

Cu_{1.94}S-SnS 纳米异质结的合成及其光催化降解研究

刘嘉文^{a,b,c} 林玮璜^{a,b,c} 王惟嘉^{c,d} 郭学益^{*,a,b,c} 杨英^{*,a,b,c}

(^a中南大学冶金与环境学院 长沙 410083)

(^b中南大学有色金属资源循环利用湖南省重点实验室 长沙 410083)

(^c中南大学有色金属资源循环利用国家地方联合工程中心 长沙 410083)

(^d海南医学院第二附属医院临床医学研究所 海口 570311)

摘要 为提高光催化降解有害染料的活性, 采用热注入-阳离子交换法合成了 Cu_{1.94}S-SnS 单颗粒纳米异质结构材料. 探究在不同温度下(80, 120 和 160 °C), Sn²⁺作为客体离子进行阳离子部分交换所得产物的差异. 通过高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像、高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像、扫描透射电子显微镜能量色散光谱(STEM-EDS)、X 射线衍射和 X 射线光电子能谱仪等分析手段对样品进行表征. 紫外-可见-近红外吸收光谱表明, 合成的 Cu_{1.94}S-SnS 纳米异质结构在可见光范围内具有更高的光吸收度. 通过光催化降解亚甲基蓝和四环素, 对产物的光催化性能进行表征, 发现异质结构有效提高了单一硫化物的光催化活性, 亚甲基蓝(MB)的光降解率从 56%(母体材料 Cu_{1.94}S)提高到 98% (Cu_{1.94}S-SnS 纳米异质结), 四环素(TC)的光降解速率也提高了约 5 倍, 合成的异质结构具有更高的光催化活性.

关键词 硫化铜; 硫化锡; 纳米异质结构; 亚甲基蓝; 光催化

Synthesis and Photocatalytic Degradation of Cu_{1.94}S-SnS Nano-heterojunction

Liu, Jiawen^{a,b,c} Lin, Weihuang^{a,b,c} Wang, Weijia^{c,d} Guo, Xueyi^{*,a,b,c} Yang, Ying^{*,a,b,c}

(^a School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083)

(^b Hunan Key Laboratory of Nonferrous Metal Resources Recycling, Central South University, Changsha 410083)

(^c National & Regional Joint Engineering Research Center of Nonferrous Metal Resources Recycling, Changsha 410083)

(^d Institute of Clinical Medicine (ICM), the Second Affiliated Hospital of Hainan Medical University, Haikou 570311)

Abstract In this study, Cu_{1.94}S-SnS nano-heterostructures were synthesized using the methods of thermal injection-cation exchange to enhance the activity of photocatalytic degradation of hazardous dyes. First, we stirred and mixed octadecene, oleylamine and copper chloride under argon atmosphere and raised the temperature to 180 °C for 15 min. The precursor of Cu_{1.94}S was cooled to 140 °C, and then *tert*-dodecanethiol (*t*-DDT) was added. This solution was rapidly raised to 180 °C for 30 min, and then cooled in ice water to obtain the product of Cu_{1.94}S. Similarly, tin chloride and oleylamine were mixed under argon atmosphere and raised to 160 °C for 30 min, then cooled to 80, 120 and 160 °C, respectively. The Cu_{1.94}S and tri-*n*-octylphosphine suspensions were injected into the precursor solution to react for 30 min. The samples were characterized using various analytical techniques, including high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) images, STEM energy-dispersive spectroscopy (STEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). At lower temperatures (80 and 120 °C), sheet-like Cu_{1.94}S-SnS single-particle nano-heterojunctions were obtained with size of about 57 nm. In contrast, regular shaped heterojunctions could not be obtained at a high temperature (160 °C). The UV-visible near infrared spectrophotometer (UV-Vis-NIR) absorption spectra revealed that the synthesized Cu_{1.94}S-SnS nano-heterostructures exhibited higher light absorption in the visible range. Photocatalytic degradation of methylene blue and tetracycline was used to evaluate the photocatalytic performance of the products. The results showed that the heterostructure effectively improved the photocatalytic activity of the parent material. Specifically, the photodegradation rate of methylene blue (MB) increased from 56% (parent material Cu_{1.94}S) to 98% (Cu_{1.94}S-SnS nano-heterojunction), indicating a significant enhancement in photocatalytic activity. And the photodegradation rate of tetracycline (TC) was also increased by about 5 times. Overall, the synthesized Cu_{1.94}S-SnS heterostructures possessed superior photocatalytic activity, which could be attributed to the effective charge sep-

* E-mail: xyguo@csu.edu.cn; muyicaoyang@csu.edu.cn

Received March 27, 2023; published May 23, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 2022JJ30757), the Qingyuan Innovation and Entrepreneurship Research Team Project (No. 2018001), the Science and Technology Program of Guangdong Province (No. 2018B030323010), the National Natural Science Foundation of China (No. 52262040) and the Natural Science Foundation of Hainan Province, China (No. 821QN411).

项目受湖南省自然科学基金(No. 2022JJ30757)、清远市创新创业科研团队项目(No. 2018001)、广东省科技计划(No. 2018B030323010)、国家自然科学基金(No. 52262040)和海南省自然科学基金(No. 821QN411)资助。

aration and improved light absorption properties. This study provided a new approach to the design and fabrication of efficient photocatalytic materials for environmental remediation.

Keywords $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$; SnS ; nano-heterojunction; methylene blue; photocatalysis

1 引言

当前,水污染引起的环境问题日益突显,其中有毒染料的工业废水处理以及废水中的抗生素残留备受关注,不管是有机染料亚甲基蓝还是四环素排入水系统后,对环境和人类健康都存在危害,且它们在自然条件下都难以降解^[1-3]. 其中光催化技术作为一种绿色可持续的工艺被认为是经济可行的^[4-6]. 理想的光催化剂应具有宽带吸收、有效的光生载流子分离及低成本等特点. 因此,为拓宽吸收光谱,应引进有优异光响应的材料. 在各类光催化剂中,金属硫化物具有良好的光吸收能力、优异的光催化性能等优点,作为一种新型的光催化材料越来越被人关注^[7-8]. 单独的硫化物光催化体系光生电荷复合率高,严重影响了其产业化应用,其中将单一材料体系进行异质结化是提高载流子迁移率的有效方法^[9-10]. 但异质结界面处的晶格应变和缺陷会导致光生电子-空穴的复合损失. 为此,采用阳离子交换法制备单颗粒纳米异质结,减少界面晶格缺陷,在保留母体材料的连续阴离子骨架基础上可实现能级重构,有利于减少晶格缺陷和光生电子空穴的复合,且通过调控交换动力学因素能达到一定范围内的定点和定量交换,获得更高的光催化活性^[11-13].

构造了一种单颗粒纳米异质结 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ - SnS , 用于光催化降解亚甲基蓝染料和四环素,过渡金属硫化物 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 具有铜原子高迁移率及成本低等优点^[14], 而 SnS 作为一种新型材料一直以来是研究的热点,它有优异的光响应,使其在有机染料降解中表现出较高的光催化活性,目前在太阳能电池及光催化等方面都有所应用^[15-18]. 因此,本研究以 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 纳米颗粒(NCs)作为母体纳米材料,以 Sn^{2+} 作为客体离子,采用阳离子交换法制备具有紫外-可见-近红外的宽广谱响应及光生载流子有效分离的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ - SnS 新型纳米异质结光催化剂. 主要探索了在不同温度下对 Sn^{2+} 部分交换产物的影响,比较了各产物在亚甲基蓝和四环素光催化降解方面的光催化活性.

2 结果与讨论

2.1 合成材料的组成结构和形貌分析

$\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 和不同温度下(80, 120 和 160 $^{\circ}\text{C}$)进行 Sn^{2+} 部分交换的纳米颗粒的X射线衍射(XRD)图如图1所示. 特征峰的位置分别在 37.62 $^{\circ}$, 46.31 $^{\circ}$, 48.65 $^{\circ}$, 分别对应久辉铜矿的(804)、(080)和(1204)面(PDF No. 23-0959), 显示了良好的结晶度. 图1(b)、1(c)和1(d)分别是在 80, 120 和 160 $^{\circ}\text{C}$ 下部分交换所得产物的衍射峰, 从 XRD 图

谱中可以看出 80 和 120 $^{\circ}\text{C}$ 部分交换所得产物的衍射峰由独立相 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 和 SnS 共同构成, 而非掺杂的合金相. 且该温度下部分交换得到的产物中关于 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 的衍射峰位置整体向高角度略微偏离了 0.5 $^{\circ}$ ~1.0 $^{\circ}$, 这可以归因于 Sn^{2+} (*ca.* 118 pm)相对于 Cu^{+} (*ca.* 60~77 pm)的半径差^[19], 对内部晶格产生压应力, 引起的晶格畸变, (1204)峰的衍射平面受到抑制. 而在高温下(160 $^{\circ}\text{C}$)进行交换的 XRD 衍射峰与硫锡矿(PDF No. 39-0354)很好对应, 表明在高温下(160 $^{\circ}\text{C}$)进行的 Sn^{2+} 部分交换最可能生成的产物为硫锡矿. XRD 结果表明不同温度下(80, 120 和 160 $^{\circ}\text{C}$) SnS 都有成功交换到 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 纳米晶中, 且 SnS 的晶型为 Herzenbergite SnS .

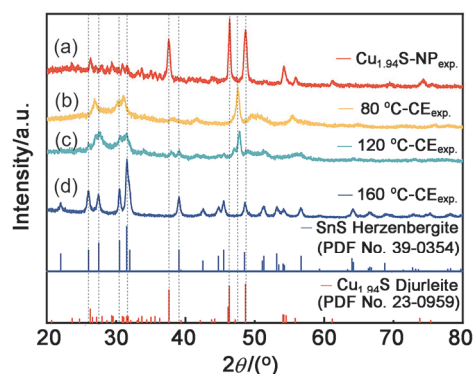


图1 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 纳米颗粒和不同温度下(80, 120 和 160 $^{\circ}\text{C}$)进行 Sn^{2+} 部分交换的产物 XRD 图谱

Figure 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ and nanoparticles of Sn^{2+} cation half-exchange at 80, 120 and 160 $^{\circ}\text{C}$

图2(a1)和2(a2)为 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 的透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电镜(HRTEM)图, 结果表明 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 纳米颗粒为规整的六棱片, 结合快速傅里叶变换(FFT)图和 HRTEM 图像也表明合成的纳米颗粒为单晶, 俯视图像中的晶格条纹均匀排列, 具有 0.196 nm 的晶格间距, 对应于久辉铜矿 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 的(080)面. 根据粒径分布图2(a4)显示 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 的粒径为(59.4 $\pm$ 0.7) nm, 且粒径均一. 如图2(b1)和2(b4)显示 80 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 Sn^{2+} 部分交换的产物保持了初始片状 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 的形态和尺寸, 但相对于母体材料 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ -NCs, 六个棱角不分明, 这是由于颗粒表面的局部晶格膨胀从而导致形状有所改变^[19]. 图2(b2)为 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ - SnS 纳米材料的高分辨透射电镜图像, 计算出其晶格间距为 0.324 和 0.196 nm, 分别对应 Herzenbergite SnS 的(021)面及 Djurleite $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 的(080)晶面间距. 图2(b1)显示 120 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行部分交换所得 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ - SnS 产物的形态和粒径大小基本保持了母体材料的特性. 在图2(b2)中可以观察到明显的亮相和暗相, 表明形成了两个不同的结晶相. 同样的, 计算出

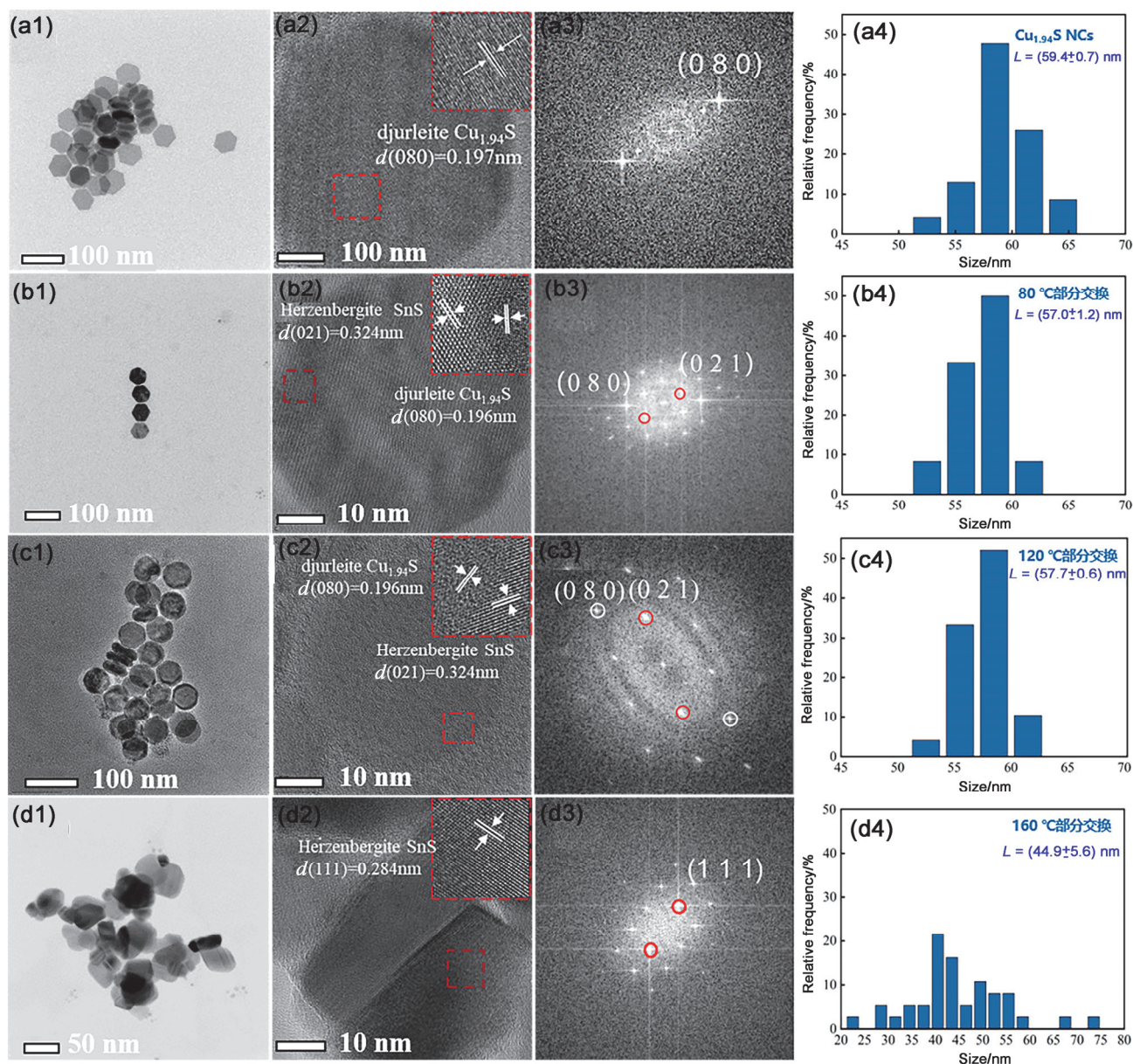


图2 (a1) $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 和(b1) 80, (c1) 120, (d1) 160 °C温度点下进行部分交换的纳米颗粒的TEM图像; (a2) $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 和(b2) 80, (c2) 120, (d2) 160 °C温度下部分交换产物对应的HRTEM图; (a3) $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 和(b3) 80, (c3) 120, (d3) 160 °C温度下部分交换产物对应的FFT模式; (a4) $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 和(b4) 80, (c4) 120, (d4) 160 °C温度下部分交换产物对应的粒径尺寸分布直方图

Figure 2 TEM images of (a1) $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ and products with semi-exchange at (b1) 80, (c1) 120, (d1) 160 °C; HRTEM images of (a2) $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ and products with semi-exchange at (b2) 80, (c2) 120, (d2) 160 °C; FFT mode of (a3) $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ and products with semi-exchange at (b3) 80, (c3) 120, (d3) 160 °C and grain size distribution of (a4) $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ and products with semi-exchange at (b4) 80, (c4) 120, (d4) 160 °C

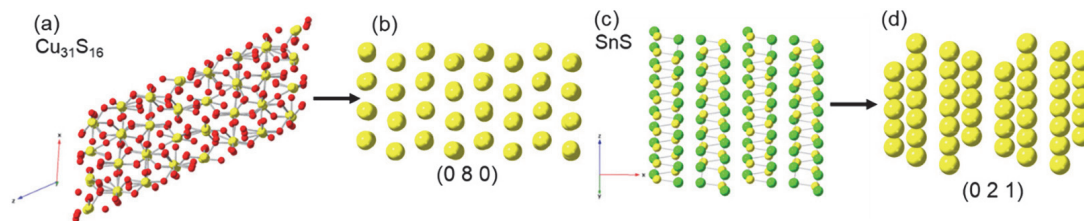


图3 (a)六方密堆积 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 的晶体结构; (b) $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 的(080)面的阴离子排列; (c)正交 SnS 的晶体结构; (d) SnS 的(021)面的阴离子排列

Figure 3 (a) Crystal structure of hexagonal dense stacked $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$; (b) anion alignment for (080) crystal plane of $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$; (c) crystal structure of ortho-rhombic SnS and (d) anion alignment for (021) crystal plane of SnS

晶格间距为 0.324 和 0.196 nm, 结合相应的 FFT 图, 分别对应 Herzenbergite SnS 的 (021) 面及 Djurleite $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 的 (080) 晶面间距. 值得注意的是, 高温下 (160 °C) 交换的 TEM 图 2(d1) 中看出合成的纳米材料相对于初始 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 严重变形, 且粒径尺寸不均, 表明阴离子骨架被完全破坏. 从图 2(d2) HRTEM 计算出晶格间距为 0.284 nm 对应硫锡矿 (SnS) 的 (111) 晶面. 结合对应的 XRD 图谱表明在高温下 (160 °C) 由于阴离子扩散速率增加, 阳离子交换 (CE) 接近热力学平衡, 阻止动力学控制进入亚稳态或者非平衡结构, 原有阴离子 (S^{2-}) 与客体离子 (Sn^{2+}) 存在重新成核生长的可能性^[20].

Crystal Maker 制作的晶体结构图 (图 3) 表明, 在 Sn^{2+} 与 Cu^+ 交换过程中, 交换部分的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 六方密堆结构扭曲成 SnS 的正交晶格. 结合高分辨图分析, 母体 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 材料的阴离子亚晶格畸变将优先沿着垂直于 (080) 面进行, 所得异质结构显示出不完美的外延.

图 4 为不同交换温度下 Cu, Sn 和 S 的元素分布情况. 如图 4(a) 所示, 当温度较低时 (80 °C), Sn 大部分分散在片状边缘; 温度较高时 (120 °C), Sn 分布于整个外壳上 (图 4(b)), 这两个交换温度下 Cu 元素都集中分布在核中间位置, 另一方面, S 元素均匀分布在所有颗粒中, 如图 4 所示. 而在高温下 (160 °C) 进行的阳离子交换产物从图 4(c) 中可以看出其不仅形貌发生了严重变形, 且 Sn 元素和 S 元素均匀分布, 而 Cu 元素只能观察到微弱的信号. 这是交换温度的不同带来的动力学差异引起的, 通过控制较低温度下的阳离子交换速率, 达到对形貌的维持, 获得亚稳态的纳米晶^[20]. 当 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 表面的某个位置中的 Cu 空位达到一定阈值数量时, 开始发生替换. 一般而言, 高曲率表面和低配位面 (如片状侧面和顶点位置) 将成为理想的阳离子交换高能位置^[21]. 当温度较低时 (80 °C) 优先交换面 (外围角) 成为了起始交换反应位点, 随后的交换都倾向于沿着已形成的界面往颗粒内扩

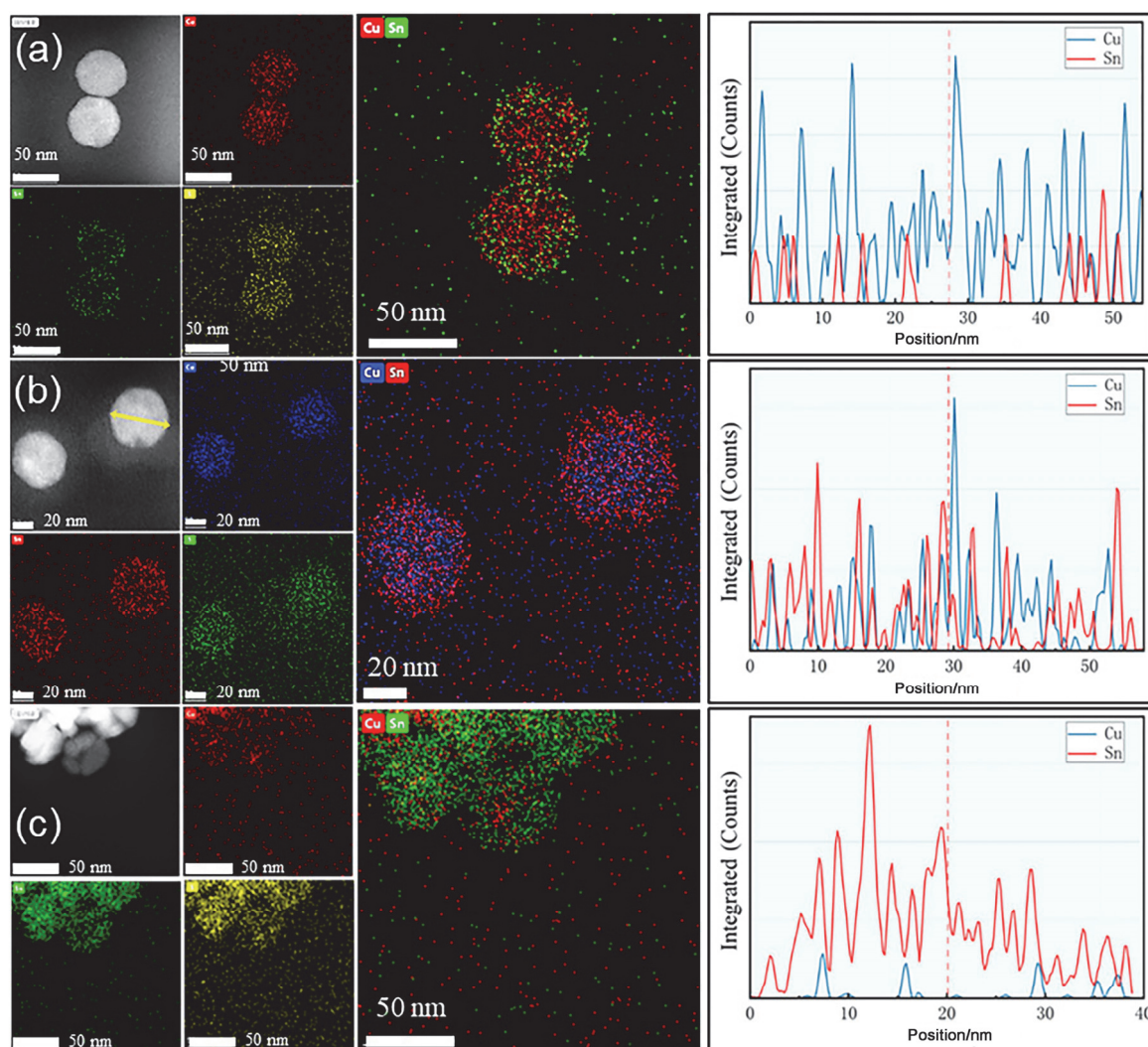


图 4 分别在 (a) 80, (b) 120 和 (c) 160 °C 下进行 Sn 阳离子部分交换的产物的 HAADF-STEM 图像和 STEM-EDS 元素图及对应的 EDS 线扫图谱
Figure 4 HAADF-STEM images, STEM-EDS images and EDS of products by partial cation exchange at (a) 80, (b) 120 and (c) 160 °C

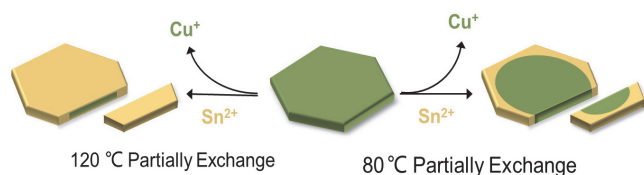


图 5 80 和 120 °C 温度下通过阳离子部分交换过程形成的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 的示意图

Figure 5 Diagram of $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ formed by partial exchange of cations at 80 and 120 °C

散, 已形成的异质界面处的界面能和应变能最小, 比其他未交换区域的反应性更强. 而当温度升高到 120 °C 时可在纳米颗粒表面多个位置几乎同时克服阳离子交换的障碍, 进而难以形成首选成核位置, 如图 5 所示^[22]. 而高温下(160 °C), 过高的交换温度导致了阴离子的迁移率也过高, 导致整个晶格体系崩溃, 最终无法获得单颗粒纳米异质结构^[23-24].

通过 XPS 测量表征了 NCs 和 NHs 的化学组成, 图 6(a)中 XPS 全扫描光谱表明 Cu, Sn, S 和 C 原子的存在, 同时显示了随着阳离子交换的进行, Cu 元素和 Sn 元素的交换过程. 初始材料中, 只观测到了 Cu 元素的存在, 而在不同温度下的部分交换后的样品中观察到了 Cu 与 Sn 元素. Cu 的高分辨率 XPS 光谱图 6(b)中, Cu 2p 的峰

值位置位于 932.4 和 952.4 eV, 分别对应 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}^[25], 值得注意的是, 经过部分交换后 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ NHs 中的 Cu 2p 峰值位置向低能量方向发生了轻微偏移, 这是因为界面处金属元素之间的成键电子有转移^[26], Cu 原子成键状态发生改变, 由原 Cu-S-Cu 键部分转化为 Cu-S-Sn 键. 此外, 值得注意的是 Cu 2p 的峰强度随着阳离子交换而降低, 表示铜元素在反应后有所减少, 进一步证实该反应是交换而非 Sn 掺杂.

经过部分交换后 Sn 的高分辨率 XPS 图 6(c)中 486.5 和 495.0 eV 处的 Sn 峰分别对应 SnS 中的 Sn 3d_{5/2} 和 Sn 3d_{3/2}, 表明 Sn^{2+} 成功交换到 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 中^[27-28]. 在高温下 (160 °C) 所得产物中检测出含 Cu 元素, 这是 XRD 中未反映出来的, 这说明材料中含有少量的 Cu^+ 残余. 在图 6(d)中, 161.8 eV 和 162.9 eV 处 S 2p 的两个强峰为 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}, 这属于金属硫化物的特征峰^[29]. 交换后的 S 的高分辨率 XPS 光谱未在 164 eV 处检测到 SnS₂ 的 S 2p 峰^[30], 再次证明形成了异质结 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$. 同时 S 2p 峰位在进行阳离子交换后向较低位置发生轻微偏移, 表明了 S 原子的化学状态发生改变, 同样也表明 S 原子的化学状态由 Cu-S-Cu 部分转化为 Cu-S-Sn 和 Sn-S-Sn. 高斯拟合结果显示 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2} 分别分裂成两个不同的峰, 也表明了交换后的 S 元素处于两种化学状态(Cu-S 和 Sn-S)^[31].

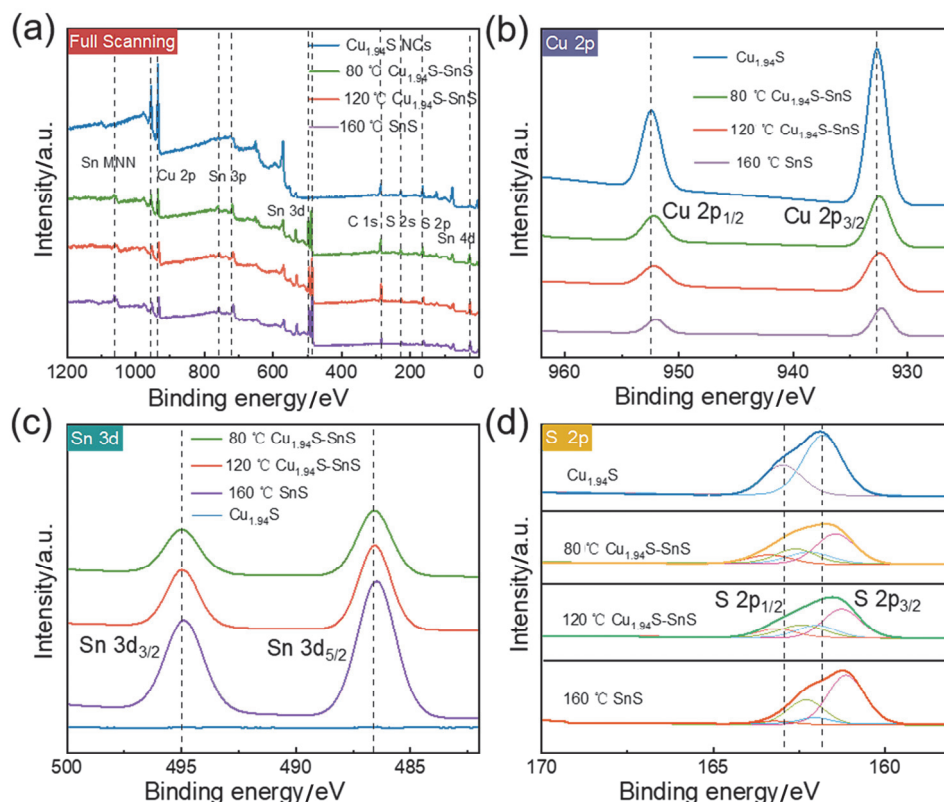


图 6 (a) $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 以及在不同交换温度下阳离子交换后的产物的 XPS 光谱; (b~d) Cu 2p, Sn 3d 和 S 2p 的高分辨率 XPS 光谱(HR-XPS)

Figure 6 (a) XPS survey spectra of $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ and products by partial exchange at different temperatures; (b~d) HR-XPS of Cu 2p, Sn 3d and S 2p

2.2 合成材料的光催化性能

图 7 为合成产物的 UV-Vis-NIR 分光光度计吸收光谱, 根据光学性质数据分析, 所制备的母体材料 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 纳米晶在紫外(UV)到近红外(NIR)范围内都表现出了较强的吸光特性, 也与 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 的窄带隙特点和近红外区域的局域表面等离子激元共振协同效应(LSPR)相符合, 由于铜空位, $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 价带中的大量自由空穴可以与入射近红外 NIR 光一起振荡, 导致了 LSPR^[32-33]. 根据 Kubelka-Munk 公式^[34-35]计算得所制备的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 母体材料带隙值约为 2.52 eV. 经过 Sn 交换所获得的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 纳米异质结在可见光波长范围内的吸光能力加强, 表明所制备的异质结叠加了两种物质的双重吸收特性. 经计算得在 80 和 120 °C 部分交换所制备的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 纳米异质结的带隙值分别约为 2.22 和 2.17 eV, 合适的带隙也意味着该材料在光催化反应中可能具有较好的应用前景. 而在 160 °C 下进行的交换产物并未在近红外区域表现出光响应特性, 且其吸收边在 1100 nm 附近带隙为 1.44 eV, 与材料 SnS 接近^[30].

通过在模拟太阳光照射下对亚甲基蓝(MB)和四环素(TC)的光催化降解研究合成材料的光催化性能. 首先是对 MB 的光催化降解研究, 向 100 mL 的 MB 溶液中添加一定量的不同光催化材料和 2 mL 的 H_2O_2 (30% w/w)溶液, 然后溶液在黑暗中搅拌 30 min, 以建立光催化材料与 MB 之间的吸附-解吸平衡^[36]. 对于 20 mg $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 催化剂(120 °C 下)在添加了 2 mL 的 H_2O_2 后, 在 1 h 内使 MB 溶液完全变色(降解效率为 98%). 为了进行比较, 在相同条件下, 使用同样量的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ NCs, 如图 8(b)所示, 1 h 后仍未完全降解 MB, 这表明合成的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ NHs 相对于 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ NCs 具有更强的光催化活性. 为了证明高光催化性能是由催化剂与 H_2O_2 之间的强协同作用效应引起的, 在相同条件下进行了单独 H_2O_2 和单独 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 材料的光催化实验, 如图 8(c)和 8(f)所示. 单独的 H_2O_2 和 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 在一定程度上也表现出对

MB 的降解(降解效率分别为 24%和 25%), 但降解效率低. 图 8(e)为 160 °C 下进行交换的 20 mg 催化剂在添加了 2 mL 的 H_2O_2 后, 在 1 h 内降解 MB 的 UV-Vis 吸收光谱图, 降解速率与 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 材料接近, 1 h 后的降解效率仅达到 25%. 另一方面, 稳定性也是衡量光催化剂性能的关键. 对 120 °C 下部分交换的样品 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 进行回收循环实验, 在图 10(a)中可看出经过四次循环后, 所制备的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 依然具有良好的光催化降解性能, 光催化效率在重复使用过程中仅下降了 4%, 这可能是由于光催化剂在回收过程中不可避免的损失所致. 同样的, 我们对四环素溶液也进行了光催化降解研究, 在 TC 溶液(10 mg/L)中添加 20 mg 的催化剂, 然后在黑暗中搅拌 1 h 以建立吸附-解吸平衡. 如图 10(b)所示, 在光照 120 min 后, $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 对 TC 的降解效率为 38%, 而生成的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 催化剂(120 °C 下)的降解效率达到 83%, 即异质结材料对 TC 的降解也表现出更好的光催化效率. 对 120 °C 下部分交换的样品 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 进行回收循环实验, 从图 10(d)中可看出经过四次循环后, 依然具有良好的光催化降解性能.

此外表 2 给出了 MB 在 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 材料上的降解速率以及之前报道的一些光催化剂. 结果表明 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 具有良好的光催化活性, 是一种很有前途的光催化剂.

2.3 可能机制

为进一步探究该异质结之间的光生载流子转移机理, 其可能反应过程和机理如图 9(b)所示, 导带(CB)和价带(VB)可以根据 Eqs. 1, 2 计算^[37]:

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{g}} \quad (1)$$

$$E_{\text{CB}} = \chi - E_{\text{c}} - 0.5E_{\text{g}} \quad (2)$$

其中, E_{CB} 和 E_{VB} 分别代表 NC 导带边缘电势和价带边缘电势, χ , E_{c} 和 E_{g} 分别表示半导体电负性, 是组成原

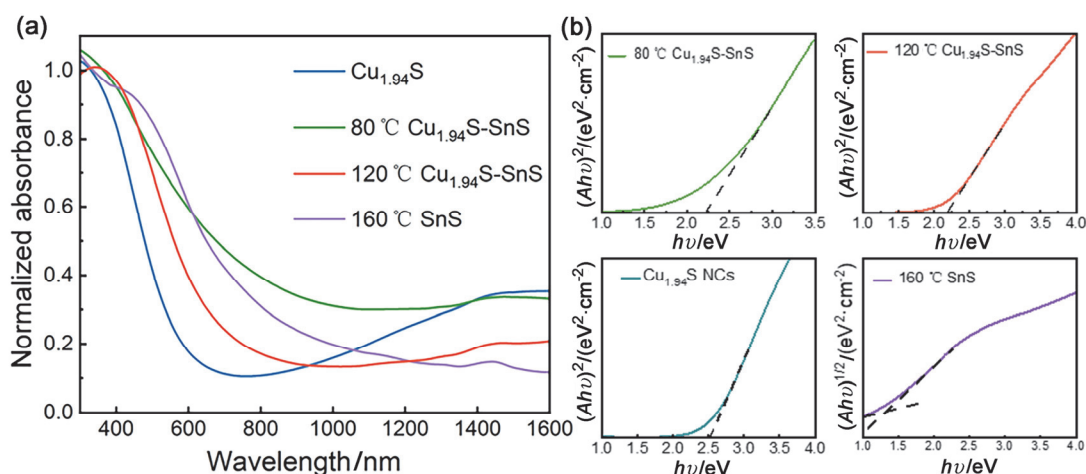


图 7 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 以及在 80, 120, 160 °C 下部分交换后的产物的(a) UV-Vis-NIR 吸收光谱图和(b) Tauc 图

Figure 7 (a) UV-Vis-NIR absorption spectra and (b) Tauc of $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ and products with semi-exchange at 80, 120, 160 °C

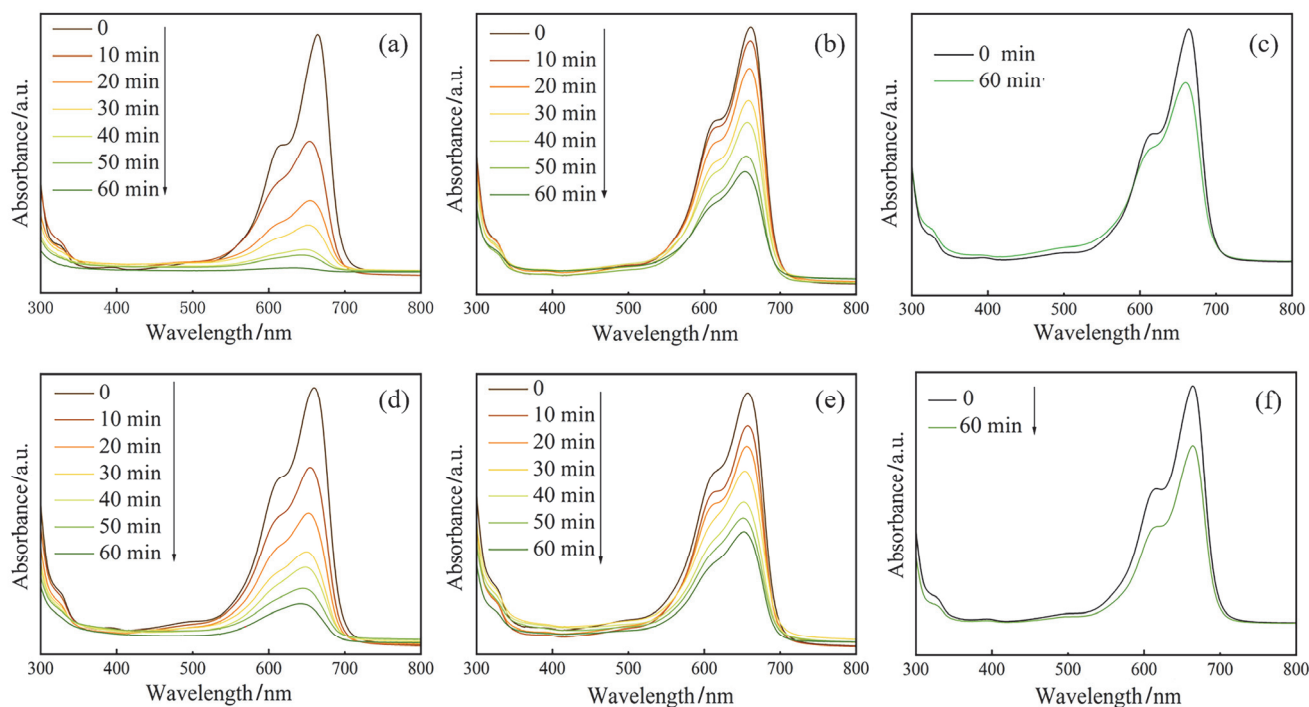


图8 在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下用氙灯(模拟太阳光)照射下不同材料光催化降解 MB 水溶液的 UV-Vis 吸收光谱图. (a) 20 mg (120°C 下) $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 催化剂及 2 mL 的 H_2O_2 ; (b) 20 mg 的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 催化剂及 2 mL 的 H_2O_2 ; (c) 仅 2 mL 的 H_2O_2 ; (d) 20 mg (80°C 下) $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 催化剂及 2 mL 的 H_2O_2 ; (e) 20 mg (160°C 下) SnS 催化剂及 2 mL 的 H_2O_2 ; (f) 20 mg $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 催化剂无 H_2O_2

Figure 8 UV-Vis absorption spectra of aqueous solutions of different materials for the photocatalytic degradation of MB under irradiation with a xenon lamp (simulated sunlight) at $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. (a) 20 mg $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ catalyst and 2 mL of H_2O_2 at 120°C ; (b) 20 mg $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ catalyst and 2 mL of H_2O_2 ; (c) 2 mL of H_2O_2 only; (d) 20 mg $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ catalyst and 2 mL of H_2O_2 at 80°C ; (e) 20 mg SnS catalyst and 2 mL of H_2O_2 at 160°C ; (f) 20 mg $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ catalyst without H_2O_2

子电负性的几何平均值, 自由电子在氢尺度上的能量(约 4.5 eV)和能带隙, 相关数据如表 1 所示. 计算出 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 -0.76 和 1.76 eV, SnS 的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 -0.05 和 1.39 eV^[38].

表1 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 和 SnS 的 CB 和 VB 电位的计算

Table 1 Calculation of the CB and VB potentials of $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ and SnS

材料	χ	E_{g}/eV	E_{CB}/eV	E_{VB}/eV
$\text{Cu}_{1.94}\text{S}$	5.01	2.52	-0.76	1.76
SnS	5.17	1.44	-0.05	1.39

从能带结构看, 基于两种半导体具有一定的电势梯度, 在异质界面形成一个内置电场, 进而造成能带弯曲. 在光催化过程中(图 9(b)), $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 导带中的被激发的电子跃迁到 SnS 的导带, 从而实现光生载流子的有效分离. 由于 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 与 SnS 的价带之间存在势垒, 无空穴转移, 最终 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 价带中的光生空穴和 SnS 导带中积累的电子能有效地参与光催化反应^[10]. 降解过程中, H_2O_2 提供了局部羟基自由基, 且催化剂的催化性能与羟基自由基的量密切相关^[8,39-41]. 图 9(a)中显示了添加了 2 mL 的 H_2O_2 的条件下, 20 mg $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 催化剂和 20 mg $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 催化剂降解 MB 的 $\ln(c_0/c_t)$ 与辐照时间(t)的关系图, 其中 $\ln(c_0/c_t)$ 随着时间呈线性增加, 即该反应为伪一

级反应^[42], 其中 c_0 、 c_t 和线性拟合后的曲线斜率 k 分别为初始浓度、 t 时间的浓度和表观速率常数^[43]. 通过计算发现, 120°C 温度下交换所得的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 纳米异质结的一阶速率常数(0.0559 min^{-1})比 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ (0.0137 min^{-1})的高约 5 倍, 80 和 160°C 的速率常数也分别达到了 0.0302 和 0.0155 min^{-1} , 均高于单纯的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 体系. 同样的, 降解 TC 的 $\ln(c_0/c_t)$ 随着时间呈线性增加, 且 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 纳米异质结的表观速率常数比 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 的高 4.9 倍, 如图 10(c). 光降解的结果表明异质结具有更强的光催化活性^[44].

为进一步探究异质结增强的光催化活性, 利用电化学阻抗谱(EIS)来探究电子转移能力. 从各材料的奈奎斯特图来看, $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 纳米异质结对应的圆弧半径比 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 和 SnS 纳米颗粒的都要小. 图 11 表明 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 具有更高电荷载流子迁移率, 即该方法下的异质结构可以有效抑制光生电子-空穴对的复合, 有利于界面电荷的转移, 以提高材料的光催化活性^[45]. 此外表 2 比较了本研究 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 材料与其他复合材料体系在降解 MB 上差异, 表明 $\text{Cu}_{1.94}\text{S-SnS}$ 异质结能在更短辐照时间下可达到更好的光催化效果, 说明其具有良好的光催化活性, 是一种很有前途的光催化剂.

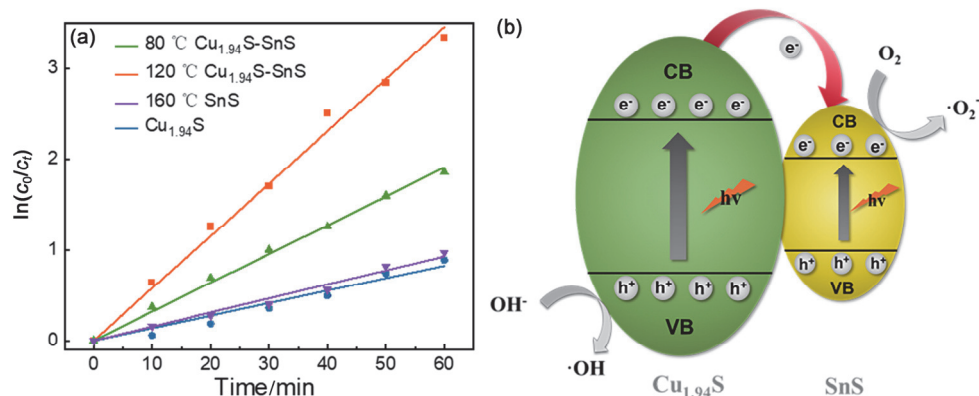


图9 (a)在(25±1) °C模拟太阳光照射下,不同催化剂的溶液中的MB归一化浓度(来自664 nm处的吸光度测量数据)与时间的关系图;(b)模拟太阳光照射下Cu_{1.94}S-SnS催化剂的光生电荷转移机制和光催化机理示意图

Figure 9 (a) Plot of MB normalized concentration (from absorbance measurements at 664 nm) versus time in solution for the different catalysts under simulated sunlight at (25±1) °C; (b) schematic diagram of the photogenerated charge transfer mechanism and photocatalytic mechanism of the Cu_{1.94}S-SnS catalyst under xenon lamp (simulated sunlight) radiation

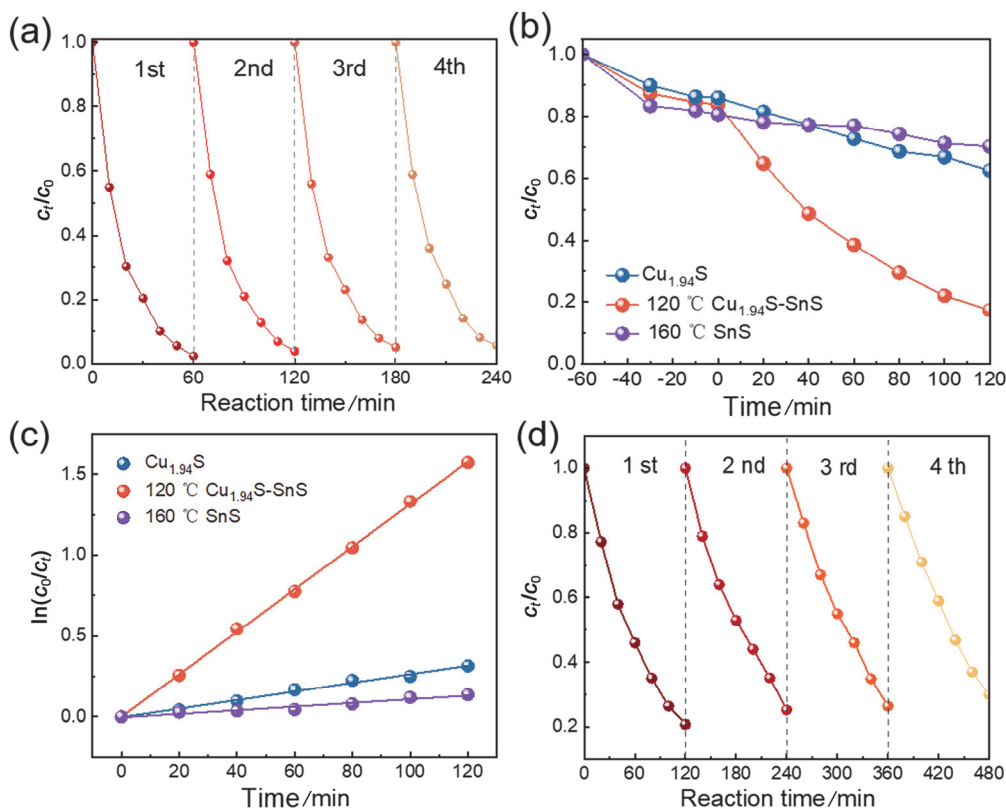


图10 在(25±1) °C模拟太阳光照射下(a) 120 °C下部分交换的Cu_{1.94}S-SnS催化剂降解MB的循环实验;(b)各催化剂对TC溶液的光催化降解;(c)不同催化剂的溶液中TC归一化浓度与时间的关系图;(d) 120 °C下部分交换的Cu_{1.94}S-SnS催化剂降解TC的循环实验

Figure 10 Under irradiation with a xenon lamp (simulated sunlight) at (25±1) °C. (a) stability test of 120 °C Cu_{1.94}S-SnS catalyst for photocatalytic degradation of MB; (b) degradation of TC over the prepared photocatalyst; (c) plot of TC-normalized concentration versus time in solutions with different catalysts; (d) recycle of 120 °C Cu_{1.94}S-SnS catalyst for photocatalytic degradation of TC

3 结论

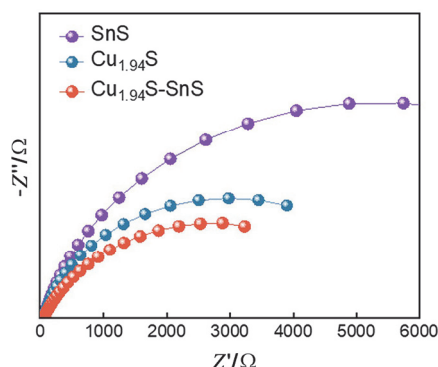
总之,通过阳离子交换法成功制备了纳米片Cu_{1.94}S-SnS单颗粒异质结,以实现高效的光催化降解亚甲基蓝染料和四环素。对比Cu_{1.94}S, Cu_{1.94}S-SnS单颗粒纳米异质结具有更强的光吸收性能和光生载流子分离

能力,即更强的光催化效率。研究表明,在合适温度下(80和120 °C)能够成功合成Cu_{1.94}S-SnS纳米异质结,而在高温下(160 °C)产物无法获得异质结构。SnS不仅作为光催化反应的活性位点,且形成异质结产生的能级差异使光生载流子能得到有效分离转移。通过阳离子交换法对材料进行界面结构调控,有效提升了单一Cu_{1.94}S的

表2 纳米复合材料降解 MB 的光催化效率比较

Table 2 Comparison of the photocatalytic efficiency of different materials for the degradation of MB

材料	光源	辐照时间/min	降解效率/%	参考文献
Cu _{1.94} S-SnS	300 W 氙灯(AM 1.5G)	60	98	当前工作
Cu 掺杂 ZnO/SnS	150 W 氙灯(AM 1.5G)	120	97.2	[46]
ZTPG	紫外光(60 W, 365 nm)	90	98.1	[42]
Cu _{2-x} S-DE 复合物	500 W 氙灯	40	99.1	[39]
Cu@CuS	300 W 氙灯	200	90.6	[7]
UiO-66/g-C ₃ N ₄	350 W 氙灯	240	100	[47]

图11 Cu_{1.94}S, Cu_{1.94}S-SnS 和 SnS 催化剂的 EIS 光谱Figure 11 EIS spectra of Cu_{1.94}S, Cu_{1.94}S-SnS and SnS catalysts

光催化性能。因此, 纳米颗粒 Cu_{1.94}S-SnS 光催化剂可以有效去除废水中的有机染料和残留抗生素, 从而帮助解决环境污染的问题。

4 实验部分

4.1 久辉铜矿 Cu_{1.94}S 纳米片的合成

所有反应均在氩气气氛下进行。片状材料 Cu_{1.94}S 的制备采用了热注射法合成。将 1-十八烯(30.00 mmol)、油胺(24.00 mmol)和无水氯化铜(2.00 mmol)加入到 100 mL 的三颈圆底烧瓶中, 密封并放入带有磁力搅拌的加热系统中, 转速为 500 r/min, 升温至 120 °C 保温 10 min, 抽真空除去烧瓶内的低沸物质及残余水。随后继续升温至 180 °C 保持 15 min。随后将烧瓶冷却至 140 °C 后注入 *t*-DDT (24.00 mmol), 再将其快速升温至 180 °C, 反应 30 min, 最后放入冰水浴冷却至室温。将样品分散在 5 mL 正己烷中, 加入 20 mL 无水乙醇, 放入高速冷冻机进行离心洗涤, 在 8500 r/min 下离心 5 min, 离心温度保持在 15 °C, 重复离心洗涤三次后干燥备用。

4.2 Cu_{1.94}S-SnS 纳米异质结构的合成

所有反应均在氩气气氛下进行。首先是交换液 Sn-OLAm 的制备, 将无水氯化亚锡(0.15 mmol)和油胺(30.00 mmol)装入 100 mL 三颈烧瓶中, 再将其放入带有磁力搅拌的加热系统中, 转速为 500 r/min, 在室温下通氩气 10 min, 再升温至 160 °C 呈澄清透亮的淡黄色, 期间进行多次抽真空-氩气气体填充循环操作, 保温 30

min 颜色无明显变化, 形成稳定的 Sn-OLAm 前驱体。将 Cu_{1.94}S (0.30 mmol)干燥粉末样、1-十八烯(1 mL)和三正辛基膦(1.80 g)在室温条件下超声 10 min, 以制备 Cu_{1.94}S-TOP 悬浮液。将交换液 Sn-OLAm 分别缓慢冷却至 80, 120 和 160 °C, 随后将 Cu_{1.94}S-TOP 悬浮液注入装有前驱体的烧瓶内, 反应 30 min, 最后放入冰水浴冷却至室温, 洗涤步骤如 4.1 节所示。

4.3 光催化性能测试

通过用 300 W 氙灯来模拟太阳光(AM 1.5G)照射, 对 MB 和 TC 进行光催化降解, 研究合成材料的光催化性能。

首先对亚甲基蓝的降解, 向 100 mL MB 溶液(13 mg/L)中添加一定量的不同光催化材料和 2 mL 的 H₂O₂ (30% w/w)溶液, 在光照前, 首先将溶液在黑暗中磁力搅拌 30 min 以建立亚甲基蓝-材料之间的吸附-解吸平衡。然后用氙灯照射悬浮液。每隔 10 min 取样, 用紫外-可见分光光度计分析上清液, 分别在 664 nm 处观察 MB 的最强吸收峰。MB 的降解效率由 Eq. 3 估算^[36]:

$$\text{降解效率}/\% = (1 - \frac{c_t}{c_0}) \times 100 \quad (3)$$

其中 c_0 和 c_t 分别表示初始浓度和时间 t 时的染料浓度。

其次对四环素进行降解, 向 100 mL 的 TC 溶液(10 mg/L)中添加 20 mg 的催化剂, 并在黑暗中连续搅拌 1 h 以达到吸附-解吸平衡。然后用氙灯照射悬浮液, 每 20 min 取样, 用紫外-可见分光光度计在 357 nm 波长下根据特征峰的变化来分析 TC 的浓度变化。TC 的降解效率也由 Eq. 3 估算^[3]。

References

- [1] Li, X. Y.; Pi, Y. H.; Wu, L. Q.; Xia, Q. B.; Wu, J. L.; Li, Z.; Xiao, J. *Appl. Catal., B* **2017**, *202*, 653.
- [2] He, X. H.; Kai, T. H.; Ding, P. *Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 4563.
- [3] Zhao, S. G.; Chen, F. Y.; Song, Y. H.; Hua, J.; Wu, R.; Yang, J. T.; Tang, Y. B. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 109262.
- [4] Chava, R. K.; Do, J. Y.; Kang, M. J. *Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 13614.
- [5] Kadam, S. R.; Ghosh, S.; Bar-Ziv, R.; Bar-Sadan, M. *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 6679.
- [6] Yao, K. L.; Li, J.; Shan, S. Y.; Jia, Q. M. *Catal. Commun.* **2017**, *101*, 51.
- [7] Li, Q. Y.; Wang, F.; Sun, L. Q.; Jiang, Z.; Ye, T. T.; Chen, M.; Bai, Q.; Wang, C.; Han, X. G. *Nano-Micro Lett.* **2017**, *9*, 3.
- [8] Alikarami, S.; Soltanizade, A.; Rashchi, F. *J. Phys. Chem. Solids*

- 2022, 171, 110993.
- [9] Sun, L. Q.; Zhao, Z. C.; Li, S.; Su, Y. P.; Huang, L.; Shao, N. N.; Liu, F.; Bu, Y. B.; Zhang, H. J.; Zhang, Z. T. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2, 2144.
- [10] Yang, H. *Mater. Res. Bull.* **2021**, 142, 111406.
- [11] Cho, G.; Park, Y.; Hong, Y. K.; Ha, D. H. *Nano Convergence* **2019**, 6, 17.
- [12] Li, H. B.; Zanella, M.; Genovese, A.; Povia, M.; Falqui, A.; Giannini, C.; Manna, L. *Nano Lett.* **2011**, 11, 4964.
- [13] Jain, P. K.; Amirav, L.; Aloni, S.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9997.
- [14] Chen, L. H.; Kong, Z. Z.; Tao, H. C.; Hu, H. F.; Gao, J.; Li, G. H. *Nanoscale* **2022**, 14, 3907.
- [15] Biacchi, A. J.; Vaughn, D. D.; Schaak, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11634.
- [16] Fathy, M.; Elyamny, S.; Bishara, A. A.; Roston, G. D.; Kashyout, A. B. *J. Mater. Sci.-Mater. El.* **2020**, 31, 18120.
- [17] Reddy, N. K.; Devika, M.; Gopal, E. S. R. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2015**, 40, 359.
- [18] Yao, K. L.; Liu, Y.; Yang, H.; Yuan, J. Y.; Shan, S. Y. *Colloids Surf., A* **2020**, 603, 125240.
- [19] Liu, Y.; Liu, M. X.; Yin, D. Q.; Qiao, L.; Fu, Z.; Swihart, M. T. *ACS Nano* **2018**, 12, 7803.
- [20] Rivest, J. B.; Jain, P. K. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 89.
- [21] De Trizio, L.; Li, H. B.; Casu, A.; Genovese, A.; Sathya, A.; Messina, G. C.; Manna, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16277.
- [22] Volokh, M.; Mokari, T. *Nanoscale Adv.* **2020**, 2, 930.
- [23] Li, Z. Z.; Saruyama, M.; Asaka, T.; Tatetsu, Y.; Teranishi, T. *Science* **2021**, 373, 332.
- [24] Lesnyak, V.; Brescia, R.; Messina, G. C.; Manna, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9315.
- [25] Chen, Y. G.; Zhao, S.; Wang, X.; Peng, Q.; Lin, R.; Wang, Y.; Shen, R. A.; Cao, X.; Zhang, L. B.; Zhou, G.; Li, J.; Xia, A. D.; Li, Y. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 4286.
- [26] Guo, X. Y.; Liu, S.; Wang, W. J.; Li, C. Y.; Yang, Y.; Tian, Q. H.; Liu, Y. *Nanoscale Adv.* **2021**, 3, 3481.
- [27] Chen, D.; Shen, G. Z.; Tang, K. B.; Lei, S. J.; Zheng, H. G.; Qian, Y. T. *J. Cryst. Growth* **2004**, 260, 469.
- [28] Shown, I.; Samireddi, S.; Chang, Y. C.; Putikam, R.; Chang, P. H.; Sabbah, A.; Fu, F. Y.; Chen, W. F.; Wu, C. I.; Yu, T. Y.; Chung, P. W.; Lin, M. C.; Chen, L. C.; Chen, K. H. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 169.
- [29] Feng, C. H.; Meng, X. P.; Song, X. L.; Feng, X. T.; Zhao, Y.; Liu, G. *RSC Adv.* **2016**, 6, 110266.
- [30] Lei, W. S.; Wang, F. Z.; Lu, B.; Ye, Z. Z.; Pan, X. H. *New J. Chem.* **2022**, 46, 17791.
- [31] Liu, S.; Guo, X. Y.; Wang, W. J.; Yang, Y.; Zhu, C. T.; Li, C. Y.; Lin, W. H.; Tian, Q. H.; Liu, Y. *Appl. Catal., B* **2022**, 303, 120909.
- [32] Zhu, D. X.; Tang, A. W.; Peng, L.; Liu, Z. Y.; Yang, C. H.; Teng, F. J. *Mater. Chem. C* **2016**, 4, 4880.
- [33] Chen, L. H.; Hu, H. F.; Chen, Y. Z.; Li, Y.; Gao, J.; Li, G. H. *Chem-Eur. J.* **2021**, 27, 1057.
- [34] Landi, S.; Segundo, I. R.; Freitas, E.; Vasilevskiy, M.; Carneiro, J.; Tavares, C. J. *Solid State Commun.* **2022**, 341, 114573.
- [35] Ma, Z.-Y.; Ye, L.; Wu, Y.-H.; Zhao, T. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 1173 (in Chinese). (马智辉, 叶丽, 吴雨桓, 赵彤, 化学学报, **2021**, 79, 1173.)
- [36] Tanveer, M.; Cao, C. B.; Aslam, I.; Ali, Z.; Idrees, F.; Tahir, M.; Khan, W. S.; Butt, F. K.; Mahmood, A. *Rsc. Adv.* **2014**, 4, 63447.
- [37] Ye, L. Q.; Liu, J. Y.; Gong, C. Q.; Tian, L. H.; Peng, T. Y.; Zan, L. *ACS Catal.* **2012**, 2, 1677.
- [38] Ralph, G. P. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 734.
- [39] Zhang, X. Y.; Zhou, J. F.; Yang, D. P.; Chen, S. Y.; Huang, J. L.; Li, Z. B. *Catal. Today* **2019**, 335, 228.
- [40] Hosseinpour, Z.; Hosseinpour, S.; Maaza, M.; Scarpellini, A. *RSC Adv.* **2016**, 6, 42581.
- [41] Ilanchezhian, P.; Kumar, G. M.; Siva, C.; Venkatasubbu, G. D.; Kang, T. W.; Kim, D. Y. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 489, 943.
- [42] Kumar, S.; Kaushik, R. D.; Purohit, L. P. *J. Mol. Liq.* **2021**, 327, 114814.
- [43] Yang, L. Y.; Dong, S. Y.; Sun, J. H.; Feng, J. L.; Wu, Q. H.; Sun, S. P. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 179, 438.
- [44] Shao, Z.-Q.; Bi, H.-C.; Xie, X.; Wan, N.; Sun, L.-T. *Acta Phys. Sin.* **2018**, 67, 16 (in Chinese). (邵梓桥, 毕恒昌, 谢晓, 万能, 孙立涛, 物理学报, **2018**, 67, 16.)
- [45] Kumar, G.; Kumar, J.; Bag, M.; Dutta, R. K. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, 292, 121040.
- [46] Dharmana, G.; Gurugubelli, T. R.; Masabattula, P. S. R.; Babu, B.; Yoo, K. *Catalysts* **2022**, 12, 3.
- [47] Zhang, Y.; Zhou, J. B.; Feng, Q. Q.; Chen, X.; Hu, Z. S. *Chemosphere* **2018**, 212, 523.

(Lu, Y.)