

花状硫化铜级次纳米结构的制备及可见光催化活性研究

赵娟 胡慧芳[†] 曾亚萍 程彩萍

(湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

(2013年3月3日收到; 2013年3月27日收到修改稿)

本实验以氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和二硫化碳 (CS_2) 为原料, 以乙二醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) 为溶剂, 通过溶剂热法成功制备了具有可见光活性的花状硫化铜 (CuS) 级次纳米结构. 并利用 X 射线粉末衍射技术 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 等技术对其进行了表征, 利用紫外可见吸收光谱 (Uv-vis) 分析了其光学性能, 并以甲基橙为目标降解物对其可见光催化活性进行了研究. 结果表明: 花状 CuS 级次纳米结构具有很高的可见光催化活性, 与体相 CuS 粉末相比有很大的提高, 在自然光照射下对甲基橙的降解率可以达到 100%. 同时本文对花状级次纳米结构的形成机理进行了分析.

关键词: 硫化铜, 溶剂热, 级次纳米结构, 光催化**PACS:** 81.16.Be, 81.16.Hc, 78.67.pt**DOI:** 10.7498/aps.62.158104

1 引言

环境污染和能源紧缺问题是当今人类面临的两大挑战. 为此太阳能的开发成为解决日益突出的能源和环境问题的关键. 作为其重要部分半导体光催化技术已经受到众多科技工作者广泛研究^[1]. 以 TiO_2 为代表的传统光催化剂因其化学稳定性, 无毒以及高光催化活性成为目前研究最广泛的光催化剂之一^[2-4], 但由于其带隙宽, 只能响应紫外线和近紫外线, 对太阳能的利用率低 (约为 5%), 极大地制约了其市场化发展, 因此研制具有可见光活性的高效光催化剂是当前研究的热点. 目前研究较广泛的半导体光催化剂主要是过渡金属氧化物和硫化物. 与金属氧化物相比, 硫源更容易得到, 且可以通过改变反应条件很好的控制其形状和尺寸, 金属硫化物的制备相对来说更简便. 近年来用金属硫化物作为光催化剂取得一些突破: PbS 和 CdS 纳米线在紫外光下对罗丹明 B 和甲基橙具有较高的光催化活性^[5], 多孔 ZnS 微米球 N 掺杂后在可见光下对酸

性橙 7 具有很高的光催化活性^[6], 但是以 CuS 作为光催化剂的报道较少.

硫化铜因具有多种化学计量组成、化合价态、形貌结构拥有多种特殊性质而成为研究的热点^[7]. 作为一种重要的 p 型半导体, 它已经被广泛的应用于太阳能电池^[8]、非线性光学材料^[9]、高容量锂离子电池阴极材料^[10]、纳米开关^[11]、生物传感器^[12]等领域. 近年来通过湿化学合成法^[13]、模板法^[14]、微波法^[15]、水热法^[16]等多种方法成功的制备了不同形貌的硫化铜纳米晶体材料, 如纳米颗粒^[17]、纳米棒^[18]、纳米线^[19]及纳米片^[20]等, 但是以花状级次纳米结构呈现的形貌较少. 级次纳米结构是以低维纳米材料为基本单元通过非共价键的相互作用聚集成稳定的具有一定几何外观的有序结构. 这种级次结构不仅继承了纳米结构单元的特性, 又能显现出不同于其构筑单元的优异物理、化学性质, 这使得纳米结构材料的性能更加丰富, 这为进一步设计纳米器件提供了坚实的基础^[21]. Jiang 等^[22]在微乳液中通过重结晶生长得到了级次纳米结构硫化铜, 但其制备周期长, 且结

[†] 通讯作者. E-mail: guf68@hnu.edu.cn

晶度低. Shen 等^[23]通过水热法合成了花状硫化铜微米球,但是此实验需要加入表面活性剂提前合成中间体而不能直接一步得到产物,制备过程复杂. 本实验以氯化铜和二硫化碳为原料,通过低能耗,操作简单且环境友好的溶剂热法直接制备出了形貌新颖的六角相花状硫化铜级次纳米结构. 利用 XRD, SEM, TEM, HRTEM, SAED, UV-Vis 等技术对产物的形貌、结构和光学性能进行了表征和分析. 以难降解的偶氮染料甲基橙为目标降解物,考察了花状 CuS 级次纳米结构在可见光下的光催化活性. 结果表明在自然光的照射下花状 CuS 级次纳米结构能够彻底的降解甲基橙溶液,克服了传统光催化剂光谱响应窄的缺陷,提高了太阳能的利用率,在解决有机污水等环境问题上显示出很好的应用前景.

2 实验部分

2.1 样品的制备

本实验所用试剂均为分析纯. 称取 0.256 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 35 ml 乙二醇,搅拌 5 min,溶液由浅绿色变为浅黄色,然后向溶液中加入 200 μl CS_2 再将混合液转移至 50 ml 聚四氟乙烯水热反应釜中,密封后放入恒温烘箱中于 180 °C 加热 2 h. 反应结束后,自然冷却至室温,将产物离心分离,再用去离子水与无水乙醇交替洗涤数次,于恒温干燥箱中 50 °C 干燥 3 h,得黑色粉末硫化铜样品.

2.2 光催化实验

光催化实验是以花状 CuS 级次纳米结构为催化剂,在自然光下对甲基橙进行降解,其具体步骤如下:将 50 mg CuS 粉末加入 100 ml 20 mg/l 甲基橙溶液,同时加入 3 ml H_2O_2 ,将其置于暗室条件下磁力搅拌 30 min,待甲基橙分子在 CuS 上吸附平衡后置于太阳光下(长沙,夏季 14 点,温度 36 °C)继续磁力搅拌,每 15 min 取样一次,离心后用紫外可见分光光度计测定甲基橙的吸光度 A_x ,甲基橙的降解率 η 按公式

$$\eta = (A_0 - A_x) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

计算,其中 A_0 是甲基橙的初始吸光度, A_x 是光照时间为 X 时甲基橙溶液的吸光度.

2.3 样品的表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Siemens D-5000) 对样品的晶型进行分析,测试条件为 $\text{Cu-K}\alpha$ 线, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$,扫描范围 20°—75°;采用扫描电镜 (FE-SEM, model S-4800) (加速电压 5 kV)、透射电子显微镜和高分辨透射电子显微镜 (TEM, model JEOL-2010) (加速电压 200 kV) 对样品形貌进行表征;采用紫外-可见分光光度计 (Lambda25, Perkin-Elmer, USA) 测试样品的光学性质;采用可见分光光度计 (VIS-7200 型, 上海) 测试甲基橙溶液的吸光度.

3 结果及讨论

3.1 结构形貌分析

图 1 是以乙二醇为溶剂在 180 °C 下反应 2 h 所制备 CuS 粉体的 XRD 谱图,从 XRD 谱图可以看出,样品的衍射峰都与六角相硫化铜 CuS 的标准谱图 (JCPDS No. 78-876) 的衍射峰相符合. 经计算,其晶胞参数为: $a = 0.3790 \text{ nm}$, $c = 1.637 \text{ nm}$,该值与标准卡片的晶胞参数基本一致. 此外,样品的 XRD 谱的衍射峰尖锐且峰值高,说明其具有很好的结晶度. 同时未观察到任何杂质和 CuS 其他晶相的衍射峰,证明样品是纯的六角相硫化铜.

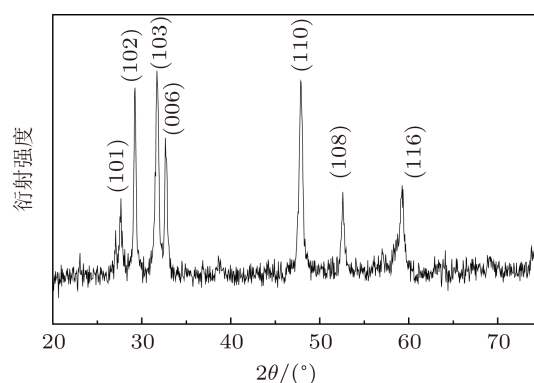


图 1 CuS 级次纳米结构的 XRD 图谱

如图 2(a), (b) 是在 180 °C 下反应 2 h 所制备 CuS 的 SEM 图. 从图 2(a) 可以看出,样品由直径为 2—5 μm 的分散均匀的花状级次结构微米球组成. 图 2(b) 为单个花状球的高分辨 SEM 图. 如图所示,三维花状级次结构微米球由厚度为 15 nm 左右二维纳米片交叉堆叠在一起,这些二维纳米片的中间构成了许多开放的孔状结构,极大的增加了这种微米球的比表面积.

为了进一步了解其生长机理, 对不同反应时间和不同硫源下反应所得样品形貌进行了观察. 图 3(a)—(d) 分别为 180 °C 下反应 1 h, 2 h, 4 h, 8 h 所制备硫化铜样品的 SEM 图. 当反应时间为 1 h 时, 产物为厚度约 15 nm 的密集堆叠的纳米片. 当反应

时间为 2 h 时, 产物为直径 2—5 μm 的均匀分散的花状级次结构微米球. 当反应时间为 4 h 时, 产物直径稍有增大, 且局部出现了团聚变厚的现象. 当反应时间延长至 8 h 时, 产物形状变得越来越不规则, 且团聚越来越多, 几乎看不到花状级次纳米结构.

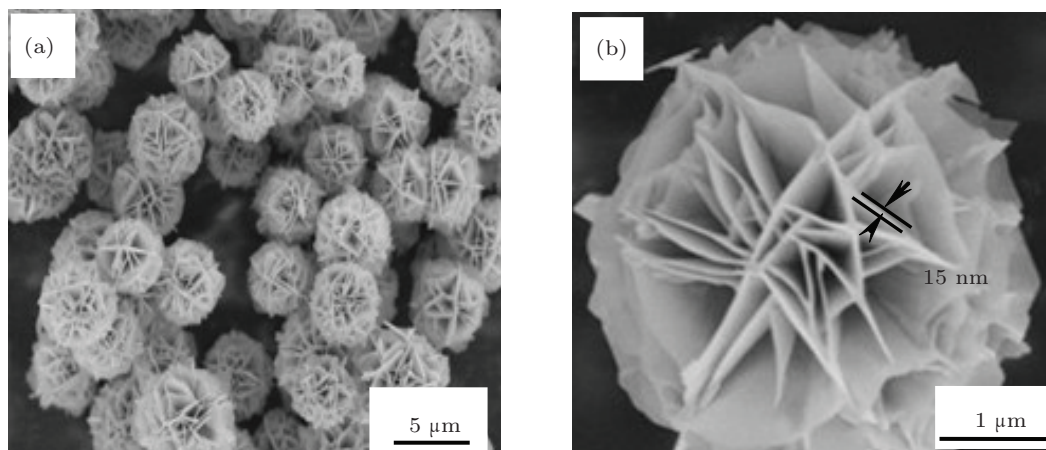


图 2 (a) CuS 级次纳米结构的 SEM 图; (b) 单个 CuS 花状球的 SEM 图

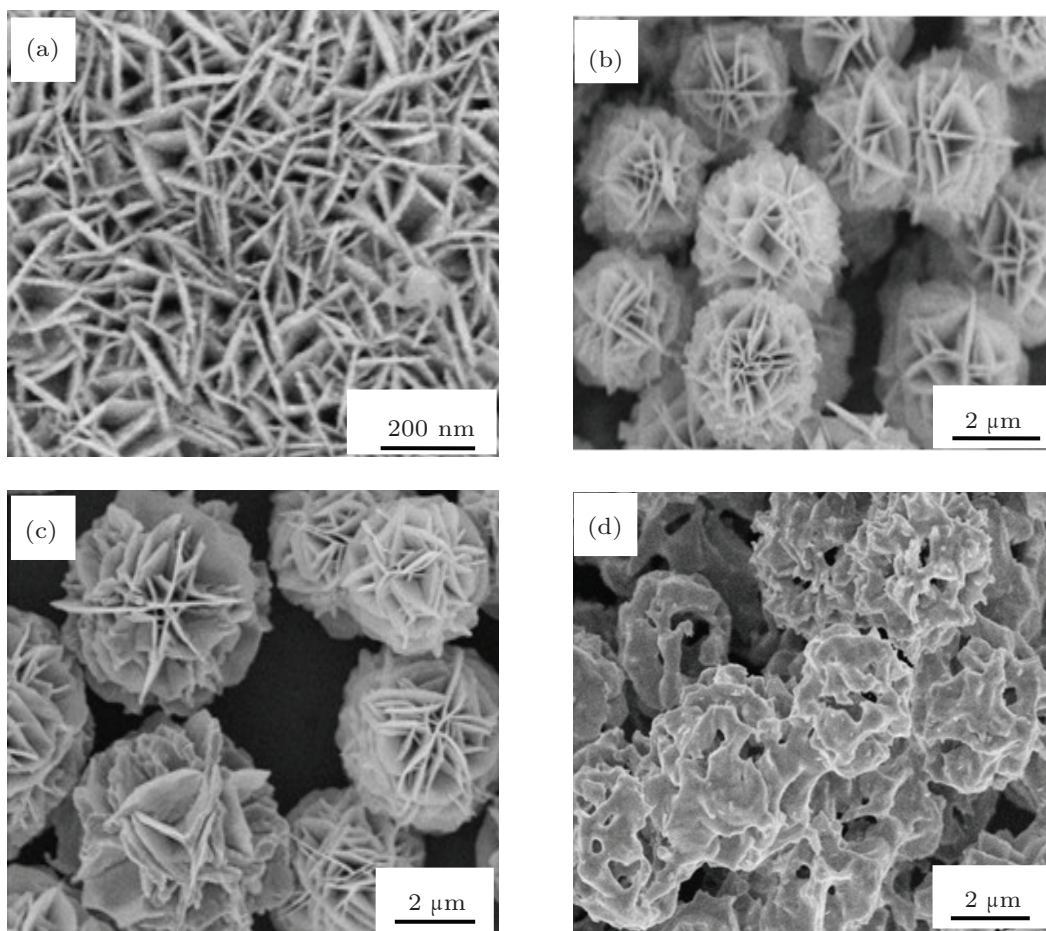


图 3 180 °C 反应 1 h (a); 2 h (b); 4 h (c); 8 h (d) 所得样品 SEM 图

以上实验结果表明:花状硫化铜级次纳米结构可能是由纳米片自组装生成,但是随着反应时间的延长,纳米片越来越易团聚而得不到花状级次纳米结构。

图 4(a), (b) 为不同硫源在 180 °C 下反应 2 h 得到的硫化铜样品的 SEM 图. 以二硫化碳为硫源 (图 4(a)), 产物为由纳米片组成均匀分散的花状级次结构微米球, 而以硫化钠为硫源 (图 4(b)), 得到的产物为 100 nm 左右的由纳米颗粒组成的纳米球. 这主要与硫离子的释放速度有关, 硫离子释放速度越快, 生成的硫化铜晶核来不及生长成纳米片, 直接团聚生成纳米颗粒。

图 5(a) 为单个硫化铜花状球的 TEM 照片, 图中的明暗程度反映出不同的厚度. 从图可以观察到单个的硫化铜是由许多相似的纳米片组装成的一个微米级的花状球, 其直径约为 2 μm. 图 5(b) 是从纳米片上选取一部分所得到的 HRTEM 图, 从图中

可以看出较清晰的六角相硫化铜纳米片的晶格条纹, 说明纳米片结晶良好, 晶面间距 0.189 nm, 对应六角相硫化铜的 (11 $\bar{2}$ 0) 晶面. 样品的选区电子衍射花样 (图 5(b) 中的插图) 由排列整齐的斑点组成, 从这些很清晰电子衍射斑可知组成花状级次纳米结构的纳米片为单晶。

3.2 形成机理分析

由于级次纳米结构材料的反应过程比较复杂, 经过上述实验和表征分析, 初步推测其可能的反应形式如下:

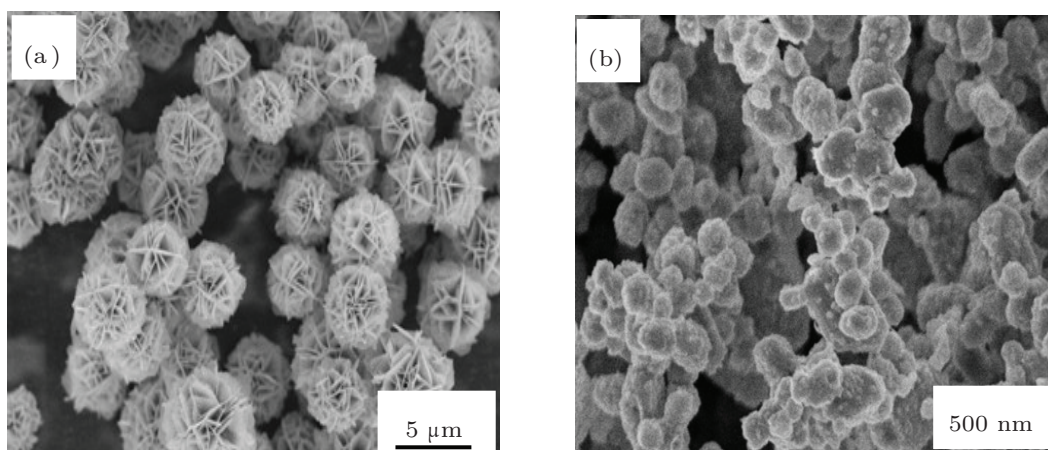
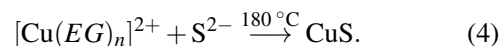
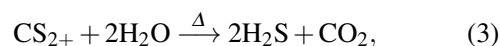
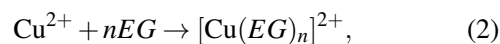


图 4 在 180 °C 反应 2 h 以 CS₂ (a), Na₂S (b) 为硫源所得样品 SEM 图

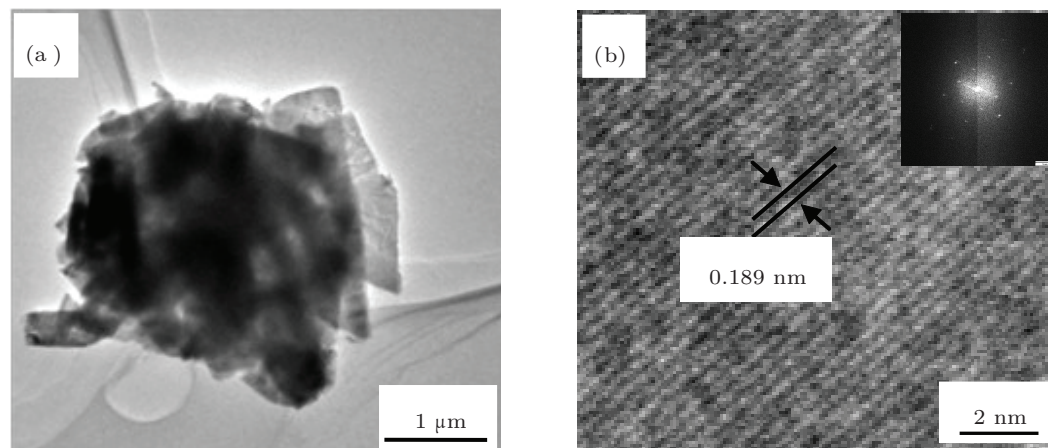


图 5 CuS 级次纳米结构的 TEM (a), HRTEM (b), SAED (b 中插图) 图

CuS 的生长过程可以分为:成核过程、晶体生长过程和自组装过程.首先,铜离子在乙二醇溶液中形成配合物,在搅拌的作用下扩散到二硫化碳分子的表面.随着加热的进行, S^{2-} 渐渐从 CS_2 分子释放出来,配位离子迅速与 S^{2-} 结合生成 CuS 晶核.随着反应的进行,晶核逐渐长大,沿着能量较低的面优先生长逐渐形成纳米片.由于纳米片的两面带有不同的电性,铜原子富集的一侧表现出正电性,而硫原子富集的另一侧表现出负电性,而这些纳米片具有很高的表面能而非常不稳定.为了降低整个体系的能量,二维的纳米片最终会自组装成花状结构而达到稳定状态^[24].在此反应中,以 CS_2 作为硫源非常关键, CS_2 需要在加热的条件下与水反应才慢慢释放出 S^{2-} ,在一定的时间内控制了 S^{2-} 的浓度,防止 S^{2-} 浓度过高导致快速生长而发生团聚.

3.3 光学性能分析

图 6(a) 为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h 制备硫化铜样品的紫外-可见吸收光谱图.由图可以看出,谱图在 $400\text{--}420\text{ nm}$ 范围有一个宽的吸收峰,说明样品在可见光区域存在较高的活性.同时,在近红外区域其吸收有逐步增强的趋势,这是靛铜矿硫化铜的特征吸收^[25].硫化铜级次纳米结构的紫外-可见吸收图谱的峰形与体相材料 CuS 粉末(图 6b)基本一致,但是其特征吸收相对于体相材料发生了一定的蓝移.级次纳米结构的光吸收在 600 nm 之后逐渐增强,而体相材料在 690 nm 之后才呈现吸收增强趋势.这主要归因于硫化铜级次纳米结构的组装单元为纳米片,纳米材料的量子限域效应导致了其吸收发生蓝移^[26].这与一些文献报道的通过不同方法制备的以纳米片为单元的 CuS 的紫外可见吸收图谱基本相似^[27,28].

如图 7(a), (b), (c), (d), (e) 为不同条件下甲基橙溶液的降解曲线.图 7(d) 为同时加入 CuS 级次结构和 H_2O_2 作催化剂时甲基橙溶液的降解曲线,在自然光照下反应 90 min,前 45 min 降解率就达到了 92%,90 min 后降解率达到 100%.同时我们也做了对比实验研究,在自然光的照射下不加入任何催化剂甲基橙的降解率仅为 4.3%(图 7(a)),其几乎没有降解.若仅加入 3 ml 的 H_2O_2 ,降解率仅为 10.1%(图 7(b)).若只加入花状硫化铜级次纳米结构,降解率下降至 72.1%(图 7(c)),而用体相 CuS 粉末和 H_2O_2 作催化剂,甲基橙的降解率只有 60.1%(图 7(e)).

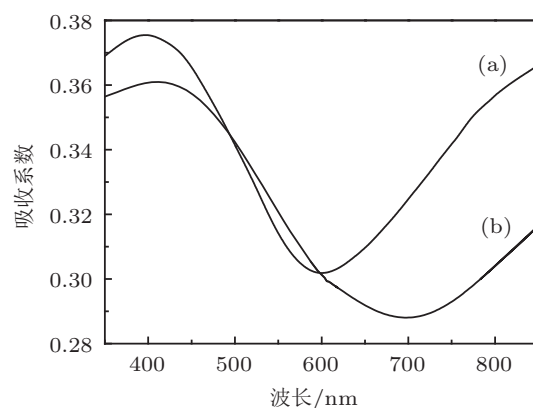


图 6 紫外-可见吸收光谱图 (a) CuS 级次纳米结构; (b) 体相 CuS 粉末

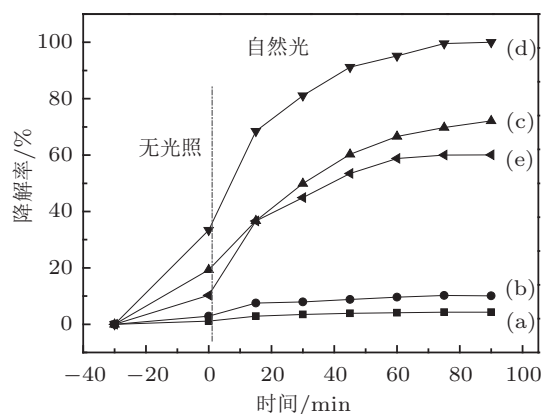


图 7 可见光照射下甲基橙的降解率曲线 (a) 不加任何催化剂; (b) 加入 H_2O_2 ; (c) 只加级次纳米结构 CuS; (d) 同时加入级次纳米结构 CuS 和 H_2O_2 ; (e) 加体相 CuS 粉末和 H_2O_2

光催化实验表明花状 CuS 级次纳米结构在提高光催化活性上有很大的贡献. CuS 级次纳米结构之所以有这么好的光催化活性,根据推测可能由以下原因引起:首先 H_2O_2 是优秀的电子俘获剂,能与光生电子结合从而减少电子和空穴的复合^[29].其次单分散花状级次结构可以提高催化剂的比表面积,较高的比表面积使更多的不饱和表面配位点暴露在溶液中,开放的多孔结构使被降解物更有效地运送到活性部位.同时高的比表面积提高了催化剂的受光面积,能吸收更多光子,产生更多的电子-空穴对,从而提高了光催化反应效率^[30].

4 结论

本论文以氯化铜 ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)、二硫化碳 (CS_2) 为原料,乙二醇 ($C_2H_6O_2$) 为溶剂,用简单的溶剂热法于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h 成功制备了花状 CuS 级次纳米结构.用 XRD, SEM, TEM, HRTEM 和

SAED 对样品进行了表征,表明产品是由厚度约为 15 nm 的单晶纳米片组成花状级次纳米结构,这种结构极大的增加了样品的比表面积,为光催化反应提供了有利的环境. UV-Vis 测试表明样品在可见光区域有较强的吸收,并且相对于体相 CuS 粉末产生了蓝移. 通过降解甲基橙溶液分析了其光催化性能,结果表明:花状 CuS 级次纳米结构在可见光

下具有很高的可见光催化活性,克服了传统光催化剂对太阳能利用率低的缺点,说明此种结构的 CuS 在处理有机污水环境污染问题方面有很好的应用前景.

感谢微纳结构物理与应用技术湖南省重点实验室对本工作的支持.

- [1] Fujishima A, Honda A 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Schmidt C M, Buchbinder A M, Weitz E, Geiger F M 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 13023
- [3] Li D D, Wang L L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 034212 (in Chinese) [李冬冬, 王丽莉 2012 物理学报 **61** 034212]
- [4] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, Zhang J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3760 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 朱忠其, 张瑾 2008 物理学报 **57** 3760]
- [5] Zhang F, Wong S S 2009 *Chem. Mater.* **21** 4541
- [6] Muruganandham M, Kusumoto Y 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 16144
- [7] Gorai S, Ganguli D, Chaudhuri S 2005 *Cryst. Growth Des.* **5** 875
- [8] Yuan K D, Wu J J, Liu M L, Chen L D, Huang F Q 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 132106
- [9] Li F, Bi W T, Kong T, Qin Q H 2009 *Cryst. Res. Technol.* **44** 729
- [10] Chung J S, Sohl L J 2002 *J. Power Sources* **108** 226
- [11] Sakamoto T, Sunamura H, Kawaura H, Hasegawa H, Nakayama T, Aono M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3032
- [12] Lee H, Yoon S W, Kim E J, Park J 2007 *Nano Lett.* **7** 778
- [13] Roy P, Srivastava S K 2007 *Mater. Lett.* **61** 1693
- [14] Mao G, Dong W, Kurth D G 2004 *Nano Lett.* **4** 249
- [15] Liao X H, Chena N Y, Xub S, Yanga S B, Zhu J J 2003 *Cryst. Growth Des.* **252** 593
- [16] Roy P, Srivastava S K 2006 *Cryst. Growth Des.* **6** 1921
- [17] Jiang X C, Xie Y, Lu J, He W, Zhu L Y, Qian Y T 2000 *J. Mater. Chem.* **10** 2193
- [18] Yangnd Y J, Xiang J W 2005 *Appl. Phys. A* **7** 1351
- [19] Lu Q Y, Gao F, Zhao D Y 2002 *Nano Lett.* **2** 725
- [20] Gonçalves A P, Lopes E B, Casaca A, Dias M, Almeida M 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 2742
- [21] Ewers T D, Sra A K, Norris B C, Cable R C, Cheng C H, Shantz D F, Schaak R E 2005 *Chem. Mater.* **17** 514
- [22] Jiang D, Hu W, Wang H, Shen B, Deng Y 2012 *J. Mater. Sci.* **47** 4972
- [23] Shen X P, Zhao H, Shu H Q, Zhou H, Yuan A H 2009 *J. Phys. Chem. Solids* **70** 422
- [24] Gao P X, Ding Y, Mai W, Hughes W L, Lao C S, Wang Z L 2005 *Science* **309** 1700
- [25] Haram S K, Mahadeshwar A R, Dixit S G 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 5868
- [26] Chen L Y, Zhang Z D, Wang W Z 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 4117
- [27] Yu X L, Cao C B 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 1397
- [28] Basu M, Sinha A K, Pradhan M, Sarkar S, Negishi Y, Govind Pal T 2010 *Environ. Sci. Technol.* **44** 6313
- [29] Li F, Wu J F, Qin Q H, Li Z, Huang X T 2009 *Powder Technol.* **198** 267
- [30] Hoffman M R, Marttin S T, Choi W, Bahnemann D W 1995 *Chem. Rev.* **95** 69

Preparation of flower-like CuS hierarchical nanostructures and its visible light photocatalytic performance

Zhao Juan Hu Hui-Fang[†] Zeng Ya-Ping Cheng Cai-Ping

(College of Physics and Microelectronics Science, Hunan University, Changsha 410082, China)

(Received 3 March 2013; revised manuscript received 27 March 2013)

Abstract

Flower-like copper monosulfide (CuS) hierarchical nanostructures composed of nanoplates were successfully synthesized by means of a simple solvothermal process, using $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as Cu-precursor, CS_2 as S-source and ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) as the solvent. The morphology and structure of the product were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The optical properties of the copper monosulfide hierarchical nanostructures were investigated by UV-visible absorption spectra. In addition, the photocatalytic activity of the flower-like CuS hierarchical nanostructures were evaluated by the degradation of methyl orange solution under natural light. Results demonstrate that the as-prepared flower-like CuS hierarchical nanostructures possess high photocatalytic performance, the degradation rate is up to 100% after 90 min degradation under the irradiation of natural light, which is much higher than bulk CuS powder. The formation mechanism of flower-like CuS hierarchical nanostructures was preliminarily analysed, alss.

Keywords: CuS, solvothermal, hierarchical nanostructures, photocatalysis

PACS: 81.16.Be, 81.16.Hc, 78.67.pt

DOI: 10.7498/aps.62.158104

[†] Corresponding author. E-mail: guf68@hnu.edu.cn