

Hydrothermal Preparation and Photocatalytic Properties of CuS Nanoparticles

Zhaoliang Liu¹, Xiao Luo^{1*}, Yanan Ma¹, Xiong Zhang¹, Chuankun Zhang¹, Cheng Shao¹, Yu Zhang², Wei Li¹

¹School of Science, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan Hubei

²School of Materials Science and Engineering, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan Hubei

Email: luox@huat.edu.cn

Received: Nov. 4th, 2017; accepted: Nov. 18th, 2017; published: Nov. 24th, 2017

Abstract

Copper sulfide as an important transition metal sulfide is widely used in catalytic, nanoswitch and energy storage. In this paper, CuS nanoparticles were successfully synthesized by a facile hydrothermal method, using citric acid as surfactant and copper sulfate and thiourea as raw materials. The as-prepared samples were characterized by XRD and SEM. And the photocatalytic properties of CuS nanoparticles were investigated by using methyl orange as pollutant under ultraviolet and visible light irradiation. The results show that the size and dispersibility of CuS nanoparticles is determined by the citric acid concentration. And the CuS nanoparticles exhibit photocatalytic activity under both ultraviolet and visible light irradiation.

Keywords

Nanomaterials, CuS, Photocatalytic, Hydrothermal

CuS纳米粒子的水热制备及其光催化性能研究

刘兆梁¹, 罗 啸^{1*}, 马亚楠¹, 张 雄¹, 张传坤¹, 邵 城¹, 张 喻², 李 伟¹

¹湖北汽车工业学院理学院, 湖北 十堰

²湖北汽车工业学院材料科学与工程学院, 湖北 十堰

Email: luox@huat.edu.cn

收稿日期: 2017年11月4日; 录用日期: 2017年11月18日; 发布日期: 2017年11月24日

*通讯作者。

摘要

硫化铜作为一种重要的过渡金属硫化物在催化、纳米开关和储能等领域具有广泛的应用。本文采用简易水热法,以柠檬酸为表面活性剂,硫酸铜和硫脲为原料,反应10 h成功合成CuS纳米粒子。采用XRD、SEM等手段对产物进行了表征分析。以甲基橙为目标污染物,分别在紫外光和可见光照射下考察了CuS纳米粒子的光催化性能。结果表明:柠檬酸浓度会显著影响CuS的尺寸和分散性;CuS纳米粒子同时具有紫外和可见光催化活性。

关键词

纳米材料, CuS, 光催化, 水热法

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,半导体金属硫化物因其特殊的结构和优异的物理化学性质备受关注,诸如CuS [1]、ZnS [2]和CdS [3]等。其中,窄带隙半导体CuS (Eg: 1.2~2.0 eV)作为一种重要的金属硫化物,在催化[4]、纳米开关[5]和储能[6]等领域获得了广泛关注,成为了研究热点。CuS较窄的带隙以及可见光下显著的光谱响应,使其在光催化降解污染物领域成为新宠。纳米光催化剂的光催化降解效率与其形貌、尺寸和比表面积等密切相关。为了获得不同形貌的硫化铜纳米材料,科研人员开发了多种制备方法,比如,水热法[7]、化学沉淀法[8]和电化学沉积法[9]等。其中,水热制备方法具有结晶度高、操作简便、分散性好等优点。王杰[10]等人报道的CuS纳米棒和微米球对亚甲基蓝具有一定的光催化效果。景志红课题组[11]以聚乙二醇为表面活性剂,以氯化铜和硫代乙酰胺为铜源、硫源,在160℃下水热反应制备得到管状立方相CuS。该样品对罗丹明和甲基橙具有较好的紫外光光催化效果。因此,探索CuS的制备方法,并将其应用于光催化领域的研究,是我们研究的热点。

本文以硫酸铜和硫脲为原料,一水柠檬酸作为表面活性剂,通过一步简单的水热法制备了CuS纳米粒子,并以甲基橙为目标污染物,分别在可见光和紫外光照射下考察了CuS纳米粒子的光催化性能。

2. 实验

2.1. 试剂

一水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)、氢氧化钠(NaOH)和一水合柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)购买于国药集团化学试剂有限公司。所有药品均为分析纯。

2.2. 实验过程

分别称取三组原料,每组质量为86.00 mg的五水硫酸铜,39.60 mg的硫脲和1.12 mg的氢氧化钠,每组加入质量不同的一水合柠檬酸,分别是157.60 mg、105.10 mg、52.50 mg。然后分别加入到容量为100 mL反应釜中,加入50 mL去离子水。常温下搅拌30 min使其混合均匀,出现浑浊现象。将所得液

体在 160℃ 条件下水热反应 10 h。自然冷却后，取其上层清液，离心取出沉淀，用水和酒精分别洗若干遍，并干燥，得到产物。

2.3. 分析表征

利用 X 射线衍射仪(PANalytical B.V. X'Pert PRO)和扫描电子显微镜(Nova NanoSEM 450)表征材料的形貌和结构。

2.4. 光催化活性测定

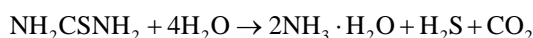
称取 50 mg 制备的 CuS 粉末加入到 50 mL 质量浓度为 10 mg/L 甲基橙溶液中，在黑暗环境中搅拌使样品与溶液达到吸脱附平衡。然后在 350 W 金卤灯照射下模拟可见光，在 400 W 汞灯照射下模拟紫外光。每间隔 10 min 取样，8000 rpm 离心取上清液。接着用紫外可见分光光度计(UH5300, Hitachi)测定吸光度并分析光催化性能。

3. 结果和讨论

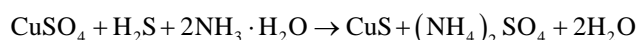
CuS 的光催化降解有机污染物机理可用图 1 进行说明：经光照后，CuS 纳米粒子内部产生光生电子 - 空穴对，当电子和空穴分别迁移到颗粒表面时，光生电子与 O₂ 结合产生超氧自由基(O[•]₂)，而光生空穴与 H₂O 产生羟基自由基(*OH)。超氧自由基和羟基自由基具有很强的氧化还原能力，可以将污染物矿化降解成无害物质。

图 2 为不同柠檬酸浓度制备的 CuS 样品的 XRD 图。图中的 8 个峰值，27.608°、29.104°、31.613°、32.620°、38.844°、47.974°、52.654°和 59.221°，分别与标准卡片(JCPDS No. 06-0464)中的晶面(101)、(102)、(103)、(006)、(105)、(110)、(108)和(116)相吻合，这表明合成的样品为六方相 CuS。同时在 XRD 图谱中没有发现其他物相的杂峰，这说明制备的样品为 CuS。

图 3 为不同柠檬酸浓度条件下合成 CuS 的 SEM 图，可见，水热反应得到了形貌不规则的 CuS 纳米粒子。通过图中对比可发现，水热反应过程中，当柠檬酸浓度较低，为 1.05 g/L 时，产物 CuS 颗粒尺寸较大，且团聚现象严重。当柠檬酸的浓度增加到 2.10 g/L 时，CuS 颗粒尺寸减小，聚集性降低，分散性变好。继续增加柠檬酸浓度到 3.15 g/L，所得产物的尺寸与分散性与柠檬酸浓度为 2.10 g/L 时差别不大。我们推测，出现这种现象的原因主要是：在水热反应阶段，硫脲首先发生水解。



生成的 H₂S 与溶液中的 Cu²⁺ 发生反应生成 CuS。



表面活性剂柠檬酸在反应中会与金属阳离子产生比较强的螯合作用，柠檬酸中的羧基可以紧密地吸附在 CuS 表面[12]，从而抑制了 CuS 晶核的生长速度。因此，随着柠檬酸浓度的增加，CuS 颗粒尺寸减小，分散性变好。而当柠檬酸浓度过高时，在 CuS 晶核生长阶段，其表面吸附的柠檬酸的量已到达饱和，故继续提高柠檬酸的量，对其尺寸和分散性的改变影响不大。

图 4 为不同柠檬酸浓度合成 CuS 在紫外和可见光源照射下对有机污染物甲基橙的光催化降解曲线图。图中实线为 CuS 在可见光照射下光催化降解甲基橙曲线，虚线为 CuS 在紫外光照射下光催化降解甲基橙曲线，黑色曲线为没有添加 CuS 的甲基橙溶液在紫外/可见光照射下的降解曲线。实验发现 CuS 不仅在紫外光照射下具有光催化能力，而且在可见光照射下也具有光催化能力。表明 CuS 是一种潜在的可见光光催化材料。当柠檬酸浓度为 1.05 g/L 时，CuS 在两种不同光源照射下的光催化降解甲基橙曲线基本相同，在 20 分钟内可以将甲基橙溶液降解一半左右。当柠檬酸浓度为 2.10 g/L 和 3.15 g/L 时，所得的

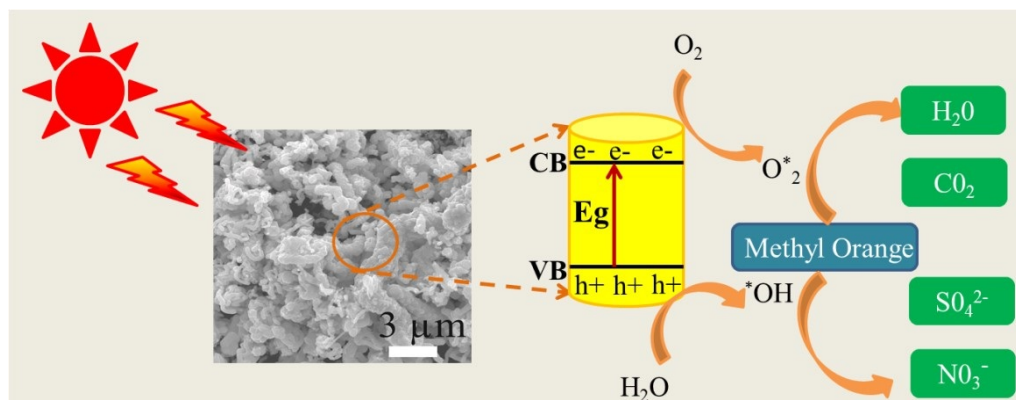


Figure 1. The principle diagram of photocatalysis by CuS

图 1. CuS 光催化原理图

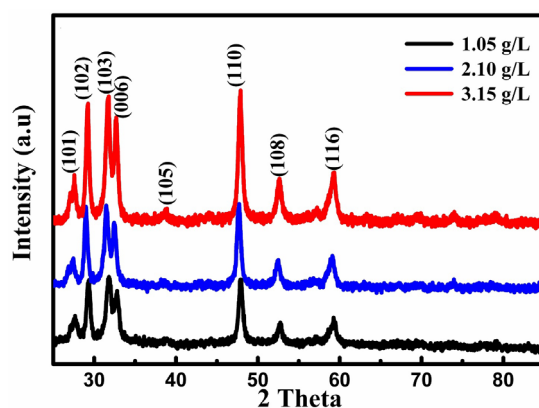


Figure 2. XRD patterns for CuS using different citric acid concentration

图 2. 不同柠檬酸浓度制备的 CuS 的 XRD 图

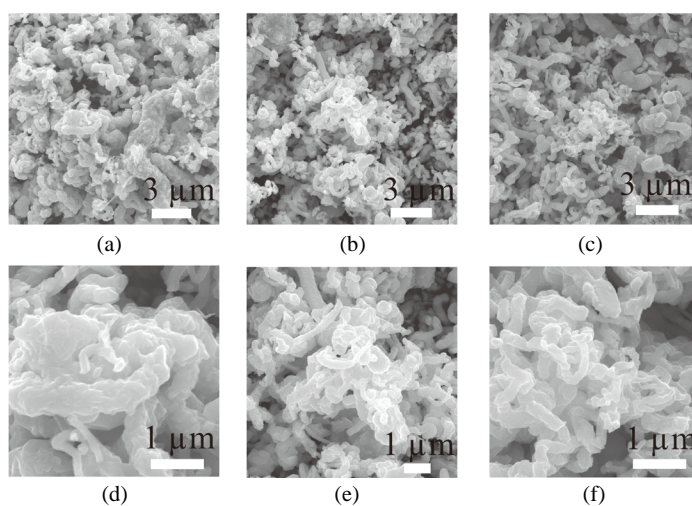


Figure 3. The scanning electron microscope (SEM) images of CuS using different citric acid concentration (a and d) 1.05 g/L, (b and e) 2.10 g/L, (c and f) 3.15 g/L

图 3. 使用不同浓度柠檬酸合成 CuS 的扫描电子显微镜(SEM)图: 柠檬酸浓度(a 和 d)为 1.05 g/L, (b 和 e)为 2.10 g/L, (c 和 f)为 3.15 g/L

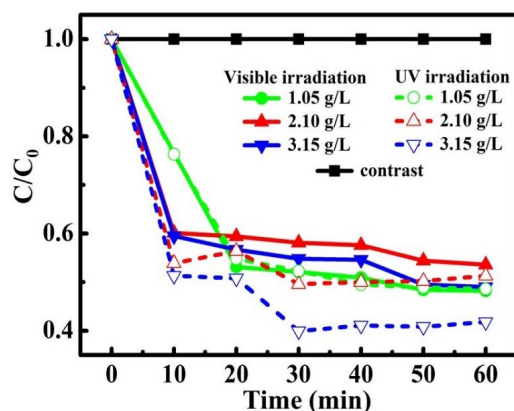


Figure 4. The photocatalytic properties of CuS prepared by different citric acid concentration under Ultraviolet/Visible light irradiation

图 4. 不同柠檬酸浓度合成 CuS 在紫外/可见光照射下的光催化性能

CuS 纳米粒子可以在 10 分钟左右将甲基橙溶液降解一半左右。出现这种现象的原因可能是：与低柠檬酸浓度制备出的 CuS 样品相比，在柠檬酸浓度为 2.10 g/L 和 3.15 g/L 的条件下制备出来的 CuS 纳米粒子具有更小的尺寸和更好的分散性，有利于光催化过程中染料分子的吸附，因此表现出更优的光催化性能。

4. 结论

本文主要采用简易水热法，利用柠檬酸作为表面活性剂，制备了 CuS 纳米粒子。通过 XRD 表征证明产物为六方相纯 CuS。SEM 结果表明，柠檬酸浓度对 CuS 的尺寸和分散性有显著影响，低浓度柠檬酸条件水热合成的 CuS 容易团聚且尺寸较大，高浓度柠檬酸条件下合成的 CuS 尺寸较小且分散性较好，当柠檬酸浓度达到一定值时，继续增加柠檬酸浓度对产物尺寸的变化影响不大。光催化降解甲基橙结果表明，CuS 纳米粒子同时具有紫外和可见光催化活性。高柠檬酸浓度制备出的 CuS 样品表现出更优的光催化性能。

致 谢

这项工作是由湖北省自然科学基金项目(2014CFB631, 2015CFB498)，湖北省教育厅科研计划(Q20141802, Q20111801)和湖北汽车工业学院博士启动资金(BK201301, BK201503)支持。本工作受光电子技术湖北省协同创新中心专项经费资助。

参考文献 (References)

- [1] Cheng, J., Pan, Y., Zhu, J., Li, Z., Pan, J. and Ma, Z. (2014) Hybrid Network CuS Monolith Cathode Materials Synthesized via Facile *In Situ* Melt-Diffusion for Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **257**, 192-197. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.124>
- [2] Chang, L., He, X., Chen, L. and Zhang, Y. (2017) Mercaptophenylboronic Acid-Capped Mn-doped ZnS Quantum Dots for Highly Selective and Sensitive Fluorescence Detection of Glycoproteins. *Sensors & Actuators B Chemical*, **243**, 72-77. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.121>
- [3] Khanchandani, S., Kundu, S., Patra, A. and Ganguli, A.K. (2017) Shell Thickness Dependent Photocatalytic Properties of ZnO/CdS Core-Shell Nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 23653-23662. <https://doi.org/10.1021/jp3083419>
- [4] Bessekhoad, Y., Robert, D. and Weber, J.V. (2004) Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ Heterojunctions as an Available Configuration for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemi-*

- stry, **163**, 569-580. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.006>
- [5] Sakamoto, T., Sunamura, H., Kawaura, H. and Hasegawa, T. (2003) Nanometer-Scale Switches Using Copper Sulfide. *Applied Physics Letters*, **82**, 3032-3034. <https://doi.org/10.1063/1.1572964>
- [6] Chen, G.Y., Wei, Z.Y., Jin, B., Zhong, X.B., Wang, H., Zhang, W.X., et al. (2013) Hydrothermal Synthesis of Copper Sulfide with Novel Hierarchical Structures and Its Application in Lithium-Ion Batteries. *Applied Surface Science*, **277**, 268-271. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.041>
- [7] Huang, Q.L., Chen, H., Zhang, Y.C. and Wu, C.L. (2011) CuS Nanostructures Prepared by a Hydrothermal Method. *Journal of Alloys & Compounds*, **509**, 6382-6387. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.167>
- [8] Sahraei, R., Noshadi, S. and Goudarzi, A. (2015) Growth of Nanocrystalline CuS Thin Films at Room Temperature by a Facile Chemical Deposition Method. *Rsc Advances*, **5**, 77354-77361. <https://doi.org/10.1039/C5RA12400J>
- [9] Wang, F., Dong, H., Pan, J., Li, J., Li, Q. and Xu, D. (2014) One-Step Electrochemical Deposition of Hierarchical CuS Nanostructures on Conductive Substrates as Robust, High-Performance Counter Electrodes for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 19589-19598. <https://doi.org/10.1021/jp505737u>
- [10] 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]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学; 2013.
- [11] 耿小红, 王倩, 于洋, 景志红. CuS 纳米材料的水热法制备及其光催化性质研究[J]. 化学世界, 2017(58): 200-205.
- [12] Banerjee, N. and Krupanidhi, S.B. (2012) Synthesis and Structural Characterization of Two-Dimensional Hierarchical Covellite Nano-Structures. *Materials Chemistry and Physics*, **137**, 466-471. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.032>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org