

空心柱状 CuS 的制备及其降解染料性能

Synthesis of hollow column-like CuS
and its dye degradation property

鲍 艳^{1,2}, 高 璐^{1,2}, 史秀娟^{1,2}, 贾顺田^{1,2}

(1 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 西安

710021; 2 陕西科技大学 轻化工程国家级

实验教学示范中心, 西安 710021)

BAO Yan^{1,2}, GAO Lu^{1,2}, SHI Xiu-juan^{1,2}, JIA Shun-tian^{1,2}

(1 College of Bioresources Chemical and Materials Engineering,

Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021,

China; 2 National Demonstration Center for Experimental

Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University

of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

摘要:以硝酸铜、硫代硫酸钠为原料,采用沉淀法制备空心柱状 CuS。通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)和傅里叶红外光谱测定仪(FT-IR)对所制备的空心柱状 CuS 的形貌及物相进行表征。同时,以甲基橙染料(MO)为目标污染物,研究空心柱状 CuS 的降解性能。结果表明:所制备的空心柱状 CuS 由 CuS 纳米片组装而成,其直径在 400 nm,长度为 2.0 μm 左右。空心柱状 CuS 与 H_2O_2 组成的类芬顿体系对染料具有优异的降解能力,110 min 后甲基橙的降解率可高达 86.6%,远优于实心结构 CuS 对染料的降解能力。

关键词:空心柱状 CuS;降解性能;类芬顿试剂;甲基橙

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000084

中图分类号: TQ131.2⁺1;O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2021)02-0136-07

Abstract: The precipitation method was employed to synthesize hollow column-like CuS with copper nitrate and sodium thiosulfate as materials. The related morphology and crystalline phase of the sample were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and the fourier transform infrared (FT-IR). Meanwhile, the degradation performance of hollow column-like CuS was investigated with methyl orange (MO) as a contamination. The results show that the as-prepared hollow column-like CuS is assembled from CuS nanosheets. The diameters and the length of hollow column-like CuS are 400 nm and 2.0 μm , respectively. The Fenton-like catalyst consisting of hollow column-like CuS and H_2O_2 shows excellent degradation ability for dye. After 110 min, the degradation rate of methyl orange reaches 86.6%, which is superior to the degradation ability of CuS with a solid structure.

Key words: hollow column-like CuS; degradation property; Fenton-like catalyst; methyl orange

随着纺织技术的飞速发展和生产规模的不断扩大,纺织工业所产生的工业废水也日益增多。据报道,纺织工业的废水排放在我国工业废水中位居第六。然而,纺织工业所产生的废水有 80% 来自印染^[1]。其中,排放的大量偶氮染料不仅难降解、色度高、成分复杂^[2],还易于生成致癌性芳香胺。

目前,降解偶氮染料的方法主要有:吸附法^[3-4]、膜

分离法^[5]、光催化法^[6-8]、化学氧化法^[9]及电化学法^[10-12]等。化学氧化法中的芬顿氧化技术由于具有适用范围宽、效率高、操作过程简单等优点,成为工业上最常使用的一类方法。它主要是利用 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 ,产生具有强氧化能力的羟基自由基($\text{HO}\cdot$),从而将染料分子直接矿化为 CO_2 , H_2O 或分解为小分子物质,实现染料的快速高效降解^[13]。然而,传统的芬

顿氧化技术易产生大量铁污泥,会造成二次污染^[14]。因此,改造传统芬顿氧化技术已成为环境工程的热点。现有的改造主要集中在两方面:一是向反应体系中引入电、光、声等条件促进羟基自由基的生成,提高降解效率,即电-芬顿体系^[15]、光-芬顿体系^[16]、声-芬顿体系^[17]及光-电-芬顿体系^[18]等;二是发展非均相类芬顿催化剂,制备含铁元素的固体材料或采用其他过渡金属元素(Cu^{2+} , Mn^{2+})代替 Fe^{2+} ,减少铁污泥的产生,如 BiFeO_3 ^[19], CuFeO_2 ^[20], Cu_2O ^[21] 及 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[22] 等。

纳米 CuS 是一种应用广泛的半导体材料,具有良好的可见光吸收效应和块体材料无法比拟的光电特性^[23],但 CuS 在光的激发下光生载流子的分离效率较低,因此难以作为光催化剂进行使用。但是,据文献报道纳米 CuS 在类芬顿催化体系中对有机污染物具有优异的降解特性^[24-26],且可避免铁污泥的产生,但现有研究大多集中在采用实心结构的 CuS^[27-29]。与实心结构相比,空心结构的 CuS 具有高比表面积、质轻等优点,故备受关注。目前为止,空心球状^[30-34]、空心盒状^[35]、空心花状^[27] 及空心方体^[36-38] 的 CuS 已成功制备,且在光催化^[30]、电池^[27,35,37] 及诊疗^[38] 等领域有所应用。如 Chen 等^[35] 采用沉淀法制备出 Cu_2O ,再以其为模板成功获得空心盒状 CuS;将此形貌的 CuS 作为无锂电池电极,可赋予锂电池优异的循环寿命。Jiang 等^[30] 通过溶剂热法成功制备出粒径约为 $1.0\ \mu\text{m}$ 的空心球状 CuS,其与 H_2O_2 形成类芬顿催化剂,可显著降解亚甲基蓝溶液。

鉴于此,本工作以硝酸铜、硫代硫酸钠为原料,采用沉淀法制备空心柱状 CuS,并以甲基橙染料(MO)为目标污染物,将空心柱状 CuS 与 H_2O_2 形成类芬顿催化体系对其进行降解,研究降解性能。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂及仪器

三水硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、五水硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)及乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;甲基橙(MO),分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)和过氧化氢(H_2O_2),分析纯,天津市精细富宇化工有限公司。

D/max-2200 型 X 射线衍射仪(XRD);S-4800 型扫描电子显微镜(SEM);FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 透射电镜(TEM);VECTOR-22 型傅里叶红外光谱测定仪(FT-IR);Cary-5000 型紫外-可见分光光度计(UV-vis);BL-GHX-V 型光化学反应仪;TG16-WS 型台式高速离心机。

1.2 空心柱状 CuS 的制备及表征

将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙二醇和去离子水组成的混合溶剂中并搅拌,待体系颜色变为黄绿色后,70 °C 下持续搅拌 2 h。最后,将反应物冷却至室温,离心、醇洗、烘干得到空心柱状 CuS。

采用 SEM 对空心柱状 CuS 的微观形貌进行观察;采用 XRD 和 FT-IR 对空心柱状 CuS 的物相及组成进行分析。

1.3 空心柱状 CuS 降解染料的研究

空心柱状 CuS 降解甲基橙(MO)染料的具体操作如下:首先,将 20 mg 的空心柱状 CuS 加入含有 50 mL 甲基橙溶液(浓度为 10 mg/L)的石英试管中;然后,将石英试管放置于光化学反应仪中,磁力搅拌下暗反应 30 min,使之达到空心柱状 CuS 与甲基橙的吸附-脱附平衡;随后,加入 1 mL 质量分数为 30% 的 H_2O_2 溶液并打开光源(以氙灯为光源),每隔 20 min 从试管中取出 6 mL 甲基橙溶液,离心(8000 r/min, 20 min)后将上清液置于石英比色皿中,通过 UV-vis 测定其在 200~800 nm 波长范围内的吸光度,并结合式(1)计算染料的降解率。

$$\text{Degradation rate} = (\text{C}_0 - \text{C}_t) / \text{C}_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为甲基橙溶液的初始吸光度; C_t 为不同时间下甲基橙脱色后溶液的吸光度。

2 结果与分析

2.1 空心柱状 CuS 的形貌及结构

采用 SEM 和 TEM 对所制备的空心柱状 CuS 的形貌进行了表征。图 1(a),(b) 是空心柱状 CuS 的 SEM 照片,从图 1(a)中可以看出,所制备的硫化铜整体呈六棱柱状且具有显著的空腔结构,表面附着有一些纳米 CuS 颗粒,粒径较不均一。空心柱状 CuS 的整体尺寸较大,直径约为 400 nm,长度为 2.0 μm 左右。图 1(b)显示空心柱状 CuS 的壳层是由不规则的 CuS 纳米颗粒自组装而成,厚度约为 160 nm。此外,图 1(c)给出了空心柱状 CuS 的 TEM 照片。可以看出,空心柱状 CuS 内部比外部亮,成功证实空心结构的形成,且整体尺寸约为 2.0 μm ,内径约为 110 nm,与 SEM 分析结果一致。

为了进一步分析所制备的空心柱状 CuS 的结构及化学组成,对其进行了 XRD,FT-IR 及 UV-vis 表征。图 2(a)是所制备的空心柱状 CuS 的 XRD 谱图。可以看出,2 θ 为 26.9°,29.0°,31.5°,31.7°,47.7°,52.6°和 58.8°的衍射峰分别与六角相结构 CuS(PDF # 99-0037)的(100),(102),(103),(006),(110),(108)

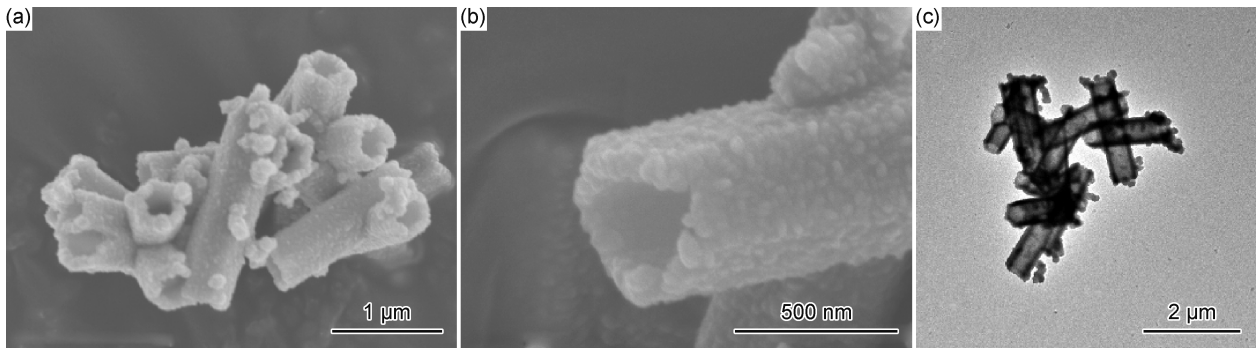


图 1 空心柱状 CuS 的 SEM 照片(a),(b)和 TEM 照片(c)
Fig. 1 SEM images (a), (b) and TEM image (c) of hollow column-like CuS

和(116)晶面的衍射峰相对应,表明所获得的产物的确为 CuS。其中,(110)晶面的衍射峰强度最大,表明所制备的空心柱状 CuS 是沿着(110)晶面生长的。而 FT-IR 表征结果如图 2(b)所示。可以清楚地看到,604 cm^{-1} 和653 cm^{-1} 处出现了 Cu—S 的伸缩振动吸收峰^[39-40],表明硝酸铜及硫代硫酸钠反应生成了 CuS。

样品在 3504 cm^{-1} 和 1626 cm^{-1} 处存在较强的吸收峰,其分别为—OH 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰,这可能是由于样品中所吸收的水分子引起的^[24,39];1236 cm^{-1} 和 1405 cm^{-1} 处出现—CH 和—CH₃ 的吸收峰,1109 cm^{-1} 处出现—C—O 的伸缩振动吸收峰,这可能是由于 CuS 在洗涤过程中表面吸附了少量乙醇导致的。

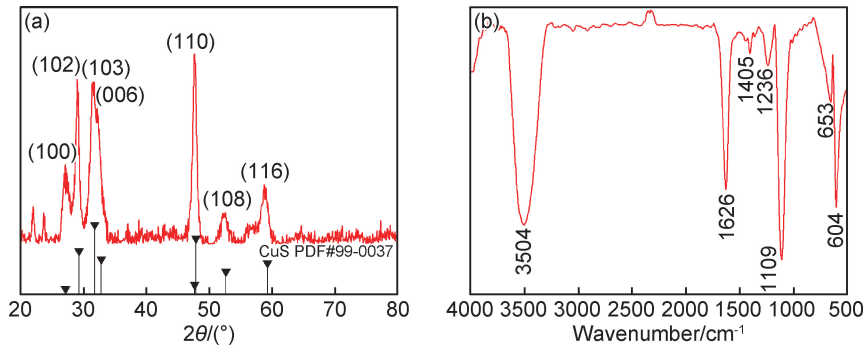


图 2 空心柱状 CuS 的 XRD 谱图(a)和 FT-IR 光谱(b)
Fig. 2 XRD pattern (a) and FT-IR spectrum (b) of hollow column-like CuS

2.2 空心柱状 CuS 对染料的降解性能

图 3 为以氙灯为光源,不同光照时间下甲基橙溶液的 UV-vis 吸收光谱。从图 3(a),(b)中可以看出,随着光照时间的延长,未加催化剂与仅加 H₂O₂ 的体系中甲基橙浓度无明显变化,光照前后溶液颜色基本一致。当仅加 CuS 时,甲基橙溶液的浓度略有降低,但反应结束后甲基橙溶液的颜色仍无明显变化(图 3(c));当 H₂O₂ 与 CuS 均加入时,甲基橙的浓度随光照时间的延长明显降低,光照 110 min 后溶液颜色由黄色变为无色,说明大部分甲基橙被降解(图 3(d))。

图 4(a)~(d)为根据图 3 所获得的不同条件下甲基橙的降解曲线及降解率。从图 4(a)中可以看出,暗反应过程中,含空心柱状 CuS 的两种催化体系对染料的吸附能力大于未加催化剂体系和仅加 H₂O₂ 体系的,这是由于所制备的 CuS 具有显著的空腔结构且其

由纳米片组装而成,故比表面积较高,对于甲基橙有良好的吸附作用。但此过程中,含空心柱状 CuS 的两种催化体系表现出不同的吸附能力。对含空心柱状 CuS 的两种催化体系在该阶段的反应重复测定了 3 次,结果如图 4(b)所示。从结果中可以看出,这两种催化体系在每一次的重复实验中对染料的吸附均存在较大差异,这可能是由于空心柱状 CuS 在不同体系中的分散程度略有不同,在一定时间内对染料的吸附能力不同,故取样后溶液的吸光度不同。

在开启光源后,未加催化剂体系和仅加 H₂O₂ 体系的吸光度与暗反应结束时的吸光度无明显差别,且随着光照时间的延长吸光度基本没有发生变化,说明这两个体系中基本没有产生羟基自由基,因此无法降解甲基橙。由图 4(c)可知,光反应结束后未加催化剂的体系和仅加 H₂O₂ 的体系甲基橙的降解率分别为

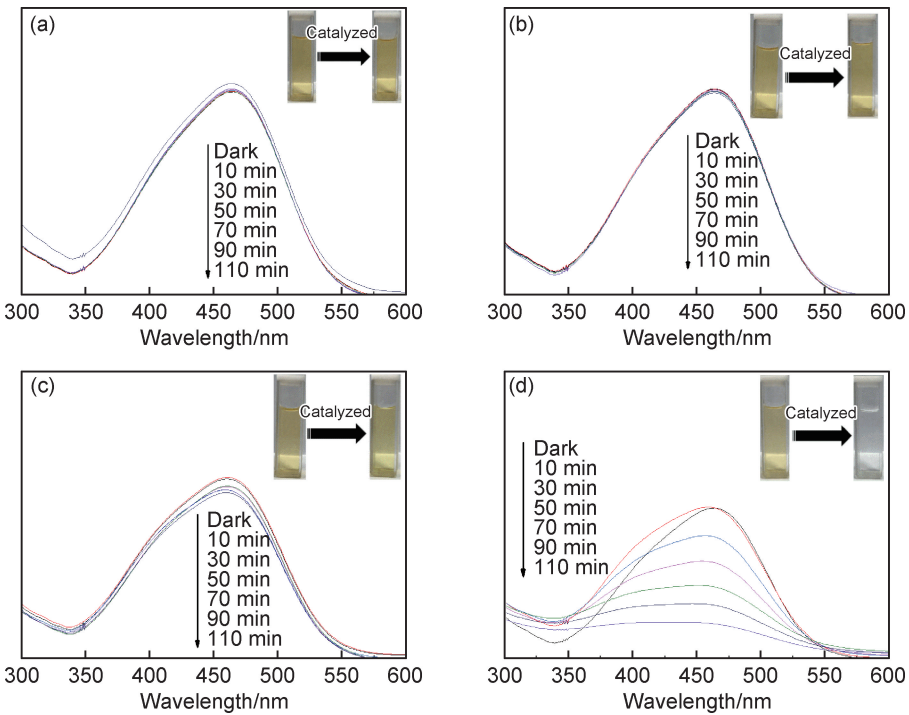


图 3 光催化降解甲基橙的 UV-vis 吸收光谱
(a) 未加催化剂; (b) 仅加 H_2O_2 ; (c) 仅加 CuS; (d) CuS 与 H_2O_2 均加入
Fig. 3 UV-vis absorption spectra of photocatalytic degradation of methyl orange
(a) without catalyst; (b) with H_2O_2 ; (c) with CuS; (d) with CuS and H_2O_2

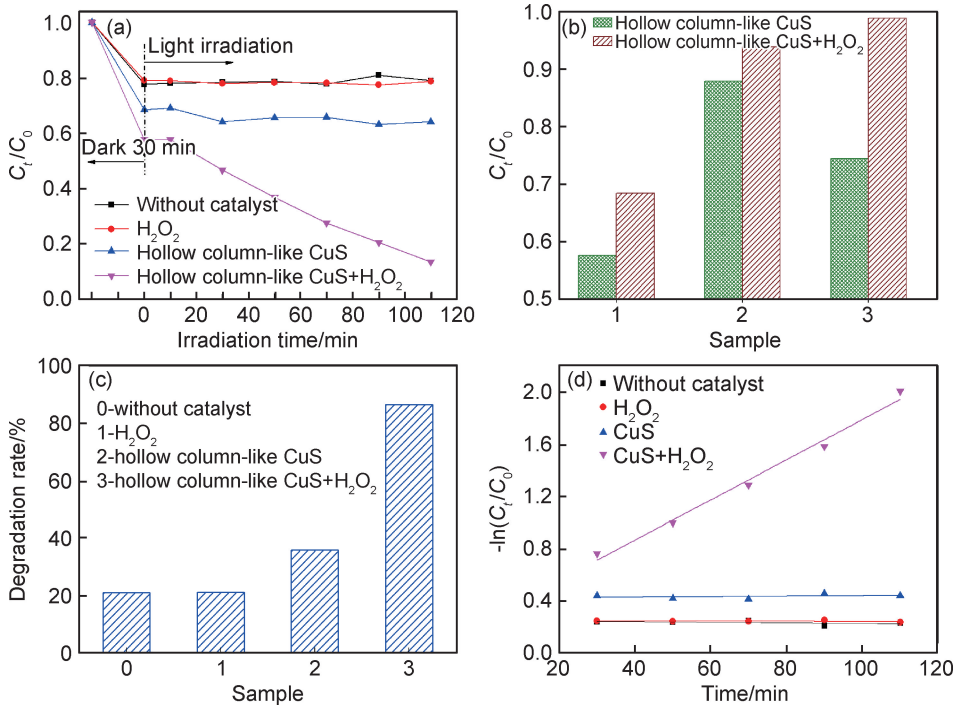


图 4 空心柱状 CuS 光催化降解甲基橙的性能
(a) 光催化降解曲线; (b) 含空心柱状 CuS 体系暗反应阶段对染料的吸附图; (c) 光催化降解率; (d) 动力学拟合曲线
Fig. 4 Photocatalytic degradation of methyl orange by hollow column-like CuS
(a) photocatalytic degradation curves; (b) adsorption diagram of dye in dark reaction phase of hollow cylindrical CuS system;
(c) photocatalytic degradation rate; (d) kinetic fit curves

21.1%和21.3%。与这两种体系相比,仅加 CuS 的体系,随着光照时间的延长,吸光度呈现轻微下降的趋势,甲基橙的降解效果有所提升但依然不佳,降解率也只有 35.9%。这是因为 CuS 作为光催化剂在光的激发下光生载流子的分离效率较低,因此降解活性不高^[41]。当同时加入 H₂O₂ 与 CuS 时,随着光照时间的延长,吸光度呈现直线下降的趋势,110 min 后甲基橙的降解率可高达 86.6%。这是因为 CuS 中的 Cu²⁺ 与 H₂O₂ 可组成类 Fenton 体系,两者反应产生了具有强氧化能力的羟基自由基,进一步氧化甲基橙,从而使其被分解完全。具体的降解原理可以通过反应方程式(2)~(5)进行说明^[42]。进一步对图 4(a)进行线性拟合(图 4(d)),可知 CuS 与 H₂O₂ 形成的类芬顿催化剂

的降解反应速率为 0.0154 min⁻¹。此外,将该研究结果与文献中所报道的 CuS 作为催化剂降解染料的研究结果进行对比^[30,43-47],如表 1 所示。可以看出,与文献中所报道的 CuS 相比,如 CuS 纳米颗粒^[43]、球状 CuS^[44],CuS 纳米片组合体^[45]及巢状 CuS^[46],空心柱状 CuS 可大大缩短染料的降解时间,表现出优异的染料降解性能。与空心球状 CuS^[30]相比,空心柱状 CuS 与其降解能力相当,说明空心结构有助于提升 CuS 对染料的降解能力。

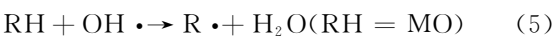
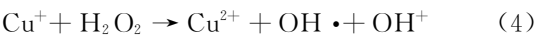
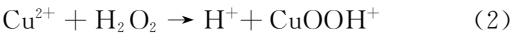


表 1 空心柱状 CuS 与文献报道中 CuS 的降解性能对比^[30,43-47]

Table 1 Comparison of degradation property between hollow column-like CuS and CuS reported in literatures^[30,43-47]

Sample	Catalyst dosage	Contamination type	Contamination concentration (mg · L ⁻¹)	Mass ratio of catalyst to contamination	H ₂ O ₂ dosage/mL	Light source	Degradation ability	Ref
Hollow column-like CuS	20 mg/50 mL	MO	10	40 : 1	1	Xenon lamp	86.6% in 110 min	This work
Hollow sphere-like CuS	30 mg/40 mL	Methylene blue	20	37.5 : 1	1.3	Natural light	≈90% in 90 min	[30]
CuS nanoparticles	30 mg/100 mL	Methylene blue	15	20 : 1	0	Visible light	93% in 180 min	[43]
Spheroidal CuS	30 mg/100 mL	Methylene blue	25	12 : 1	5	Visible light	≈97% in 600 min	[44]
CuS nanoplate-based architectures	20 mg/40 mL	Methylene blue	20	25 : 1	1.3	Sun light	≈80% in 150 min	[45]
Nested CuS	10 mg/200 mL	Rhodamine B	2.5	20 : 1	0.2	Xenon lamp	58.88% in 120 min	[46]
CuS nanoparticles CuS nanoplates	80 mg/100 mL	Methylene blue	60	13.3 : 1	2	Xenon lamp	77.5% in 160 min 66.3% in 160 min	[47]

3 结论

(1)采用沉淀法成功制备了六角相结构的空心柱状 CuS,其直径在 4.0~5.0 μm,长度为 10 μm 左右。

(2)将空心柱状 CuS 用于降解甲基橙溶液,发现空心结构的存在使 CuS 对甲基橙具有较好的吸附能力。但因其对电子-空穴对的分离效率较低,故仅采用空心柱状 CuS 为光催化剂时,对甲基橙的降解效果非常弱;但将其与 H₂O₂ 形成类芬顿试剂时,由于电子-空穴对的复合被抑制,因此表现出优异的降解性能,在 110 min 时对甲基橙的降解率可高达 86.6%,降解反

应速率为 0.0154 min⁻¹,远优于实心结构 CuS 对染料的降解能力。

参考文献

[1] 张莉莉,印染废水脱色处理技术的研究[D]. 苏州:苏州大学,2008.
ZHANG L L. Research on decolorization treatment of dyeing and printing wastewater[D]. Suzhou:Soochow University,2008.

[2] 蒋浩. 磁性 Fe₃O₄ 纳米颗粒催化阴极电 Fenton 降解水中偶氮染料甲基橙研究[D]. 南京:南京大学,2017.
JIANG H. Cathode electro-Fenton oxidation of azo dye methyl orange catalyzed by magnetic Fe₃O₄ nanoparticles [D]. Nanjing: Nanjing University,2017.

[3] 葛梦妮,张建峰,曹惠杨,等. 剥离时间对二维 Ti₃C₂ 吸附染料污

- 染物性能的影响[J]. 材料工程, 2018, 46(7): 144-150.
- GE M N, ZHANG J F, CAO H Y, et al. Effect of etching time on the adsorption performance of two-dimensional Ti_3C_2 for organic dyes[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(7): 144-150.
- [4] YANG C, CHENG J H, CHEN Y C, et al. Enhanced adsorption performance of MoS_2 , nanosheet-coated MIL-101 hybrids for the removal of aqueous rhodamine B[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 504(15): 39-47.
- [5] 王进, 赵长伟, 吴珍, 等. 氧化石墨烯/聚哌嗪酰胺复合纳滤膜在染料脱除中的应用研究[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(6): 86-94.
- WANG J, ZHAO C W, WU Z, et al. Applied research of graphene oxide polypiperazine-amide composite nanofiltration membrane in removal[J]. Membrane Science and Technology, 2016, 36(6): 86-94.
- [6] DENG H, MAO Z P, XU H, et al. Synthesis of fibrous LaFeO_3 perovskite oxide for adsorption of Rhodamine B[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 168(30): 35-44.
- [7] 刘湘粤, 张宇, 王晨, 等. 亚铁盐制备高结晶度 MIL-100(Fe) 纳米材料及其光降解有机染料性能[J]. 材料工程, 2018, 46(10): 127-134.
- LIU X Y, ZHANG Y, WANG C, et al. Highly crystalline MIL-100(Fe) nanoparticles prepared from ferrous salts and applications in photodegradation of organic dyes[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(10): 127-134.
- [8] 赵晓华, 魏崇, 苏帅, 等. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$ @碳球三元异质结的合成及可见光催化性能[J]. 材料工程, 2019, 47(7): 76-83.
- ZHAO X H, WEI C, SU S, et al. Synthesis and visible light photocatalytic performance of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$ @carbon sphere ternary heterostructure[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(7): 76-83.
- [9] ZHANG S, WANG D, ZHANG S S, et al. Ozonation and carbon-assisted ozonation of methylene blue as model compound; effect of solution pH[J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, 18: 493-502.
- [10] YUE L, WANG K H, GUO J B, et al. Enhanced electrochemical oxidation of dye wastewater with Fe_2O_3 supported catalyst[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(2): 725-731.
- [11] 范莹莹, 陈阵, 李佳莹, 等. AEO 改性二氧化铅电极在降解甲基橙过程中的电化学行为[J]. 材料工程, 2014(7): 10-15.
- FAN Y Y, CHEN Z, LI J Y, et al. Electrochemical behavior of PbO_2 electrode modified by AEO for the degradation of methyl orange[J]. Journal of Materials Engineering, 2014(7): 10-15.
- [12] 唐长斌, 卢宇轩, 王飞, 等. 用于水体中有机污染物电催化降解的非贵金属氧化物阳极的研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(6): 62-72.
- TANG C B, LU Y X, WANG F, et al. Research progress of non-precious metal oxide coated anodes for electrocatalytic degradation of organic pollutants in water[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(6): 62-72.
- [13] 李春娟. 芬顿法和类芬顿法对水中污染物的去除研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- LI C J. Investigation of removal of contaminants in water by Fenton and Fenton-like oxidation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.
- [14] 宋昭仪, 胥维昌, 马文静, 等. 偶氮染料废水处理技术及研究进展[J]. 染料与染色, 2018, 55(6): 56-60.
- SONG Z Y, XU W C, MA W J, et al. Treatment technology and progress of azo-dye waste water[J]. Dyestuffs and Coloration, 2018, 55(6): 56-60.
- [15] ZHAO F, LIU L F, YANG F L, et al. E-Fenton degradation of MB during filtration with Gr/PPy modified membrane cathode[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230(15): 491-498.
- [16] NGUYEN X S, ZHANG G L, YANG X F. Mesocrystalline Zn -doped Fe_3O_4 hollow submicrospheres: Formation mechanism and enhanced photo-Fenton catalytic performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(10): 8900-8909.
- [17] HSIEH L L, KANG H J, SHYU H Y, et al. Optimal degradation of dye wastewater by ultrasound/Fenton method in the presence of nanoscale iron[J]. Water Science & Technology, 2009, 60(5): 1295-1301.
- [18] 周笑绿, 施艺炜, 谢跃, 等. 利用光-电芬顿降解印染废水的研究[J]. 上海电力学院学报, 2016, 32(6): 547-551.
- ZHOU X L, SHI Y W, XIE Y, et al. Research on printing and dyeing wastewater by light and electric fenton[J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2016, 32(6): 547-551.
- [19] 王晓瑞, 张娜, 陈若潇, 等. 化学共沉淀法制备纯相 BiFeO_3 粉体[J]. 功能材料, 2018, 49(4): 4189-4192.
- WANG X R, ZHANG N, CHEN R X, et al. Preparation of pure phase BiFeO_3 powders by chemical co-precipitation method[J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(4): 4189-4192.
- [20] DAI C, TIAN X K, NIE Y L, et al. Surface facet of CuFeO_2 nanocatalyst: a key parameter for H_2O_2 activation in Fenton-like reaction and organic pollutant degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(11): 6518-6525.
- [21] 王月娇. 微纳尺度氧化亚铜和硫化铜的调控合成及其性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010.
- WANG Y J. Controllable synthesis and properties of micro/nanometer Cu_2O and CuS [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2010.
- [22] 谭亚军, 蒋展鹏, 祝万鹏, 等. 用于有机污染物湿式氧化的铜系催化剂活性研究[J]. 化工环保, 2000, 20(3): 6-10.
- TAN Y J, JIANG Z P, ZHU W P, et al. Study on activity of copper catalysts for the wet oxidation of organic pollutants[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2000, 20(3): 6-10.
- [23] 刘红梅. 硫化铜纳米管的温和条件制备研究[J]. 廊坊师范学院学报(自然科学版), 2013, 13(2): 76-84.
- LIU H M. On the preparation of copper sulfide nanotubes in mild conditions[J]. Journal of Langfang Normal University(Natural Science Edition), 2013, 13(2): 76-84.
- [24] FAYAZI M, AZIZIAN S. Catalytic degradation of methyl violet without light irradiation using nanostructured CuS [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 224: 763-767.
- [25] 潘欣子. 自组装构筑硫化铜中空材料及其催化性质的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- PAN X J. Research on self-assembly technique building hollow

- copper sulfide and their catalytic properties[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [26] HU X S, SHEN Y, XI L H, et al. Preparation of flower-like CuS by solvothermal method and its photodegradation and UV protection[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 674(25): 289-294.
- [27] LIU Y X, ZHOU Z X, ZHANG S P, et al. Controllable synthesis of CuS hollow microflowers hierarchical structures for asymmetric supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 442(1): 711-719.
- [28] QIN Y, KONG X G, LEI D Q, et al. A facial grinding method for the synthesis of high-purity CuS nanosheets[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(8): 2759-2764.
- [29] 宣玉凤. 纳米硫化铜的制备及其性质研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- XUAN Y F. CuS nanoparticles: preparation and property studies [D]. Tianjin: Tianjin University, 2015.
- [30] JIANG D H, HU W B, WANG H R, et al. Synthesis, formation mechanism and photocatalytic property of nanoplate-based copper sulfide hierarchical hollow spheres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 189: 443-450.
- [31] BAI L, YE X J, SONG C C, et al. The surfactant-free synthesis of hollow CuS nanospheres via clean Cu₂O templates and their catalytic oxidation of dye molecules with H₂O₂[J]. *RSC advances*, 2016, 6(87): 83885-83889.
- [32] DENG C H, GE X Q, HU H M, et al. Template-free and green sonochemical synthesis of hierarchically structured CuS hollow microspheres displaying excellent Fenton-like catalytic activities[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16(13): 2738-2745.
- [33] HE Y J, YU X J, ZHAO X L. Synthesis of hollow CuS nanostructured microspheres with novel surface morphologies[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(14/15): 3014-3016.
- [34] MENG X Y, TIAN G H, CHEN Y J, et al. Hierarchical CuS hollow nanospheres and their structure-enhanced visible light photocatalytic properties[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(25): 5144-5149.
- [35] CHEN Y W, LI J M, LEI Z W, et al. Hollow CuS nanoboxes as Li-free cathode for high-rate and long-life lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(7): 1903401.
- [36] CAI L Y, SUN Y G, LI W Y, et al. CuS hierarchical hollow microcubes with improved visible-light photocatalytic performance[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(119): 98136-98143.
- [37] SHEN J S, ZHANG Y J, CHEN D, et al. A hollow CuS nanocube cathode for rechargeable Mg batteries: effect of the structure on the performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(37): 21410-21420.
- [38] ZHU J L, PENG X, NIE W, et al. Hollow copper sulfide nanocubes as multifunctional nanozymes for colorimetric detection of dopamine and electrochemical detection of glucose[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 141: 111450.
- [39] 裴立宅, 王季芬, 陶新秀, 等. 硫化铜晶体的合成及其光学特性[J]. *铜业工程*, 2011(2): 24-26.
- PEI L Z, WANG J F, TAO X X, et al. Synthesis and optical properties of CuS crystals[J]. *Copper Engineering*, 2011(2): 24-26.
- [40] SARANYA M, SANTHOSH C, RAMACHANDRAN R, et al. Hydrothermal growth of CuS nanostructures and its photocatalytic properties[J]. *Powder Technology*, 2014, 252: 25-32.
- [41] 马小悦. 金属有机骨架/无机半导体复合材料的制备和性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
- MA X Y. Preparation and properties of metal organic frameworks/inorganic semiconductor composites[D]. Nanjing: South-east University, 2018.
- [42] 严登标. 双反应中心类芬顿催化剂 CN-Cu(II)-CuAlO₂ 制备及对双酚 A 的降解研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2019.
- YAN D B. Preparation of CN-Cu(II)-CuAlO₂ Fenton-like catalyst with two reaction centers and study on degradation of bisphenol A[D]. Tianjin: Tiangong University, 2019.
- [43] PAL M, MATHEWS N R, SANCHEZ-MORA E, et al. Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, 17(7): 301.
- [44] 杨书辉, 祁诗月, 苑大凯, 等. 胞外多聚物调控合成纳米硫化铜及光催化性能[J]. *环境卫生工程*, 2019, 27(1): 74-79.
- YANG S H, QI S Y, YUAN D K, et al. Biosynthesis of CuS nanoparticles by EPS as a mediator and photocatalytic activity[J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2019, 27(1): 74-79.
- [45] LI F, BI W, KONG T, et al. Optical, photocatalytic properties of novel CuS nanoplate-based architectures synthesised by a solvothermal route[J]. *Crystal Research and Technology*, 2009, 44(7): 729-735.
- [46] ZHANG Y Q, ZHANG B P, ZHU L F. Monodisperse CuS nanodisks: low-temperature solvothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(103): 59185-59193.
- [47] 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]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- WANG J. Preparation of CuS micro/nano structured materials with different morphologies and its photocatalytic performance [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21878181);西安市科技计划项目(201805023YD1CG7(2))

收稿日期:2020-01-29;**修订日期:**2020-07-27

通讯作者: 鲍艳(1981—),女,教授,博士,研究方向为有机/无机复合材料,联系地址:陕西省西安市陕西科技大学未央校区(710021),E-mail: baoyan0611@126.com

(本文责编:高磊)