

Cu₂O 纳米阵列的铜阳极氧化法制备及其光催化杀菌性能研究

闫丽丽¹ 王 艳¹ 熊良斌¹ 李家麟¹ 巢浩然² 王保强² 余 颖^{*,1}

(¹ 华中师范大学纳米科技研究院, 武汉 430079)

(² 香港中文大学生物系, 香港)

摘要: 本文通过阳极氧化法直接在铜片上生长出纳米氧化亚铜阵列, 所得到的样品通过扫描电子显微镜(SEM), 紫外可见漫反射(UV-Vis diffuser reflectance), X-射线光电子能谱(XPS)等方法进行了表征, 并研究了不同形貌氧化亚铜的杀菌效果。实验结果表明: 反应过程中在阳极液中加入一定量的 CTAB, 有助于氧化亚铜的定向生长。通过控制反应条件(如电流密度, 温度, 和反应时间), 可以得到不同形貌的氧化亚铜。随着电流密度的增大, 氧化亚铜的形貌从网状, 片状到棒状进行转化。所得到氧化亚铜的禁带宽度为 1.95 eV。用所得样品进行杀菌实验, 1 h 内棒状氧化亚铜的杀菌率达到 90.85%, 而其它形貌的氧化亚铜杀菌率只有 50%左右, 与空铜片的杀菌率 30%相比, 所制得氧化亚铜具有较好的杀菌效果。

关键词: 阳极氧化; 杀菌率; Cu₂O 阵列

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-1960-05

Preparation and Photocatalytic Sterilization Property of Cu₂O Nanostructure with Copper Anode Oxidation Method

YAN Li-Li¹ WANG Yan¹ XIONG Liang-Bin¹ LI Jia-Lin¹ YIP Ho-Yin² WONG Po-Keung² YU Ying^{*,1}

(*Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Huazhong Normal University, Wuhan 430079*)

(*Department of Biology, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong*)

Abstract: Cuprous oxide nanostructures were prepared by the method of copper anode oxidation. The obtained cuprous oxide was characterized with the techques of scanning electron microscopy, UV-Vis diffuse reflectance and X-ray photoelectron spectroscopy. The sterilization property of the samples was also investigated. It is found that CTAB plays an important role in the directional growth of the cuprous oxide. By controlling the reaction condition, such as current density, temperature and the reaction time, we can get different morphologies of Cu₂O. With the increase of current density, the morphology of Cu₂O can be nanonet, nanosheet and nanorod arrays respectively. In addition, the nanorod cuprous oxide has the best activity in sterilization and the sterilization efficiency can reach 90.85% in an hour.

Key words: anode oxidation; sterilization efficiency; cuprous oxide nanostructures

近年来, 金属氧化物半导体材料因其特殊的物理化学性能, 引起了越来越多的关注。Cu₂O 是一种典型的金属缺位 P 型半导体材料, 具有价廉, 储存

量广, 易于操作, 无毒等优点, 在太阳能转化, 电极材料, 光催化等方面都有重要的应用价值。Cu₂O 的能级差为 1.9~2.6 eV^[1-4], 比 TiO₂ 的 3.2 eV 低很多, 完

收稿日期: 2009-07-27。收修改稿日期: 2009-09-28。

国家自然科学基金项目(No.90150012, 20973070)、国家重点基础研究项目(No.2009CB939704)、教育部重点科学技术项目(No.109116)、高等学校学科创新引智计划项目(No.B08033)。

*通讯联系人。E-mail: yuying@phy.ccnu.edu.cn

第一作者: 闫丽丽, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米结构半导体材料制备及其应用。

全可以被可见光激发。自 1998 年 Ikeda 等^[9]首次宣布用 Cu₂O 作光催化材料可在阳光下将水分解为氢气和氧气以来, Cu₂O 在可见光下的催化性能即成为国际国内研究的热点。

由于粉体材料在光催化应用中存在回收缺陷而使薄膜材料具有较大的实用价值。目前人们可以通过各种方法来制备 Cu₂O 薄膜, 而且具有不同形貌和结构的 Cu₂O 薄膜已被成功制备出来, 已报道的制备方法有溶胶凝胶法^[6], 热氧化法^[7], 化学及电化学沉积法^[8-11], 反应溅射法^[12], 多元醇法^[13]等。在这些方法中, 电化学沉积法能更为有效地实现薄膜形貌和结构的控制, 通过改变电化学沉积过程中的实验条件, 人们已经制备出了球状颗粒组成的薄膜, 同时也制备出了具有其他形貌如立方体形, 八面体形, 以及多面体形的 Cu₂O 薄膜^[14,15]。最近 Brown 等^[4]在非水介质中通过电化学沉积法在 FTO 玻璃表面沉积出了具有很小晶粒尺寸的 Cu₂O 透明薄膜, 测得其禁带宽度为 2.6 eV, 并发现这种薄膜有很强的量子效应。McShane 等^[16]通过电化学方法在 ITO 玻璃上沉积出枝晶状的 n 型 Cu₂O 薄膜, 通过控制反应条件可以控制 Cu₂O 枝晶的大小; 并发现该 n 型 Cu₂O 薄膜作为光电极时与其他 Cu₂O 薄膜相比其光电性能显著增强。大量的实验研究都表明样品的形貌和尺寸对样品性能有重要影响, 因此研究形貌可控的 Cu₂O 薄膜制备方法具有重要意义。

用金属铜阳极氧化法来制备纳米 Cu₂O 是本研究小组发明的方法, 该方法已经成功用来制备 Cu₂O 纳米颗粒, 以及 TiO₂/Cu₂O 的复合物粉末^[17-19]。本文在改进的电化学反应器中, 以金属铜为阳极用铜阳极氧化法直接在铜片上生长 Cu₂O 纳米阵列, 通过实验条件的优化可以得到不同形貌的 Cu₂O 纳米阵列, 并研究了不同形貌 Cu₂O 纳米阵列的杀菌效果。

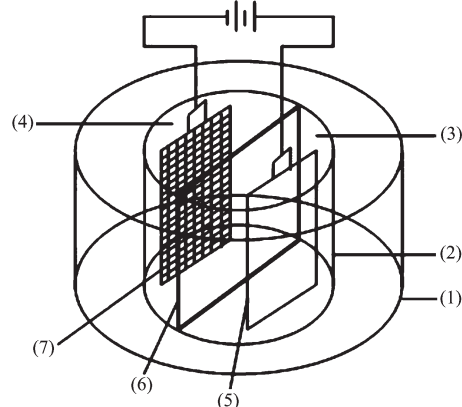
1 实验部分

1.1 纳米氧化亚铜的制备

制备氧化亚铜在自制电解槽中进行, 实验装置如图 1 所示。电解槽由阳极室和阴极室组成, 阳极室和阴极室之间用阴离子交换膜隔开。阳极材料为铜片, 阴极材料为钛网。

实验时向阳极室中加入 300 mL 150 g·mL⁻¹ 的 NaCl 和 1 g·L⁻¹ 的 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)的混合溶液, 向阴极室中加入 300 mL 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液, 加热溶液使温度升至 70 °C 开始电解,

反应时间为 10 min, 反应过程中阳极液要不断搅拌。分别控制反应时的面电流密度为 30、40、50 A·m⁻² 可以得到网状, 片状和棒状 3 种不同形貌的氧化亚铜。反应完毕后, 取出铜片, 用蒸馏水洗涤。干燥后放入质量分数为千分之一的乙醇 BTA(苯丙三唑)中浸泡 2 h, 取出后干燥待用。



(1) Magnetic stirring apparatus; (2) Electrolytic cell; (3) Anodic bath; (4) Cathodal bath; (5) Anode: Copper plate; (6) Anion exchange membrane; (7) Cathode: Titanium net

图 1 自制电解槽装置图

Fig.1 Electrolytic cell designed by ourselves

1.2 样品的表征

用 JOEL JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)观测所制样品的整体形貌, 通过 Lambda35 型紫外可见分光光度计来测量样品的紫外可见漫反射光谱(UV-Vis diffuse reflectance spectra), 用 VG Multiab 2000 型 X-射线光电子能谱仪对样品进行 X-射线光电子能谱(XPS)分析。光催化杀菌实验研究是在香港中文大学实验室进行的, 实验所用细菌是由香港中文大学实验室培养的革兰氏阳性球状细菌。对细菌细胞进行一定的前处理, 得细胞悬浮液。取 1 mL 一定浓度的细菌细胞悬浮液滴在样品表面, 用 15 W 的荧光灯在距离样品 14 cm 高的位置进行光照。每隔 1 h 取少量细胞悬浮液, 在 30 °C 的胰蛋白酶中培养 48 h, 待细菌细胞长大后进行计数。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

图 2 是 3 种不同形貌氧化亚铜的 SEM 图, 当面电流密度为 30 A·m⁻² 时, 所得产品的形貌为网状(如图 2a), 当面电流密度增大到 40、50 A·m⁻² 时, 所得产品的形貌依次为片状和棒状(如图 2b, 2c)。由此可以看出面电流密度对氧化亚铜的形貌有较大的影

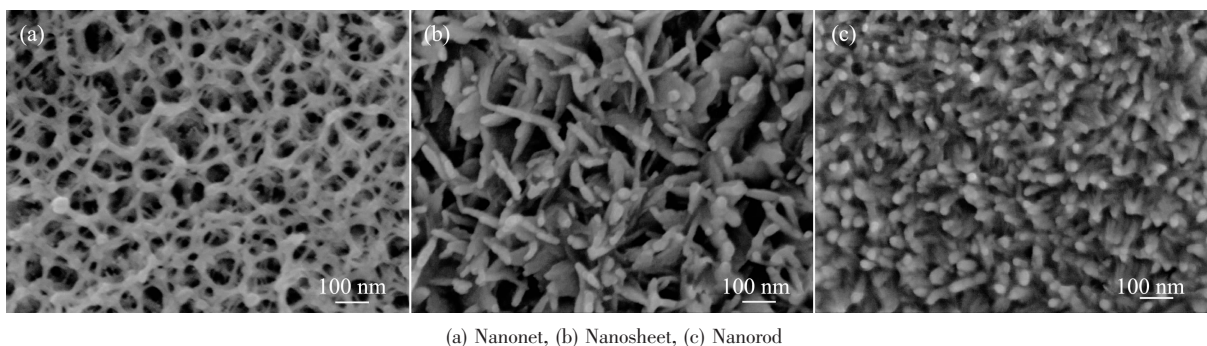
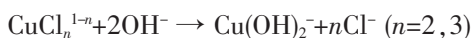
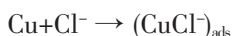


图 2 不同条件下制备的 3 种不同形貌氧化亚铜的 SEM 图

Fig.2 SEM image of Cu_2O with different morphologies

响。制备样品时阳极室中发生的主要反应为^[19,20]:

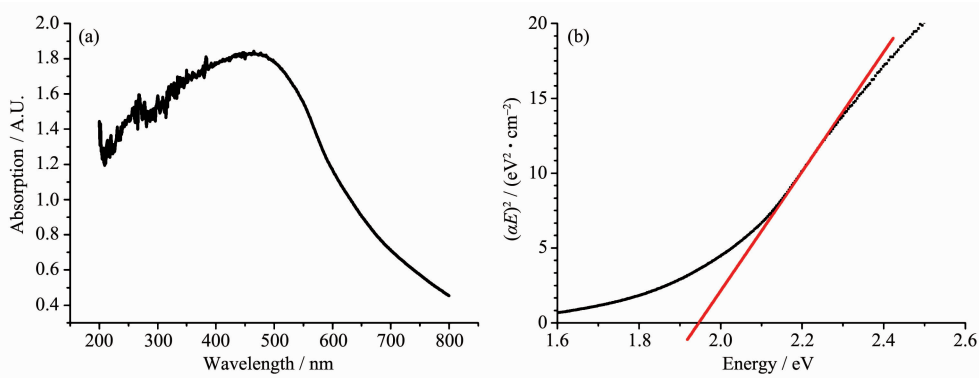


在未通电前,铜板上吸附一层 Cl^- 膜,形成 $(\text{CuCl})_{\text{ads}}$ 。接通电路后,铜失去电子,在铜片上形成 CuCl_n^{1-n} 。当阴极室的 OH^- 透过阴离子交换膜渗透到阳极室中并且浓度足够大时, OH^- 夺取 CuCl_n^{1-n} 中的 Cl^- , 形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ 胶体膜。此时溶液中的表面活性剂 CTAB 与胶体膜形成 $\text{CTA}^+ - \text{Cu}(\text{OH})_2^-$ 离子对。在外加电场的条件下,带电胶束 $\text{CTA}^+ - \text{Cu}(\text{OH})_2^-$ 沿电场方向生长,即生长方向与铜板垂直;同时 $\text{CTA}^+ - \text{Cu}(\text{OH})_2^-$ 在铜板上缓慢水解,形成纳米氧化亚铜阵列结构^[21,22]。在整个反应过程中面电流密度的大小(电场的大小)对氧化亚铜的成核密度及定向生长都有重要影响。由图 2 可以看出随着面电流密度的增大时,氧化亚铜的成核密度逐渐增大。当电流密度较小 ($30 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) 时,垂直于铜片方向的电场梯度也较小,带电胶束 $\text{CTA}^+ - \text{Cu}(\text{OH})_2^-$ 沿电场方向的生长速度和

其他各个方向的生长速度相差不大,水解后形成如图 2a 所示的网格状氧化亚铜结构;当面电流密度增大到 $40 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,晶核形成后沿电场方向的生长速度明显加快,就形成了如图 2b 所示的片状结构;当面电流密度增大到一定值 ($50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) 时,晶核形成以后沿电场方向的生长速度远远大于沿其他方向的生长速度,就有可能形成图 2c 所示的点阵结构。

2.2 紫外可见漫反射分析

3 种不同形貌氧化亚铜样品的紫外-可见漫反射光谱是相同的,如图 3 所示。由图可知,所制的氧化亚铜在紫外和可见范围内都有吸光现象,在 475 nm 处吸收最强。根据公式 $\alpha E_p = K(E_p - E_g)^{2m}$ (α 是吸收系数, K 是一常数, E_p 为光子的能量, E_g 为样品的能隙)^[23], 由于氧化亚铜是一种直接带隙的半导体材料,所以式中 $m=1$ ^[24]。所以对于氧化亚铜上式可写为: $\alpha E_p = K(E_p - E_g)^2$, 根据这个式子就可以算出所制的材料的禁带宽度为 $\alpha=0$ 时所对应的吸收光子能量,即 $(\alpha E_p)^2$ 相对于 E_p 的曲线延长到 $\alpha=0$ 所对应的能量值,由图中的(b)可以看出材料具有较小的禁带宽度,约为 1.95 eV 。

图 3 样品的紫外-可见漫反射光谱(a)以及相应的 $(\alpha E_p)^2$ vs E_p 的曲线(b)Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of the sample and its corresponded $(\alpha E_p)^2$ vs E_p curves

2.3 XPS 分析

图 4 显示了 Cu₂O 样品的 Cu2p 和 O1s 的 XPS 图谱。2 个图谱都是以 C1s(284.6 eV)结合能作为参考校准峰位置。由图 4(a)可以看出结合能为 932.5 eV 的 Cu2p_{3/2} 峰窄且尖锐, 归属于 Cu(I) 的结合能^[25]。根据文献报道^[26], 在 Cu2p 的 XPS 谱图中卫星峰出现就表明有高价铜离子的存在。图 4(a)中有卫星峰的存在, 但并不明显, 说明样品表面二价铜的含量很

低。同时材料的 XRD 图(数据未列出)中并不存在二价铜离子的峰, 也进一步说明材料中的铜离子主要是以一价的形式存在的。由此可以确定薄膜样品中的 Cu 是以 Cu₂O 的形式存在的。由图 4(b)可知 O1s 峰位于 531.6 eV, 而晶格中氧的结合能大约在 528.5~529.7 eV, 表面吸收氧的结合能大约在 530.5~533.8 eV^[18]。因此图中的 O1s 峰主要来源于样品表面吸附氧。

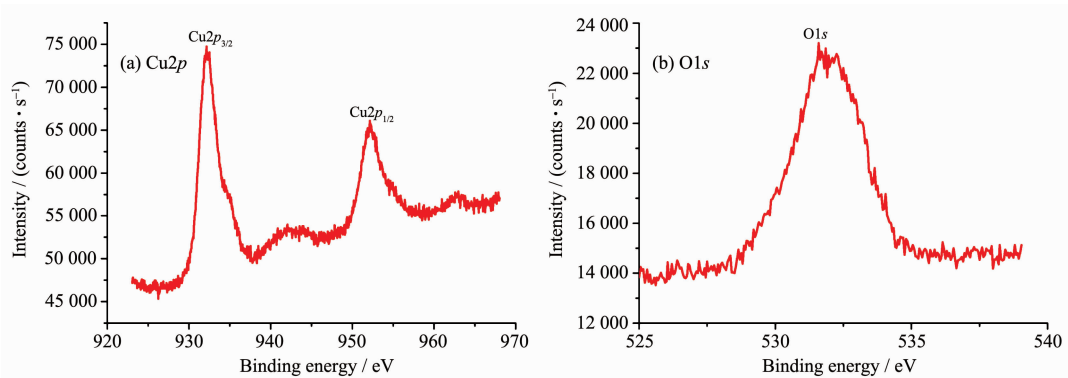


图 4 样品的 XPS 分析图谱

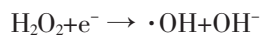
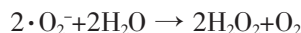
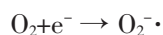
Fig.4 XPS spectra of the prepared Cu₂O

2.4 3 种不同形貌氧化亚铜杀菌性能对比

图 5 显示了 3 种不同形貌氧化亚铜的杀菌效果。为了模拟真实环境, 我们用荧光灯照射。由图可知, 1 h 内, 棒状氧化亚铜具有最好的杀菌效果, 杀菌率达到 90.85%, 片状和网状氧化亚铜的杀菌率在 1 h 内分别为 71.95% 和 57.93%, 而空铜片在 1 h 的杀菌率只有 30.49%。2 h 后, 几种不同材料的杀菌率都达到了 100%。空铜片之所以有这么好的杀菌效果是因为铜片本身对菌类具有一定的杀灭作用。在 1 h 内对比各种材料的杀菌效果, 可以看出负载有氧化亚铜的铜片的杀菌率比空铜片的杀菌率高很多, 由

此可以说明所制的氧化亚铜有较好的杀菌性能。

Cu₂O 薄膜本身对微生物细胞无毒性或杀灭作用, 只有在光的照射下, 才具有杀灭细菌的作用。Cu₂O 的光催化杀菌有直接和间接两种机理。类比 TiO₂ 的光催化杀菌机理^[27,28], 我们认为 Cu₂O 光催化杀菌的直接机理可能为: 光激发 Cu₂O 和细胞的直接反应是光生电子和光生空穴直接和细胞壁、细胞膜或细胞的组成成分反应, 导致功能单元失活而令细胞死亡。另一机理则是光激发 Cu₂O 与细胞的间接反应, 即光生电子与表面吸附的氧反应, 形成氢氧自由基和过氧化氢自由基等活性氧类:



这些活性自由基的反应活性和氧化能力很强。它们可与细胞壁、细胞膜或细胞内的组成成分发生生化反应, 这已被许多实验研究所证实^[29,30]。而空穴则被周围弱还原剂捕获。

3 种不同形貌氧化亚铜的杀菌效果呈现上述的规律性可能是基于以下原因: 半导体的光催化效率受到光生电荷的转移速率的影响。通过大量研究, 光生电荷从半导体内部扩散至表面所需时间满足关系式^[31]:

$$\tau = r^2 / (\pi^2 D)$$

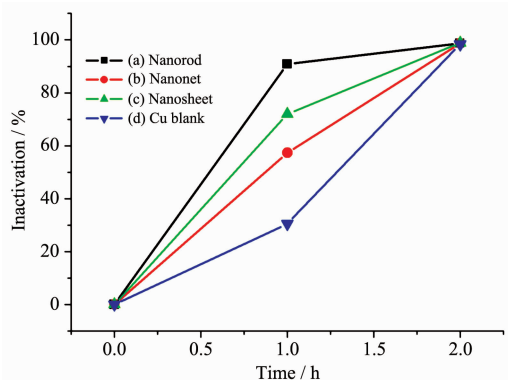


图 5 3 种不同形貌氧化亚铜的杀菌效果

Fig.5 Sterilization efficiency of Cu₂O with different morphologies

式中 r 是半导体的粒径, D 是光生电荷在半导体内的扩散常数, 是由半导体的性质决定的。由此可以得出半导体粒径尺寸的减小可以有效缩短电子、空穴扩散至半导体表面所需的时间, 提高光催化效率。在铜片上生长的片状氧化亚铜其有序性不好, 方向比较杂乱, 片与片之间相互遮盖的现象严重, 不利于光照射进去。并且片状氧化亚铜其片的面积较小, 但厚度较大, 受到光的照射后其电子和空穴的分离也需要较长的时间。但棒状氧化亚铜其有序性相对较好, 并且棒的尺寸很小, 光可以沿着棒的缝隙照射进去, 有利于材料对光的吸收。棒的小尺寸, 使其受到光照以后, 电子和空穴分离后在很短的时间内就可以到达表面, 在表面处形成强氧化性的羟基自由基。由 XPS 数据可以知道, 在材料表面有大量的吸附氧, 吸附氧可以和到达表面的 e^- 结合形成 O_2^- , 一方面可以有效的降低 h^+ 和 e^- 的复合率, 另一方面 e^- 可以将吸附氧还原从而产生具有一定氧化性的 H_2O_2 , 进一步提高光催化效率。同时相同面积的片和棒相比较, 棒状的表面张力更大, 原子之间的键长会变大, 键能的减小使其容易与外界分子发生相互作用, 在进行杀菌实验时其吸附性能更好, 能吸附更多的菌类细胞, 在相同的时间内能杀死更多的细胞。所以棒状氧化亚铜在光生电子消耗和对被降解物质的吸附方面都有一定的优势, 其杀菌效果最好。而网状氧化亚铜, 我们猜测其晶化程度太差, 同时网的层数比较多, 比较杂乱, 不利于光的吸收, 所以在光照条件下其杀菌效果最差。

3 结 论

(1) 以 NaOH 和 NaCl 为原料, 用铜阳极氧化法制备纳米氧化亚铜阵列, 通过控制反应时的面电流密度可以得到纳米网, 纳米片, 纳米棒 3 种不同形貌的氧化亚铜阵列。测出这些氧化亚铜的能隙为 1.95 eV。

(2) 3 种不同形貌的氧化亚铜纳米阵列都有一定的杀菌性能, 其中棒状氧化亚铜的杀菌效果最好。

参考文献:

- [1] Akimoto K, Ishizuka S, Yanagita M, et al. *Sol. Energy*, **2006**, **80**:715~722
- [2] Izaki M, Shinagawa T, Mizuno K, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2007**, **40**:3326~3329
- [3] Mittiga A, Salza E, Sarto F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **88**:163502
- [4] Brown K, Choi K. *Chem. Commun.*, **2006**:3311~3313
- [5] McShane C, Choi K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:2561~2569
- [6] QIAO Zheng-Liang(乔振亮), MA Tie-Cheng(马铁). *J. Dalian Light Indus.(Dalian Qinggongye Xuebao)*, **2004**, **23**(1):4~7
- [7] Akomolafe M, Cartner T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1998**, **51**:305~309
- [8] Ristov M, Sinadinovski G, Grozdanov I. *Thin Solid Films*, **1985**, **123**:63~67
- [9] Nair M, Guerrero L, Arenas. *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, **150**:143~149
- [10] McShane C, Choi K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:2561~2569
- [11] Liu R, Kulp E, Oba F, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:725~729
- [12] Reddy A, Reddy P, Uthanna S, et al. *A. Phy. State Sol.*, **2006**, **203**:5844~5849
- [13] Ma L L, Lin Y L, Wang Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:18916~18922
- [14] Siegfried M, Choi. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**:1743~1746
- [15] Zhou Y, Switzer J. *Mat. Res. Innov.*, **1998**, **2**:22~26
- [16] McShane C, Choi K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:2561~2569
- [17] Zhang Y G, Ma L L, Li J L, et al. *Environ. Sci. Tech.*, **2007**, **41**:6264~6269
- [18] Liu L, Li J L, Yu Y, et al. *Electrochem. Commun.*, **2004**, **6**:940~943
- [19] LI Xiao-Qin(李晓琴), FANG Tao(方涛), LUO Yong-Song(罗永松), et al. *Chem. Bull.(Huaxue Tongbao)*, **2006**, **4**:290~293
- [20] Ji J, Cooper W. *J. Appl. Electrochem.*, **1990**, **20**(5):818~825
- [21] WANG Yan(王艳). *Thesis for the Master of Central China Normal University(华中师范大学硕士论文)*. **2008**.
- [22] Yu C, Hua C Z. *Cryst. Growth Des.*, **2004**, **2**:273~278
- [23] Tsunekawa S, Fukuda T, Kasuya A. *J. Appl. Phys.*, **2000**, **87**:1318~1321
- [24] Choon H, Fan W. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:20801~20807
- [25] Chastain J (Eds). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, **1992**.40~41
- [26] Borgohain K, Murse N, Mahamun S. *J. Appl. Phys.*, **2002**, **92**:1292~1297
- [27] LEI Yan-Ying(雷阎盈), YU Li-Jun(余历军), ZHANG Xiu-Cheng(张秀成). *Foshan Ceramics(Foshan Taoci)*, **2004**, **9**:8~10
- [28] DENG Hui-Hua(邓会华), LU Zu-Hong(陆祖宏). *Microbiology(Weisheng Wuxue Tongbao)*, **1997**, **24**:113~116
- [29] LU Yuan-Wei(鹿院卫), MA Chong-Fang(马重芳), WANG Wei(王伟), et al. *J. Beijing Univ. Tech.(Beijing Gongye Daxue Xuebao)*, **2006**, **32**(7):622~626
- [30] MA Xiao-Min(马晓敏), WANG Yi-Zhong(王怡中). *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control (Huangjing Wuran Zhili Jishu Yu Shebei)*, **2002**, **3**(5):15~19
- [31] Hoffmann M, Martin S, Choi W. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**:69~96