

## 负载有立方相 p-型半导体 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 颗粒的 $\text{TiO}_2$ 纳米带 制备与表征

李 丽<sup>1</sup>, 雷静果<sup>2</sup>, 嵇天浩<sup>1</sup>, 张希鹏<sup>1</sup>

(1. 北京工商大学 理学院, 北京 100048; 2. 洛阳理工学院 材料工程系, 洛阳 471023)

**摘 要:** 采用  $\text{Cu}_2\text{O}$  自牺牲模板法, 以负载有立方相 p-型半导体  $\text{Cu}_2\text{O}$  颗粒的  $\text{TiO}_2$  纳米带作为前驱物, 在水热条件下与硫脲进行反应, 制得了负载有立方相 p-型半导体  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  颗粒的  $\text{TiO}_2$  纳米带. 测试结果表明, 反应温度、反应时间和硫脲浓度对  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  纯度和形貌皆有影响. 若反应在较低温度(如  $120^\circ\text{C}$ )进行, 即使反应时间达到 25 h, 产物中除了生成  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  还存在未反应  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; 若水热温度控制在  $160^\circ\text{C}$  反应 25 h, 当硫脲浓度为 0.25 mol/L 时, 负载物基本上是  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  且分散较好, 当硫脲浓度升到 0.5 mol/L 时, 负载物团聚严重. 对罗丹明 B 的光催化降解活性测试结果表明, 与纯  $\text{TiO}_2$  纳米带相比, 在负载有  $\text{Cu}_2\text{O}$  或  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  后光催化活性显著降低.

**关 键 词:** 复合材料; 立方相  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ;  $\text{TiO}_2$  纳米带; 光催化; p-n 异质结

中图分类号: TB381

文献标识码: A

## Synthesis and Characterization of Cubic P-type Semiconductor $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ -deposited $\text{TiO}_2$ Nanobelts

LI Li<sup>1</sup>, LEI Jing-Guo<sup>2</sup>, JI Tian-Hao<sup>1</sup>, ZHANG Xi-Peng<sup>1</sup>

(1. College of Science, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$  nanobelts deposited with cubic p-type semiconductor  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  particles were prepared using  $\text{Cu}_2\text{O}$ -deposited  $\text{TiO}_2$  nanobelts and thiourea as precursors under hydrothermal condition by  $\text{Cu}_2\text{O}$  sacrificial template process. The measurement results show that the reaction temperature, reaction time and thiourea concentration have strong influence on the purity and morphology of  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  particles. A mixture phases of  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$  on  $\text{TiO}_2$  nanobelts were obtained at  $120^\circ\text{C}$  for 25 h within 0.5 mol/L of thiourea concentration. While reaction temperature was raised to  $160^\circ\text{C}$ , the  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  particles with high purity exhibited obvious aggregation, whereas the  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  particles with high purity and well dispersion were prepared under 0.25 mol/L of thiourea concentration. The photocatalytic activities in degradation of Rhodamine B solution demonstrate that the  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  or  $\text{Cu}_2\text{O}$ -loading catalysts show lower photodegradation activities as compared with that of pure  $\text{TiO}_2$  nanobelts.

**Key words:** composite; cubic  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ;  $\text{TiO}_2$  nanobelts; photocatalytic activity; p-n heterojunction

作为最重要的半导体氧化物之一,  $\text{TiO}_2$  已广泛应用于各种领域, 其中,  $\text{TiO}_2$  纳米管或纳米带因在光催化、光电转换或纳米器件上具有  $\text{TiO}_2$  纳米粒子

无可比拟的优点而受到特别关注<sup>[1-5]</sup>.  $\text{TiO}_2$  纳米带可以在强碱溶液中水热条件下大量制备并应用<sup>[6]</sup>, 但为了提高其可见光利用率, 需要进行改性, 如金属

收稿日期: 2011-02-19; 收到修改稿日期: 2011-04-01

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划) (2006CB932605)

“973” Basic Research Foundation of China (2006CB932605)

作者简介: 李 丽(1986-), 女, 硕士研究生. 通讯作者: 嵇天浩, 教授. E-mail: jitianhao@th.btbu.edu.cn

离子掺杂<sup>[7]</sup>或半导体负载<sup>[8-9]</sup>等. 禁带宽度处在可见光区域的半导体颗粒如 CdS(或/和 ZnS)<sup>[8]</sup>或 BiVO<sub>4</sub><sup>[9]</sup>的负载, 是提高 TiO<sub>2</sub> NBs 可见光利用率和光催化活性的有效方法. 然而, 具有可见光吸收的 p-型半导体负载影响机理目前尚不清楚.

立方相 Cu<sub>1.8</sub>S 是富铜相 Cu<sub>x</sub>S( $x \neq 1$ )中的一种. 富铜相 Cu<sub>x</sub>S 作为 p-型半导体材料, 在太阳能电池或光催化等领域有潜在应用价值<sup>[10-13]</sup>. 通常这种材料在室温下主要有四种结构: 辉铜矿(Cu<sub>2</sub>S)、蓝辉铜矿(Cu<sub>1.8</sub>S)、久辉铜矿(Cu<sub>1.93</sub>S)和斜方蓝辉铜矿(Cu<sub>1.75</sub>S), 它们都具有光伏性能, 其中蓝辉铜矿 Cu<sub>1.8</sub>S 是一种间隙 p-型半导体<sup>[14-15]</sup>, 可通过 Cu<sub>2</sub>O 颗粒自牺牲模板法制得. 例如, Qian 等<sup>[16]</sup>采用自牺牲模板在 90℃ 下制备了十八面体 Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> 纳米笼; Xu 等<sup>[17]</sup>使用八面体 Cu<sub>2</sub>O 在 90℃ 下与硫脲进行反应制备了八面体 CuS 纳米笼; Zhang 等<sup>[18]</sup>使用 Cu<sub>2</sub>O 纳米球在室温下与 Na<sub>2</sub>S 溶液反应制得了立方相 Cu<sub>1.8</sub>S 中空纳米球, 在空气中放置 8 h 后又被氧化成六方相 CuS 中空纳米球. 本工作采用 Cu<sub>2</sub>O 自牺牲模板法制备了负载有立方相 Cu<sub>1.8</sub>S 的 TiO<sub>2</sub> NBs 复合半导体.

# 1 实验部分

## 1.1 样品制备

按照文献[19]所述的两步水热制备过程, 首先由具有层状结构的钛酸盐纳米带通过相转化制得锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 纳米带(NBs). 负载有 Cu<sub>2</sub>O 颗粒的 TiO<sub>2</sub> NBs(Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> NBs)复合材料的制备过程如下: 在室温下, 100 mL 0.25 mol/L [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> 水溶液与 10 g TiO<sub>2</sub> NBs 混合, 搅拌一段时间后过滤, 用去离子水洗涤至中性, 再将过滤物放置于 100 mL 水中, 在缓慢搅拌下滴加入 10 mL 2.5wt%的水合肼溶液, 滴加完后过滤洗涤即可获得前驱物 Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> NBs. 取 3 g Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> NBs 置于 50 mL 反应釜中, 注入 25 mL 0.25 mol/L 或 0.50 mol/L 的硫脲溶液, 于 160℃ 反应不同时间后自然冷却至室温, 过滤洗涤, 制得负载有立方相 Cu<sub>1.8</sub>S 颗粒的 TiO<sub>2</sub> NBs. 具体制备条件见表 1.

## 1.2 表征手段

通过 XRD(Shimadzu XRD-6000, CuK $\alpha$ ), Raman (PE Flex-400), SEM(JEOL-JSM 6490), TEM 和 HRTEM (JEOL-JSM 2010), UV-Vis(Shimadzu UV-3600), BET (Micromeritics ASAP2020)对样品进行表征.

## 1.3 光催化性能

在自制光催化反应器上测定样品的可见光催化

表 1 负载有立方相 Cu<sub>1.8</sub>S 的 TiO<sub>2</sub> 纳米带复合材料的制备条件

Table 1 Preparation condition of the cubic Cu<sub>1.8</sub>S-loaded TiO<sub>2</sub> nanobelts

Sample	Cu <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub> /g	C/(mol·L <sup>-1</sup> )	T/℃	t/h
CT-1	3	0.25	160	5
CT-2	3	0.25	160	15
CT-3	3	0.25	160	25
CT-4	3	0.50	120	25
CT-5	3	0.50	160	5
CT-6	3	0.50	160	15
CT-7	3	0.50	160	25

活性, 以罗丹明 B 分子作为探针评价样品的光催化降解活性. 室温下, 称取 100 mg 光催化剂, 快速加入到 150 mL 7  $\mu$ mol/L 罗丹明 B 溶液中, 黑暗下搅拌 30 min, 使罗丹明 B 分子在样品表面的吸附与脱附达到平衡. 开启 300 W 钨灯照射光催化系统(钨灯与溶液的距离为 20 cm), 其中混合液处在搅拌状态以保证反应液浓度的均匀性. 每隔一段时间取 6 mL 混合液, 经离心分离后取上层清液在 UNICO-2000 可见分光光度计上测定其在 555 nm 的吸光度值, 用紫外-可见分光光度计(VARIAN CARY-50)进行紫外可见全扫描, 根据吸光度值变化确定催化体系中罗丹明 B 的降解程度.

# 2 结果与讨论

## 2.1 XRD 表征

在水热条件下, 通过 Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> NBs 中 Cu<sub>2</sub>O 与硫脲中硫的反应, 就可制得负载有蓝辉铜矿立方心结构 Cu<sub>7.2</sub>S<sub>4</sub>(立方相 Cu<sub>1.8</sub>S)颗粒的 TiO<sub>2</sub> NBs 复合半导体材料. 由于硫脲易发生互变异构成为烯醇式异硫脲, 而异硫脲化学性质较活泼, 是硫脲的主要反应形式, 因此, 在反应时硫脲不仅提供硫源, 而且是弱还原剂, 在一定程度上可阻止 Cu<sub>1.8</sub>S 氧化并抑制 CuS 生成.

图 1 是表 1 中七个产物的 XRD 图谱. 前驱物 Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> NBs 的 XRD 数据作为对比. 由图 1(a)可清楚观察到, 立方相 Cu<sub>2</sub>O 的(110)、(111)和(200)晶面衍射峰(JCPDS 05-0667), 然而经 160℃ 硫脲溶液水热处理后, 上述衍射峰基本消失, 而在 2 $\theta$  为 27.7°、32.2°和 46.1°处出现新衍射峰, 分别与立方相 Cu<sub>1.8</sub>S(JCPDS 24-0061)的(111)、(200)和(220)晶面对应, 2 $\theta$ =29.2°处的衍射峰可能与少量未反应的 Cu<sub>2</sub>O 有关(如图 1 中箭头所示). 随着反应时间延长, 例如 CT-3, 这些衍射峰强度也明显增强, 说明反应时间

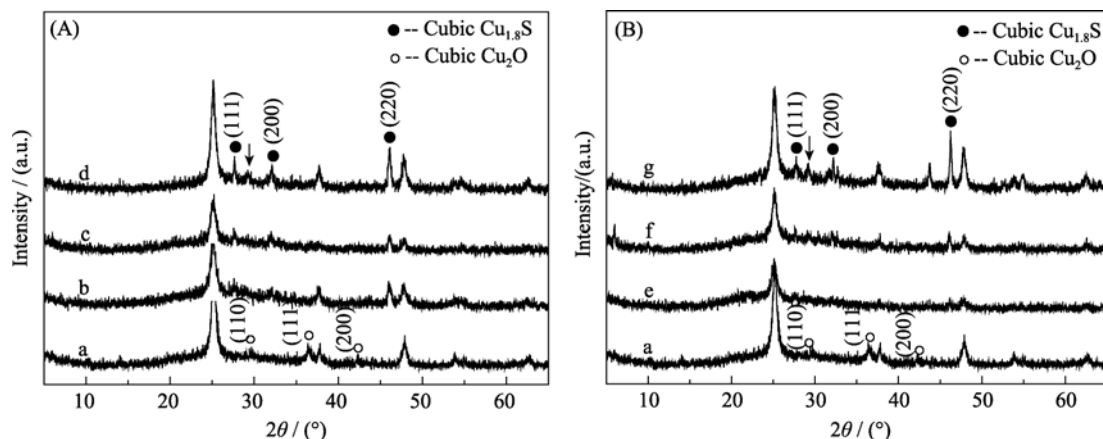


图 1  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  纳米带(a)、CT-1 (b)、CT-2 (c)、CT-3 (d)、CT-5 (e)、CT-6 (f)和 CT-7 (g)的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  nanobelts (a), CT-1 (b), CT-2 (c), CT-3 (d), CT-5 (e), CT-6 (f) and CT-7(g)

延长有助于生成更多更大的  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ; 反应时间相同, 增大硫脲浓度(从 0.25 mol/L 增到 0.5 mol/L)对负载物  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的生成影响不大, 但在 0.5 mol/L 硫脲溶液中反应 25 h 后所制得的产物 CT-7 中有未知相存在(见图 1B(g)在  $2\theta=43.7^\circ$  处的衍射峰); 若反应体系处在 0.5 mol/L 硫脲浓度中于  $120^\circ\text{C}$  下进行反应, 即便反应 25 h(CT-4), 产物中  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的量也不多。

使用显微拉曼散射技术在  $100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  范围内对 CT-3 做了进一步测试, 如图 2 所示。在 150、394、511 和  $633\text{ cm}^{-1}$  左右的四个峰分别归属为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的  $E_g$ 、 $B_{1g}$ 、 $A_{1g} + B_{1g}$  和  $E_g$  特征光子模<sup>[20]</sup>, 其中, 前两个低频峰是由 O-Ti-O 弯曲振动引起的, 而后两个峰则是由 Ti-O 伸缩振动产生的。在  $288\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰是由负载的立方相  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  产生的新峰(如箭头所示), 与在文献[21]中用电化学技术在  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中使  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜转化为  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的拉曼光谱结果相似。

## 2.2 电镜照片观察

为了进一步观察产物中立方相  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的形貌和

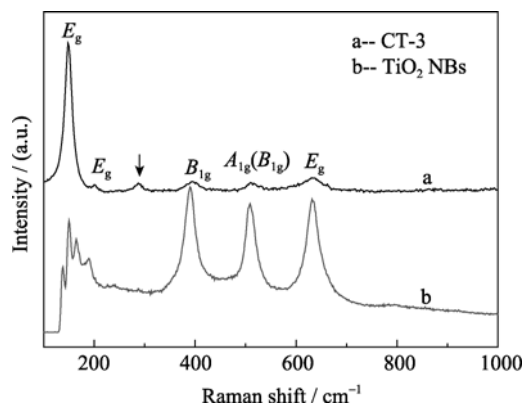


图 2 CT-3 (a)和纯  $\text{TiO}_2$  纳米带(b)的拉曼光谱  
Fig. 2 Raman spectra of CT-3 (a) and  $\text{TiO}_2$  nanobelts (b)

负载情况及元素构成, 对产物进行了 SEM 和 TEM 及 EDS 测试。图 3 是产物 CT-3、CT-4 和 CT-7 的 SEM 照片(插图为相应样品的 EDS 分析)及 CT-3 的 TEM 照片, 前驱物  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  NBs 的 SEM 照片作为对比。前驱物  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  NBs 的制备条件、 $\text{Cu}_2\text{O}$  负载情况和光催化性能已详细研究, 照片中负载在  $\text{TiO}_2$  NBs 表面的颗粒是立方相单晶  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 粒径处在  $200\sim 400\text{ nm}$  间(图 3(a))。用硫脲水热处理获得的 CT-3, 生成的  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  负载物颗粒普遍变小, 粒径主要处在  $80\sim 200\text{ nm}$  间, 分布较宽且不规则(图 3(b)和(e)), 这是因为生成  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  需经过  $\text{Cu}_2\text{O}$  原位自牺牲反应, 再生长后才能获得负载物  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  颗粒。EDS 测试结果表明, Cu 原子数约是 S 的两倍, 支持产物  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的组成。若反应温度和时间不变, 将硫脲浓度提高一倍, 则产物 CT-7 中负载物团聚严重(图 3(d)), 这可能与硫脲中 S 与  $\text{Cu}_2\text{O}$  反应更快有关。然而, 若其它反应条件和制备过程与 CT-7 完全相同, 只是反应温度降低到  $120^\circ\text{C}$  (CT-4), 则负载物很少发生团聚(图 3(c)), 依前面 XRD 测试可知, 它们中只有一部分转变为  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , 由反应过程推测, 这部分产物可能包覆在  $\text{Cu}_2\text{O}$  颗粒表面, 在插图中 EDS 的 Cu 与 S 原子比值 1.7 就包括  $\text{Cu}_2\text{O}$  中 Cu 原子的贡献, 而 S 原子来自于生成的  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  和吸附的硫脲分子。由 CT-3 的 HRTEM 照片(图 3(f))可清晰观察到相邻晶面间距为  $0.277\text{ nm}$  的条纹相, 对应于(200)晶面, 与此晶面垂直的方向是[200]方向。此照片也证实 CT-3 中存在粒径很小的  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  纳米粒子。

## 2.3 UV-Vis DRS 分析

图 4 是样品 CT-3、CT-4 和 CT-7 的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS), 由图可知, 产物光吸收主要由三部分构成: 低于波长  $360\text{ nm}$  的吸收、处于

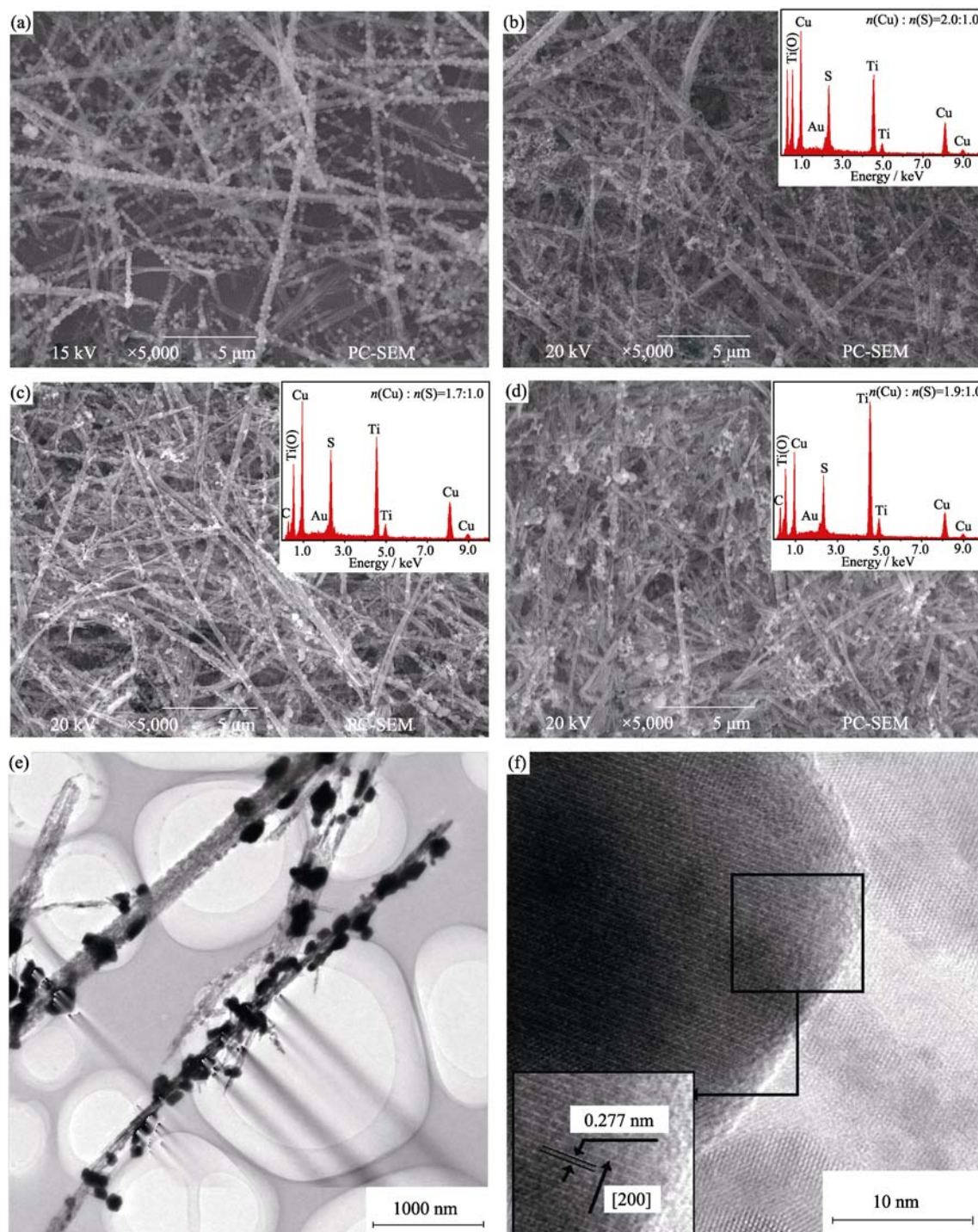


图 3 前驱物  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  纳米带(a)、CT-3 (b)、CT-4 (c)和 CT-7 (d)的 SEM 及 CT-3 的 TEM 照片 (e,f)  
 Fig. 3 SEM images of  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  nanobelts (a), CT-3 (b), CT-4 (c) and CT-7 (d) as well as TEM images of CT-3 (e,f)  
 (Insets are the corresponding EDS patterns)

360~550 nm 间的吸收和高于 550 nm 的吸收. 通过与  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  纳米带吸收对比可知, 前一部分吸收主要由产物中  $\text{TiO}_2$  纳米带产生, 中间部分则可能来自于  $\text{Cu}_2\text{O}$  或和  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , 因为它们都是 p-型半导体材料, 块材的禁带宽度分别为 2.17 eV(波长 571 nm)和 2.35 eV(波长 528 nm), 处在相近的吸收区域内,

难于区分; 而后一部分吸收较复杂, 可能是由于  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的部分氧化或者其 Cu 与 S 计量比向  $\text{Cu}_2\text{S}$ (禁带宽度约为 1.2 eV)靠近而导致的.

## 2.4 光催化活性测试

图 5 是  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  NBs CT-3、CT-4 和 CT-7 的  $\text{N}_2$  吸附/脱附曲线, 由图可知, 四个样品的  $\text{N}_2$  吸附/



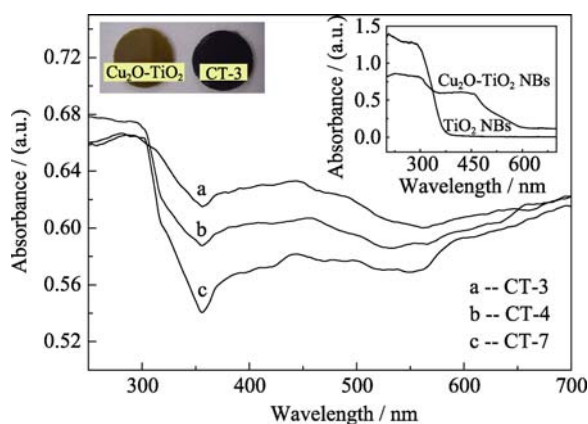


图 4 紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis DRS of the products

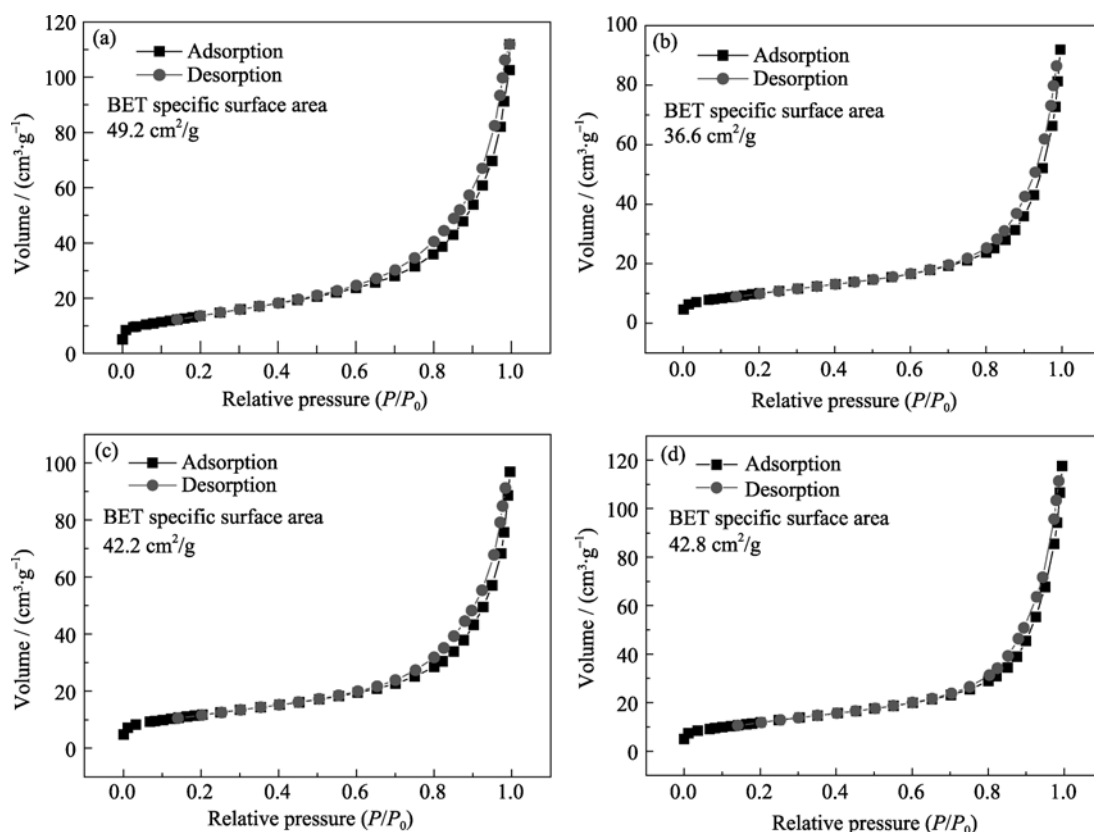
(a) CT-3; (b) CT-4; (c) CT-7. Inset is the UV-Vis DRS of pure  $\text{TiO}_2$  nanobelts and  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  nanobelts as well as the images of the pellets of  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  nanobelts and CT-3

脱附回线主要处在  $0.6 \sim 1.0 P/P_0$  范围内, 回滞环不明显, 说明它们是无孔材料, 主要是纳米带和  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  晶粒都较大, 它们堆积形成的大孔用  $\text{N}_2$  等温吸附法已很难测定. 用 BET 法计算  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  NBs、CT-3、CT-4 和 CT-7 的吸附/脱附曲线得出其比表面积分别为  $49.2$ 、 $36.6$ 、 $42.2$  和  $42.8 \text{ m}^2/\text{g}$ , 它们远小于  $\text{TiO}_2$  纳米带的比表面积( $84.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ). 由此分析, 负载后复合材料比表面积降低可能主要与因负载而

导致  $\text{TiO}_2$  NBs 光滑度提高有关, 由钛酸盐纳米带经过相转变制得  $\text{TiO}_2$  NBs 后表面并不光滑, 而在负载后部分覆盖了有些粗糙的  $\text{TiO}_2$  NBs 表面; 另外, 负载物颗粒的粒径分布对比表面积降低也有影响. 不过对于负载后的样品的比表面积变化并不大.

在相同实验条件下, 纯  $\text{TiO}_2$  NBs、 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  纳米带、CT-3、CT-4 和 CT-7 对罗丹明 B 的可见光催化降解活性如图 6 所示, 由图可知, 在光照 3 h 后, 纯  $\text{TiO}_2$  NBs 的光降解活性最高, 其次是样品 CT-3 和 CT-7, 而样品 CT-4 和前驱物  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  纳米带的最低. 对于复合半导体材料, 影响光催化降解活性的因素很复杂, 除了与照射光本性有关外, 还与复合材料本性、比表面积、形貌及复合情况有很大关系.

由于钨灯光线中含有少量紫外线, 能够激发  $\text{TiO}_2$  价带上的电子, 进而使其具有光催化作用, 因而纯  $\text{TiO}_2$  纳米带显示出高光降解活性. 由于  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2$  分别是 p-型和 n-型半导体材料, 并且  $\text{Cu}_2\text{O}$  负载部分覆盖了  $\text{TiO}_2$  表面, 在  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  NBs 中电子很难从  $\text{Cu}_2\text{O}$  向  $\text{TiO}_2$  转移, 因此此样品几乎没有光催化活性. 但是在  $120^\circ\text{C}$  或  $160^\circ\text{C}$  下用硫脲处理后制得的样品 CT-3、CT-4 和 CT-7 则具有光催化活性, 这三种产物的比表面积与  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  纳米带相比较变化不明显, 可见它们的光催化活性差异与比表面

图 5 (a)  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  纳米带; (b) CT-3; (c) CT-4; (d) CT-7 产物的  $\text{N}_2$  吸附/脱附曲线Fig. 5  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms of (a)  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  nanobelts; (b) CT-3; (c) CT-4; (d) CT-7

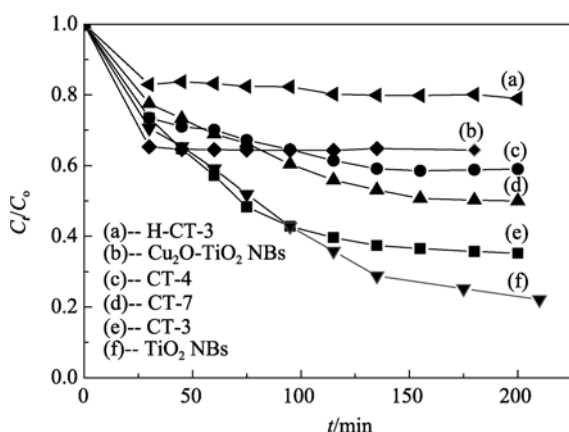


图 6 H-CT-3、CT-3、CT-4 和 CT-7 对罗丹明 B 的可见光催化降解活性

Fig. 6 Visible-light photodegradation of Rhodamine B on H-CT-3, CT-3, CT-4 and CT-7

H-CT-3 is made from CT-3 dipping in dilute HCl solution for short time

积关系不大, 而可能与生成  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的多少及其粒径大小有关. 立方相  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  块材也是典型的  $\text{p}$ -型半导体材料, 当它们负载在  $\text{n}$ -型半导体  $\text{TiO}_2$  NBs 表面后形成了  $\text{p-n}$  异质结, 在可见光照射下, 电子很难从  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  上转移到  $\text{TiO}_2$  表面, 这一点也可由它们能级不相配得到证明<sup>[22]</sup>, 因而导致光催化活性低于纯  $\text{TiO}_2$  纳米带. 若  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的粒径变小,  $\text{p}$ -型半导体性质不明显, 则其光催化活性有可能较高. 由于样品 CT-3、CT-4 和 CT-7 的制备经过  $\text{Cu}_2\text{O}$  与硫脲反应过程, 生成的  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  粒径范围可能较宽, 其中少量粒径非常小的  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  在吸光后将电子传递给  $\text{TiO}_2$  并产生光催化作用, 但因比表面积较低(例如 CT-3), 光催化活性仍低于纯  $\text{TiO}_2$  NBs. 不同实验条件直接影响着能够传递电子的  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  负载量, 若反应温度过低(如 CT-4), 部分生成的  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  可能大部分处在  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面, 光催化活性就会很低; 若硫脲浓度较高, 反应过快, 生成的  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  发生团聚(如 CT-7), 直接负载在  $\text{TiO}_2$  上的小粒径  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  量减少, 光催化活性也会降低. 为了验证此推断, 用稀盐酸对 CT-3 进行了短时间浸泡制得了 H-CT-3, 以便能够溶掉小粒径  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , 实验结果表明, 此样品如同  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  NBs 一样几乎没有光催化活性.

从对罗丹明 B 的吸收光谱中更能够直观地观察到 CT-3 的降解程度(图 7). 罗丹明 B 的特征吸收峰位于 555 nm 处, 因此, 通过对在不同反应时间下 555 nm 处吸收峰强度的变化就可以推断出罗丹明 B 含量的变化. 由此图可知, 随着反应时间延长, 吸收峰逐渐减弱, 且变化较显著, 说明 CT-3 的光催化

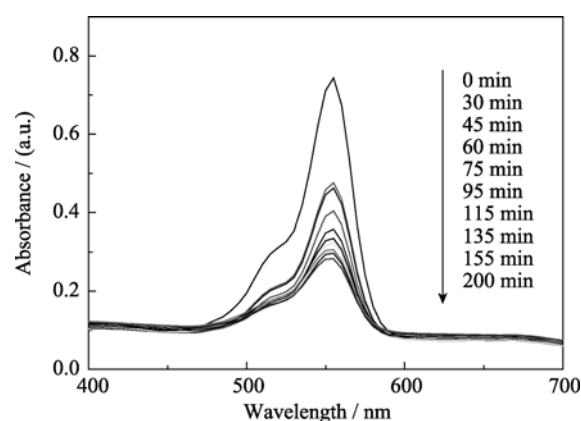


图 7 在 CT-3 光催化作用下罗丹明 B 的吸收光谱

Fig. 7 Absorption spectra of Rhodamine B solution at different reaction time with the catalysis of CT-3

活性较高.

### 3 结论

以立方相  $\text{Cu}_2\text{O}$  负载的  $\text{TiO}_2$  纳米带和硫脲作为前驱物, 在水热条件下制得了蓝辉铜矿面心立方结构  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  负载的  $\text{TiO}_2$  纳米带. 负载物纯度和形貌与反应温度和时间及硫脲溶液浓度有很大关系. 反应温度较低或反应时间过短都不利于  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的完全生成; 硫脲溶液浓度过高, 反应过快, 也不利于  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的负载, 并将导致  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  粒子发生严重团聚. 由于  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  的负载降低了纯  $\text{TiO}_2$  纳米带表面的粗糙度, 致使比表面积明显下降. 通过对罗丹明 B 的光催化活性测试结果表明, 与纯  $\text{TiO}_2$  纳米带相比, 无论是前驱物  $\text{Cu}_2\text{O}$  负载的  $\text{TiO}_2$  纳米带还是  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  负载的产物, 光催化活性皆降低.

### 参考文献:

- [1] Paulose M, Mor G K, Varghese O K, *et al.* Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, **178**(1): 8–15.
- [2] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, *et al.* A review on highly ordered, vertically oriented  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, **90**(14): 2011–2075.
- [3] ZHANG Zhi-Yu, SANG Li-Xia, LU Li-Ping, *et al.* Preparation of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays and their photoelectrochemical properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(11): 1145–1149.
- [4] 嵇天浩, 周 吉. 一维  $\text{TiO}_2$  纳米材料的研究进展. 精细化工,

- 2010, **27(7)**: 629–634.
- [5] Zhou W J, Liu H, Wang J Y, *et al.* Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanobelts heterostructure with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2(8)**: 2385–2392.
- [6] 嵇天浩. 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 纳米线/带的大量制备. CN: 101898790A, 2010.12.01.
- [7] Adán C, Bahamonde A, Fernández-García M, *et al.* Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO<sub>2</sub> catalysts for phenol photocatalytic degradation. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, **72(1/2)**: 11–17.
- [8] Albonetti S, Baldi G, Barzanti A, *et al.* Chlorinated organics total oxidation over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by polyol-mediated synthesis. *Appl. Catal. A: General*, 2007, **325(2)**: 309–315.
- [9] Ashour A. The physical characteristics of Cu<sub>2</sub>S/CdS thin-film solar cell. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2006, **8(4)**: 1447–1451.
- [10] Mane R S, Lokhande C D. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Mater. Chem. Phys.*, 2000, **65(1)**: 1–31.
- [11] Yamamoto T, Tanaka K, Kubota E, *et al.* Deposition of copper sulfide on the surface of poly(ethylene terephthalate) and poly(vinyl alcohol) films in aqueous solution to give electrically conductive films. *Chem. Mater.*, 1993, **5(9)**: 1352–1357.
- [12] Pfisterer F. The wet-topotaxial process of junction formation and surface treatments of Cu<sub>2</sub>S-CdS thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 2003, **431-432(1)**: 470–476.
- [13] Wu Y, Wadia C, Ma W L, *et al.* Synthesis and photovoltaic application of copper(I) sulfide nanocrystals. *Nano Lett.*, 2008, **8(8)**: 2551–2555.
- [14] Reijnen L, Meester B, Goossens A, *et al.* Nanoporous TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>1.8</sub>S heterojunctions for solar energy conversion. *Mater. Sci. Eng. C*, 2002, **19(1/2)**: 311–314.
- [15] Reijnen L, Feddes B, Vredenberg A M, *et al.* Rutherford backscattering spectroscopy study of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>1.8</sub>S nanocomposites obtained by atomic layer deposition. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108(26)**: 9133–9137.
- [16] Cao H L, Qian X F, Wang C, *et al.* High symmetric 18-facet polyhedron nanocrystals of Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> with a hollow nanocage. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127(46)**: 16024–16025.
- [17] Xu H L, Wang W Z, Zhu W, *et al.* Synthesis of octahedral CuS nanocages via a solid-liquid reaction. *Nanotechnology*, 2006, **17(15)**: 3649–3654.
- [18] Yang Z H, Zhang D P, Zhang W X, *et al.* Controlled synthesis of cuprous oxide nanospheres and copper sulfide hollow nanospheres. *J. Phys. Chem. Solids*, 2009, **70(5)**: 840–846.
- [19] Zhang H Y, Ji T H, Li L L, *et al.* Preparation and characterization of room temperature ferromagnetic Ni-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanobelts. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2008, **24(4)**: 607–611.
- [20] Ohsaka T, Izumi F, Fujiki Y. Raman spectrum of anatase TiO<sub>2</sub>. *J. Raman Spectrosc.*, 1978, **7(6)**: 321–324.
- [21] Smith J M, Wren J C, Odziemkowski M, *et al.* The electrochemical response of preoxidized copper in aqueous sulfide solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154(8)**: C431–C438.
- [22] Bobrenko Y N, Pavelets S Y, Pavelets A M, *et al.* Efficient photoelectric converters of ultraviolet radiation based on ZnS and CdS with low-resistivity surface layers. *Semiconductor*, 2010, **44(8)**: 1080–1083.