doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.05.005

TiO_2/CuS 异质结的制备及光催化降解染料废水的研究

许雅如　江禹燕　陈星仪　刘晓玲　胡巧灵　张洪光*
(齐齐哈尔医学院药学院,黑龙江 齐齐哈尔,161006)

摘　要　以原位沉淀法和水热法混合的合成手段,制备了 TiO_2/CuS 异质结光催化剂。这种异质结改善了单一 TiO_2 半导体光催化剂的缺陷,明显提高了太阳光下光催化降解甲基橙的效率。TiO_2 与 CuS 之间形成的异质结结构和合适的能带结构能够扩展材料对太阳光谱的响应范围并且很好地收集和传输光诱导载流子,从而提高了载流子的分离效率,最终使半导体的光催化活性明显增强。结果表明,太阳光照射 25 min 后,相比于 TiO_2/MnS、TiO_2/CdS 和 TiO_2/ZnS 异质结,TiO_2/CuS 异质结(TiO_2 和 CuS 的摩尔比为 3∶1)对甲基橙的降解效果最佳,降解效率能达到 97.3%。为提高半导体的光催化活性提供了一条可行的路径。

关键词　TiO_2/CuS;异质结;光催化;太阳光;污染物降解
中图分类号:O657.32;O61　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:2095-1035(2021)05-0031-05

Preparation of TiO_2/CuS Heterojunction and Study on Photocatalytic Degradation of Dye Wastewater

XU Yaru, JIANG Yuyan, CHEN Xingyi, LIU Xiaoling, HU Qiaoling, ZHANG Hongguang*
(*College of Pharmacy, Qiqihar Medical University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China*)

Abstract　In this study, a TiO_2/CuS heterojunction photocatalyst was prepared by a combination of in-situ precipitation and hydrothermal methods. This heterojunction improves the defects of a single TiO_2 semiconductor photocatalyst and significantly improves the efficiency of photocatalytic degradation of methyl orange under sunlight. The heterojunction structure and suitable band structure formed between TiO_2 and CuS can extend the response range of the material to the solar spectrum, and can also collect and transmit light-induced carriers well, thereby improving the carrier separation efficiency. The photocatalytic activity of the semiconductor is significantly enhanced. After 25 minutes of sunlight exposure, compared with TiO_2/MnS, TiO_2/CdS and TiO_2/ZnS heterojunctions, the TiO_2/CuS heterojunction (the molar ratio of TiO_2 and CuS is 3∶1) has the best degradation effect on methyl orange, and the degradation efficiency can achieved 97.3%. It provided a feasible way to improve the photocatalytic activity of semiconductor.

Keywords　TiO_2/CuS; heterojunction; photocatalysis; sunlight; pollutant degradation

收稿日期:2021-01-29　　**修回日期**:2021-04-21
基金项目:黑龙江省大学生创新训练项目(201911230067)
作者简介:许雅如,女,在读学生,主要从事 TiO_2 光催化材料的制备及应用。E-mail:2339796079@qq.com
* **通信作者**:张洪光,男,博士,讲师,主要从事无机半导体材料的制备及性能研究。E-mail:zhanghg@qmu.edu.cn

引用格式:许雅如,江禹燕,陈星仪,等. TiO_2/CuS 异质结的制备及光催化降解染料废水的研究[J]. 中国无机分析化学,2021,11(5):31-35.
XU Yaru, JIANG Yuyan, CHEN Xingyi, et al. Preparation of TiO_2/CuS Heterojunction and Study on Photocatalytic Degradation of Dye Wastewater[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5): 31-35.

前言

利用太阳能，通过半导体光催化技术降解印染过程中排放到水中的污染物被认为是解决环境问题的一种可行途径[1]。然而，这项技术的关键是开发低成本、稳定高效的光催化剂[2]。其中，二氧化钛(TiO_2)因其易于制备、化学和热稳定性、无毒且氧化能力强等优点而备受关注[3-4]。然而，TiO_2的禁带宽度太大，且光照后生成的光生电子和空穴容易复合，明显限制了TiO_2材料的实际应用。因此如何有效地利用太阳光进行光降解是一个具有挑战性的问题。

近年来的研究表明，从紫外光吸收区向可见光吸收区转移，可以充分利用太阳光提高样品的光催化活性。异质结的构建是提高TiO_2光催化剂的光电化学性能的有效途径。它不仅能扩展单一TiO_2材料的光谱响应范围，而且由于能带结构的不同，光生电子和空穴能够有效地分离，从而提高材料的光催化效率[5]。

本文以水热法和原位沉淀法为合成手段，可控地制备了TiO_2/CuS异质结。相比于单一的TiO_2微球，在太阳光的照射下，异质结对甲基橙溶液展示出更强的光催化降解效率。这为提高半导体的光催化活性提供了一条可行的路径。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

硫酸钛[$Ti(SO_4)_2$]、氯化铜($CuCl_2\cdot 2H_2O$)、硫代硫酸钠($Na_2S_2O_4\cdot 5H_2O$)、氯化镉($CdCl_2$)、氯化锰($MnCl_2\cdot 4H_2O$)、氯化锌($ZnCl_2$)和乙二胺四乙酸(EDTA)均为分析纯试剂，购自上海阿拉丁试剂有限公司。

1.2 TiO_2微球的合成

用称量纸称取0.240 0 g硫酸钛，倒入烧杯中，向烧杯里加入30 mL去离子水，1.461 0 g EDTA，搅拌30 min。之后把溶液装入50 mL高压反应釜里，放入恒温鼓风干燥箱中，设置反应温度180 ℃，反应时间8 h。反应完后经过离心、洗涤和干燥得TiO_2微球。

1.3 TiO_2/CuS异质结的合成

首先取5个烧杯，编号1、2、3、4、5号，均加入0.079 9 g 1.2中制得的TiO_2微球，然后各加入40 mL乙醇，用超声振荡清洗器振荡30 min；分别称取0.085 2、0.056 8、0.042 6、0.034 1、0.028 4 g $CuCl_2\cdot 2H_2O$，分别加入上述5个烧杯中，搅拌30 min；再分别加入0.012 4、0.082 7、0.062 0、0.049 6、0.041 4 g $Na_2S_2O_4\cdot 5H_2O$，继续搅拌30 min。搅拌完毕后，将其放入振荡搅拌器中，设置温度为70 ℃，反应4 h。反应完毕，经过离心、洗涤和干燥得摩尔比(TiO_2∶CuS)分别为2∶1、3∶1、4∶1、5∶1和6∶1的异质结。采用相同的方法，制备摩尔比为3∶1的TiO_2/CdS、TiO_2/ZnS及TiO_2/MnS异质结。

1.4 光催化性能测试

以20 mg/L甲基橙溶液作为目标降解物，测试摩尔比为2∶1异质结样品的光催化性能为例：用称量纸称取10 mg TiO_2/CuS异质结，加入40 mL甲基橙溶液，在暗室中搅拌1 h。之后放到太阳光下照射，按0、3、5、7、10、15、20、25 min取样。然后用0.25 μm滤膜过滤所取溶液后，用紫外可见分光光度计测定滤液中甲基橙的光吸收曲线。同理，在相同的条件下分别测试纯TiO_2、摩尔比分别为3∶1、4∶1、5∶1和6∶1的异质结的光催化性能。此外，测定太阳光照射25 min后，TiO_2/CdS、TiO_2/ZnS及TiO_2/MnS异质结对甲基橙的降解效果。

1.5 样品表征

用Hitachi S-4800型扫描电子显微镜对样品形貌进行表征；用日本岛津公司X射线粉末衍射仪及赛默飞公司拉曼光谱仪对样品进行物相分析；用日本岛津UV-24508光谱仪记录样品的吸收光谱；用普析通用T6紫外可见分光光度计测定甲基橙溶液的降解吸收曲线。

2 结果与讨论

2.1 物相及形貌分析

图1a是TiO_2微球和所合成TiO_2/CuS异质结(3∶1)样品的XRD测定结果。从图1中可以看出不管是TiO_2还是异质结样品均显示锐钛矿晶相，且所有衍射峰均与PDF卡片21-1272对应，这说明在TiO_2表面包覆CuS后并未改变样品的晶相。但是我们也能看到包覆CuS后所得样品的衍射峰变宽变弱，这是因为CuS附着在TiO_2的表面遮蔽了一部分TiO_2衍射信号导致的。图1b是TiO_2微球和所合成TiO_2/CuS异质结(3∶1)样品的拉曼光谱图。从图中可以看到，两个拉曼光谱中均在150 cm^{-1}出现锐钛矿TiO_2的特征$E_{g(1)}$活动模式，这说明二者均为锐钛矿晶相，这与XRD所得结论一致。然而，也能看到当CuS样品沉积后，150 cm^{-1}处出现的峰强度明显减弱，而且在397、514.6和638.1 cm^{-1}处出现的锐

钛矿特征峰几乎消失不见，这是由 CuS 在 TiO_2 微球表面沉积导致其拉曼信号被掩蔽导致的。以上结论表明，CuS 被成功地沉积到了 TiO_2 微球的表面形成了异质结。

图 2 给出了 TiO_2 微球和所合成 TiO_2/CuS 异质结(3∶1)样品的 SEM 图像。纯 TiO_2 样品是由尺寸为 0.5～1.5 μm 大小的微球组成的，且微球表面光滑、分散性良好(图 2a)。然而，按着 TiO_2 与 CuS 的摩尔比为 3∶1 制备得到的 TiO_2/CuS 异质结样品表面变得粗糙(图 2b)，说明 CuS 被沉积在了 TiO_2 微球的表面，这与 XRD 和拉曼光谱所得结论一致。另外，异质结微球的分散性较差，而且有很多的散落粒子在电镜图片中出现，这说明有一部分 CuS 纳米粒子未完全包覆在 TiO_2 微球表面。

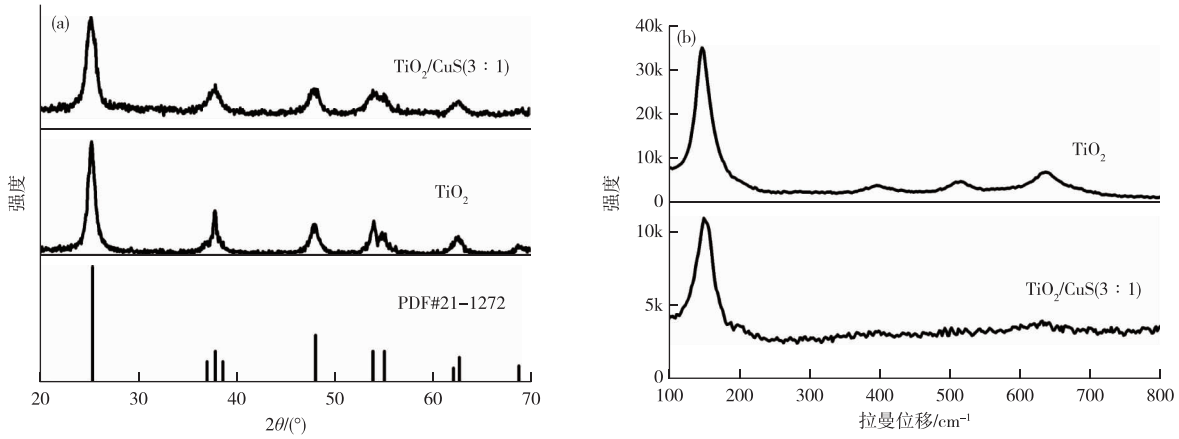
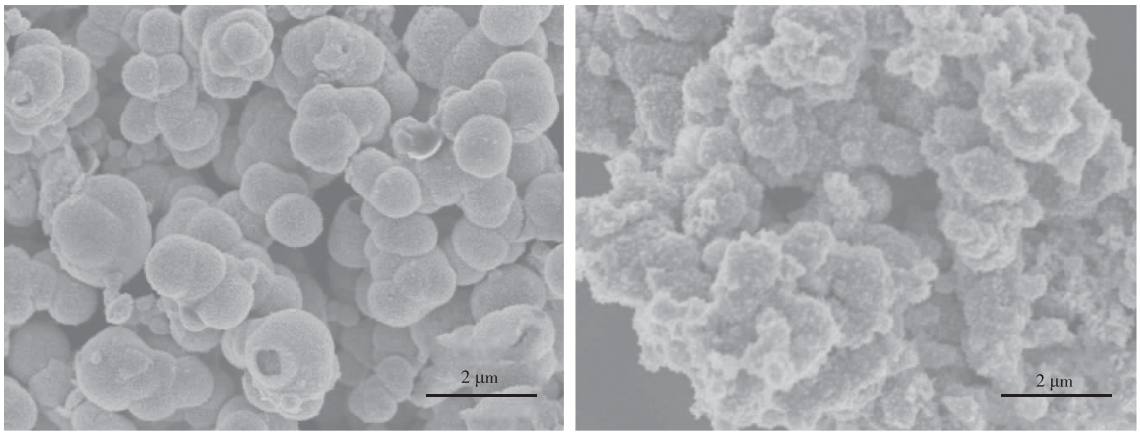


图 1　XRD 和拉曼光谱图

Figure 1　XRD and Raman spectra.



(a)TiO_2微球　　(b)TiO_2/CuS(3∶1)

图 2　SEM 图

Figure 2　SEM images.

2.2　吸收光谱分析

图 3 是 CuS、TiO_2 和各异质结样品的吸收光谱图。从图中可知 CuS 对光的吸收最强，在可见光区有明显的吸收。而 TiO_2 对光的吸收最弱，仅仅对紫外光区有吸收。所有异质结样品对光的吸收范围均居于二者之间。这是因为 CuS 的带隙最小，吸收最大，而 TiO_2 的带隙最宽，吸收最小。异质结由于有一部分 CuS 存在，所以它对光的吸收比 TiO_2 的大，而且当 TiO_2 与 CuS 的摩尔比为 3∶1 时，所得异质结对光的吸收最大。这个吸收数据的顺序与测定的异质结对甲基橙溶液降解效率的大小是一致的，说明形成异质结后扩宽了对太阳光的吸收利用，能有效的增强样品的光催化降解性能。

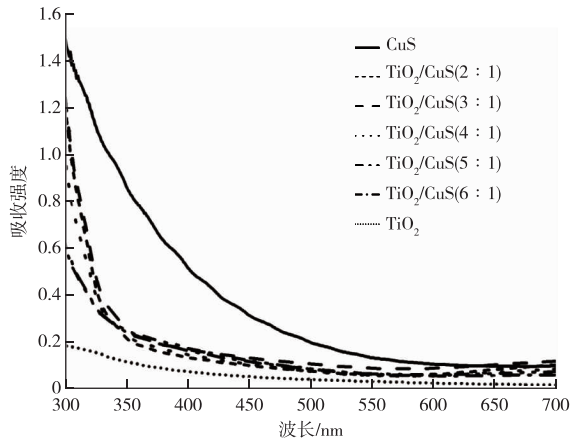


图 3 吸收光谱图

Figure 3 Absorption spectra.

2.3 光催化性能分析

图 4 给出了在太阳光照射下，纯 TiO_2 以及不同摩尔比的异质结样品对甲基橙的降解吸收曲线图。从图中可以看出，空白实验（即在不加催化剂的条件下）显示甲基橙溶液随太阳光照基本未发生降解。当加入任意一种催化剂后，甲基橙均会发生降解，光照 25 min 之后，甲基橙的降解率从大到小的顺序依次为：3∶1 异质结＞4∶1 异质结＞5∶1 异质结＞2∶1 异质结＞纯 TiO_2＞6∶1 异质结。结果表明，形成 TiO_2/CuS 异质结后能明显的提升 TiO_2 样品对甲基橙的降解效率，尤其是当二者的摩尔比为 3∶1 时，大概光照 15 min 左右就能使甲基橙溶液降解完全。由吸收光谱结论可知，3∶1 异质结样品对光的吸收最大。因此能更好地利用太阳光中的可见光部分。另外，由于 CuS 能带结构不同于 TiO_2，二者可形成 II 型异质结，这能显著地提升光生电子和空穴的分离效率，因此延长了光生载流子的寿命，使产生的电子和空穴可以与氧气和水反应生成自由基等活性物质，从而对甲基橙有更好的降解效率。而制备的其他摩尔比的异质结，由于 CuS 的量不是过多就是过少，过多的 CuS 包覆可能会降低 TiO_2 与染料分子的接触，使降解效率降低，而过少的 CuS 不能发挥二者的协同作用，但是也覆盖了 TiO_2 微球表面的活性位点，因此也会使降解效率降低。

为了进一步证明 CuS 包覆的 TiO_2 异质结具有独特的光催化性能。对比了采用相同方法制备的 TiO_2/MnS、TiO_2/CdS 以及 TiO_2/ZnS 异质结对甲基橙溶液的催化性能。具体结果如图 5 所示。从图中的数据可以看出，在大阳光下照射 25 min 后，仅 TiO_2/CuS 异质结样品几乎能完全降解甲基橙，其次是 TiO_2/CdS 异质结对甲基橙降解最多，能达到 45.3%。而 TiO_2/MnS 及 TiO_2/ZnS 异质结对甲基橙的降解很少，仅 19.6%和 12.6%。产生这种现象的原因可能是：MnS 的带隙能为 3 eV，ZnS 的带隙能为 3.6 eV，因此它们与 TiO_2 结合后，也不能有效地利用太阳光中的可见光成分，所以导致降解效率低下。而 CdS 的带隙能大约为 2.4 eV，因此其可以利用太阳光中的可见光，使 TiO_2/CdS 异质结对甲基橙的降解效率升高，但是降解效率依然远远小于 TiO_2/CuS 异质结样品。原因可能是由于 CuS 的带隙能更小，约为 2.15 eV，能更好地吸收和利用太阳光。此外，CdS 和 CuS 的结构与性质有明显的不同，与 TiO_2 形成的异质结的性质可能也有明显的差异，比如它们之间的电子和空穴的迁移效率，对染料分子的吸附效率，以及表面活性位点的暴露程度都会影响异质结样品的最终催化性能。

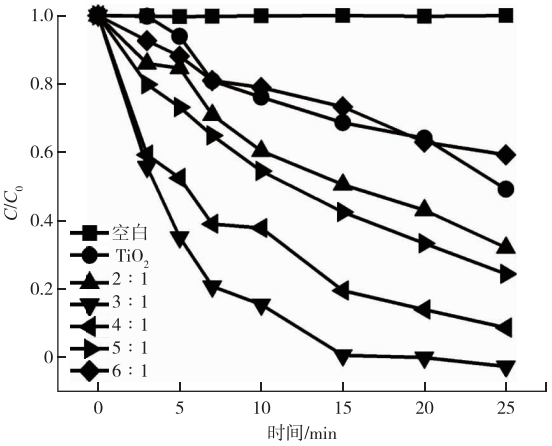


图 4 太阳光照射下，不同 TiO_2/CuS 异质结样品对甲基橙溶液的降解效率

Figure 4 The degradation efficiency of different TiO_2/CuS heterojunctions for methyl orange solution under sunlight irradiation.

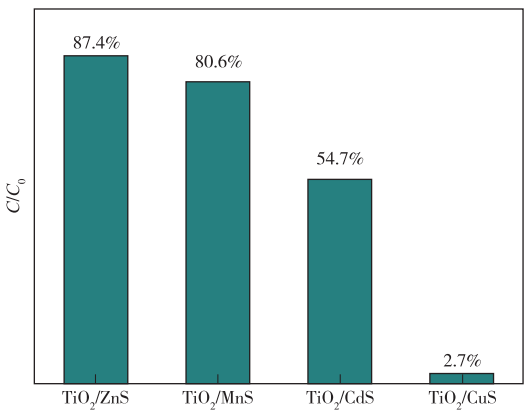


图 5 不同异质结样品对甲基橙的降解效率

Figure 5 The degradation efficiency of different heterojunctions for methyl orange.

2.4　光催化机理

图 6 给出了 TiO_2/CuS 异质结光催化增强的机理。CuS 的导带(CB)电位比 TiO_2 的导带(CB)电位负。因此，CuS 的导带上的激发电子可以转移到 TiO_2 的导带上，而在半导体 TiO_2 上产生的空穴则转移到 CuS 的价带(VB)上，从而实现了光生载流子的有效分离，这将有效地降低光生电子和空穴的复合，从而使材料的光催化性能得到提高。另外，分离的电子和空穴会与氧气及水反应生成大量的活性氧(ROS)物种，这些活性基团将把污染物降解为 CO_2 和 H_2O，最终起到修复环境污染的作用。

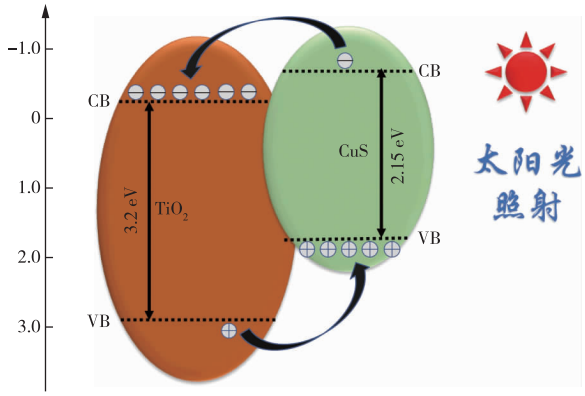


图 6　TiO_2/CuS 异质结的光催化机理图

Figure 6　Photocatalytic mechanism diagram of TiO_2/CuS heterojunction.

3　结论

通过水热法和原位沉淀法，可控地制备了 TiO_2/CuS 异质结样品，并研究了纯 TiO_2 及一系列异质结样品的催化性能。制备的 TiO_2 与 CuS 摩尔比为 3∶1 的异质结光催化剂对甲基橙的降解效率最高，在太阳光照射 15 min 后，甲基橙溶液能被降解完全。而 CuS 含量过多或过少都会使甲基橙的降解效率下降，但基本都强于纯 TiO_2 的催化效率。催化效率的提高是由 p-n 型异质结的形成导致光生电子和空穴有效地分离、光诱导载流子寿命延长导致的。这项工作为开发和设计高效的环境修复光催化剂提供了理论依据。

参考文献

[1] DAS S, MISRA A J, RAHMAN A P H, et al. Ag@SnO_2@ ZnO core-shell nanocomposites assisted solar-photocatalysis downregulates multidrug resistance in Bacillus sp.: A catalytic approach to impede antibiotic resistance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 259: 118065.

[2] LEVCHUK I, HOMOLA T, MORENO-ANDRÉS J, et al. Solar photocatalytic disinfection using ink-jet printed composite TiO_2/SiO_2 thin films on flexible substrate: Applicability to drinking and marine water[J]. Solar Energy, 2019, 191: 518-529.

[3] 李丹丹，姚广铮，梁桂琰，等. 氧化石墨烯复合二氧化钛光催化剂的制备及模拟染料废水处理[J]. 材料工程，2019，47(12)：104-110.
LI Dandan, YAO Guangzheng, LIANG Guiyan, et al. Preparation of GO/TiO_2 composite photocatalyst and treatment of synthetic dye wastewater[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(12): 104-110.

[4] 张嘉明，张洪光，吴瑞，等. 二氧化钛纳米棒的制备及抗菌性能研究[J]. 中国无机分析化学，2018，8(6)：68-70.
ZHANG Jiaming, ZHANG Hongguang, WU Rui, et al. Preparation of TiO_2 nanorods and its antibacterial property[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(6): 68-70.

[5] DU B, WEI Q, CAI Y, et al. Crystal face dependent charge carrier extraction in TiO_2/perovskite heterojunctions[J]. Nano Energy, 2020, 67: 104227.