

$\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS 异质结的合成 及其光催化性能研究

陈 燕¹, 沈晓凤¹, 金 嫣¹, 张丽莎², 陈志钢¹

(1. 东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

(2. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要: 羟基磷酸铜 ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$) 作为一种可见光光催化剂引起了广泛的关注。为了拓宽其可见光响应范围和提高光生载流子分离效率, 设计并制备了 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS 异质结。首先通过水热法合成了形貌均匀的核桃状 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$, 其宽度约为 4 μm 、长度约为 6 μm 。随后利用超声法在 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 表面原位生长了一些 CdS 纳米颗粒, 直径约为 25 nm。在可见光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) 下照射 100 min 后, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS 对亚甲基蓝 (MB) 和四环素 (TC) 的降解效率分别为 82% 和 78%, 其催化性能显著优于单一材料。此外, 循环降解实验表明 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS 具有良好的稳定性。因此, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS 异质结有望成为一种高效、稳定的可见光光催化剂并用于废水净化。

关键词: 羟基磷酸铜; 硫化镉; 异质结; 光催化; 亚甲基蓝; 四环素

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)08-0793-07

Synthesis and Photocatalytic Properties of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS Heterojunctions with Visible-Light Response

CHEN Yan¹, SHEN Xiaofeng¹, JIN Yan¹, ZHANG Lisha², CHEN Zhigang¹

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,

College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

(2. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Copper hydroxyphosphate ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$) has drawn extensive attention as an efficient visible-light-driven (VLD) photocatalyst in recent years. To further improve its photoabsorption range and photogenerated electron-hole separation efficiency, we designed and prepared $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS heterojunctions. The walnut-like $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ with a width of ~4 μm and length of ~6 μm was synthesized by hydrothermal method at first, and then CdS nanoparticles with diameter of 25 nm were grown on the surface of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ by ultrasonic method. The photocatalytic activity of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS heterojunctions were measured by the degradation of methylene blue (MB) and tetracycline (TC) solution under visible-light irradiation ($\lambda > 400 \text{ nm}$). The results indicated that $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS heterojunctions could degrade 82% MB or 78% TC in 100 minutes under visible-light irradiation, which is more efficient than those individual component ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ or CdS). In addition, the recycling experiment demonstrated that the heterojunctions remained good photocatalytic stability. Therefore, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS was expected to be a stable and efficient VLD photocatalyst for the purification of wastewater.

Key words: copper hydroxyphosphate; cadmium sulfide; heterojunction; photocatalysis; methylene blue; tetracycline

收稿日期: 2017-12-12 修回日期: 2018-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51473033, 51773036, 21477019); 东华大学中央高校基本科研业务费专项资金和“励志计划”资助

第一作者: 陈 燕, 女, 1991 年生, 硕士研究生

通讯作者: 陈志钢, 男, 1979 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zgchen@dhu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201712011

1 前 言

光催化技术具有能耗低、无二次污染、效率高等优势, 引起了研究者的广泛关注^[1]。光催化剂是光催化技术的核心。传统的半导体光催化剂 (如 TiO_2 ^[2] 和 ZnO ^[3] 等) 通常具有较宽的带隙, 只能被紫外光 (仅占太阳光强度的 5%) 激发, 导致太阳光的利用率极低。为了有效地利用太阳光, 目前已经发展了多种不同类型的可见光光

催化剂,包括金属氧化物(Bi_2O_3 ^[4]、 WO_3 ^[5]等)、硫化物(CdS ^[6]、 MoS_2 ^[7]、 WS_2 ^[8]等)、氮化物(C_3N_4 ^[9]、 Ta_3N_5 ^[10]、 BN ^[11]等)等,然而由于带隙宽、光响应范围窄、光生电子-空穴容易复合、不易回收再利用等缺点,这些光催化剂在实际应用中受到了限制。继续开发可见光响应的新型高效半导体光催化剂是光催化技术走向实用化的关键。

羟基磷酸铜($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$)是一种低表面积和窄带隙(带宽 2.8 eV)的半导体材料^[12-14],早期广泛应用于苯乙烯环氧化^[15]、苯酚羟化^[16]、醇氧化^[17]等有机催化反应。2008 年,Cho 等^[18]通过水热法合成了不同形貌的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$,首次将其应用于可见光光催化降解亚甲基蓝。近期,山东大学黄柏标教授团队^[19]将 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 应用于近红外光光催化降解 2,4-氯代酚。为了推进 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的实际应用,还需进一步优化其光催化性能。众所周知,构筑半导体异质结可以拓宽材料的可见光响应范围、促进光生载流子的传输^[9]。可以预测,如果构筑 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 基异质结,其将可能展现出比单一 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 更好的光催化性能,然而目前研究人员仅制备了 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -g- C_3N_4 异质结^[20]。 CdS 是一种窄带隙(带宽 2.4 eV)半导体材料,已经成功用于构建半导体异质结(例如 CdS-TiO_2 ^[21]、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CdS}$ ^[22]、 ZnO-CdS ^[23] 以及 CdS-BiOBr ^[24] 等)。然而,目前还没有 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结的报道。因此,本文以三水合硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)为原料,采用水热-超声两步法制备了 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结,随后测试并分析了其光催化性能。

2 实验

2.1 样品制备

采用改进的水热法合成 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$,过程如下^[19]:将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1 mmol) 溶于 30 mL 去离子水中,再滴入氨水调节 pH 至 7,持续搅拌 30 min。将上述反应液转入装有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 120 °C 下水热反应 6 h。反应结束后,将沉淀物水洗、醇洗、离心、烘干,得到 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 样品。

取 0.20 g $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 粉末,分散于 20 mL 去离子水中。加入 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol),超声处理 30 min。再加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol),继续超声 1 h。将沉淀物水洗、醇洗、分级离心、烘干,最终得到 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结。

2.2 样品表征

采用扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi S-4800)和高

分辨透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2100F)分析样品形貌、尺寸以及元素分布。利用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D4)对样品晶体结构进行分析。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250XI)对样品中元素的化合态进行分析。通过紫外-可见光谱仪(Lambda 35, Perkin-Elmer)测量样品光学性能。

2.3 光催化活性评价

选用难以生物降解的亚甲基蓝(MB)和四环素(TC)为目标污染物,研究催化剂的光催化活性。具体步骤如下:取 0.02 g 样品分散在 MB 溶液(100 mL, 5 mg/L)或 TC 溶液(100 mL, 20 mg/L)中。将上述溶液暗处理 1 h,使光催化剂和目标污染物的吸附与脱附达到平衡。随后,使用 300 W 的氙灯(Model PLS-SXE300,带有的滤光片 $\lambda > 400$ nm)作为光源进行光催化实验。每隔 20 min 取 3 mL 样品,使用 0.22 μm 孔径的过滤器对样液进行过滤,然后用紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-2550)测试滤液的吸收光谱。

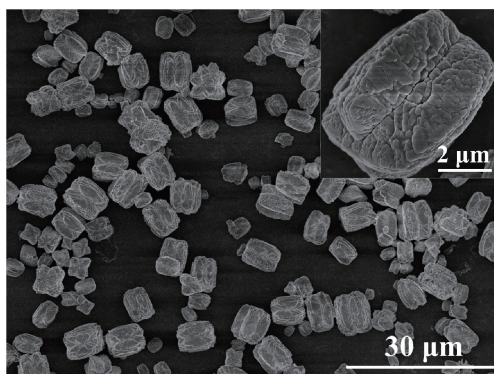
使用电化学工作站(CHI 660D)评估催化剂的光响应和光生载流子分离效率。以硫酸钠溶液(0.2 mol/L)为电解液,采用三电极电解池体系:样品溶液涂在 FTO 导电玻璃上作工作电极,铂片电极作对电极,Ag/AgCl 电极作参比电极。

自由基捕获实验中利用异丙醇(IPA)、苯醌(BQ)、草酸铵(AO)和硝酸银(AgNO_3)4 种捕获剂对可能产生的羟基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、空穴(h^+)和电子(e^-)进行捕获,研究不同活性物质对 MB 光催化降解效率的影响,捕获剂的加入量均为 1.0 mmol。

3 结果与讨论

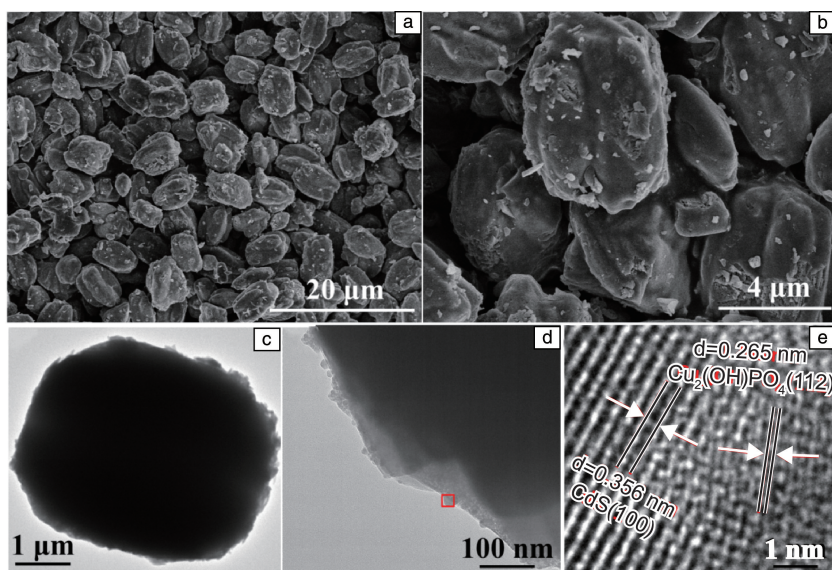
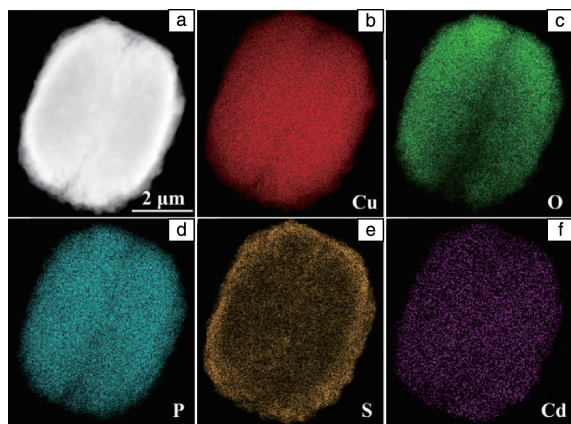
3.1 样品表征

利用水热法制备 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$,样品为核桃状形貌且分布均匀,其宽度约为 4 μm 、长度约为 6 μm ,表面凹凸不平,纹络清晰可见(图 1)。随后利用超声辅助的原位生长技术,在 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 表面生长了大量的微小颗粒,其形貌仍保持核桃状(图 2a)。高倍 SEM 照片(图 2b)表明核桃状 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 外表面附着了一些纳米颗粒。TEM 照片(图 2c)确认该样品由核桃状 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 大颗粒组成,其表面还负载了一些粒径约为 25 nm 的纳米颗粒(图 2d)。重要的是,高分辨 TEM(HRTEM)照片(图 2e)中清晰地呈现了间距为 0.356 和 0.265 nm 两种晶格条纹,分别对应于六方相 CdS (JCPDS No. 41-1049)的(100)晶面和正斜方晶相 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ (JCPDS No. 36-0404)的(112)晶面,表明成功制备了 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结。

图 1 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的 SEM 照片Fig. 1 SEM image of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$

为了分析 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结的元素组成, 对其进行了 EDS 元素分布检测。高角环形暗场扫描透射电镜(HAADF-STEM)照片(图 3a)显示, 核桃状微球的外表面存在大量凸起的小颗粒。由 EDS 面扫描照片(图 3b~3f)可知, Cu, O, P 3 种元素呈现鲜明的映射图像, 并且近乎均等分布, 因此推断其为 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的元素组成。此外, 还存在大量的 S 和 Cd 元素, 并结合 HRTEM 的分析结果可知, CdS 纳米颗粒成功生长在核桃状 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的表面。

为了分析 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结中元素的化合态, 对其进行了 XPS 测试。 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 在结合能在 133.2, 531.7 和 935.7 eV 处出现 P 2p, O 1s 和

图 2 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 的 SEM(a, b) 和 TEM(c~e) 照片Fig. 2 SEM (a, b) and TEM (c~e) images of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 图 3 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 的高角环形暗场扫描透射电镜照片(a)和 EDS 面扫描照片(b~f)Fig. 3 High-angle annular dark field STEM image (a) and EDS elemental mappings (b~f) of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$

Cu 2p 的特征峰, 表明样品中存在 P, O 和 Cu 元素。生长 CdS 后, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结在 162.0(S 2p) 和 405.27 eV(Cd 3d) 处出现新的特征峰(图 4a)。为了进一步研究 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结, 分析了 Cu 2p, S 2p 和 Cd 3d 的高分辨 XPS 谱图(图 4b~4d)。生长 CdS 前后, Cu 2p 均在 934.6 和 954.7 eV 处展现了两个峰(图 4b), 分别对应于 Cu^{2+} 的 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}, 表明 Cu 以 Cu^{2+} 形式存在^[19, 25]。 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结的 S 2p 谱图在 161.4 和 162.6 eV 处展现了两个峰(图 4c), 分别对应于 CdS 中 S^{2-} 的 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}^[26]; Cd 3d 谱图在 405.4 和 412.1 eV 处展现了两个峰(图 4d), 分别对应于 CdS 中 Cd^{2+} 的 Cd 3d_{5/2} 和 Cd 3d_{3/2}^[27]。因此, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结中的 Cu 均以 Cu^{2+} 形式存在, 且 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结中存在 CdS。

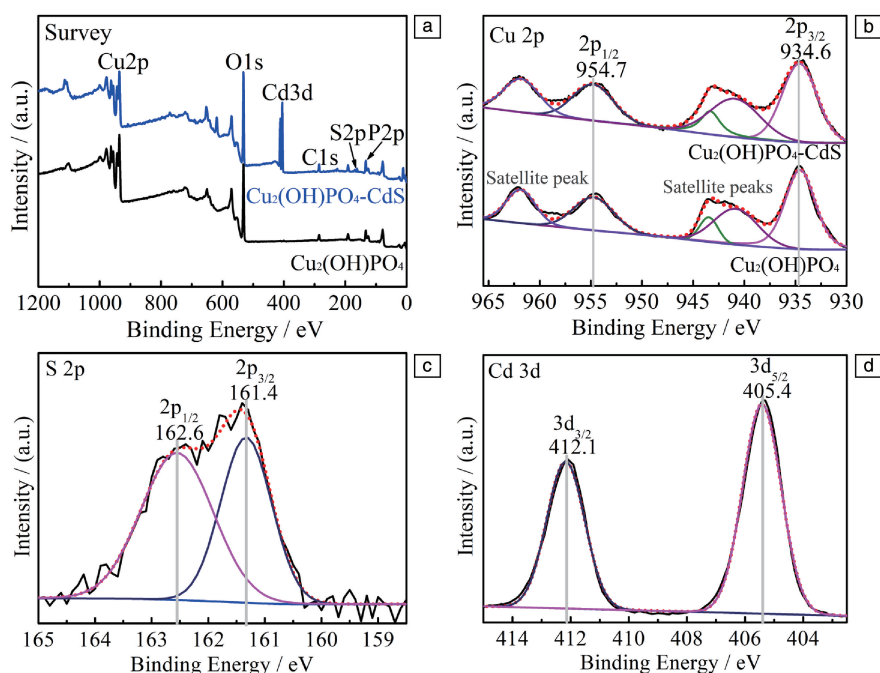


图 4 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 的 XPS 全谱图(a)和 Cu 2p 的高分辨 XPS 谱图(b); $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的 S 2p(c)和 Cd 3d(d)的高分辨 XPS 谱图

Fig. 4 XPS survey spectra of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ and $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ (a), high-resolution XPS spectra of Cu 2p (b), High-resolution XPS spectra of S 2p (c) and Cd 3d (d) of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$

为了分析样品的晶型结构,进行了 XRD 检测(图 5a)。 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 样品在 2θ 为 15.25° 、 18.39° 、 23.90° 、 30.72° 和 34.10° 处出现较强的特征衍射峰,分别对应于正斜方晶型 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ (JCPDS No. 36-0404) 的(110)、(011)、(120)、(220)和(112)晶面。同时上述衍射峰都比较尖锐,表明合成的 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 具有良好的结晶度。生长 CdS 后, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结在 2θ 为 24.75° 、 26.49° 、 27.99° 和 51.79° 处出现了新的衍射峰,分别对应于六方晶型 CdS (JCPDS No. 41-1049) 的(100)、(002)、(101)和(112)晶面,表明在 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结中存在 CdS。

利用紫外-可见光谱仪测试了 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结的光学性质(图 5b),同时合成了 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 和 CdS 并进行检测对比。 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 在紫外到可见光区具有强

吸收,其吸收带边为 430 nm。样品在近红外区也展现了较强的光吸收,与之前报道结果一致^[19]。有趣的是,生长 CdS 后, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结的光吸收明显增强并红移,其吸收带边红移至 525 nm。对于带隙半导体而言,满足方程 $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{n/2}$, 其中 α 、 h 、 ν 、 A 和 E_g 分别表示吸光系数、普朗克常量、光子频率、常数和带隙能; n 由半导体的光学跃迁方式决定,其中 CdS 是直接带隙半导体, $n=1$ ^[6], $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 是间接带隙半导体, $n=4$ ^[20]。以 $(\alpha h\nu)^{n/2}$ 对 $h\nu$ 作图求得 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 和 CdS 的禁带宽度 E_g 分别为 2.88 和 2.41 eV(图 5c)。此外,半导体的价带电势(E_{VB})和导带电势(E_{CB})可通过经验公式 $E_{\text{VB}} = X - E_e + 0.5 E_g$ 和 $E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_g$ 计算,得 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 和 CdS 的 E_{VB} 分别为 3.41 和 1.89 eV, 则 E_{CB} 分别为 0.53 和 -0.52 eV。

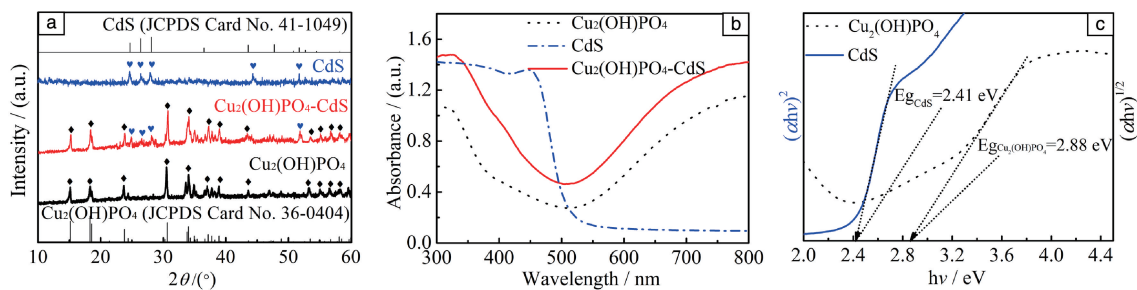


图 5 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 、CdS 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 的 XRD 图谱(a)、紫外-可见吸收光谱(b)和禁带宽度(c)

Fig. 5 XRD patterns (a), UV-vis diffuse reflectance spectra (b) and band gap (c) of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$, CdS and $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$

3.2 可见光光催化活性

为了对比光催化性能, 分别以 MB (100 mL, 5 mg/L) 和 TC (100 mL, 20 mg/L) 为目标污染物, 进行了光催化降解实验。根据溶液吸光度 A 的变化, 利用公式 $C_t/C_0 = A_t/A_0$ 计算降解率, 其中: A_0 是污染物在特征吸收峰处的真实吸光度; A_t 是时间 t 时污染物在特征吸收峰处的真实吸光度; C_0 是污染物的初始浓度; C_t 是时间 t 时污染物的浓度。空白实验中, MB 和 TC 几乎未发生降解, 表明 MB 和 TC 具有良好的光稳定性。分别以二氧化钛 (P25)、

$\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 、CdS 以及 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 与 CdS 的机械混合物为光催化剂时, 光照 100 min 后仅能降解 17%, 35%, 60%, 47% 的 MB 和 15%, 30%, 63%, 40% 的 TC (图 6)。有趣的是, 当以 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结为光催化剂时, 对 MB 和 TC 的降解效率分别可达到 82% 和 78% (图 6)。上述实验结果表明 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结拥有比 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 、CdS 或 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 与 CdS 的机械混合物更高的光催化活性。

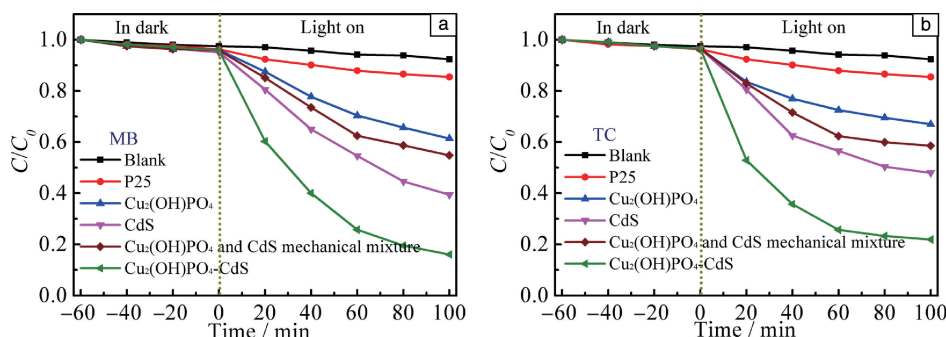


图 6 可见光照射下 ($\lambda > 400$ nm), 不同催化剂 (20 mg) 对 MB (100 mL, 5 mg/L) (a) 和 TC (100 mL, 20 mg/L) (b) 的吸附降解曲线

Fig. 6 The absorption and degradation curves of different catalysts (20 mg) on MB (100 mL, 5 mg/L) (a) and TC (100 mL, 20 mg/L) (b) under visible light irradiation ($\lambda > 400$ nm)

为了研究 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结的稳定性, 在相同的实验条件下进行了 9 次光催化降解 MB 的重复性实验。在可见光下照射 100 min 后, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结第 1 次降解效率为 82% (图 6)。经过 9 次循环实验后,

$\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 对 MB 的光催化降解效率为 70% (图 7a), 并且循环反应前后 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 展现了相似的 XRD 图谱 (图 7b)。因此, 可得出结论: $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结有良好的循环稳定性。

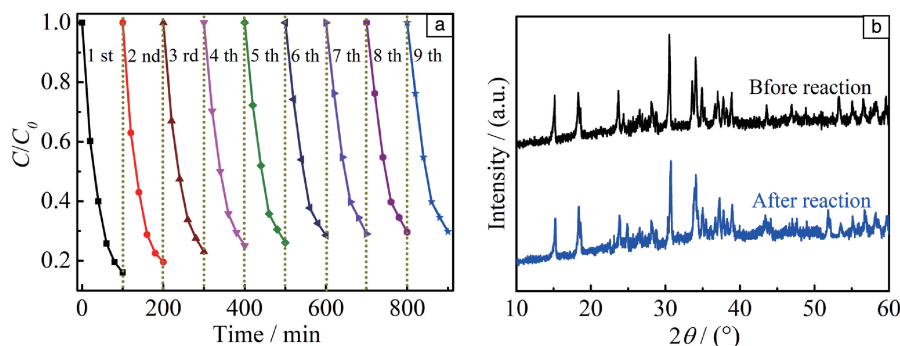


图 7 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 循环降解 MB 的吸附降解曲线 (a) 和反应前后的 XRD 图谱 (b)

Fig. 7 Cyclic degradation curves (a) and XRD patterns before and after photocatalytic reaction (b) of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$

3.3 光催化机理分析

相比于 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 和 CdS, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结有更好的光催化活性。为了进一步分析光催化降解机理, 对其进行了光电化学测试。无光照情况下, 所有样品的电流密度几乎为零。在可见光照射下, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 、

CdS 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 的电流密度均迅速增大并在短短几秒内趋于稳定。 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结的光电流密度约为 $1.38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 明显高于 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ (约为 $0.85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 和 CdS (约为 $1.15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) (图 8a)。异质结具有更高的光电流主要源于以下两个方面原因: 一方面,

$\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 具有更高的光吸收强度和更宽的可见光吸收范围, 可以产生更多的光生载流子; 另一方面, CdS 的引入促进了光生电子和空穴的有效分离。为了进一步分析载流子的分离和传递效率, 进行了电化学阻抗测试 (图 8b)。通常认为, 阻抗谱中半圆越小, 载流子的分离

效率越高、传递速度越快^[28]。 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结展现出最小的阻抗谱半径, 说明其载流子的传递电阻最小, 光生电子和空穴的分离效率最高。此外, 光生载流子的快速转移, 还可避免 CdS 的自身氧化, 使异质结展现出良好的循环稳定性^[29]。

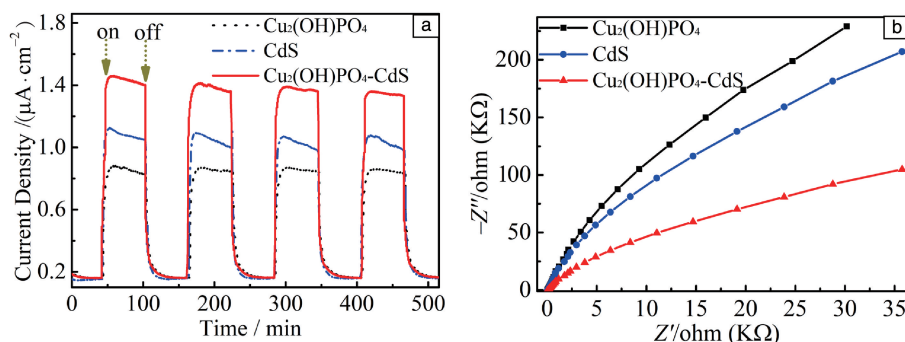


图 8 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 、 CdS 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 的光电响应曲线(a)和电化学阻抗谱(b)

Fig. 8 Photocurrent response curves (a) and electrochemical impedance spectroscopy Nyquist plots (b) of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$, CdS and $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$

为了研究 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 光催化过程中的活性物质, 进行了自由基捕获实验。在 MB 溶液中分别加入 IPA (捕获 $\cdot\text{OH}$)、AO (捕获 h^+)、 AgNO_3 (捕获 e^-) 或 BQ (捕获 $\cdot\text{O}_2^-$) 后, 再进行光催化降解实验 (图 9a)。加入 AgNO_3

和 IPA 后, 光催化活性几乎不受影响, 表明 e^- 和 $\cdot\text{OH}$ 在该光催化体系中几乎不起作用。相反, 加入 AO 和 BQ 后, 光催化活性受到明显抑制, 表明 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结光催化降解 MB 体系中主要的活性物质是 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

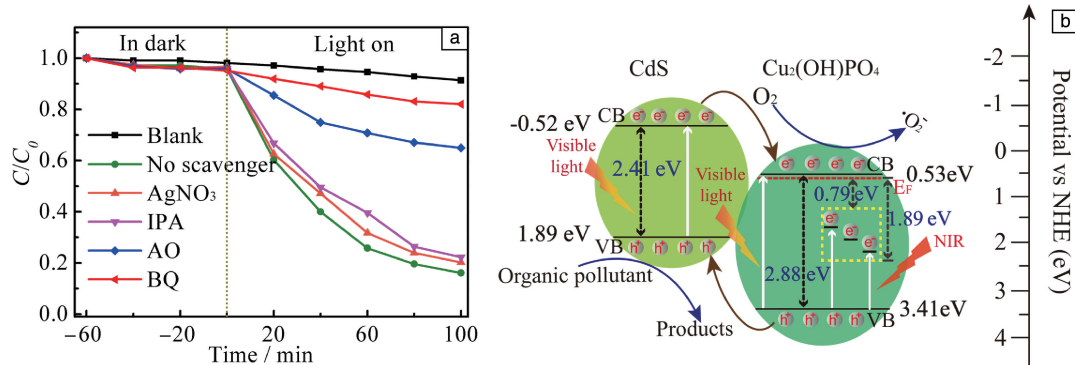


图 9 捕获剂对光催化降解 MB 活性的影响(a)和 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 光催化降解机理示意图(b)

Fig. 9 Effect of trapping agents on photocatalytic degradation activity for MB (a) and the photocatalytic degradation mechanism for $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ under visible-light irradiation (b)

基于以上结果, 我们认为 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结更好的光催化性能源于 3 个原因: ① 引入 CdS 使 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结的光吸收明显红移, 使异质结能吸收更多的光子并产生更多的光生载流子; ② $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 在高于费米能级 (E_F) 0.79~1.89 eV 处存在亚带^[14], 在近红外光的激发下, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 价带中的电子跃迁到亚带^[14, 30], 产生光生电子和空穴 (图 9b); ③ $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 和 CdS 的能带结构具有良好的匹配性 (图 9b), 它们在可见光激发下均可产生光生电子和空穴。由

于 CdS 的 E_{CB} 比 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的更负, CdS 的导带中的光生电子转移到 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的导带; $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 表面积累的电子可还原所吸附的氧气, 生成活性氧基团 ($\cdot\text{O}_2^-$) 进而分解有机污染物 (图 9)。同时, 由于 CdS 的 E_{VB} 比 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的更负, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的价带中的空穴转移到 CdS 的价带, CdS 表面的空穴可直接氧化有机污染物 (图 9)。因此, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-CdS}$ 异质结可明显改善 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 和 CdS 的光生电子-空穴的分离效率, 并展现出更高的光电流和更强的光催化活性。

4 结 论

通过水热-超声两步法成功制备了 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS 异质结。该异质结由核桃状 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 组成, 表面生长了一些直径约为 25 nm 的 CdS 纳米颗粒。可见光照射 100 min 后, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS 异质结可降解 82% 的亚甲基蓝(MB)和 78% 的四环素(TC), 其光催化性能明显高于 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 、CdS 及 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 与 CdS 的机械混合物。增强的光催化活性源于以下两个原因: ① 负载 CdS 导致光吸收明显红移并增强, 促使 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS 异质结能吸收更多的可见光并有效产生光生载流子; ② CdS 的光生电子转移到 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 的导带, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 中的空穴转移到 CdS 的价带, 从而促进了光生电子-空穴的有效分离。此外, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS 异质结具有良好的循环稳定性。因此, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ -CdS 异质结有望成为一种新型高效稳定的光催化剂。

参考文献 References

- [1] KHIN M M, NAIR A S, BABU V J, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2012, 5(8): 8075.
- [2] ZHAO D D, CAO Y A, GAO D Z, *et al.* Journal of Inorganic Materials [J], 2016, 31(1): 1-6.
- [3] MAHDAVI R, ASHRAF T S S. Ultrason Sonochem [J], 2017, 39: 504-510.
- [4] BAO Y P, LIM T T, ZHONG Z Y, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2017, 505: 489-499.
- [5] YAO S Y, QU F Y, WANG G, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2017, 724: 695-702.
- [6] PAWAR A S, GARJE S S, REVAPRASADU N. Materials Chemistry and Physics[J], 2016, 183: 366-374.
- [7] LIU P T, LIU Y G, YE W C, *et al.* Nanotechnology [J], 2016, 27(22): 225403.
- [8] SANG Y, ZHAO Z, ZHAO M, *et al.* Advanced Materials [J], 2015, 27(2): 363-369.
- [9] MASIH D, MA Y, ROHANI S. Applied Catalysis B: Environmental [J], 2017, 206: 556-588.
- [10] KHAN S, ZAPATA M J M, BAPTISTA D L, *et al.* Journal of Physical Chemistry C [J], 2015, 119(34): 19906-19914.
- [11] HUANG C, CHEN C, ZHANG M, *et al.* Nature Communications [J], 2015, 6: 7698.
- [12] XIAO F S, SUN J M, MENG X J, *et al.* Applied Catalysis A: General [J], 2001, 207: 267-271.
- [13] ZHAO Y, TENG F, XU J, *et al.* RSC Advances [J], 2015, 5(122): 100934-100942.
- [14] LI Z, DAI Y, MA X, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics [J], 2014, 16(7): 3267-3273.
- [15] MENG X J, LIN K F, SUN J M, *et al.* Catalysis Letters [J], 2001, 71(3/4): 241-244.
- [16] XIAO F S, SUN J M, MENG X J, *et al.* Journal of Catalysis [J], 2001, 199(2): 273-281.
- [17] MENG X J, LIN K F, YANG X Y, *et al.* Journal of Catalysis [J], 2003, 218(2): 460-464.
- [18] CHO I S, KIM D W, LEE S, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2008, 18(15): 2154-2162.
- [19] WANG G, HUANG B B, MA X C, *et al.* Angewandte Chemie International Edition [J], 2013, 52(18): 4810-4813.
- [20] CHEN C, ZHOU Y, WANG N, *et al.* RSC Advances [J], 2015, 5(116): 95523-95531.
- [21] MENG A, ZHU B, ZHONG B, *et al.* Applied Surface Science [J], 2017, 422: 518-527.
- [22] KUANG P Y, ZHANG L Y, CHENG B, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2017, 218: 570-580.
- [23] GHUGAL S G, UMARE S S, SASIKALA R. RSC Advances [J], 2015, 5(78): 63393-63400.
- [24] CUI W, AN W, LIU L, *et al.* Applied Surface Science [J], 2014, 319: 298-305.
- [25] ZHANG J, ZHOU T, WEN L, *et al.* ACS Applied Materials Interfaces [J], 2016, 8(49): 33999-34007.
- [26] LIU J, ZHANG G. Applied Surface Science [J], 2014, 319: 291-297.
- [27] IJAZ S, EHSAN M F, ASHIQ M N, *et al.* Applied Surface Science [J], 2016, 390: 550-559.
- [28] XIAO F X, HUNG S F, TAO H B, *et al.* Nanoscale [J], 2014, 6(24): 14950-14961.
- [29] XU H, WU L, JIN L, *et al.* Journal of Materials Science & Technology [J], 2017, 33(1): 30-38.
- [30] HU X, ZHENG X J, LI Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2017, 695: 561-566.

(编辑 费蒙飞 惠 琼)