

文章编号:1674-9669(2024)06-0877-13 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2024.06.011

引文格式:王书红,陈步东,曹飞飞,等. TiO_2/CuS 复合材料的制备及其光催化降解污染废水的性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2024, 15(6): 877-889.

TiO_2/CuS 复合材料的制备及其光催化降解污染废水的性能研究

王书红*, 陈步东, 曹飞飞, 吴启军, 钱纯波, 徐飞星, 李中平
(杭州楚环科技股份有限公司, 杭州 310000)

摘要:采用均相沉淀-水热法制备不同摩尔比的(1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4:1) TiO_2/CuS 复合材料。对摩尔比为(3:1) TiO_2/CuS 的代表性复合材料进行 FTIR 表征得出,其含有 Cu-S 特征键和 Ti-O-Ti 键;并进行 XRD 表征得出,其含有 CuS(102)及 TiO_2 的(101)、(204)特征晶面,表明两者成功复合;由 UV-vis DRS 表征得出,复合后吸光带边红移,光响应范围增强;由 PEC、PL 表征得出, TiO_2/CuS 复合后形成异质结延缓光生电子(e^-)-空穴(h^+)复合。以 350 W 氙灯模拟太阳光降解苯酚、四环素(TC),对样品进行光催化活性检测得出,当 TiO_2/CuS 摩尔比为 3:1 时光催化降解活性较优,对苯酚、TC 降解率分别为 99.38%、97.99%,速率常数分别为 0.052 48、0.036 43 min^{-1} ,比纯 TiO_2 分别提高了 3.503 3、2.207 8 倍。对(3:1) TiO_2/CuS 样品进行自由基捕获实验得出,超氧根离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)抑制作用较为明显,表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 作为主要活性物质参与反应。 TiO_2 与 CuS 复合后形成异质结有利于 e^- - h^+ 分离,促进活性自由基含量增加,有利于提高光催化活性,具有应用前景。

关键词: TiO_2/CuS 复合材料;光催化;污染废水降解

中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A

Preparation of TiO_2/CuS composite materials and their performance in photocatalytic degradation of polluted wastewater

WANG Shuhong*, CHEN Budong, CAO Feifei, WU Qijun, QIAN Chunbo, XU Feixing, LI Zhongping
(Hangzhou Chuhuan Science and Technology, Co., Ltd., Hangzhou 310000, China)

Abstract: TiO_2/CuS composites with different molar ratios (1:1, 1.5:1, 2:1, 2.5:1, 3:1, 3.5:1, 4:1) were prepared using homogeneous precipitation hydrothermal method. The representative sample (3:1) TiO_2/CuS contained Cu-S characteristic bonds and Ti-O-Ti bonds by FTIR. XRD characterization showed that the (101) and (204) characteristic crystal planes containing CuS(102) and TiO_2 were successfully combined. UV vis DRS characterization showed that after recombination, the absorption band edge shifted red and the light response range was enhanced. PEC and PL characterization showed that TiO_2/CuS composite formed a heterojunction to delay photo-generated electron (e^-)-hole (h^+) recombination. After using a 350W xenon lamp to simulate the degradation of phenol and tetracycline (TC) under sunlight, the photocatalytic activity of the sample was tested. It was found that the optimal photocatalytic degradation activity was achieved when the TiO_2/CuS molar ratio (3:1) was used, with degradation rates of 99.38% and 97.99% for phenol and TC, respectively. The rate constants were 0.052 48 min^{-1} and

收稿日期:2023-10-12;修回日期:2023-12-13

通信作者:王书红(1993—),工程师,主要从事新型高效光催化材料、多孔吸附剂合成等方面的研究。

E-mail: 1114293595@qq.com

$0.036\ 43\ \text{min}^{-1}$, respectively, which were 3.503 3 and 2.207 8 times higher than pure TiO_2 . Free radical capture experiments conducted on (3:1) TiO_2/CuS samples found that the inhibitory effect of superoxide radical ($\text{O}_2^{\cdot-}$) was the most significant, indicating that $\text{O}_2^{\cdot-}$ was the main active substance involved in the reaction. The heterojunction formed by the combination of TiO_2 and CuS is beneficial for the separation of e^- - h^+ , promoting the increase of active free radical content and improving photocatalytic activity, which has application prospects.

Keywords: TiO_2/CuS composite material; photocatalysis; degradation of polluted wastewater

随着经济快速发展,水污染问题日益严峻且成分越来越复杂,主要有机染料有罗丹明 B^[1]、甲基橙^[2]、亚甲基蓝^[3]等,酚类如苯酚^[4]、双酚^[5]等。医药、畜牧行业排放的废水含大量抗生素如甲氧苄氨嘧啶(TMP)、红霉素(EM)、四环素(TC)和链霉素(SM)^[6-7]等,因浓度高、难降解,直接排放将严重威胁人类健康和生态环境安全^[8-10]。因此,如何快速、高效去除以上污染物成为研究热点。光催化技术因能够利用太阳能将废水中的有机染料^[11-13]、酚类^[14-15]、抗生素类^[16]等通过光催化,将上述污染物矿化成无毒的 CO_2 和 H_2O ^[17]等小分子,具有效率高、无二次污染、低能耗、普用性强、可循环利用等优点,已成为环境水污染治理最有前途的方式之一,广泛应用于餐厨垃圾、石油化工、新能源、涂料、制药、食品制造、养殖屠宰、造纸印刷、市政污水等众多行业^[18-20]。

半导体纳米粒子由于具有独特的光电化学性质而得到广泛的重视^[21],其中, TiO_2 因具有较好的光学活性、无毒、低成本、耐光化学腐蚀性和耐 H^+/OH^- 腐蚀强、来源广等优点成为当前最有应用潜力的光催化材料和光伏材料之一^[22-23]。 TiO_2 禁带宽度为 3.2 eV,光响应范围小且光生载流子极易复合,这些问题大大限制了其应用。通过对 TiO_2 进行改性,可增加其利用范围。半导体异质结光催化剂能够延缓光生空穴电子对的复合,具有活性较高、稳定性强等优点,在生态环境治理和能源保护领域具有潜在的市场前景,如 ZHAN 等^[24]利用合成的半导体 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的复合材料光催化剂,极大程度上提高对亚甲基蓝和分散红降解率;LIU 等^[25]通过原位沉淀法制备的半导体异质结 $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$,不仅增强了对可见光的吸收,而且促进了光生 e^-/h^+ 对的分离,高效、快速去除有机污染物和菌类物质。 CuS 是一种重要的 P 型半导体纳米材料,通常采用模板法^[26]、溶剂热法^[27]、化学气相沉淀法^[28]、水热法^[29]等方法制备。因其自身具有尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应等,广泛应用于力学、光学、传感器、太阳能电池等^[30]。 CuS 因其合适的能带和吸收波长在光催化方面具有潜在的商业及应用价值^[31]。许雅如等^[32]通过以原位沉淀法和水热法相结

合,制备得到的 TiO_2/CuS 异质结催化材料对 MO 降解高达 97.3%,相比于纯 TiO_2 的仅为 57%,降解率提高了近 2 倍,但反应过程中产物比例不易控制;吴维成等^[33]通过水热法制备得到了 $\text{CuS}-\text{TiO}_2$ 复合材料降解 MB,在 CuS 负载量达到 0.1% 时,光催化活性较优,但光催化剂在使用过程中易发生 CuS 流失导致催化剂活性下降及污染环境;刘果等^[34]、曹飞等^[35]通过低温法利用元素直接反应法制备 CuS/TiO_2 复合材料,通过降解 RhB 来检验材料的光催化性能,得出 0.1% (质量分数) CuS/TiO_2 光催化剂活性较优,但需要在低温 (40 $^{\circ}\text{C}$) 条件下才能进行。目前并未见到均相沉淀-水热法制备 TiO_2/CuS 复合材料对酚类及抗生素类光催化降解的研究,此法工艺简单易操作,实验过程污染少,成本低,合成的样品具有晶化程度高,便于控制反应物的配比及产物形貌,不需高温煅烧处理,避免煅烧过程中出现粉体硬团聚及煅烧过程中引入其他杂质的可能。

论文通过均相沉淀-水热法合成不同摩尔比 (纯 TiO_2 、1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4:1) 的 TiO_2/CuS 复合材料。通过对样品进行 SEM、FTIR、XRD、BET、UV-vis、XPS、PEC、PL 等表征,探究 TiO_2/CuS 复合材料的物理化学性能。通过氙灯模拟太阳光,考察不同摩尔比 TiO_2/CuS 对苯酚、TC 降解活性,并对其反应机理进行简单探讨。

1 实验部分

1.1 化学试剂

所用到的试剂主要有: $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ (分析纯,纯度为 99.7%,天津致远化学试剂有限公司)和 Na_2S (分析纯,纯度为 99.7%,浙江常青化工有限公司),乙醇 (分析纯,纯度为 99.7%,阿拉丁化学试剂有限公司), $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (硫酸钛) (分析纯,纯度为 99.9%,无锡市亚泰联合试剂有限公司),EDTA (乙二胺四乙酸) (分析纯,纯度为 99.9%,麦克林试剂公司),去离子水 (康桥实验室)、苯酚 (分析纯,纯度为 99.8%,麦克林试剂公司)、四环素 (TC) (分析纯,纯度

为99.8%,天津科密欧化学试剂)等。

1.2 催化剂制备

用均相沉淀法制备CuS^[36]:称取一定量的Cu(Ac)₂和Na₂S(摩尔比1:1),分别溶于乙醇水溶液(V(水):V(乙醇)=3:1)中,搅拌10 min后,将上述溶液混合,室温搅拌30 min,pH保持在4~5,有黑色沉淀产生,使用无水乙醇离心洗涤4次,真空干燥后得到纳米CuS黑色粉末。

称量0.48 g Ti(SO₄)₂·9H₂O,2.922 g EDTA,置于烧杯中,加入60 mL水混合均匀,搅拌0.5 h,将混合液倒入100 mL高压反应釜中,放于烘箱,设置180 °C反应8 h。反应结束后,冷却至室温,将生成物离心、洗涤数次,放于烘箱60 °C干燥即得TiO₂样品。

在制备TiO₂过程中,搅拌之前添加CuS样品,控制TiO₂:CuS摩尔比为1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4:1,分别标记样品为纯TiO₂、(1:1)TiO₂/CuS、(1.5:1)TiO₂/CuS、(2:1)TiO₂/CuS、(2.5:1)TiO₂/CuS、(3:1)TiO₂/CuS、(3.5:1)TiO₂/CuS、(4:1)TiO₂/CuS,研究其对苯酚、TC污染废水的降解效率及光催化机理。

1.3 催化剂表征

样品的形貌结构、分散状态用JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM);用Shimadzu公司Miniflex-600型X射线衍射仪(XRD)定性分析样品的晶相,Cu-K α 作为辐射源,波长 $\lambda = 0.167\ 23\ \text{nm}$,扫速为7(°)/min。用ASAP2020型美国麦克气体吸附测定仪,检测样品比表面积(BET)。用日本高新技术公司F-7000型荧光分光光度计检测PL,扫描范围为250~800 nm。用Spectrum 3型FTIR测样品红外光谱。光电流的测试用Admiral美国公司Squid Stat Plus 1271型设备,选0.10 mol/L Na₂SO₄饱和溶液作电解液,Ag/AgCl电极作参比电极,Pt电极分别作辅助电极。

1.4 光催化性能评价

光催化实验以350 W氙灯作为光源模拟太阳光。具体实验操作步骤如下:称量0.05 g催化剂分散于60 mL、10 mg/L的苯酚、TC污染废水溶液中。光催化实验反应进行前,将悬浮液在黑暗条件下,磁力搅拌30 min,催化剂达到对污染物的吸附-脱附平衡。实验过程中用冷却循环保持光催化反应温度稳定,维持在室温。间隔10 min取3.5~4.5 mL混合液,离心机设置参数30 min(1 000 r/min),到点取上层清液测定苯酚、TC的吸光度。降解率(η)计算公式^[37]: $\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$,其中 C_0 、 C_t 分别为染料的初始浓度与不同时间的浓度。

2 结果与讨论

2.1 SEM、TEM和比表面积(BET)分析

图1所示为探索样品形貌特征,对样品CuS、TiO₂及不同摩尔比的(1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4:1)TiO₂/CuS复合材料进行SEM表征,从图1(a)可看出,CuS呈细小颗粒状,表面粗糙。由图1(b)看出TiO₂呈规则形状,团聚状态,表面光滑,大小均匀。两者复合后从图1(c)—图1(i)看出,不同比例TiO₂/CuS样品表面粗糙,可能是由于CuS沉积在TiO₂表面导致。随着TiO₂含量不断增加到合适的比例(3:1),复合样品表面散乱地负载多个颗粒,便于提供反应位点,利于反应进行。

图2所示为样品(3:1)TiO₂/CuS的TEM和HRTEM,对样品微观形貌进一步分析,图2(a)、图2(b)为(3:1)TiO₂/CuS的低倍TEM,可以看出样品呈球状被一层颗粒状物质紧密包裹着,随着样品倍数继续放大,图2(d)中有2种晶格条纹,间距分别为 $d=0.352\ \text{nm}$ 、 $d=0.307\ \text{nm}$,分别归属于TiO₂(101)、CuS(102)晶面^[38-39],与图5 XRD分析结果一致,通过形貌和结构分析表明,(3:1)TiO₂/CuS复合材料成功复合,两者形成紧密的接触界面,由于TiO₂和CuS存在能级差,有利于电荷的分离,提高光生载流子的生命力。

图3所示为样品CuS、TiO₂及不同摩尔比的(1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4:1)TiO₂/CuS的N₂吸附-脱附等温曲线图。从图3中得出,样品的吸附曲线属于第IV类型的吸附曲线^[40],表明有介孔存在。从表1可知,纯的CuS、TiO₂比表面积分别为21.19、43.92 m²/g,复合后样品的比表面积下降明显;孔体积在0.049~0.187 cm³/g之间;样品孔尺寸分布在17.36~24.87 nm之间,随着TiO₂摩尔量的增加先增大后减小,可能原因是随着TiO₂负载量增加部分分散在表面抑制样品团聚,占据空隙通道导致粒径减小。两者复合后,(3:1)TiO₂/CuS比表面积(17.68 m²/g)、孔尺寸(24.87 nm)均为负载后最大值,可以提供更多反应位点,有利于提高光催化降解速率。

2.2 傅里叶红外光谱分析(FTIR)

图4所示为CuS、TiO₂和不同摩尔比的(1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4:1)TiO₂/CuS样品FTIR谱图。CuS样品谱图在1 100 cm⁻¹附近出现Cu-S键的特征峰^[41],在1 400 cm⁻¹和2 900 cm⁻¹没有出现CuO键的特征峰,说明产物为纯CuS。从TiO₂谱图中看

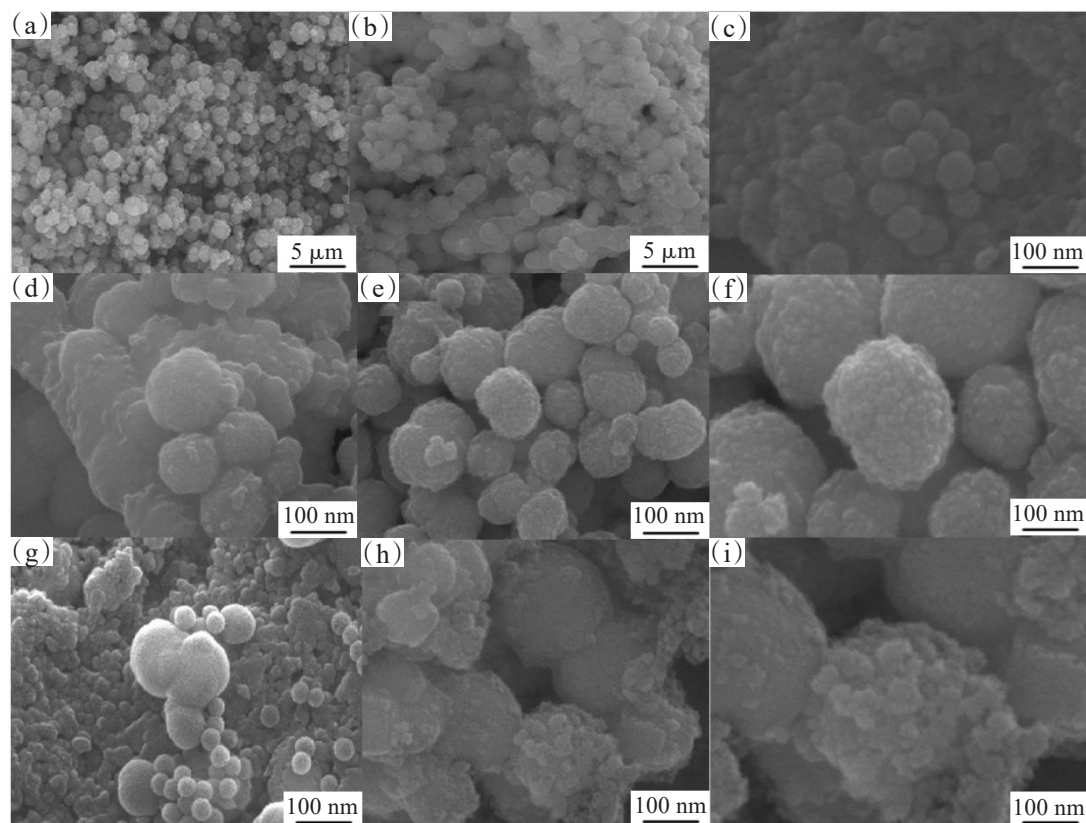


图1 样品的SEM像: (a) CuS; (b) TiO_2 ; (c) (1:1) TiO_2/CuS ; (d) (1.5:1) TiO_2/CuS ; (e) (2:1) TiO_2/CuS ; (f) (2.5:1) TiO_2/CuS ; (g) (3:1) TiO_2/CuS ; (h) (3.5:1) TiO_2/CuS ; (i) (4:1) TiO_2/CuS

Fig.1 SEM images of the samples: (a) CuS; (b) TiO_2 ; (c) (1:1) TiO_2/CuS ; (d) (1.5:1) TiO_2/CuS ; (e) (2:1) TiO_2/CuS ; (f) (2.5:1) TiO_2/CuS ; (g) (3:1) TiO_2/CuS ; (h) (3.5:1) TiO_2/CuS ; (i) (4:1) TiO_2/CuS

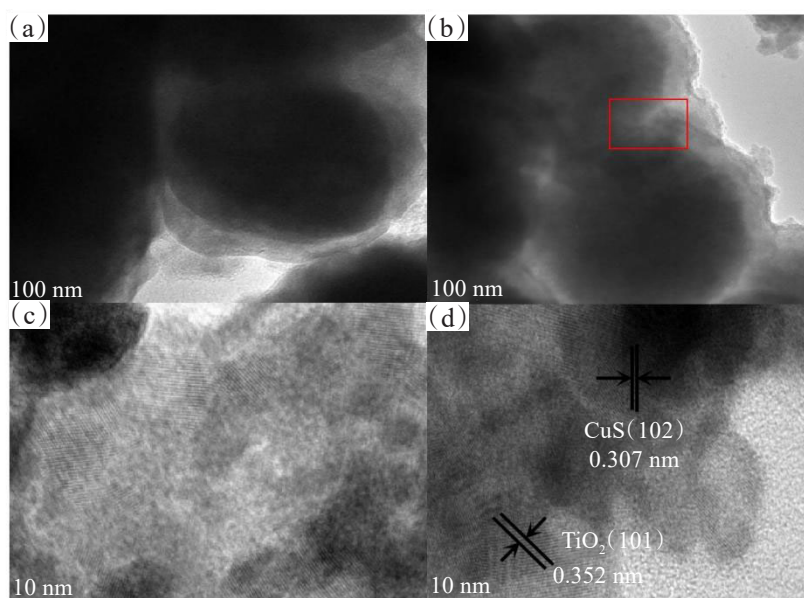


图2 样品(3:1) TiO_2/CuS 的TEM像((a)、(b))及HRTEM像((c)、(d))

Fig.2 TEM (a), (b) and HRTEM (c), (d) of (3:1) TiO_2/CuS samples

出,在 3450 cm^{-1} 附近出现的吸收峰是由样品中吸附的水分子中的-OH以及 TiO_2 表面-OH的伸缩振动产生^[42], 1635 cm^{-1} 的吸收峰来自水分子的弯曲振动^[43]。 TiO_2 样品在 $500\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 之间有明显的特征峰,归属

于Ti-O键和Ti-O-Ti键^[44]。在不同摩尔比的 TiO_2/CuS 图谱中,可看出 1100 cm^{-1} 处Cu-S键、 $550\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 处Ti-O键和Ti-O-Ti键的特征峰都存在但峰强变弱,其中,(3:1) TiO_2/CuS 样品较为显著。可

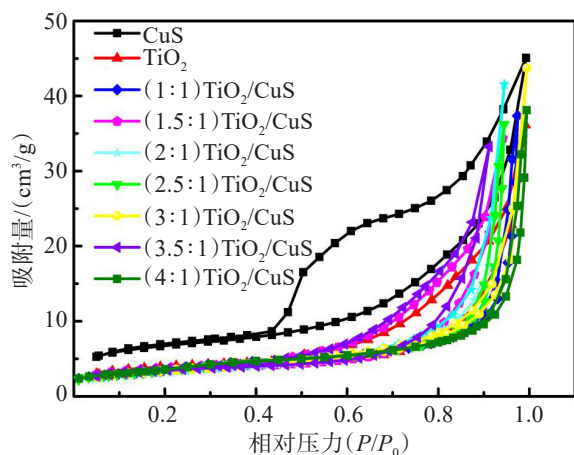


图3 样品的氮气吸附脱附等温曲线

Fig.3 Nitrogen adsorption and desorption isotherms curves of samples

能由于两者复合后,CuS在TiO₂表面沉积,导致检测信号被掩蔽,峰强变弱,以上结果表明两者成功形成复合材料^[31]。

2.3 物相结构分析(XRD)

图5所示为样品CuS、TiO₂和(3:1)TiO₂/CuS的XRD图。CuS样品的XRD图中,在 $2\theta=29.3^\circ$ 、 31.6° 、 32.9° 、 47.9° 、 52.6° 和 59.3° 处出现的衍射峰分别对应CuS的(102)、(103)、(006)、(110)、(108)和(116)晶面^[39]。TiO₂样品的XRD图中,在

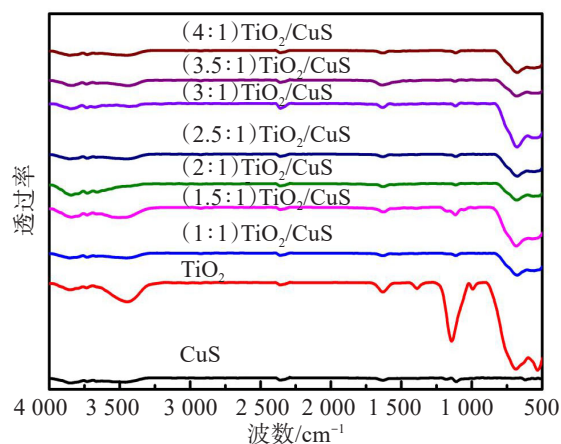


图4 样品的FTIR图谱

Fig.4 FTIR spectra of samples

$2\theta=25.2^\circ$ 、 37.8° 、 48.1° 、 54.1° 、 55.3° 和 62.9° 处出现的衍射峰,分别对应着TiO₂的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)和(204)晶面^[45-46]与TiO₂标准卡片(JCPDS NO.71-1167)基本一致。(3:1)TiO₂/CuS样品XRD图中,在 $2\theta=29.3^\circ$ 观察到CuS(102)特征衍射峰,在 25.2° 、 62.9° 处观察到TiO₂(101)和(204)特征衍射峰,峰强比之前稍微弱些,随着TiO₂负载量增加分散在表面,遮挡检测信号,证明两者成功复合,与红外光谱分析一致。

表1 样品的比表面积,孔体积和孔尺寸

Table 1 Specific surface area, pore volume, and pore size of the samples

样品	比表面积/(m ² /g)	孔体积/(cm ³ /g)	孔尺寸/nm
CuS	21.19	0.070	13.54
TiO ₂	43.92	0.187	17.36
(1:1)TiO ₂ /CuS	11.44	0.065	18.35
(1.5:1)TiO ₂ /CuS	13.82	0.074	19.76
(2:1)TiO ₂ /CuS	15.74	0.076	20.04
(2.5:1)TiO ₂ /CuS	16.35	0.083	21.56
(3:1)TiO ₂ /CuS	17.68	0.065	24.87
(3.5:1)TiO ₂ /CuS	12.27	0.066	23.93
(4:1)TiO ₂ /CuS	8.95	0.049	17.64

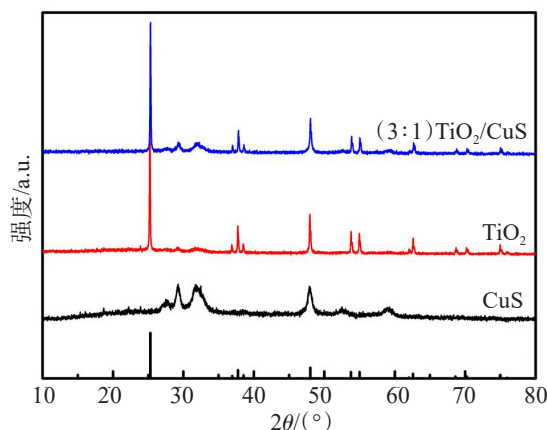


图5 样品CuS、TiO₂和(3:1)TiO₂/CuS的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of CuS, TiO₂ and (3:1) TiO₂/CuS composites samples

2.4 紫外可见漫反射(UV-vis DRS)分析

图6所示为样品CuS、TiO₂和(3:1)TiO₂/CuS的UV-vis DRS图谱,由图6可知,CuS在可见光区,吸收范围较宽。纯TiO₂样品吸收波长位于320 nm附近,仅响应太阳光中少量的紫外光区且响应能力极弱。两者复合后,(3:1)TiO₂/CuS样品比纯TiO₂吸光带边红移,对可见光(400~800 nm)利用率提高,主要原因是两者形成异质结,有一部分来自CuS的吸收,对光响应能力增强。吸收带边红移和吸光度增强,促进催化剂对太阳光的利用^[47]。

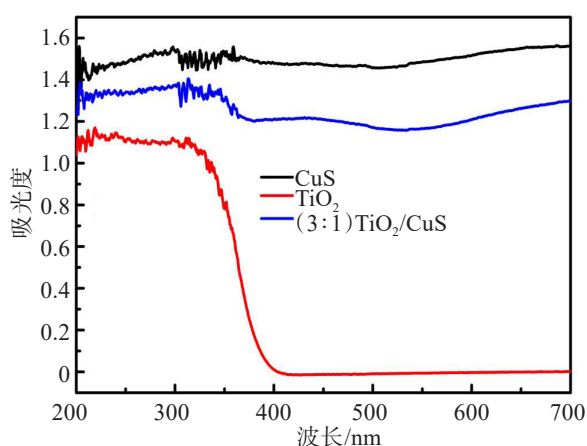


图6 样品CuS、TiO₂和(3:1)TiO₂/CuS的UV-vis DRS图谱

Fig.6 UV-vis DRS spectra of CuS, TiO₂ and (3:1) TiO₂/CuS composites samples

2.5 X射线光电子能谱分析(XPS)

为确定(3:1)TiO₂/CuS样品组成和元素状态,对样品进行XPS进行表征,如图7(a)—图7(e)所示。由图7(a)可知,样品含有元素Ti、O、Cu、S 4种元素;从图7(b)得出,在结合能464.5 eV附近的属于TiO₂

中Ti⁴⁺的Ti 2p_{1/2}特征谱峰^[48],位于459.6 eV属于TiO₂中Ti⁴⁺的Ti 2p_{3/2}特征谱峰^[49];从图7(c)得出,O 1s在结合能531.5 eV附近对应TiO₂的Ti-O及在结合能为529.6 eV附近对应超氧自由基^[50];从图7(d)得出,在结合能分别为932.5 eV和952.5 eV附近出现Cu的特征谱峰,对应Cu (2P_{3/2})和Cu(2P_{1/2})处的峰值,与CuS中Cu峰值匹配,表明在(3:1)TiO₂/CuS样品中,Cu元素价态为Cu²⁺^[51];从图7(e)得出,在结合能分别为169.5 eV和161.8 eV处附近出现S 2p特征谱峰,S元素价态为S⁻²^[52]。

2.6 光电化学分析(PEC)

图8所示为所制备样品在500W 氙灯在光照下进行瞬态光电流响应实验,分析了e⁻和h⁺的分离效率。一般,光电流响应信号变化越大,e⁻、h⁺在入射光照射下的分离效率就会越高^[53]。从图8可看出,样品光电流响应强度变化情况,电流由大到小顺序为:(3:1)TiO₂/CuS>(3.5:1)TiO₂/CuS>(2.5:1)TiO₂/CuS>(2:1)TiO₂/CuS>(4:1)TiO₂/CuS>(1.5:1)TiO₂/CuS>(1:1)TiO₂/CuS>TiO₂。其中纯TiO₂光电流信号最弱,TiO₂、CuS两者复合后光电流信号变化明显增强,因为复合后形成异质结,e⁻转移快,提高e⁻、h⁺分离率。由图8得知,随着TiO₂比例增大,光电流先增大后减小,3:1为较优比例。

2.7 光致发光分析(PL)

图9所示为所制备样品的PL,PL可以有效揭示半导体材料中生载流子迁移、捕获和重组效率,间接反映电子空穴对的重组效率。发射峰强度高,反映电荷分离效率,荧光光谱强度越弱,说明样品的电荷分离效率越高^[54]。从图9可知,激发波长为450 nm时,在525 nm左右有明显的发射峰。样品的发射峰由强到弱顺序为:(3:1)TiO₂/CuS<(3.5:1)TiO₂/CuS<(2.5:1)TiO₂/CuS<(2:1)TiO₂/CuS<(4:1)TiO₂/CuS<(1.5:1)TiO₂/CuS<(1:1)TiO₂/CuS<TiO₂,可见(3:1)TiO₂/CuS复合材料荧光强度最弱,电荷分离率最高,有利于光催化活性的提高,与光电流分析结果一致。

2.8 碘量滴定分析

通过碘量滴定法,分析计算得出,复合材料X-TiO₂/CuS中,Ti和Cu的质量分数,计算结果如表2所列。

2.9 光催化性能测试

图10所示为催化剂样品对苯酚、TC污染废水光催化降解图及其动力学拟合图。用伪一级动力学模型 $\ln(C_0/C_t)=kt$ 研究催化剂样品对苯酚、TC污染废水的降解^[55-57]。图10(c)—图10(d)为催化剂样品的动力学拟合曲线,得出 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 呈线性关系,结果

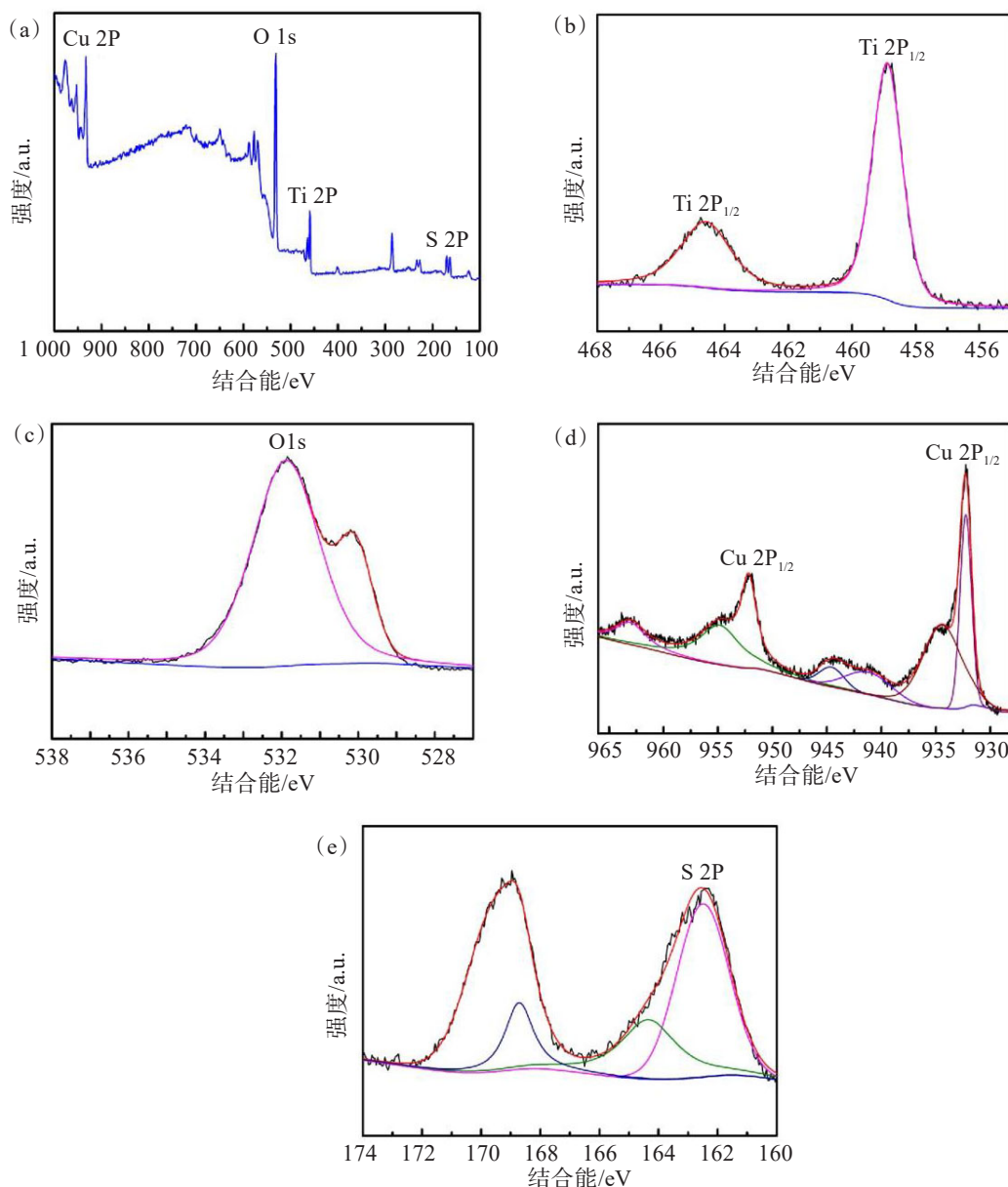


图7 (3:1)TiO₂/CuS样品的XPS图:(a)(3:1)TiO₂/CuS总谱图;(b) Ti 2p;
(c) O 1s;(d) Cu 2p;(e) S 2p

Fig.7 XPS images of (3:1) TiO₂/CuS composites samples: (a)Spectrum of (3:1) TiO₂/CuS;
(b) Ti 2p;(c) O 1s;(d) Cu 2p;(e) S 2p

见表3。从图10(a)—图10(b)看出,当光照90 min时,对苯酚降解效率由高到低分别为(3:1)TiO₂/CuS(99.38%)>(3.5:1)TiO₂/CuS(85.03%)>(2.5:1)TiO₂/CuS(80.52%)>(2:1)TiO₂/CuS(76.21%)>(4:1)TiO₂/CuS(70.13%)>(1.5:1)TiO₂/CuS(34.66%)>(1:1)TiO₂/CuS(23.53%)>TiO₂(12.51%);对四环素(TC)降解效率由高到低分别为(3:1)TiO₂/CuS(97.99%)>(3.5:1)TiO₂/CuS(89.93%)>(2.5:1)TiO₂/CuS(84.16%)>(2:1)TiO₂/CuS(78.23%)>(4:1)TiO₂/CuS(76.51%)>(1.5:1)TiO₂/CuS(54.50%)>(1:1)TiO₂/CuS(39.03%)>TiO₂

(16.33%)。其中(3:1)TiO₂/CuS对苯酚、TC降解率分别为99.38%、97.99%,纯TiO₂分别为12.51%、16.33%。经过动力学拟合分析得出,(3:1)TiO₂/CuS对苯酚、TC的降解率相应的光催化反应的速率常数为0.052 48/min、0.036 43/min(图10(c)—图10(d)),相对于纯的TiO₂分别提高了3.503 3、2.207 8倍(具体数据见表3)。以上得出,TiO₂、CuS复合后,提高了对苯酚、TC的降解效率,由于两者形成异质结,有助于e⁻-h⁺对分离,延长光生载流子的寿命,便于产生的e⁻和h⁺可以与O₂和H₂O反应生成·O₂⁻、·OH等活性物

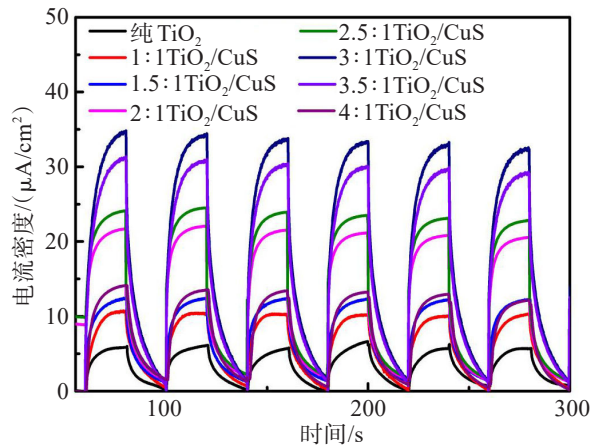


图8 样品的光电流图示

Fig.8 Photocurrent measurements of samples

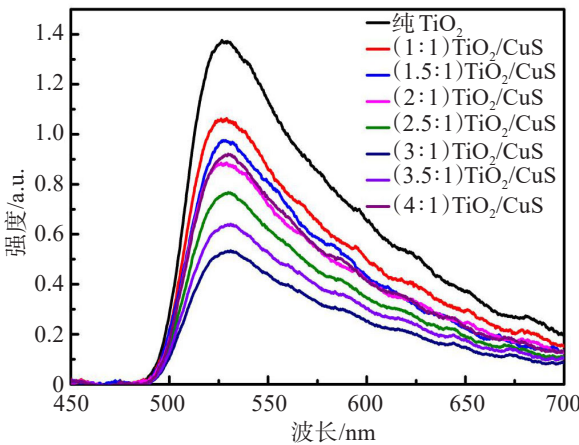


图9 样品的PL图示

Fig.9 PL spectra of samples

质,促进样品的光催化活性增强。其中,(3:1)TiO₂/CuS 样品对光的吸收范围最大,可见光利用范围最宽,光催化活性较优。

表2 X-TiO₂/CuS 样品中 Ti 和 Cu 的含量

Table 2 Mass fractions of Ti and Cu in X-TiO₂/CuS samples

单位:%(质量分数)		
样品	Ti 含量	Cu 含量
(1:1)TiO ₂ /CuS	26.48	35.72
(1.5:1)TiO ₂ /CuS	31.96	28.75
(2:1)TiO ₂ /CuS	35.91	24.37
(2.5:1)TiO ₂ /CuS	53.88	27.69
(3:1)TiO ₂ /CuS	41.75	18.34
(3.5:1)TiO ₂ /CuS	43.98	16.67
(4:1)TiO ₂ /CuS	45.80	14.83

图 11 所示为样品(3:1)TiO₂/CuS 循环实验。对苯酚废水进行光催化降解实验,重复利用4次,由图 11 可知,降解率随着循环次数的增加依次下降,第 1 次,99.38%;第 2 次,98.7%;第 3 次,97.6%;第 4 次,95.9%,降解率均保持在 95% 以上,说明复合材料(3:1)TiO₂/CuS 光催化降解性能变化小,效率高且稳定性好,可重复利用,具有实际应用价值,便于节省成本,提高经济效益。

图 12 所示为(3:1)TiO₂/CuS 复合材料的自由基捕获实验。一般有机污染物在光催化降解过程中,·O²⁻、·OH 和 h⁺是降解有机分子的主要反应活性物种。选择苯酚作为捕获活性物种试验的污染物,

在反应溶液中分别加入 1 mmol 的对苯醌(BZQ)、叔丁醇(TBA)和乙二胺四乙酸(EDTA)作为·O²⁻、·OH 和 h⁺的捕获剂^[58-60]。从图 12 可见,不加捕获剂时,(3:1)TiO₂/CuS 对苯酚的降解率为 99.38%,加入 BZQ、TBA 和 EDTA 后其对苯酚的降解率分别为 9.56%、25.72%、69.88%。由此可知,h⁺、·OH 和 ·O²⁻三者都参与了降解过程,其中加入 BZQ 后,对光催化降解的抑制作用最明显,说明·O²⁻是苯酚光催化氧化降解的主要活性物种。

图 13 所示为(3:1)TiO₂/CuS 复合材料的光催化反应过程图。首先,对(3:1)TiO₂/CuS 复合材料光催化活性物种进行分析,经过自由基捕获实验表明(图 12),

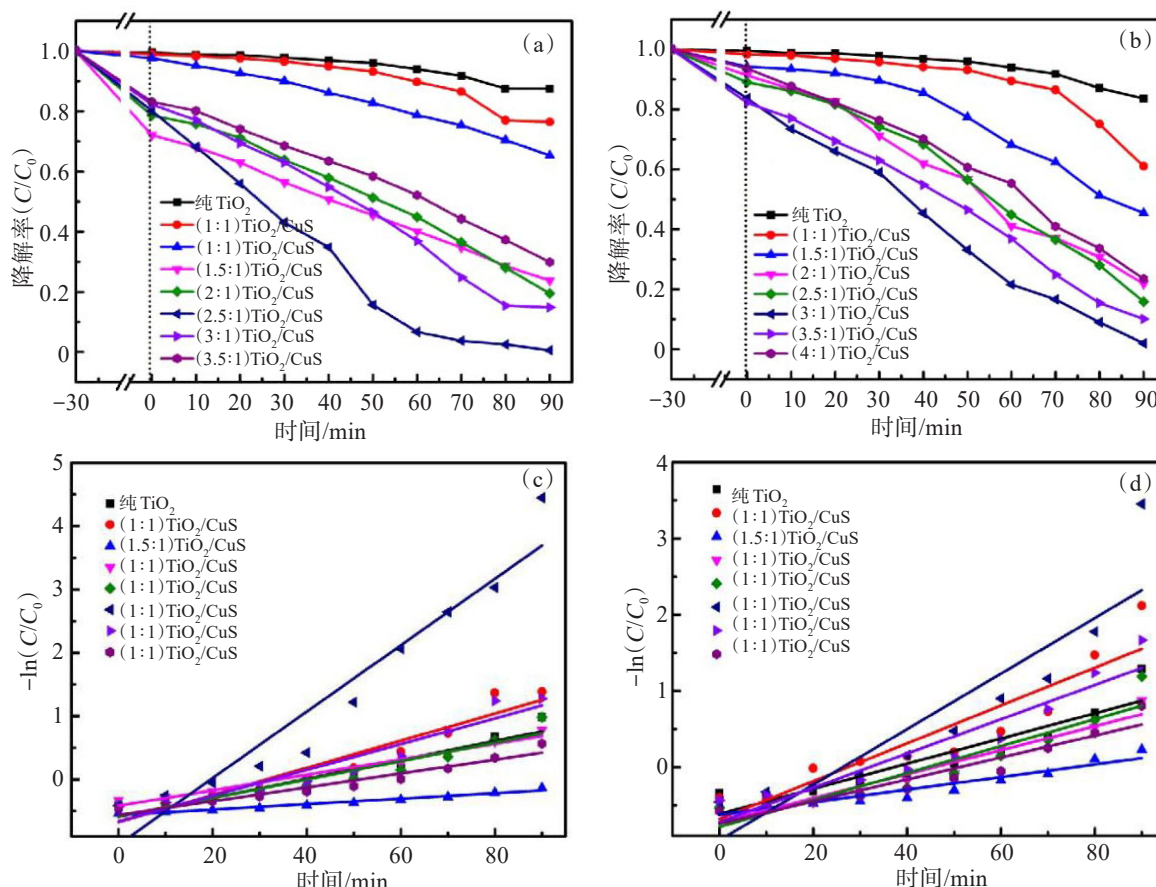


图 10 样品的光催化活性比较: (a) 苯酚; (b) 抗四环素 TC 降解率; (c) 对应 a 的动力学拟合曲线; (d) 对应 b 的动力学拟合曲线

Fig.10 Photocatalytic activity comparison of samples: (a) photocatalytic degradation of Phenol; (b) photocatalytic degradation of TC; (c) degradation kinetics of Phenol; (d) degradation kinetics of TC

h^+ 、 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 三者都参与了光催化降解过程, 加入 BZQ 后, 对光催化降解的抑制作用最明显, 得出 $\cdot O_2^-$ 是苯酚光催化氧化降解的主要活性物种。其次, CuS 的导带(CB)电位比 TiO₂ 的导带(CB)电位低^[61], 两者存在能级差异, 引入 CuS 对 TiO₂ 进行改性, 光激发半导体产生 e^- 和 h^+ , CuS CB 上的 e^- 及复合材料表面上的 e^- 转移到 TiO₂ 的 CB 上与分子氧发生反应生成 $\cdot O_2^-$, TiO₂ VB 上的 h^+ 转移到 CuS VB 上与水反应, 生成 $\cdot OH$, 促进光生载流子的有效分离, 活性自由基含量进一步增加, 有助于增强光催化活性并将污染物降解为无毒的 CO₂ 和 H₂O。此外, 因 CuS 和 TiO₂ 之间形成异质结, 降低 TiO₂ 的禁带宽度, 拓宽 TiO₂ 的光谱响应范围(图 6), 这也是光催化活性提高的一个原因。

3 结 论

文中采用均相沉淀-水热法制备不同摩尔比 TiO₂/CuS 复合材料(1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、

4:1), 以氙灯模拟太阳光作为光源, 对苯酚和 TC 进行光催化降解性能测试, 具体实验结论如下:

1) 对代表性样品 CuS、TiO₂ 和 (3:1) TiO₂/CuS 进行 FTIR、XRD、XPS 表征得出, (3:1) TiO₂/CuS 含有两者特征化学键(Cu-S 键、Ti-O 和 Ti-O-Ti 键)、特征晶面(102、101、204)及化合物对应化合价(Ti⁴⁺、Cu²⁺、S²⁻), 表明两者复合成功。

2) TiO₂/CuS 摩尔比为 3:1 时光催化活性, 降解 90 min 后, 其对苯酚、TC 的光催化降解率可达 99.38%、97.99%, 相同条件下, 纯 TiO₂ 对苯酚、TC 降解率仅为 12.51%、16.33%。

3) 通过对 (3:1) TiO₂/CuS 样品进行循环实验 4 次, 去除率均在 95% 以上, 表明催化剂稳定, 具有良好的商业应用前景。

4) 通过对 (3:1) TiO₂/CuS 复合材料进行 PL、PEC 表征得出 TiO₂ 与 CuS 形成异质结有效促进 e^- - h^+ 分离, 活性自由基 h^+ 、 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 含量增加, 有助于提高光催化活性。

表3 催化剂在降解苯酚和TC的准一级速率常数

Table 3 Quasi-primary rate constants for catalysts in the degradation of phenol and TC

污染物	样品	速率常数(<i>k</i>) /min	相关系数(<i>R</i> ²)
苯酚 (Phenol)	纯 TiO ₂	0.014 98	0.915 78
	(1:1)TiO ₂ /CuS	0.021 43	0.911 23
	(1.5:1)TiO ₂ /CuS	0.004 36	0.969 07
	(2:1)TiO ₂ /CuS	0.012 21	0.971 98
	(2.5:1)TiO ₂ /CuS	0.014 56	0.906 51
	(3:1)TiO ₂ /CuS	0.052 48	0.921 07
	(3.5:1)TiO ₂ /CuS	0.020 33	0.915 92
	(4:1)TiO ₂ /CuS	0.010 94	0.940 94
抗生素-四环素(TC)	纯 TiO ₂	0.016 50	0.838 37
	(1:1)TiO ₂ /CuS	0.024 81	0.841 13
	(1.5:1)TiO ₂ /CuS	0.008 24	0.882 97
	(2:1)TiO ₂ /CuS	0.015 71	0.948 41
	(2.5:1)TiO ₂ /CuS	0.017 64	0.873 07
	(3:1)TiO ₂ /CuS	0.036 43	0.807 75
	(3.5:1)TiO ₂ /CuS	0.022 46	0.888 07
	(4:1)TiO ₂ /CuS	0.014 40	0.902 27

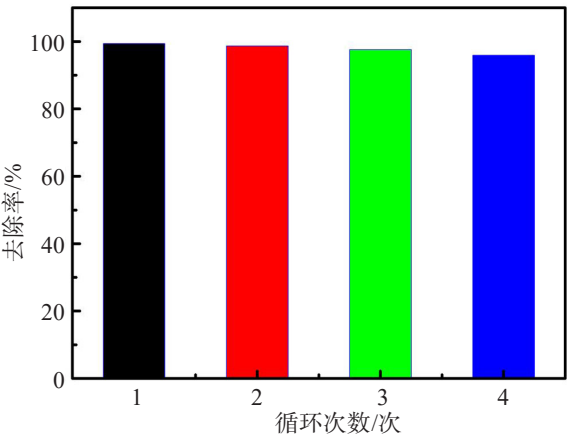


图11 样品(3:1)TiO₂/CuS循环性实验
Fig.11 Circulating experiments on (3:1) TiO₂/CuS

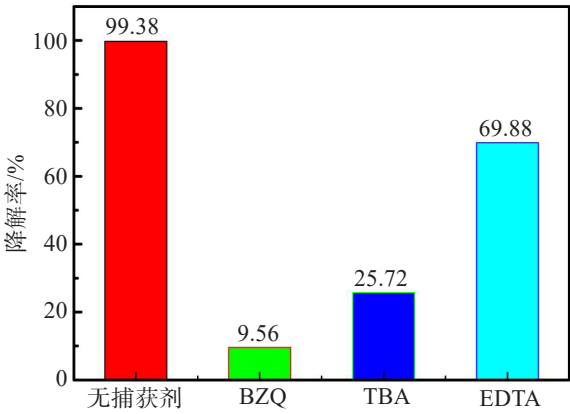
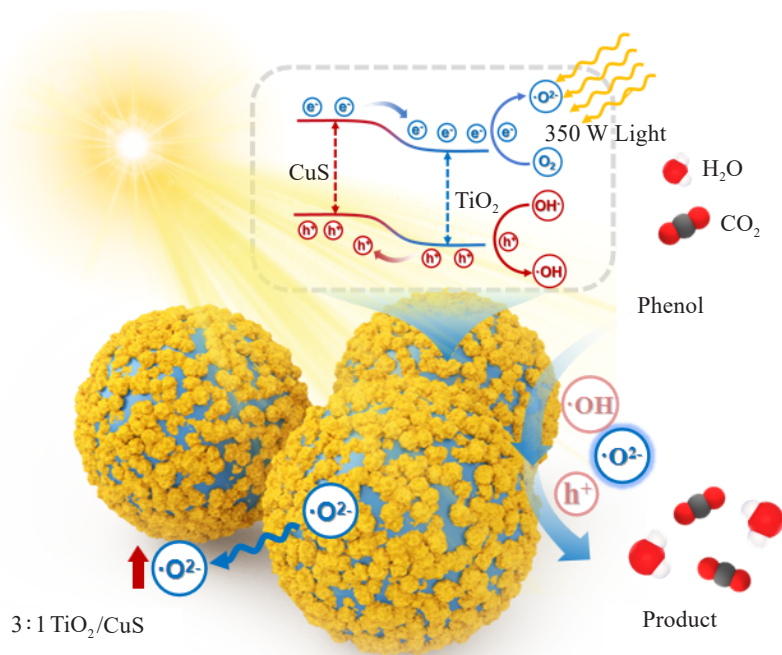


图12 捕获剂BZQ、TBA和EDTA对(3:1)TiO₂/CuS光催化降解苯酚的性能影响
Fig.12 Effects of quenchers (EDTA, TBA and BZQ) on the photocatalytic degradation of phenol by (3:1) TiO₂/CuS

图 13 催化材料(3:1)TiO₂/CuS光催化反应过程Fig.13 Process chart of (3:1) TiO₂/CuS photocatalytic reaction

参考文献:

- [1] LIU R Y, WU Z, TIAN J, et al. The excellent dye-photosensitized degradation performance over hierarchical BiOCl nanostructures fabricated via a facile microwave-hydrothermal process[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(1): 137-149.
- [2] 黄梅丽,陆爽,王晓红,等. 夹心型磷钨酸盐光催化降解甲基橙[J]. *化学研究与应用*, 2023, 35(8): 1846-1853.
- [3] SATHYA M, SELVAN G, KARUNAKARAN M, et al. Synthesis and characterization of cadmium doped on ZnO thin films prepared by SILAR method for photocatalytic degradation properties of MB under UV irradiation[J]. *The European Physical Journal Plus*, 2023, 138: 67.
- [4] SAIDUZZAMAN M, TSUCHIOKA N, NORIITAKE F, et al. Photocatalytic activity of RBi₂O₄NO₃ (R: Tb, Dy, Er, Gd, and Ho) for phenol degradation under visible light irradiation[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2021, 129(3): 181-186.
- [5] LAI J H, JIANG X Y, ZHAO M, et al. Thickness-dependent layered BiOIO₃ modified with carbon quantum dots for photodegradation of bisphenol A: mechanism, pathways and DFT calculation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021(298): 1202622.
- [6] QIAO M, YING G G, SINGER A C, et al. Review of antibiotic resistance in China and its environment[J]. *Environment International*, 2018, 110: 160-172.
- [7] CHEN H Y, LI X, MENG L W, et al. The fate and behavior mechanism of antibiotic resistance genes and microbial communities in anaerobic reactors treating oxytetracycline manufacturing wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127352.
- [8] CAUSANILLES A, ROJAS CANTILLANO D, EMKE E, et al. Comparison of phosphodiesterase type V inhibitors use in eight European Cities through analysis of urban wastewater[J]. *Environment International*, 2018, 115: 279-284.
- [9] 刘鹏霄,王旭,冯玲. 自然水环境中抗生素的污染现状、来源及危害研究进展[J]. *环境工程*, 2020, 38(5):36-42.
- [10] WAN K M, WANG Y, LIU C Y, et al. Facile synthesis of hierarchical Ti₃C₂@FeOOH nanocomposites for antimony contaminated wastewater treatment: performance, mechanisms, reutilization, and sustainability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138038.
- [11] 霍彦廷,舒庆. 双Z型异质结 BiOI/MoO₃/g-C₃N₄的构建及其光催化性能研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2023, 14(1): 74-85.
- [12] 杜瑞安,马小帅,张萌迪,等. 多壁碳纳米管/TiO₂复合材料的合成及其光催化性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2019, 10(5): 75-84.
- [13] 李笑笑,杨凯,曾德彬,等. 微波水热法制备棒状 BiPO₄催化剂及其光催化性能研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2019, 10(4): 78-84.
- [14] LIU Y B, ZHU G Q, GAO J Z, et al. Enhanced photocatalytic activity of Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets by Fe³⁺-doping and the addition of Au nanoparticles:

- Photodegradation of phenol and bisphenol A[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200: 72-82.
- [15] 王书红, 刘新, 孔斌, 等. $\text{CeO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 纳米复合材料的制备及其增强光催化降解性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(2): 68-76.
- [16] LIU Z, TIAN J, ZENG D B, et al. Binary-phase TiO_2 modified Bi_2MoO_6 crystal for effective removal of antibiotics under visible light illumination[J]. Materials Research Bulletin, 2019, 112: 336-345.
- [17] RAZAK S, HIN O S, HAMZAH R. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO_2 -graphene composite [J]. Solid State Phenomena, 2021, 317: 257-262.
- [18] NIU L S, HU Y L, HU H P, et al. Kitchen-waste-derived biochar modified nanocomposites with improved photocatalytic performances for degrading organic contaminants[J]. Environmental Research, 2022, 214: 114068.
- [19] 赵凯燕, 李锋, 余长林, 等. 稀土单原子光催化剂制备和应用研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2023, 14(3): 425-438.
- [20] BASSO A, BATTISTI A P, DE FÁTIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA R, et al. Photocatalytic effect of addition of TiO_2 to acrylic-based paint for passive toluene degradation[J]. Environmental Technology, 2020, 41(12): 1568-1579.
- [21] PENG L T, WANG X G, COROPCEANU I, et al. Titanium nitride modified photoluminescence from single semiconductor nanoplatelets[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(4): 1904179.
- [22] LIU Y, CHEN W Q, GU L M, et al. Effects of hot-pressing parameters on microstructure and mechanical properties of composites synthesized by Al-TiO_2 in-situ reaction[J]. Science China Technological Sciences, 2023, 66(9): 2725-2734.
- [23] LI T, KONG L Y, BAI X, et al. Promoting amorphization of commercial TiO_2 upon sodiation to boost the sodium storage performance[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 81: 379-388.
- [24] ZHAN S H, CHEN D R, JIAO X L, et al. Mesoporous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite nanofibers with selective photocatalytic properties [J]. Chemical Communications, 2007(20): 2043-2045.
- [25] LIU B K, MU L L, HAN B, et al. Fabrication of $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ heterostructure with enhanced photocatalytic and antibacterial activities under visible light irradiation[J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 1596-1603.
- [26] XUE P C, LU R, LI D M, et al. Novel CuS nanofibers using organogel as a template: controlled by binding sites[J]. Langmuir, 2004, 20(25): 11234-11239.
- [27] YANG Z K, SONG L X, TENG Y, et al. Ethylenediamine-modulated synthesis of highly monodisperse copper sulfide microflowers with excellent photocatalytic performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(47): 20004-20009.
- [28] XU M, WU H Y, DA P M, et al. Unconventional 0-, 1-, and 2-dimensional single-crystalline copper sulfide nanostructures[J]. Nanoscale, 2012, 4(5): 1794-1799.
- [29] ZARE K, DAROUIE M, MOLLAAMIN F, et al. An Investigation on a Mild Hydrothermal Route to CuS Nano and Submicro Structures[J]. International Journal of the Physical Sciences, 2011, 6(10): 2536-2540.
- [30] WAN Y, WU C Y, MIN Y L, et al. Loading of silica spheres on concaved CuS cuboctahedrons using 3-aminopropyltrimethoxysilane as a linker[J]. Langmuir, 2007, 23(16): 8526-8530.
- [31] MILLSA, O'ROURKE C, MOORE K. Powder semiconductor photocatalysis in aqueous solution: an overview of kinetics-based reaction mechanisms[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2015, 310: 66-105.
- [32] 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.
- [33] 吴维成, 蒋云胜, 周丽萍. 水热法制备 CuS-TiO_2 复合材料的光催化降解亚甲基蓝性能研究[J]. 化工科技, 2015, 23(6): 35-39.
- [34] 刘果, 吴维成, 卢圆圆, 等. 低温下制备具有高光催化降解罗丹明 B 活性的 CuS/TiO_2 复合材料[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(6): 1567-1573.
- [35] 曹飞, 许英琴, 张兴德, 等. 球形 Cu 粉粒径对谐波结构 TiB_2/Cu 复合材料组织及性能的影响[J]. 铜业工程, 2023(5): 10-16.
- [36] 王九, 陈波水, 侯滨, 等. 硫化铜纳米粒子的多种制备方法[J]. 无机化学报, 2001, 17(2): 275-278.
- [37] GENG Q J, CUI W W. Adsorption and photocatalytic degradation of reactive brilliant red K-2BP by TiO_2/AC in bubbling fluidized bed photocatalytic reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(22): 11321-11330.
- [38] 杜晶晶, 赵军伟, 程晓民, 等. 高效光催化降解气相苯纳米 TiO_2 微球的制备[J]. 材料工程, 2020, 48(5): 100-105.
- [39] 贺欣豪, 李玉虎, 陈金龙, 等. 片状自组装 ZnO 光催化性能表征[J]. 江西冶金, 2022, 42(6): 7-14.
- [40] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603-619.
- [41] 耿小红. CuS 和 Ag 掺杂 CuS 复合材料的制备及其光催化性能的研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2017.
- [42] YAN X L, HE J, EVANS D G, et al. Preparation,

- characterization and photocatalytic activity of Si-doped and rare earth-doped TiO₂ from mesoporous precursors[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 55(4): 243-252.
- [43] LAN S, GUO N, LIU L, et al. Facile preparation of hierarchical hollow structure gamma alumina and a study of its adsorption capacity[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 1032-1040.
- [44] WANG J X, HUANG J, XIE H L, et al. Synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ with enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution by a simple method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(12): 6354-6363.
- [45] LIN Y M, LI D Z, HU J H, et al. Highly efficient photocatalytic degradation of organic pollutants by PANI-modified TiO₂ composite[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(9): 5764-5772.
- [46] LI H X., BIAN Z F, ZHU J, et al. Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(27): 8406-8407.
- [47] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- [48] ARTIGLIA L, LAZZARI D, AGNOLI S, et al. Searching for the formation of Ti-B bonds in B-doped TiO₂-rutile[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(25): 13163-13172.
- [49] WEI D Q, ZHOU Y, JIA D C, et al. Formation of CaTiO₃/TiO₂ composite coating on titanium alloy for biomedical applications[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2008, 84B(2): 444-451.
- [50] SCANLON D O, DUNNILL C W, BUCKERIDGE J, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(9): 798-801.
- [51] ATOUT H, BOUGUETTOUCHA A, CHEBLI D, et al. Integration of adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue using (hbox{TiO}_2) supported on granular activated carbon[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, 42(4): 1475-1486.
- [52] ZHANG Y D, HUANG B J, LI P J, et al. Tribological performance of CuS-ZnO nanocomposite film: The Effect of CuS doping[J]. *Tribology International*, 2013, 58: 7-11.
- [53] PANG M L, ZENG H C. Highly ordered self-assemblies of submicrometer Cu₂O spheres and their hollow chalcogenide derivatives[J]. *Langmuir*, 2010, 26(8): 5963-5970.
- [54] YANG Z, YAN J, LIAN J B, et al. G-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites for degradation of ciprofloxacin under visible light irradiation[J]. *Chemistry Select*, 2016, 1(18): 5679-5685.
- [55] MENG H, LI X X, ZHANG X, et al. Fabrication of nanocomposites composed of silver cyanamide and titania for improved photocatalytic hydrogen generation[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(46): 19948-19955.
- [56] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 69-96.
- [57] 徐竟尧,朱永龙,周鸣杰,等. 微量掺杂铜元素提高铁基非晶合金降解偶氮染料稳定性[J]. *铜业工程*, 2023(3): 15-22.
- [58] LIU Z, TIAN J, ZENG D B, et al. A facile microwave-hydrothermal method to fabricate B doped ZnWO₄ nanorods with high crystalline and highly efficient photocatalytic activity[J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 94: 298-306.
- [59] LIU Y, YUAN X, WANG H Z, et al. Solvothermal synthesis of graphene/BiOCl_{0.75} Br_{0.25} microspheres with excellent visible-light photocatalytic activity[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(42): 33696-33704.
- [60] HAO S Y, MA X G, CUI G H. Ultrasonic synthesis of two nanostructured cadmium(II) coordination supramolecular polymers: solvent influence luminescence and photocatalytic properties[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 37: 414-423.
- [61] LI D, PAN C. Fabrication and characterization of electrospun TiO₂/CuS micro-nano-scaled composite fibers[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, 22(1): 59-63.

(责任编辑:赵中波)