

# Study on Synthesis, Characterization and Visible Light Photocatalytic Activity of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ Nanocrystals

Caizhang Ou<sup>1</sup>, Tianlong Liu<sup>2\*</sup>, Changhui Fu<sup>2</sup>, Longfei Tan<sup>2</sup>, Xiangling Ren<sup>2</sup>, Jun Ren<sup>2</sup>, Jing Wan<sup>1\*</sup>, Xianwei Meng<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Chemistry & Environment Protection Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu Sichuan

<sup>2</sup>Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing  
Email: [liutianlong@cau.edu.cn](mailto:liutianlong@cau.edu.cn), [wanjingv@163.com](mailto:wanjingv@163.com), [mengxw@mail.ipc.ac.cn](mailto:mengxw@mail.ipc.ac.cn)

Received: Apr. 12<sup>th</sup>, 2017; accepted: Apr. 23<sup>rd</sup>, 2017; published: Apr. 27<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Small  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (CFTS) nanocrystals were synthesized via a facile solvothermal method in large quantity. The morphology, size, structure and composition of the as-synthesized CFTS were characterized by XRD, TEM, SEM, EDS and Raman scattering spectra. The results showed that the products were nanocrystals with average particle size of 13.18 nm, uniform size and good dispersibility. The visible light photocatalytic activity of the as-obtained CFTS was investigated by degradation of methylene blue (MB). The results of the experiment indicated that the as-synthesized CFTS nanocrystals exhibited an enhanced photocatalytic activity with 81.25% degradation of MB after 70 min reaction under visible light irradiation, and the photocatalytic activity remained effective after 5 cycles. These results demonstrated that the CFTS nanocrystals could be a promising photocatalyst and have a great application prospect.

## Keywords

$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ , Photocatalytic, Methylene Blue, Visible Light Catalytic

# 铜铁锡硫纳米晶的制备表征及可见光催化性能研究

欧才彰<sup>1</sup>, 刘天龙<sup>2\*</sup>, 付长慧<sup>2</sup>, 谭龙飞<sup>2</sup>, 任湘菱<sup>2</sup>, 任俊<sup>2</sup>, 万静<sup>1\*</sup>, 孟宪伟<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>西南民族大学化学与环境保护工程学院, 四川 成都

<sup>2</sup>中国科学院理化技术研究所, 北京

Email: [liutianlong@cau.edu.cn](mailto:liutianlong@cau.edu.cn), [wanjingv@163.com](mailto:wanjingv@163.com), [mengxw@mail.ipc.ac.cn](mailto:mengxw@mail.ipc.ac.cn)

\*通讯作者。

文章引用: 欧才彰, 刘天龙, 付长慧, 谭龙飞, 任湘菱, 任俊, 万静, 孟宪伟. 铜铁锡硫纳米晶的制备表征及可见光催化性能研究[J]. 材料化学前沿, 2017, 5(2): 52-58. <https://doi.org/10.12677/amc.2017.52007>

收稿日期: 2017年4月12日; 录用日期: 2017年4月23日; 发布日期: 2017年4月27日

## 摘要

采用溶剂热法制备了大量小尺寸铜铁锡硫(CFTS)纳米晶, 通过X射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、拉曼光谱等多种手段对CFTS的尺寸、形貌、结构和组成进行表征。结果表明, 产物为尺寸均一、分散性良好的纳米晶, 平均粒径为13.18 nm。以亚甲基蓝(MB)有机染料为目标污染物模型, 探讨了CFTS纳米晶对MB分子的可见光催化性能。实验研究表明, 经可见光催化70 min后, CFTS纳米晶对MB的降解率高达81.25%, 经5次可见光催化循环后, 仍保持良好的催化性能。CFTS纳米晶具有优越的可见光催化性能, 在纳米光催化领域具有巨大的应用前景。

## 关键词

铜铁锡硫, 光催化, 亚甲基蓝, 可见光催化

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

经济的快速发展和人口的高速膨胀, 伴随着越发严峻的环境形势。环境污染迫使人们发展绿色、高效的技术以维持人类环境的可持续发展。废水中的有机污染物对环境构成极大威胁。因此, 研究高效、低成本的材料去除这些污染物迫在眉睫。近年来, 利用有效的半导体材料光催化降解有机污染物已成为一种解决水污染问题的有效途径[1]。各类半导体材料, 如二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )、碲化镉( $\text{CdTe}$ )、硒化镉( $\text{CdSe}$ )、铜铟镓硒(CIGS)等, 已被广泛研究[2]。然而,  $\text{TiO}_2$ 的量子效率低、Cd和In的毒性以及Ga有限的可用性限制了它们的长远发展。因此, 开发无毒、廉价、高效的光催化材料具有重要意义[3]。与CIGS具有相似晶体结构及性能的四元硫族化合物( $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ ), 如铜锌锡硫(CZTS)、铜铁锡硫(CFTS)引起了研究者的注意。其中, CZTS因其禁带宽度为1.4~1.5 eV, 对太阳光的吸收系数高( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), 已受到广泛关注[4]。而关于CFTS在光催化领域的研究却鲜有报道。

CFTS的组成元素Cu, Fe, Sn, S在自然界中丰度高, 成本低廉且对环境友好。同时, 合适的禁带宽度(1.2~1.5 eV)具有优秀的可见光响应性以及无毒的成分, 吸引了众多研究者的目光。目前, 多种CFTS制备方法已被报道, 主要包括液相法、喷雾热解法、水热法、热注法、微波法等等。在本研究中, 我们采用简单的溶剂热法一步合成出CFTS纳米晶, 并研究了CFTS纳米晶对有机染料分子亚甲基蓝(MB)的可见光催化性能。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂与仪器

实验试剂: 醋酸铜(天津市化学试剂厂)、氯化亚铁(西陇化工股份有限公司)、四氯化锡(西陇化工股份有限公司)、硫化钠(西陇化工股份有限公司)、乙二醇(北京化工厂)、无水乙醇(北京化工厂)、亚甲基蓝(天津市科密欧化学试剂有限公司)等试剂均为分析纯。

仪器：透射电子显微镜(TEM) (日本电子株式会社, JEM-2100F), 扫描电子显微镜(SEM) (HITACHI, S-4800), X 射线衍射仪(XRD) (Burker, D8 focus), 紫外可见分光光度计(Uv-vis) (JASCO, V-570), 显微共聚焦激光拉曼光谱仪(Renishaw, inVia-Reflex), 多功能控温光化学反应仪(上海乔跃电子科技, JOYN-GHX-DC)。

## 2.2. CFTS 纳米晶的制备

采用简单的溶剂热法制备 CFTS 纳米晶, 具体步骤如下: 将醋酸铜(0.4991 g)、氯化亚铁(0.2485 g)、四氯化锡(0.4383 g)和乙二醇(70 mL)加入三口瓶中, 超声搅拌均匀, 得到前驱体溶液; 将硫化钠(1.2009 g)溶于无水甲醇(10 mL)备用。三口瓶通过磁力搅拌加热至 190°C, 将硫化钠的甲醇溶液迅速注入前驱体溶液中, 190°C 保温 3 h。待反应结束后, 自然冷却至室温, 产物用无水乙醇离心洗涤若干次, 烘干备用。

## 2.3. CFTS 纳米晶的表征

通过 TEM、SEM 对产物的形貌及尺寸进行表征; 利用 XRD 测试产物的物质晶相组成; 通过拉曼光谱仪对产物的分子结构进行表征。

## 2.4. 光催化实验

本文采用亚甲基蓝(MB)的水溶液作为污染物模型, 光催化反应仪(由 350 W 氙灯和 420 nm 截止滤光片组成)模拟太阳光源, 通过光催化反应仪催化 MB, 来对所制备 CFTS 纳米晶的光催化活性进行评价。

称取 15 mg CFTS 样品分散于 50 mL MB (10 mg/L)溶液中。光照前, 悬浮液在避光条件下磁力搅拌 20 min 以确保吸附 - 脱附达到平衡。打开氙灯, 在可见光照条件下进行反应。进行光照后, 在设定的时间间隔取出 4 mL 样品并通过离心(12,000 rpm, 5 min)得到上清液, 使用 Uv-vis 测试其吸光度并进行分析。

## 3. 结果与讨论

对所制备的 CFTS 样品烘干后分别进行 XRD、TEM、SEM、EDS 能谱分析、拉曼光谱分析等一系列表征, 以确定样品的纯度、尺寸、形貌、元素组成、分子结构。

### 3.1. XRD 分析

对制备样品进行 XRD 表征, 用于分析所制备样品的成分、内部原子或者分子的结构、形态等。衍射线的位置及峰强反应了晶体结构的特征, 从而作为分辨材料物相的重要依据。图 1 中为样品的 XRD 图, 分析可知, 所制备的 CFTS 纳米晶有较宽的半峰宽, 同时出现四个明显的衍射峰, 表明其结晶性良好[5]; 主峰分别出现在  $2\theta = 28.4^\circ$ ,  $32.9^\circ$ ,  $47.3^\circ$ ,  $56.2^\circ$ , 与之对应的面分别为(112), (200), (220), (312), 与标准卡片(PDF no: 70~4373)一致[6] [7], 且图中未出现其他三元硫化物或氧化物的杂峰, 表明所制备样品由纯相 CFTS 组成。

### 3.2. 拉曼光谱分析

通过拉曼光谱分析, 可以获得物质振动转动能级情况, 从而分析物质性质、鉴别物质种类。为了进一步表征所制备的 CFTS 纳米晶的结构特性, 我们对材料进行拉曼光谱测试。图 2 为所制备 CFTS 纳米晶的拉曼振动光谱, 分析可知, 主峰、次峰分别出现在  $323\text{ cm}^{-1}$  和  $284\text{ cm}^{-1}$ , 这与文献报道的 CFTS 拉曼峰值相匹配[8], 证明所制备材料由单相 CFTS 纳米晶组成[9]。

### 3.3. TEM 及 SEM 分析

图 3(a)为 CFTS 纳米晶 TEM 表征图, 从图中可以看出, 所制备的 CFTS 有较为均匀的晶粒尺寸且

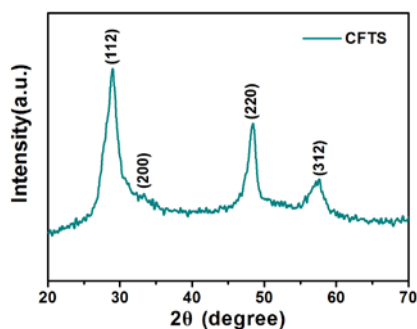


Figure 1. XRD pattern of as-prepared CFTS

图 1. CFTS 纳米晶 XRD 表征图

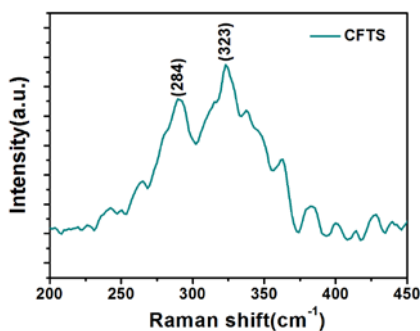


Figure 2. Raman spectra of CFTS nanocrystals

图 2. CFTS 纳米晶拉曼光谱图

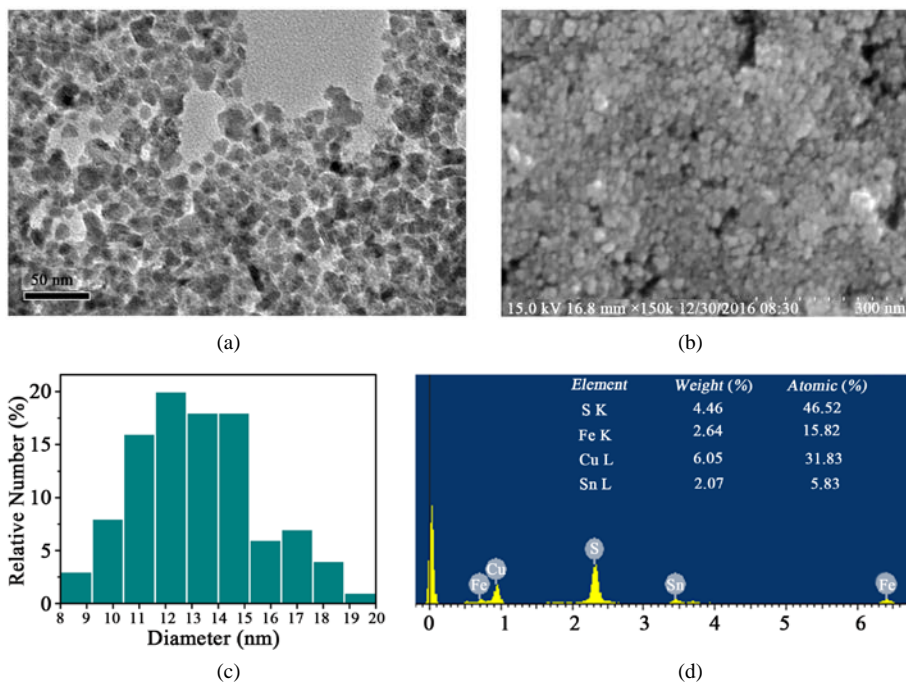


Figure 3. (a) TEM image of as-synthesized CFTS nanocrystals (b) SEM image of as-synthesized CFTS nanocrystals (c) Particle size distribution of CFTS measured by statistical analysis (d) EDS energy spectrum pattern of the as-prepared CFTS nanocrystals

图 3. (a) CFTS 纳米晶 TEM 表征图; (b) CFTS 纳米晶 SEM 表征图; (c) CFTS 颗粒尺寸统计分布图; (d) CFTS 纳米晶 EDS 能谱图

分散性良好。图 3(c)为经统计分析得出的颗粒尺寸分布图,经分析,CFTS 纳米晶平均粒径为 13.18 nm,纳米级小尺寸材料具有大的比表面积[10]。

为了进一步分析所制备的 CFTS 纳米晶的表面特性,对其进行 SEM 表征。图 3(b)为所制备 CFTS 的 SEM 表征图,由图可知,CFTS 在宏观上呈圆球状颗粒,无明显团聚现象,分散性良好,同时颗粒尺寸及形貌十分均匀,其特性也与 TEM 表征中相吻合。稳定的晶粒尺寸及良好的分散性提升了 CFTS 纳米晶的光催化性能,因为纳米级的尺寸效应提供了更大的比表面积[11],对光催化反应的进行起到良好的促进作用。

图 3(d)为所制备 CFTS 的 EDS 能谱图,经计算得出 Cu, Fe, Sn, S 四种元素的平均原子比为 31.83:15.82:5.83:46.52,这非常接近于 CFTS 的化学计量比[12],同时也排出了所制备样品为其他类似半导体化合物的可能性。

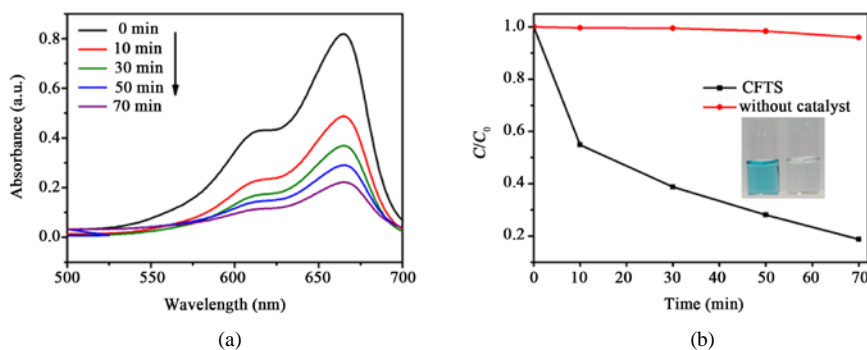
### 3.4. 可见光催化性能研究

根据控制变量法原则,我们设计了单独的 CFTS 纳米晶作为光催化剂以及 MB 自降解两组对比实验来对 CFTS 的可见光催化性能进行评价,两组实验的控制条件、反应条件及测试过程完全一致。MB 在光催化降解过程中的光谱随时间变化如图 4(a)所示,位于 665 nm 处的 MB 特征吸收峰被用来监测光催化降解反应。分析可知,CFTS 纳米晶作为光催化剂时,光照 70 min 后,MB 分子在 665 nm 处的吸收峰强度明显降低,表明所制备的 CFTS 纳米晶在可见光条件下对 MB 分子的光催化降解作用明显。

图 4(b)为在 CFTS 纳米晶存在下及无催化剂条件下 MB 分子的可见光降解速率( $C/C_0$ )图,其中  $C_0$  为 MB 的初始浓度, $C$  为不同的照射时间点 MB 分子的浓度。结果表明,可见光照射 70 min 后,当使用 CFTS 纳米晶作为催化剂时,约 81.25% 的 MB 被降解;无催化剂存在的条件下,光照 70 min 后,仅有 4.69% 的 MB 被降解;插图显示光催化处理前后 MB 混合液上清对比图,可明显看出经 CFTS 纳米晶催化处理后溶液变澄清透明。以上可见光催化实验结果清楚地表明,CFTS 纳米晶对 MB 分子具有显著高效的催化作用。

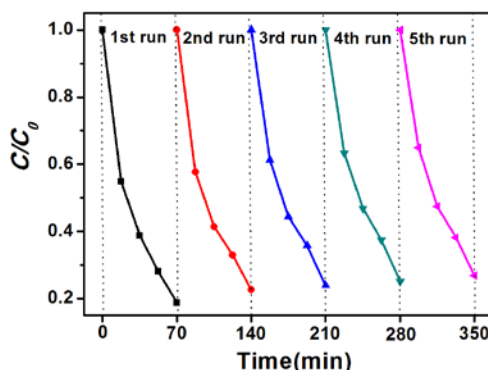
### 3.5. 可见光催化性能研究的可重复性研究

良好的可重复性是优秀催化剂应必备的催化性能,为此我们对所制备的 CFTS 纳米晶进行了可重复性研究。其反应过程及条件与单独 CFTS 纳米晶作用时一致,单次反应结束后离心回收样品,再以相同条件参与下次反应以测试其重复性。图 5 为 CFTS 纳米晶可见光催化 5 个循环周期所对应的降解效率。



**Figure 4.** (a) The changes of time-dependent absorption spectra of MB (10 mg/L) in the presence of CFTS nanocrystals under visible light irradiation at 0, 10, 30, 50, and 70 min; (b) The photodegradation rate diagram of MB with the change of irradiation time with and without the addition of CFTS photocatalysts

图 4. (a)可见光照射下 CFTS 纳米晶降解 MB 过程中不同时间点(0, 10, 30, 50, 70 分钟)溶液的紫外可见吸收光谱的变化; (b) CFTS 组与空白对照组随光照时间变化的催化降解效率曲线图



**Figure 5.** MB photocatalytic degradation rate corresponding to five cycles over CFTS  
**图 5.** CFTS 在可见光照下的五个循环周期相对应的降解效率

分析可知, 所制备的 CFTS 纳米晶光催化剂经过五次循环实验后, 降解效率无明显下降, 仍保持较高的催化活性, 具备高效降解目标污染物的能力。以上实验结果表明, 我们所制备的 CFTS 纳米晶催化性能不但高效且具备稳定的可重复性。

根据以上实验结果及分析, 我们可从可见光催化剂角度来对 CFTS 纳米晶高效的催化效率进行合理的解释。影响光催化剂活性的因素有诸多方面: 首先是光源与光强, 本实验中模拟太阳光的能量和强度基本是确定因素; 其次最为重要的是光催化剂的晶粒大小, 当催化剂粒径越小时, 单位质量的离子数越多, 比表面积越大; 当催化剂表面的活性中心密度一定时, 生成高氧化性的羟基自由基就越多, 吸附的有机污染物就越多, 同时极大增加了高活性氧化离子与附着物的反应几率, 从而提高了催化氧化效率。

从 SEM 表征图以及尺寸分布统计可以看出, 我们所制备的 CFTS 纳米晶呈圆球状颗粒, 分散性良好, 尺寸及形貌十分均匀, 平均粒径仅为 13.18 nm; 这种结构形貌特性, 大大地增加了 CFTS 纳米晶的比表面积, 从而极大增强了对 MB 污染物分子的吸附能力, 增加了光催化过程中的高活性氧化离子于污染物分子的反应几率。因此, 小尺寸球状 CFTS 纳米晶对 MB 分子表现出高效的可见光催化效率。

#### 4. 结论

在本文中, 我们通过溶剂热法合成出具有均匀晶粒尺寸、分散性良好的 CFTS 纳米晶, 方法简单绿色。XRD, TEM, SEM, EDS 和拉曼光谱等表征手段结果表明, 所制备样品为单相 CFTS 纳米晶, 呈圆球状颗粒且平均粒径仅为 13.18 nm。以 MB 分子为目标污染物, 研究了 CFTS 纳米晶的对 MB 分子的可见光催化性能。在 70 min 可见光催化反应后, CFTS 纳米晶对 MB 分子的降解率达到 81.25%, 而 MB 分子自降解效率仅为 4.69%, 表明 CFTS 纳米晶在可见光条件下对 MB 分子具有优异的光催化降解作用。经过五次光催化周期循环, 对 MB 分子仍保持高效的降解能力。现阶段有关 CFTS 纳米晶光催化性能的研究还处于初级阶段, 本文通过绿色的合成方法制备出的 CFTS 纳米晶, 对有机染料分子表现出高效的光催化降解性能, 这提示我们 CFTS 可以成为新一代的有机废水处理光催化剂。

#### 基金项目

本研究获得国家自然科学基金资助(No. 61571426, 31400854)。

#### 参考文献 (References)

- [1] Okunaka, S., Tokudome, H., Hitomi, Y. and Abe, R. (2015) Facile Preparation of Stable Aqueous Titania Sols for Fabrication of Highly Active TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Films. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 1688-1695. <https://doi.org/10.1039/C4TA04680C>

- [2] Gur, I., Fromer, N.A., Geier, M.L. and Alivisatos, A.P. (2005) Air-Stable All-Inorganic Nanocrystal Solar Cells Processed from Solution. *Science*, **310**, 462-465. <https://doi.org/10.1126/science.1117908>
- [3] Zhang, X.Y., Bao, N.Z., Ramasamy, K., Wang, Y.H.A., Wang, Y.F., Lin, B.P. and Gupta, A. (2012) Crystal Phase-Controlled Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  Nanocrystals with a Band Gap of around 1.5 eV. *Chemical Communications*, **48**, 4956-4958. <https://doi.org/10.1039/c2cc31648j>
- [4] Ren, Q.S., Wang, W.Z., Shi, H.L. and Liang, Y.J. (2014) Synthesis and Shape-Dependent Visible-Light-Driven Photocatalytic Activities of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanostructures. *Nano-Micro Letters*, **9**, 505-508. <https://doi.org/10.1049/mnl.2014.0142>
- [5] Ha, E., Lee, L.Y.S., Man, H.W., Tsang, S.C.E. and Wong, K.Y. (2015) Morphology-Controlled Synthesis of Au/ $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  Core-Shell Nanostructures for Plasmon-Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 9072-9077. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00715>
- [6] Ozel, F., Kus, M., Yar, A., Arkan, E., Can, M., Aljabour, A., Varal, N.M. and Ersoz, M. (2015) Fabrication of Quaternary  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (CFTS) Nanocrystalline Fibers through Electrospinning Technique. *Journal of Materials Science*, **50**, 777-783. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8637-x>
- [7] Guan, H., Shen, H.L., Jiao, B.X. and Wang, X. (2014) Structural and Optical Properties of  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  Thin Film Synthesized via a Simple Chemical Method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **25**, 159-162.
- [8] Prabhakar, R.R., Loc, N.H., Kumar, M.H., Boix, P.P., Juan, S., John, R.A., Batabyal, S.K. and Wong, L.H. (2014) Facile Water-Based Spray Pyrolysis of Earth-Abundant  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  Thin Films as an Efficient Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 17661-17667. <https://doi.org/10.1021/am503888v>
- [9] Yan, C., Huang, C., Yang, J., Liu, F.Y., Liu, J., Lai, Y.Q., Li, J. and Liu, Y.X. (2012) Synthesis and Characterizations of Quaternary  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  Nanocrystals. *Chemical Communications*, **48**, 2603-2605. <https://doi.org/10.1039/c2cc16972j>
- [10] Meng, X.K., Deng, H.M., Tao, J.H., Cao, H.Y., Li, X.R., Sun, L., Yang, P.X. and Chu, J.H. (2016) Heating Rate Tuning in Structure, Morphology and Electricity Properties of  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  Thin Films Prepared by Sulfurization of Metallic Precursors. *Journal of Alloys and Compounds*, **680**, 446-451.
- [11] Jiang, X., Xu, W., Tan, R.Q., Song, W.J. and Chen, J.M. (2013) Solvothermal Synthesis of Highly Crystallized Quaternary Chalcogenide  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  Particles. *Materials Letters*, **102**, 39-42.
- [12] Zhou, J.C., Ye, Z.B., Wang, Y.Y., Yi, Q. and Wen, J.W. (2015) Solar Cell Material  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  Nanoparticles Synthesized via a Facile Liquid Reflux Method. *Materials Letters*, **140**, 119-122.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

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

期刊邮箱: [amc@hanspub.org](mailto:amc@hanspub.org)