0618@163.com;王琼(1989-),女,博士,讲师,研究方向为环境污染物含量检测及催化去除,通讯联系人,joa0416@163.com。

碳中和以及环境污染治理等关键工作中起到重要作用。在环境污染物去除研究中,因其同时具备较强的光催化氧化及还原能力,既可以将有机污染高效矿化为水、二氧化碳等无机小分子,也可将高价态重金属离子还原为低价态、低毒的金属,不仅有效地降低了毒性,也可以回收金属实现循环利用,说明光催化技术在处理污染状况复杂的废水方面具有潜在的应用能力。因此,设计并构建高性能光催化剂对有效解决水污染问题至关重要。

光吸收能力、载流子分离效率以及恰当的能带位置决定光催化剂的催化性能。为提高催化剂的催化能力,耦合具有不同功能的半导体材料,构建异质结成为一种有效的合成策略^[9-11]。异质结的“内建电场”能有效促进光生载流子的定向转移与分离,然而异质结界面具有一定的能垒,会影响光生电子与空穴的分离^[12-13]。因此,控制合成条件构建具有低能垒、紧密异质结界面可有效提高光生载流子的分离效率。具有铜、钴双金属活性位点的 CuCo_2O_4 是一种半导体材料,具有可见光响应。由于其价格低廉、地球储备丰富、具有优异的光电性能而被广泛用于光、光电催化体系^[14-15]。单一的 CuCo_2O_4 作光催化剂时,由于光生电子与空穴极易复合,导致其实际催化能力远小于理论值。因此,选择与 CuCo_2O_4 具有相似结构、能级匹配的半导体构建异质结至关重要。三元金属硫化物 CuCo_2S_4 不仅与 CuCo_2O_4 晶型结构相似、能级匹配,而且对可见光有更好的吸收^[16],因此,构建 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 能有效抑制载流子复合,并提高对太阳光的利用率。

因此,笔者利用溶剂热法制备了具有丰富孔隙的空心球形 CuCo_2O_4 ,以硫化钠为硫源,在水热环境中将部分 CuCo_2O_4 中的晶格氧取代,原位将其转化为 CuCo_2S_4 ,形成界面连接紧密的 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 异质结,降低界面能垒,促进光生载流子的转移与分离,提高光生电荷与空穴的分离效率^[17-18]。同时,表面光滑的空心球形貌转为由纳米片组装的层级多孔空心球形,提高催化剂对光的吸收及利用,提高催化剂的催化性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

异丙醇、硝酸钴、硝酸铜、甘油、硫化钠和乙醇,均为分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产;甘油,分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司生产;RhB,分析纯,天津市光复精细化工研究所生产;去离子

水,渤海大学自制。

1.2 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 异质结复合材料的制备

1.2.1 CuCo_2O_4 的制备

采用溶剂热法制备 CuCo_2O_4 。首先将 48 mL 丙三醇(甘油)和 240 mL 异丙醇移入 500 mL 大烧杯中,搅拌直至得到透明的溶液;用分析天平称取 2.334 0 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3.870 6 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,倒入透明的溶液中,搅拌溶解得到粉红色的溶液;将其倒入高压反应釜,放置在鼓风干燥箱中,180℃ 反应 10 h。待反应结束冷却至室温,倒掉上清液,将所得到的沉淀物放入离心管中,依次用去离子水、无水乙醇各洗涤 3 次,离心,放入鼓风干燥箱中 60℃ 条件下烘干 10 h。

1.2.2 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 异质结复合材料的制备

用分析天平称量 4 份质量为 0.25 g 的 CuCo_2O_4 分别放在烧杯中,然后称量质量为 0.634 1 g 的 Na_2S 分别倒入上述烧杯中,加 50 mL 去离子水溶解并搅拌形成均匀的溶液,然后将其转入高压反应釜中,120℃ 反应 4 h。冷却到室温后,倒掉上清液,将沉淀物放入离心管中,依次用去离子水和乙醇洗涤数次,60℃ 烘干 10 h。将烘干后的样品放入马弗炉中,350℃ 煅烧 3 h,研磨,收集备用,命名为 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-1$ 。

为探究硫化程度对催化剂性能的影响,将 Na_2S 的加入质量改为 0.317 0、0.158 5、0.105 7 g 后制备的催化剂分别命名为 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-2$ 、 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-3$ 和 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-4$ 。

1.3 光催化降解实验过程

向光反应器中准确移入 50 mL 10 mg/L DCF 溶液、50 mL 50 mg/L 罗丹明 B 溶液或 50 mL 50 mg/L 六价铬溶液,加入一定量 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 催化剂。首先在避光条件下搅拌 0.5 h,吸取 5 mL 上述溶液于离心管中,以 5 000 r/min 的转速离心 5 min,取上层清液测定其吸光度,待达到吸附平衡后,打开氙灯,开始光催化降解实验,然后每隔 0.5 h 取 1 次溶液,按上述步骤测定其吸光度。再通过标准曲线计算出其的浓度,降解率计算式为:

$$\text{降解率} = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\%$$

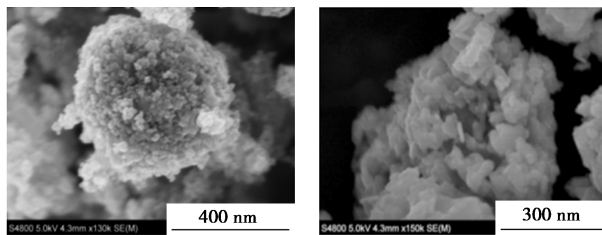
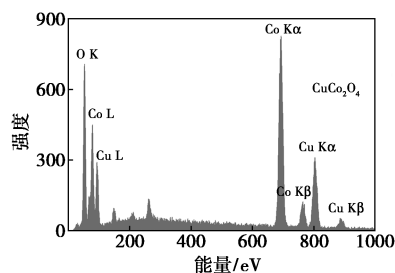
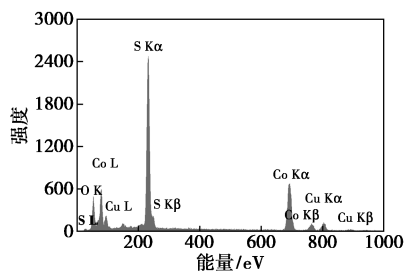
式中: C_0 为初始溶液的浓度; C_e 为不同催化降解时间下溶液的浓度。

2 结果与讨论

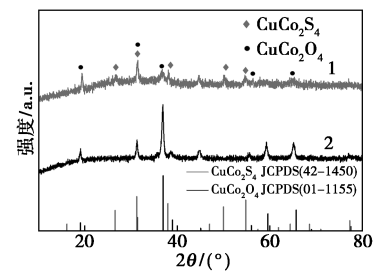
2.1 催化剂表征

利用扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)对 CuCo_2O_4

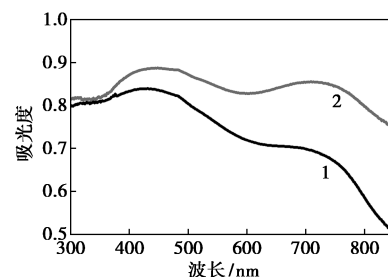
和 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的形貌及元素组成进行表征,结果如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出, CuCo_2O_4 是一种由 CuCo_2O_4 纳米粒子组成的空心多孔球形结构,直径约为 400 nm,具有粗糙的表面和丰富孔洞结构,有利于提供更大的比表面积和更多的催化活性位点。从图 1(b) 中可以看出,经过一步硫化后, $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 复合材料依然保持中空多孔微球的形貌,但部分 CuCo_2O_4 受 Na_2S 诱导二次生长,由纳米粒子转为纳米片状结构,这种纳米片组装的中空多孔结构更有利于入射光通过多级散射和衍射而被吸收,提高催化剂对太阳光的利用率,同时为物质传输提供通道,有利于反应物与催化剂更好的接触。此外,纳米片边缘暴露出更多的催化活性位点,有利于提高催化剂的光催化能力。与此同时,从图 1(c)、图 1(d) 中可以看出, CuCo_2O_4 中存在 Cu、Co、O 三种元素。硫化处理后,在 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 复合材料中除了 Cu、Co、O 外,还出现了 S 元素,且 O 特征峰强度减弱,说明 CuCo_2O_4 中部分氧原子被 S 原子取代, $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 复合材料被成功制备。

(a) CuCo_2O_4 的 SEM 图(b) $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的 SEM 图(c) CuCo_2O_4 的 EDS 图(d) $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的 EDS 图图 1 CuCo_2O_4 、 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的 SEM 图和 EDS 图

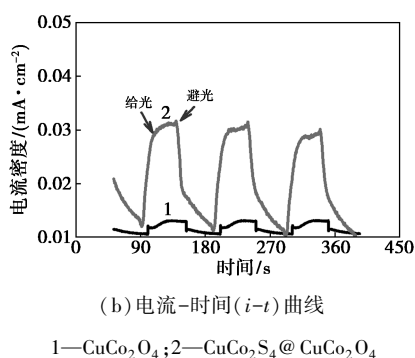
利用 X-射线衍射仪 (XRD) 对 CuCo_2O_4 和 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的晶型结构进行表征,结果如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出,位于 19.06° 、 31.34° 、 36.95° 、 38.94° 、 45.03° 、 56.01° 、 59.60° 和 65.68° 处的特征衍射峰归属于 CuCo_2O_4 的 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面^[19],结果证明 CuCo_2O_4 被成功制备。在 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的 XRD 图谱上,除了位于 19.06° 、 36.95° 、 38.94° 、 45.03° 、 59.60° 和 65.68° 处 CuCo_2O_4 的特征衍射峰,还在 26.58° 、 31.27° 、 49.98° 、 54.79° 和 61.88° 处出现分别归属于 CuCo_2S_4 的 (022)、(113)、(115)、(044) 和 (026) 晶面的特征衍射峰^[20-21],且无其他杂峰出现,表明 CuCo_2O_4 晶格中的部分氧成功被硫原子取代转化为 CuCo_2S_4 , $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 异质结复合材料被成功制备。

1— CuCo_2O_4 ; 2— $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 图 2 CuCo_2O_4 、 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的 XRD 图谱

CuCo_2O_4 、 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的紫外-可见漫反射光谱及其电流-时间 ($i-t$) 曲线如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, CuCo_2O_4 对紫外光及低于 600 nm 的可见光有较好的吸收。当部分 CuCo_2O_4 转化为 CuCo_2S_4 后, $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 复合材料对紫外-可见光吸收明显增强,特别是对 600~800 nm 波段的可见光有明显吸收。这是由于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 纳米片组装而成的中空多孔微球,与纳米粒子堆积形成的中空多孔微球相比更有利于入射光经过多级散射与衍射而被吸收,另一方面,硫原子取代 CuCo_2O_4 晶格中的氧后,提升其价带位置,从而缩小半导体的带隙,拓宽光谱吸收范围,提高催化剂的量子效率,



(a) 紫外-可见漫反射光谱



(b) 电流-时间($i-t$)曲线
1— CuCo_2O_4 ; 2— $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$

图 3 CuCo_2O_4 、 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的紫外-可见漫反射光谱及其电流-时间($i-t$)曲线

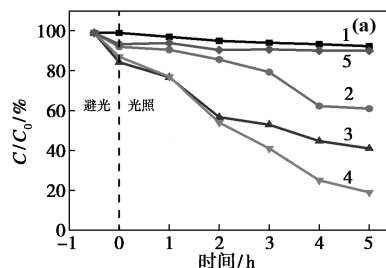
进而提高其光催化氧化还原能力。

为了测试催化剂光生载流子的分离能力,利用电化学工作站测试了 CuCo_2O_4 和 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的光电流。从图 3(b)中可以看出,在给光瞬间 CuCo_2O_4 和 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的光电流瞬间增加, $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的光电流响应约为 CuCo_2O_4 的 6.7 倍,说明 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 异质结形成的内建电场与原位生长的异质结界面协同促进光生电子与空穴的定向转移与分离,有效抑制光生载流子复合,有效地提高了催化剂催化氧化还原能力。

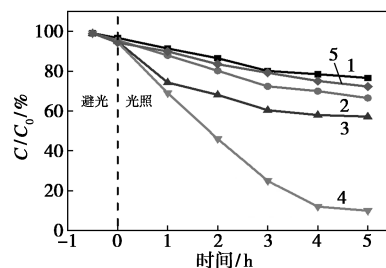
2.2 催化性能研究

在异质结型半导体催化剂中,组成异质结的 2 种半导体的比例会影响异质结界面的构筑,进而影响光生载流子的分离能力及催化剂的催化效果。因此,探究了硫源(硫化钠)加入量对 DCF、RhB 以及 Cr^{6+} 的催化剂氧化及还原效果的影响,结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,可见光照射 5 h, CuCo_2O_4 对 10 $\mu\text{g/g}$ 的 DCF 的降解率为 7.6%。当部分 CuCo_2O_4 被硫化形成异质结后,DCF 的降解率明显提高, $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-3$ 对 DCF 的降解率可达 81.9%,说明随着硫化程度的不断增加,异质结形成的内建电场与原位生长的异质结界面协同促进光生电子与空穴的定向转移与分离,获得更高的光催化氧化与还原能力。继续加大硫化程度后, $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-4$ 的催化降解效率下降,这是由于大部分 CuCo_2O_4 转化为 CuCo_2S_4 ,破坏了异质结的最佳结构,结果表明 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-3$ 对 DCF 具有最佳可见光催化效果。此外,从图 4(b)中可以看出, $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-3$ 对环境污水中常见的染料 RhB 也具有较弱的褪色矿化能力,5 h 内对 50 $\mu\text{g/g}$ RhB 的降解率为 90.3%,降解前后对比图中可见, RhB 溶液的红色完全褪去。 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@$

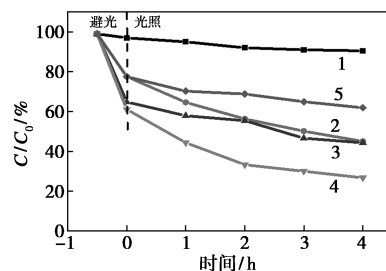
$\text{CuCo}_2\text{O}_4-3$ 除了对多种类有机物具有令人满意的光催化氧化降解能力外,同样具有较强的光催化还原能力,从图 4(c)中可以看出,在对重金属的光催化还原研究中发现, $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-3$ 对 50 $\mu\text{g/g}$ Cr^{6+} 的还原率可达 73.9%。还原前后对比图中清晰看到 Cr^{6+} 溶液由淡黄色完全褪色为澄清溶液。证明 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-3$ 对污水中具有不同结构的有机污染物、重金属离子均有较好的光催化氧化及去除效果,在全面处理环境污水中具有潜在的应用能力。



(a) DCF



(b) RhB



(c) Cr^{6+}

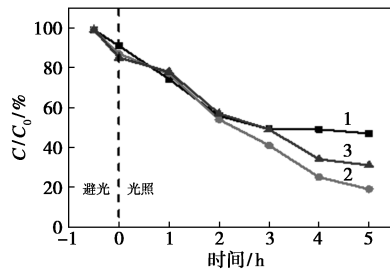
1— CuCo_2O_4 ; 2— $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-1$;
3— $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-2$; 4— $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-3$;
5— $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-4$

图 4 具有不同硫化程度催化剂对 DCF、RhB 和 Cr^{6+} 的光催化去除效果

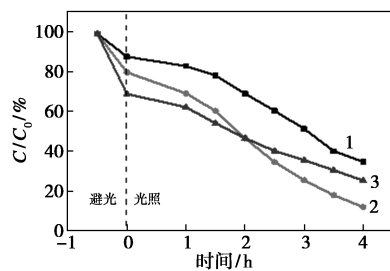
为了确定最佳催化条件,考察了催化剂用量对催化效果的影响,结果如图 5(a)~图 5(c)所示。从图 5(a)中可以看出,随着催化剂质量的增加, $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-3$ 对 DCF 的降解效率逐渐增加,当催化剂质量为 100 mg 时,降解率为 81.9%。继续增加催化剂质量至 150 mg 后,降解率降至

70%,说明催化剂质量过多,一方面会出现团聚,导致暴露的催化位点减少;另一方面催化剂过多影响溶液对可见光的吸收,进而影响催化效果。因此,确定降解 DCF 的最佳催化剂质量为 100 mg。从图 5 (b)、图 5 (c) 中可以看出,利用同样的方法确定催化去除 RhB 和 Cr^{6+} 的最佳催化剂质量为 150 mg 和 50 mg。

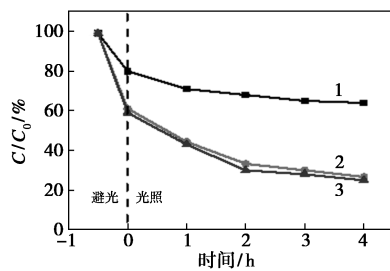
此外,以 DCF 为例,考察了实际水样中常见干扰阳离子 (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 及 Cu^{2+}) 和常见阴离子 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 及 CO_3^{2-}) 对 DCF 的降解效果影响,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,除 Cu^{2+} 外,其他离子对 DCF 的降解几乎没有影响,证明 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-3$ 具有降解实际污水中的 DCF 的潜力。在评估催化剂循环使用性能时,将使用后的催化剂回收,经过简单的水洗、醇洗后烘干备用。从图 5 (d) 中可以看出,催化剂经过 5 次循环后降解率依然保持在 79%,证明 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-3$ 具有令人满意的循环稳定性,在实际应用中可大大降低污水处理成本。



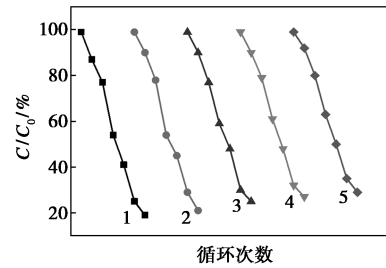
1—50 mg; 2—100 mg; 3—150 mg
(a) 对 DCF 的影响



1—100 mg; 2—150 mg; 3—200 mg
(b) 对 Rhb 的影响



1—20 mg; 2—50 mg; 3—100 mg
(c) 对 Cr^{6+} 的影响



(d) 循环使用实验

图 5 催化剂质量对 DCF、RhB 和 Cr^{6+} 的催化去除影响及循环使用实验结果

表 1 干扰离子对 DCF 的降解效果影响

| 干扰离子 | $C/C_0/\%$ | 干扰离子 | $C/C_0/\%$ |
|------------------|------------|--------------------|------------|
| None | 82.5 | Cl^- | 77.9 |
| Na^+ | 78.3 | SO_4^{2-} | 78.5 |
| Ca^{2+} | 74.9 | CO_3^{2-} | 74.5 |
| Mg^{2+} | 82.3 | NO_3^- | 79.2 |
| Cu^{2+} | 65.2 | | |

3 结论

通过溶剂热法制备了具有丰富孔隙中空球形 CuCo_2O_4 , 并经过一步硫化将部分 CuCo_2O_4 原位转化为 CuCo_2S_4 , 获得界面连接紧密的 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 异质结复合材料, 解决了单一 CuCo_2O_4 相载流子分离效率差的问题。此外, 中空多孔球形结构既可以提高对太阳光的利用率, 还具有较大的比表面积和丰富的活性位点, 有利于催化氧化降解反应的发生, 提高催化剂的催化能力。同时, 利用 SEM、XRD、紫外-可见漫反射光谱、光电流等技术对催化剂的形貌、晶型结构以及光、电性能进行表征和测试, 并探究了具有不同硫化程度 $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4$ 异质结复合材料的光催化性能, 结果表明, $\text{CuCo}_2\text{S}_4@ \text{CuCo}_2\text{O}_4-3$ 对非甾体抗炎药 DCF、有机染料 RhB 和有毒重金属离子 Cr^{6+} 均具有较好的可见光催化去除能力、抗干扰能力和循环稳定性, 在处理污染复杂的环境污水中具有潜在实际应用能力。

参考文献

- [1] Świacka K, Maculewicz J, Świeżak J, *et al.* A multi-biomarker approach to assess toxicity of diclofenac and 4-OH diclofenac in *Mytilus trossulus* mussels—First evidence of diclofenac metabolite impact on molluscs [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 315:120384.
- [2] Jewell K S, Falås P, Wick A, *et al.* Transformation of diclofenac in hybrid biofilm-activated sludge processes [J]. *Water Research*,

- 2016, 105: 559–567.
- [3] Jorge A M S, Athira K K, Alves M B, *et al.* Textile dyes effluents: A current scenario and the use of aqueous biphasic systems for the recovery of dyes [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 55: 104125.
- [4] He J, Zhai W, Wang S, *et al.* Persistently high Cr⁶⁺ removal rate of centi-sized iron turning owing to tribocatalysis [J]. *Materials Today Physics*, 2021, 19: 100408.
- [5] Cheng H, Liu Y, Li X, Adsorption performance and mechanism of iron-loaded biochar to methyl orange in the presence of Cr⁶⁺ from dye wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125749.
- [6] Futalan C M, Kan C C, Dalida M L, *et al.* Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83 (2): 528–536.
- [7] Liu X, Wu F, Qu G, *et al.* Application prospect of advanced oxidation technology in wet process phosphoric acid production [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10 (6): 108868.
- [8] Chen G, Wu G, Li N, *et al.* Landfill leachate treatment by persulphate related advanced oxidation technologies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126355.
- [9] Zheng J, Lei Z. Incorporation of CoO nanoparticles in 3D marigold flower-like hierarchical architecture MnCo₂O₄ for highly boosting solar light photo-oxidation and reduction ability [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 1–8.
- [10] Liu J, Li Q, Xiao X, *et al.* Metal-organic frameworks loaded on phosphorus-doped tubular carbon nitride for enhanced photocatalytic hydrogen production and amine oxidation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 590: 1–11.
- [11] Wang Q, Zhou M, Zhang L, *et al.* A dual mode photoelectrochemical sensor for nitrobenzene and L-cysteine based on 3D flower-like Cu₂SnS₃@SnS₂ double interfacial heterojunction photoelectrode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121026.
- [12] Afroz K, Moniruddin M, Bakranov N, *et al.* A heterojunction strategy to improve the visible light sensitive water splitting performance of photocatalytic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(44): 21696–21718.
- [13] Wang Q, Jiang M, Zhang L, *et al.* Label-free and visible-light driven photoelectrochemical sensor with CuCo₂O₄@CoO Core-shell hybrid rod as photoanode for selective sensing diclofenac [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 397: 139239.
- [14] Jiang M, Gao Y, Wang Z, *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction promoted by a CuCo₂O₄ cocatalyst with homogeneous and heterogeneous light harvesters [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 180–188.
- [15] Gao Q, Wang J, Wang J. Morphology-controllable synthesis of Cu-Co₂O₄ arrays on Ni foam as advanced electrodes for supercapacitors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789: 193–200.
- [16] Wang Q, Zhang L. An in situ engineered CuCo₂S₄@CuCo₂O₄ heterojunction with an O—S interpenetrated interface as a photoanode for selective photoelectrochemical bioanalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(18): 9077–9084.
- [17] Li Y, Yin J, An L, *et al.* FeS₂/CoS₂ interface nanosheets as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Small*, 2018, 14(26): e1801070.
- [18] Gu K, Pan X, Wang W, *et al.* In situ growth of Pd nanosheets on g-C₃N₄ nanosheets with well-contacted interface and enhanced catalytic performance for 4-nitrophenol reduction [J]. *Small*, 2018, 14(33): 1–8.
- [19] Wang X, Li Y, Jin T, *et al.* Electrospun thin-walled CuCo₂O₄@C nanotubes as bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable Zn-Air batteries [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(12): 7989–7994.
- [20] You H, Zhang L, Jiang Y, *et al.* Bubble-supported engineering of hierarchical CuCo₂S₄ hollow spheres for enhanced electrochemical performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(13): 5265–5270.
- [21] Czioska S, Wang J, Teng X, *et al.* Hierarchically structured CuCo₂S₄ nanowire arrays as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 11877–11883. ■
-
- (上接第 136 页)
- [7] Wu S, Wang H, Xiao S, *et al.* Numerical simulation on thermal energy storage behavior of Cu/paraffin nanofluids PCMs [J]. *Procedia Engineering*, 2012, 31: 240–244.
- [8] 毛凌波, 张仁元, 柯秀芳. 纳米铜粉在太阳能集热器循环工质中的分散 [J]. *有色金属*, 2010, 62(1): 22–26.
- [9] 刘景春, 韩建成. 跨世纪高科技材料纳米 SiO₂ 的应用领域 [J]. *化工新型材料*, 1998, (7): 3–6, 47.
- [10] Fang Junfei, Xuan Yimin. Investigation of optical absorption and photothermal conversion characteristics of binary CuO/ZnO nanofluids [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(88): 56023–56033.
- [11] Granata G, Yamaoka T, Pagnanelli F, *et al.* Study of the synthesis of copper nanoparticles: The role of capping and kinetic towards control of particle size and stability [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2016, 18(5): 1–12.
- [12] Xie H, Tian Y, Yang W, *et al.* Nano-copper: Wet-chemical synthesis and applications [J]. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials*, 2017, 48(4): 04060–04065, 04071.
- [13] Kumar D Dhinesh, Arasu A Vala. A comprehensive review of preparation, characterization, properties and stability of hybrid nanofluids [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81(2): 1669–1689.
- [14] 李兴, 陈颖, 莫松平, 等. 表面活性剂对水基纳米流体固液相变特性的影响 [J]. *化工学报*, 2013, 64(9): 3324–3330.
- [15] 王少锋, 夏国栋, 吕远征. 混合比例对复合纳米流体在微通道内的流动换热特性影响研究 [J]. *工程热物理学报*, 2020, 41(7): 1689–1693.
- [16] Xuan Y, Duan H, Li Q. Enhancement of solar energy absorption using a plasmonic nanofluid based on TiO₂/Ag composite nanoparticles [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(31): 16206–16213.
- [17] Chen L, Xu C, Liu J, *et al.* Optical absorption property and photothermal conversion performance of graphene oxide/water nanofluids with excellent dispersion stability [J]. *Solar Energy*, 2017, 148: 17–24. ■