

Cu₂O/CNTs 复合材料的制备及其光催化性能

刘 钦¹ 姚 巡² 张博健¹ 刘 飞¹ 刘 洋¹ 李 鹏¹ 薛睿庭¹ 范希梅^{*1}

(¹西南交通大学材料科学与工程学院,材料先进技术教育部重点实验室,成都 610031)

(²成都京东方光电科技有限公司,成都 611731)

摘要:以乙二醇为还原剂,采用溶剂热法在混酸($V_{\text{H}_2\text{SO}_4}/V_{\text{HNO}_3}=3:1$)超声处理的碳纳米管(CNTs)表面负载氧化亚铜(Cu_2O),通过改变 CNTs 的含量制备出球形 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 复合材料。采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)、 N_2 吸附-脱附、紫外-可见光漫反射(DRS)、有机总碳量(TOC)等对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 进行表征;研究 CNTs 含量对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 复合材料的结构、形貌、比表面积与孔径、光吸收特性的影响;结合光催化机理讨论 CNTs 对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 光催化性能的影响。结果表明,当 CNTs 含量为 0.2 g 时, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 的光催化性能最佳,在可见光照射 60 min 后,对甲基橙的降解率达到 92.1%。

关键词:催化作用;氧化亚铜;碳纳米管;可见光照射;甲基橙

中图分类号:O614.121 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2019)03-0459-08

DOI:10.11862/CJIC.2019.052

Preparation and Photocatalytic Performance of Cu₂O/CNTs Composites

LIU Qin¹ YAO Xun² ZHANG Bo-Jian¹ LIU Fei¹ LIU Yang¹

LI Peng¹ XUE Rui-Ting¹ FAN Xi-Mei^{*1}

(¹Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(²BOECD, Chengdu 611731, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) were treated with the mixed acid ($V_{\text{H}_2\text{SO}_4}/V_{\text{HNO}_3}=3:1$). $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ spherical composites were synthesized by one-step solvothermal method, using ethylene glycol as reductant and acid-treated CNTs as the carrier. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy spectrum analysis (EDS), N_2 adsorption-desorption, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectrometer (DRS) and organic total carbon (TOC). The influence of CNTs on the crystal structure, morphology, surface area, pore size and optical characteristics of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ composites was investigated. The relationship between CNTs and photocatalytic performance of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ in combination with photocatalytic mechanism was analyzed. The results showed that the photocatalytic activity of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ was the best when the content of CNTs was 0.2 g, and the degradation rate of methyl orange reached 92.1% after degradation for 60 min.

Keywords: catalysis; copper oxide; carbon nanotubes; visible light irradiation; methyl orange

0 引言

Cu₂O 是一种环境友好的窄带隙 p 型半导体,禁带宽度为 2.17 eV^[1],在可见光范围内可以被激发。由于其来源广、价格低廉、无毒、稳定和无二次污染等优点^[2-3],目前已广泛应用于光催化领域^[4]。尽管氧化亚铜光催化性能较为优异,但单相纳米 Cu₂O 的光生电子空穴复合率高,量子效率低^[5-6]、回收困难,这极大地限制了其大规模应用。

CNTs 具有中空管状结构、高比表面积、一定的导电性、良好的化学稳定性及良好的吸附性等特点,可作为光催化剂载体与纳米金属氧化物进行复合^[7-9]。因此,Cu₂O 与 CNTs 复合,有望降低 Cu₂O 光生电子空穴的复合率,提高 Cu₂O 的光催化活性;同时,将 Cu₂O 负载于 CNTs 上能大大提高其比表面积,并且载体能在某种程度防止 Cu₂O 聚集长大,使 Cu₂O 催化活性的保持能力大大提高^[10]。

本实验首先对 CNTs 进行表面酸化处理,然后在高温条件下,用硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)和 CNTs 为前驱体,乙二醇作为溶剂与还原剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为保护剂和表面活性剂,采用溶剂热法制备 Cu₂O/CNTs 复合材料,并通过改变 CNTs 含量对 Cu₂O/CNTs 作进一步研究。该方法操作简单,形貌易

于控制,制备的 Cu₂O/CNTs 催化性能良好,循环利用率高。采用 XRD、SEM、FTIR、EDS、N₂ 吸附-脱附、DRS 对其结构、形貌以及性能等进行表征,并以甲基橙(MO)为目标污染物,通过紫外分光光度计(UV-Vis)与有机总碳量测定仪研究其在可见光下的光催化性能。

1 实验部分

1.1 CNTs 酸化

原始 CNTs 在 800 °C 管式炉中烧结 4 h,然后置于混酸(98%(w/w) H₂SO₄,68%(w/w) HNO₃,V_{H₂SO₄}/V_{HNO₃}=3:1)中超声 20 min 后在 60 °C 水浴中搅拌 4 h,再冰浴冷却,抽滤洗涤至中性,最后 60 °C 干燥 24 h 得到酸化 CNTs。}

1.2 Cu₂O/CNTs 复合材料的制备

Cu₂O/CNTs 制备过程如下:酸化 CNTs 与 10 mL 水混合于 40 °C 搅拌 2 h 后超声 30 min,记作溶液 A;10 mL 1.863 mol·L⁻¹ Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶液加入 A 中搅拌 30 min 得到溶液 B;90 mL 5.556 mg·mL⁻¹ PVP 乙二醇(EG)溶液记为 C;B 与 C 混合后升温至 180 °C 反应 30 min,最后冷却至室温。离心后 60 °C 干燥 12 h 得到 Cu₂O/CNTs 样品。各样品的制备工艺参数如表 1 所示。

表 1 Cu₂O/CNTs 复合材料制备工艺参数

Table 1 Parameters of the preparation of Cu₂O/CNTs composite materials

Sample	$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} / \text{g}$	$m_{\text{PVP}} / \text{g}$	$V_{\text{PVP}}^* / \text{mL}$	$m_{\text{CNTs}} / \text{g}$
S1	4.50	0.50	90	0
S2	4.50	0.50	90	0.05
S3	4.50	0.50	90	0.10
S4	4.50	0.50	90	0.15
S5	4.50	0.50	90	0.20
S6	4.50	0.50	90	0.25
S7	4.50	0.50	90	0.30

* $c_{\text{PVP}}=5.556 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

1.3 Cu₂O/CNTs 表征

样品在德国 DX-2500 型 XRD 衍射仪上测试 XRD,掠入角为 0.5°,步宽为 0.03°,Cu K α 辐射,波长 $\lambda=0.154 \text{ 06 nm}$,工作电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围为 10°~90°;采用美国 FEI 公司 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌,检测前喷金,工作电压 20 kV;采用日本岛津公司 Shimadzu2550 型紫外可见漫反射仪(UV-Vis DRS)检测样品的紫外可见漫反射光谱,扫描步长为 0.5

nm,入射光波长范围为 190~900 nm;采用日本岛津公司 Shimadzu2550 型紫外分光光度计(UV-Vis)来检测阵列的透射率,扫描步长为 0.5 nm,波长范围为 300~800 nm;采用德国 Element 公司有机总碳测定仪(vario TOC)检测样品的 TOC,检测范围 1~3 000 mg·L⁻¹;采用美国麦克 ASAP2020 型比表面积与孔径分析仪测定样品的 N₂ 吸附-脱附性能,工作温度为 77 K,测试前将待测样品于 120 °C 下脱气 3 h;采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Nicolet 6700 型

红外光谱仪测试样品的官能团, KBr 压片制样, 扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹; 采用英国 Malvern 公司 ζ 电位分析仪进行样品的 ζ 电位分析。

1.4 光催化性能测试

将 50 mg 催化剂加入到 10 mg·L⁻¹ 的 50 mL MO 溶液中, 在无光下搅拌 5 min, 实现光催化剂表面 MO 分子的吸附脱附平衡。以 40 W 的钨灯为可见光源, 固定液面与光源之间 14 cm 的距离, 保持磁力搅拌。每隔 10 min 取部分液体于离心管中, 在 8 000 r·min⁻¹ 的离心机中离心 5 min 后取上清液, 通过 UV-Vis 分光光度计测试上清液的吸收光谱, 根据 MO 溶液在 466 nm 特征吸收峰的吸光度, 通过朗伯比尔定律(式(1))计算 MO 的降解率。

$$D = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中 A_0 和 A_t 分别为暗反应后 MO 溶液特征吸收峰处的初始强度值和反应 t 时刻后的强度值^[11]。

1.5 有机总碳量测试

光催化实验中所取的上层清液, 通过总有机碳测定仪测定反应过程中总有机碳值(TOC), 通过公式(2)计算 MO 中 TOC 去除率及无机化程度^[12]:

TOC removed rate = $[(TOC_0 - TOC_t) / TOC_0] \times 100\%$ (2)
式(2)中 TOC_0 和 TOC_t 分别为暗反应后 MO 溶液的初始 TOC 值和反应 t 时刻后的 TOC 值。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

为研究酸化对 CNTs 官能团的影响, 对酸化前后 CNTs 进行 FTIR 表征(图 1)。酸化前后 CNTs 在 1 632 cm⁻¹ 处均有特征吸收峰, 此峰代表碳环平面的 C=C 伸缩振动峰。酸化前后 CNTs 在 3 430 cm⁻¹ 均出现 O-H 伸缩振动峰, 其源于 CNTs 中无定型碳上吸收的水分子^[13], 而酸化 CNTs 由于引入大量的羟基(-OH)官能团, 使得 O-H 伸缩振动峰强度较酸化前有明显增强。酸化 CNTs 在 1 737 cm⁻¹ 出现明显吸收峰, 对应 C=O 伸缩振动峰, 这是酸化处理过程产生氧自由基与碳原子结合形成 C=O 基团的缘故, 如果 C=O 基团与 O-H 官能团结合在同一碳原子上就会形成羧基(-COOH)官能团^[14]。1 168 cm⁻¹ 对应 C-O 伸缩振动峰随着酸化处理也明显增强。说明酸化处理在碳纳米管表面成功地引入了羧基和羟基等具有化学反应活性的基团^[15-16], 引入的羟基和羧基均是亲水基, 这些基团的存在都将改善 CNTs 的亲水性和其在水溶液中的分散性。

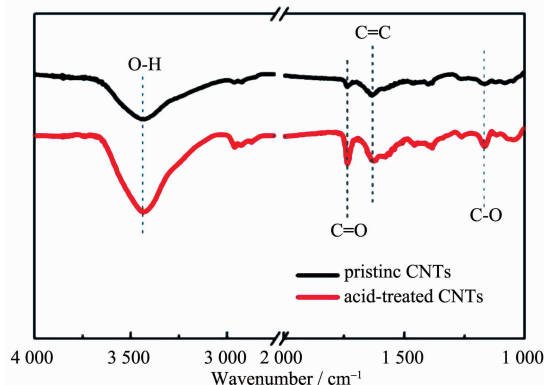


图 1 原始 CNTs 和酸化 CNTs 的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of pristine CNTs and acid-treated CNTs

2.2 Cu₂O/CNTs XRD 分析

图 2 为不同 CNTs 含量的 Cu₂O/CNTs 的 XRD 图。其中, 26.287° 是石墨特征峰, 对应 CNTs 的(002)晶面。29.647°、36.521°、42.423°、61.552° 和 73.739° 分别对应 Cu₂O 的(110)、(111)、(200)、(220)和(311)五个晶面, 所有衍射峰与 PDF 标准卡片(PDF No.00-005-0667)一致, 且没有杂峰出现, 说明样品中只含有 CNTs 与 Cu₂O。随着 CNTs 含量逐渐增加, CNTs 的(002)晶面衍射峰强度逐渐增强, 而 Cu₂O 的晶面衍射峰强度逐渐降低。

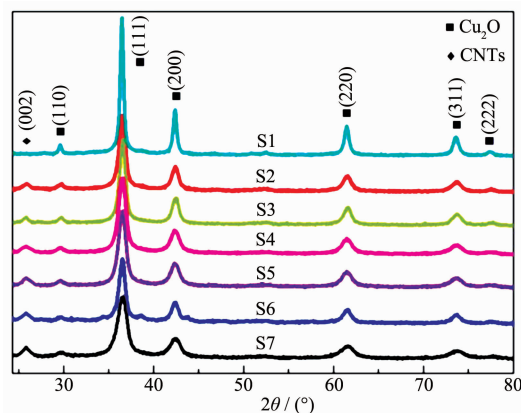


图 2 Cu₂O/CNTs 复合材料 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the Cu₂O/CNTs composite

2.3 SEM 分析

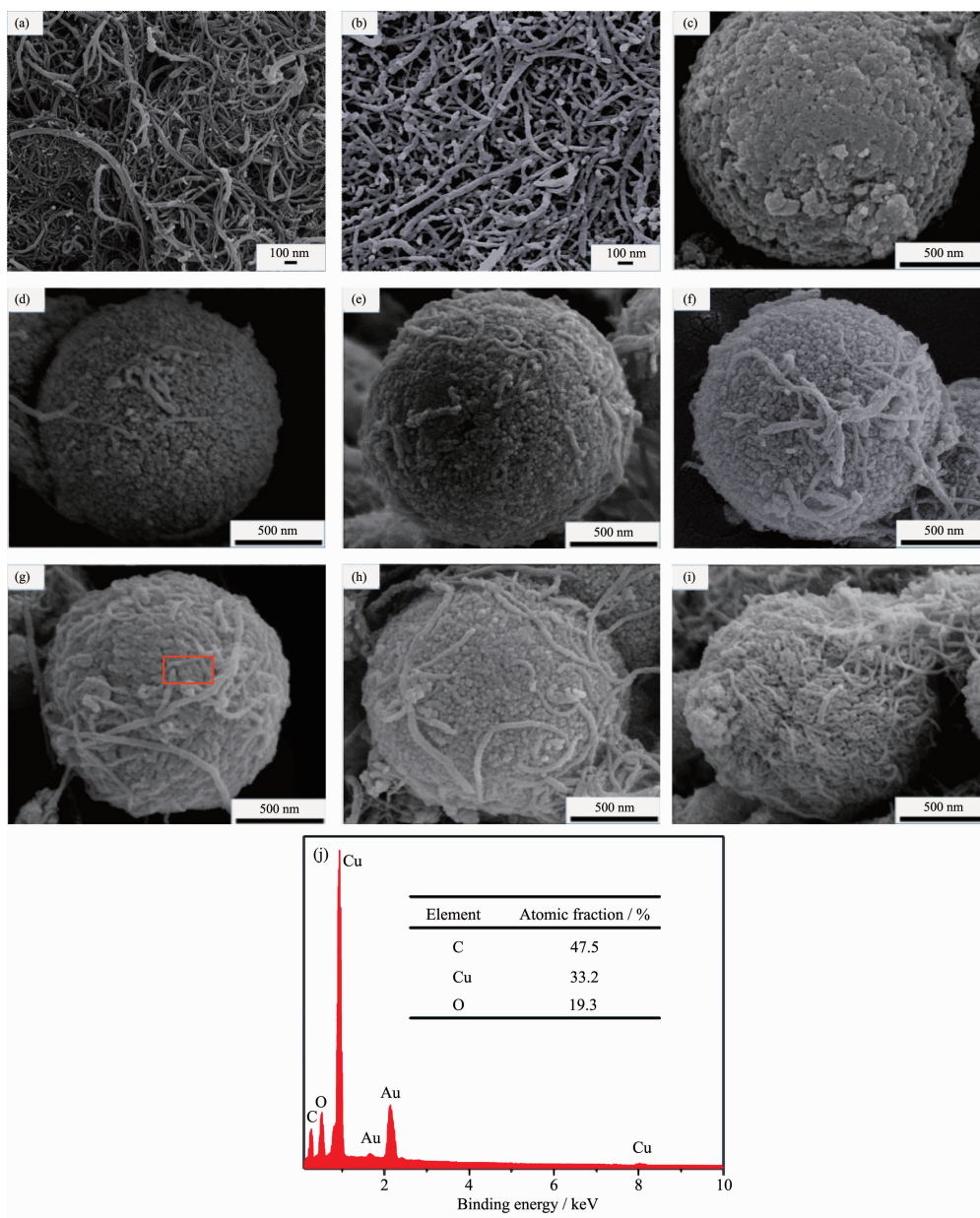
图 3(a, b) 分别为原始 CNTs 与酸化 CNTs 的微观形貌。从图 3(a) 可知, 原始 CNTs 呈弯曲束线状, 具有较大的长径比, 呈松散缠绕团聚状。酸化去除杂质后, 使 CNTs 的表面更加干净(图 3(b)), 混酸的强氧化性使 CNTs 断裂, 管长变短。稳定性较差的五元环及七元环、碳纳米管表面的缺陷处以及两端口被侵

蚀^[17],从而在碳纳米管表面形成羟基、羧基等基团,亲水基团数目增多^[16],使 CNTs 在水溶液中的分散更加均匀。

图 3(c)为纯 Cu_2O 的微观形貌。 Cu_2O 为球形颗粒,直径约为 1~2 μm ,表面由尺寸为几十纳米的纳米粒子构成。图 3(d~i)为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ (S2~S7)的微观形貌。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 由球形 Cu_2O 颗粒与线状 CNTs 形成复合球,线状 CNTs 的长径比较大并附着在球形 Cu_2O 表面或镶嵌在球形 Cu_2O 内部。随着 CNTs 含量

的增加,球形 Cu_2O 颗粒表面附着或镶嵌的 CNTs 数量越多,甚至球形 Cu_2O 颗粒表面被 CNTs 所包覆。

图 3(j)为 S5 红色标记处的 EDS 测试结果。从图中可知,样品中只有 Au、Cu、O、C 四种元素,其中 Au 元素是喷涂到样品表面起导电作用的金粉,Cu、O、C 来源于制备的样品中,即样品仅含有这 3 种元素,这与 XRD 测试结果一致。从内插表格可知,Cu 与 O 的原子个数比接近 2:1,与 Cu_2O 原子个数比基本相符合。



(c) 0, (d) 0.05, (e) 0.10, (f) 0.15, (g) 0.20, (h) 0.25 and (i) 0.30 g

图 3 酸化前后 CNTs (a, b)和样品 S1~S7 (c~i)的 SEM 图; 样品 S5 的 EDS 图谱 (j)

Fig.3 SEM images of the sample(a) pristine CNTs, (b) acid-treated CNTs and (c~i) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ composites synthesized at different content of CNTs; (j) EDS diagram of sample S5

2.4 生长机理

根据 Cu₂O/CNTs 的形貌分析我们提出了 Cu₂O/CNTs 的生长机理,如图 4 所示。酸化 CNTs 表面含有羧基与羟基等官能团,使 CNTs 在水溶液中的分散性提高。CNTs 表面酸根离子的离解增加了 CNTs 的负电荷^[15],同时 PVP 降低了 CNTs 表面能量屏障^[7],而 Cu(NO₃)₂ 离解后 Cu²⁺带正电荷,因此 Cu²⁺与 CNTs 之间存在静电力作用,使得 Cu²⁺被吸附到酸化 CNTs 表面。通过 ζ 位测试可知:酸化 CNTs 的 ζ 电位为 -25.58 mV, Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶液的 ζ 电位为 5.62

mV。酸化 CNTs 与 Cu(NO₃)₂·3H₂O 存在明显电位差,这种电位差有助于诱导 Cu²⁺附着于酸化 CNTs 的带电表面^[18]。

酸化 CNTs 表面的 Cu²⁺被乙二醇还原为 Cu₂O, PVP 使 Cu₂O 所有晶面等轴生长,形成微小球形颗粒;由于溶液中 Cu²⁺含量较多,剩余的 Cu²⁺被乙二醇进一步还原使 Cu₂O 晶核继续长大^[19-20],最后在 CNTs 外表面由球形小颗粒聚集形成 Cu₂O 球体,从而得到 CNTs 埋嵌于 Cu₂O 球内或镶嵌在其表面的 Cu₂O/CNTs 复合材料。

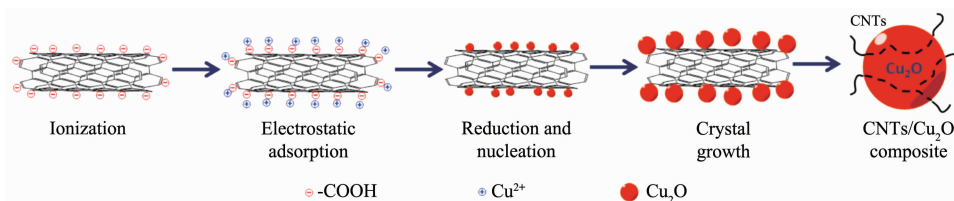


图 4 Cu₂O/CNTs 复合材料生长机理示意图

Fig.4 Growth mechanism of Cu₂O/CNTs composite

2.5 比表面积与孔径分析

光催化剂的比表面积影响其催化活性,比表面积越大,活性位点越多,催化性能越好。图 5(a, b)分别为纯 Cu₂O(S1)和 Cu₂O/CNTs(S5)的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图。S1、S5 的等温线呈 IV 型,滞后环为 H3 型,说明样品含有介孔结构。从孔径分布(图 5 内插图)可知 S1 和 S5 的孔径主要分布在 3~20

nm,但 S1 的孔径分布比 S5 更加均一。通过孔径测试可知,Cu₂O/CNTs 的平均孔径为 6.63 nm,Cu₂O 的平均孔径为 5.78 nm,说明添加 CNTs 能扩大 Cu₂O/CNTs 的孔径。通过 N₂ 吸附-脱附测试可知,Cu₂O/CNTs 的比表面积为 48 m²·g⁻¹,大于纯 Cu₂O 的 31 m²·g⁻¹,说明利用 CNTs 的高比表面积可以提高 Cu₂O/CNTs 复合材料的比表面积。

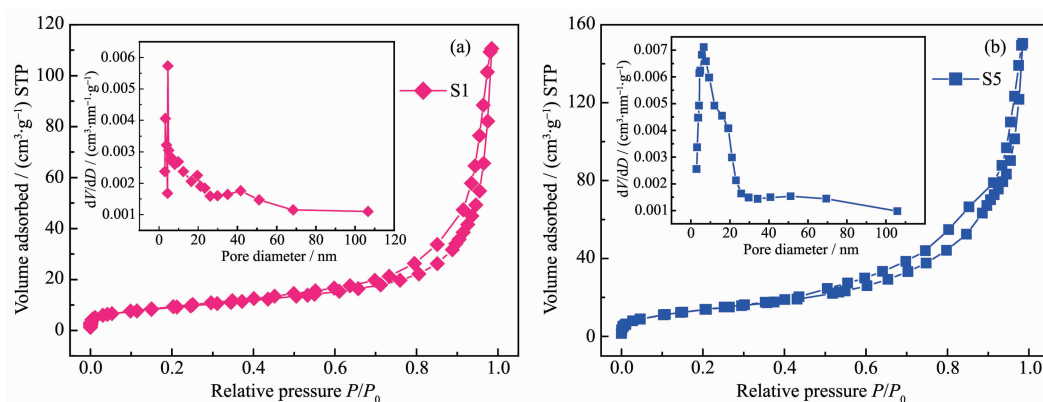


图 5 (a) Cu₂O 和(b) Cu₂O/CNTs 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig.5 N₂ adsorption-desorption isotherms and corresponding pore-size distribution curve (inset) of(a) Cu₂O and (b) Cu₂O/CNTs

2.6 紫外可见漫反射分析

为研究 CNTs 对 Cu₂O 可见光吸收性能的影响,对 S1 和 S5 进行紫外可见漫反射吸收光谱测试(图 6)。图 6(a)的漫反射光谱经过 Kubelka-Munk 算法转换为吸收光谱图 6(b)。从图 6(b)可知,Cu₂O/CNTs 与 Cu₂O 在可见光范围内均有明显的吸收,但掺杂

CNTs 后的 Cu₂O/CNTs 的光吸收强度明显强于 Cu₂O,这是因为 CNTs 的强吸光性以及全谱吸收特性提高了 Cu₂O/CNTs 在可见光区域的吸收,同时 CNTs 与 Cu₂O 的电子相互作用^[21]使 Cu₂O/CNTs 发生红移现象,向可见光方向移动,进一步增强 Cu₂O/CNTs 的光吸收强度,因此 Cu₂O/CNTs 在可见光范围

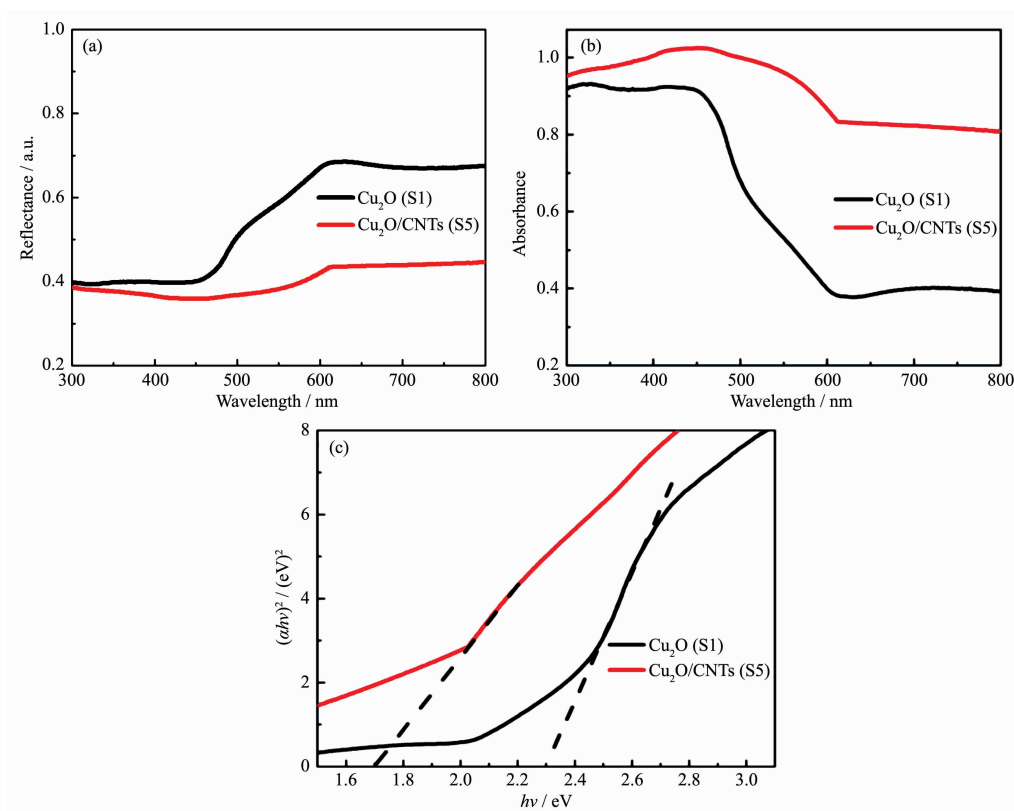


图 6 样品 S1, S5 的(a) 漫反射谱, (b) 吸收谱和(c) 禁带宽度

Fig.6 Diffuse reflectancespectra (a), absorption spectra (b) and energy gap (c) of S1 and S5

内的吸收有很大提高^[22]。根据 Tauc plot 公式(3)计算样品的禁带宽度:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

其中, α 为吸收系数, h 为普朗克常数, A 为常数, ν 为光的频率, E_g 为禁带宽度^[23]。样品的禁带宽度可通过延长 $h\nu \sim (\alpha h\nu)^2$ 曲线中线性部分与 $h\nu$ 轴的交点得出(图 6(c)), 可知 S1、S5 的禁带宽度分别为 2.3、1.7 eV^[7]。Cu₂O/CNTs 的吸光性越强, 禁带宽度越小,

电子空穴对跃迁所需要的能量也越低, 电子空穴对亦更容易被激发, 使得 Cu₂O/CNTs 具有更好的光学吸收能力^[22]。因此, 引入 CNTs 能促进 Cu₂O/CNTs 的可见光响应, 提高 Cu₂O/CNTs 的光催化性能。

2.7 Cu₂O/CNTs 光催化性能分析

图 7(a) 为不同 CNTs 含量的 Cu₂O/CNTs 在可见光照射 60 min 对 MO 的光催化降解效率图。从图中可知, 样品(S1~S7)对 MO 溶液的降解效率均随光照

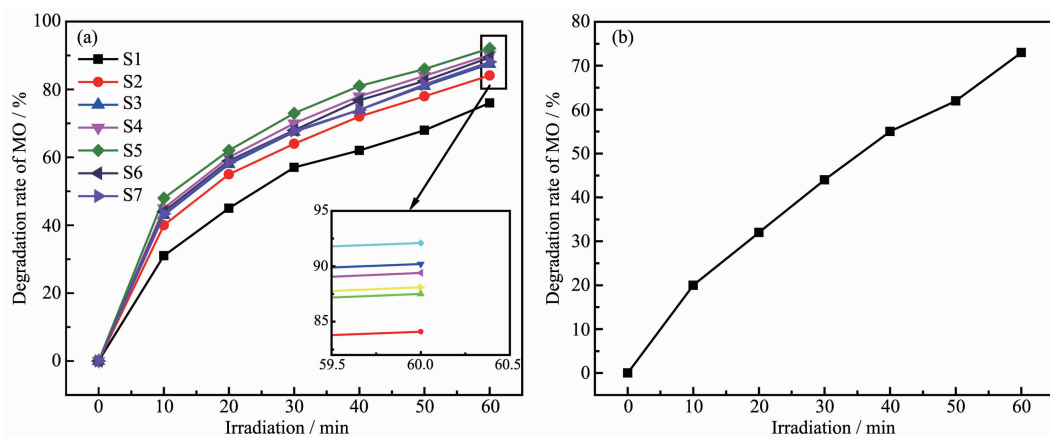


图 7 (a) 样品 S1~S7 在可见光辐照下对 MO 溶液的降解效率图; (b) 样品 S5 在可见光下对 MO 溶液的 TOC 去除效率图

Fig.7 (a) Photocatalytic degradation rate of the sample S1~S7 for MO; (b) TOC removal rate of S5 for MO

时间的延长而增加。在可见光照射 60 min 后,Cu₂O/CNTs 复合材料(S2~S7)对 MO 的降解效率分别可达 84.1%、87.5%、90.2%、92.1%、89.4%、88.1%,与纯 Cu₂O 的 77.8%相比,降解性能均有明显提高。为确定 Cu₂O/CNTs 光催化反应过程是一般脱色反应还是深度无机化,对样品 S5 进行 TOC 测试,测试结果如图 7(b)所示,在可见光照射 60 min 后,TOC 的去除率为 73.2%。TOC 虽然也有较好的去除效果,但远远小于甲基橙的脱色率 92.1%,这是因为甲基橙脱色效率相对无机化效率较快^[12]。

CNTs 含量对 Cu₂O/CNTs 降解 MO 效率的实验结果如图 8 所示。随着 CNTs 含量的增加,Cu₂O/CNTs 的降解效率先提高再降低。当 CNTs 含量为 0.2 g(S5)时,降解效率最佳,在 60 min 的光照时间下达到 92.1%。当进一步增加 CNTs 含量,Cu₂O/CNTs 的降解效率逐渐降低。通过 N₂ 吸附-脱附测试与 UV-DRS 分析可知,CNTs 的添加可以增加光催化剂

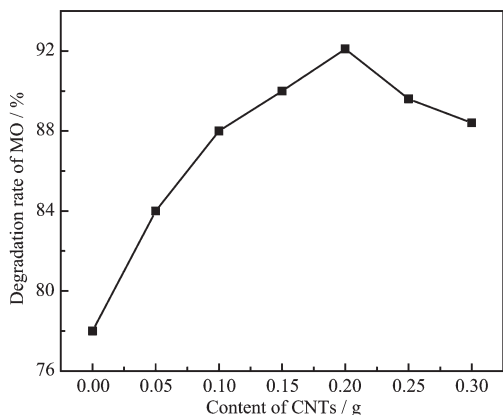


图 8 CNTs 含量与 MO 降解效率关系图

Fig.8 Relationship between CNTs content and efficiency photodegradation rate of MO

的比表面积和吸光强度,因此含有 CNTs 的复合光催化剂降解性能明显优于纯 Cu₂O。此外,由于光催化剂添加量为固定值,随着 CNTs 含量增加,Cu₂O 占光催化剂的相对比例逐渐降低,因而 CNTs 含量影响着复合光催化剂的降解性能。

为检测 Cu₂O/CNTs 在催化过程中的循环利用,对样品 S5 降解 MO 进行了 5 个周期的循环实验,实验结果如图 9 所示。从图中可以看出,第 5 次的降解效率在 60 min 后依然达到 84.6%,相比于第一次的 92.1%仅下降 7.5%。因此说明 Cu₂O/CNTs 在光催化过程中具有较好的可重复利用率,是良好的光催化材料。

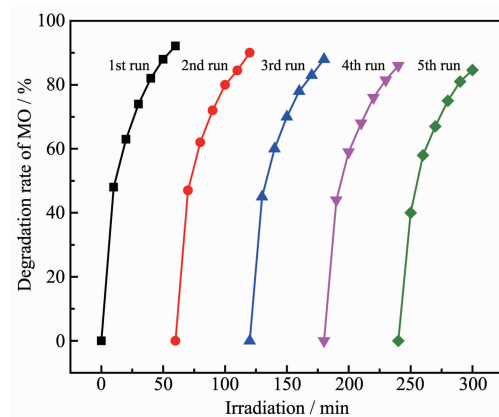


图 9 S5 降解 MO 的循环测试

Fig.9 Recycle test of photocatalytic degradation rate of S5 for MO

2.8 光催化机理

如图 10 所示,在可见光照射下,Cu₂O 价带中的电子被激发到导带,形成电子(e⁻)和空穴(h⁺)对,e⁻与溶液中 O₂ 结合产生超氧自由基(·O₂⁻),h⁺将 H₂O 氧化成羟基自由基(·OH)。由于 CNTs 具有较强的吸附性,

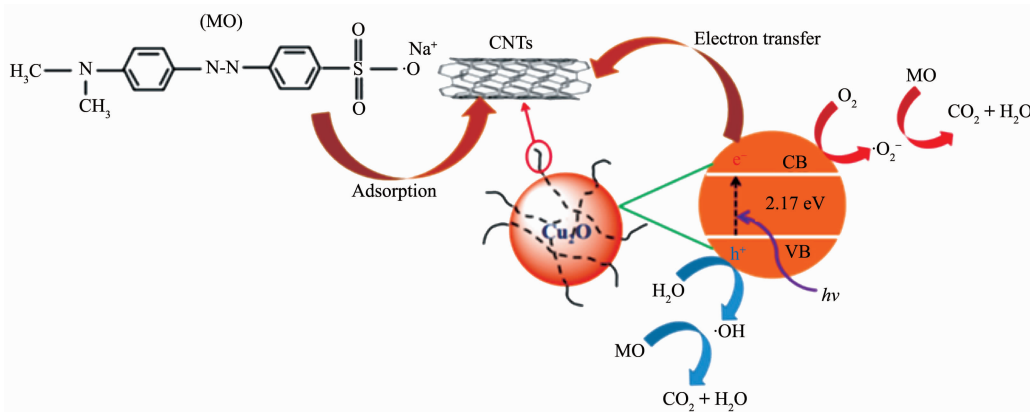


图 10 光催化机理

Fig.10 Photocatalytic mechanism

MO 被吸附到复合材料上, 具有强氧化性的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 把 MO 氧化成 CO_2 和 H_2O , 从而达到降解效果。

3 结 论

采用溶剂热法, 通过控制酸化 CNTs 负载量制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 复合材料, 并研究复合材料的结构、形貌、比表面积、吸光特性及光催化性能。结果表明掺杂 CNTs 能增强 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 的比表面积和吸光能力, 提高其的光催化性能。在 CNTs 负载量为 0.2 g 时, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 的光催化性能最佳, 在可见光照射 60 min 下, MO 的降解效率达到 92.1%; 在重复利用 5 次后, 降解效率仍达到 84.6%。

通过控制 PVP 的浓度还可合成不同形貌的 Cu_2O ^[5,24,28], 所以可以进一步研究 PVP 浓度对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 形貌及性能的影响。此外, 鉴于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 对有机污染物优异的降解性能, 可以考虑其对其他污染物的降解。

参考文献:

- [1] Zhang X X, Song J M, Jiao J, et al. *Solid State Sci.*, **2010**,**12** (7):1215-1219
- [2] Hara M, Kondo T, Komoda M, et al. *Chem. Commun.*, **1998** (3):357-358
- [3] Ramirez O J, Ogura T, Medina V J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2001**,**174**(3/4):177-184
- [4] GAO Xin(高鑫), LIU Xiang-Xuan(刘祥萱), WANG Xuan-Jun(王煊军), et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程), **2016**,**44**(1):120-128
- [5] Zhang H, Ren X, Cui Z L. *J. Cryst. Growth*, **2007**,**304**(1): 206-210
- [6] DAI Jia(代佳). *Thesis for the Master of Southwest Jiaotong University*(西南交通大学硕士论文), **2013**.
- [7] LI Yong(李勇), KONG Guang-Lu(孔广路), GENG Xiao-Ju(耿晓菊), et al. *New Chemical Materials*(化工新型材料), **2010**,**38**(3):95-97
- [8] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A. *Chem. Rev.*, **2006**,**106** (3):1105-1136
- [9] Zhang A M, Dong J L, Xu Q H. *Catal. Today*, **2004**,**93**:347-352
- [10] Xu L S, Chen X H, Wu Y R, et al. *Proceedings of 2011 China Functional Materials Technology and Industry Forum*. Chongqing: Scientific Research Publishing, **2011**:815-819
- [11] Zhang H, Zhou D, Zhang L. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2009**, **9**(2):1321-1325
- [12] YAN Wei(严薇). *Thesis for the Master of Shaanxi University of Science & Technology*(陕西科技大学硕士论文), **2018**.
- [13] Titus E, Ali N, Cabral G, et al. *J. Mater. Eng. Perform.*, **2006**,**15**(2):182-186
- [14] SUI Gang(隋刚), LIANG Ji(梁吉), ZHU Yue-Feng(朱跃峰), et al. *High Technology Letter*(高技术通讯), **2004**,**8**:41-46
- [15] HUANG Jian-Xin(黄建新), LIN Ruo-Bo(林若波). *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*(光谱实验室), **2012**,**29** (6):3857-3859
- [16] CHEN Xiao-Hua(陈小华), WANG Wei(王伟), YI Bing(易斌), et al. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*(湖南大学学报:自然科学版), **2011**,**38**(1):45-46
- [17] Feng L, Sadana A, Peera A. *Nano Lett.*, **2004**,**4**(7):1257-1259
- [18] Zhao L P, Gao L. *Carbon*, **2004**,**42**(8/9):1858-1861
- [19] Zhu H T, Zhang C Y, Yin Y S. *J. Cryst. Growth*, **2004**,**270** (3/4):722-728
- [20] Leelaviwat N, Monchayapisut S, Poonjaremsilp C. *Curr. Appl. Phys.*, **2012**,**12**(6):1575-1579
- [21] Zeng B, Chen X H, Ning X T, et al. *Nano*, **2013**,**8**(5):1350052
- [22] ZHAI Li-Hua(翟莉花). *Thesis for the Master of Fudan University*(复旦大学硕士论文), **2009**.
- [23] Jin Y X, Cui Q L, Wang K, et al. *J. Appl. Phys.*, **2011**,**109** (5):053521
- [24] Li P W, Li D D, Liu L N, et al. *CrystEngComm.*, **2018**,**20** (41):6580-6588
- [25] Mukherjee I, Das S, Jena B, et al. *New J. Chem.*, **2018**,**42** (5):3692-3702
- [26] Zhu J W, Wang Y P, Wang X, et al. *Powder Technol.*, **2008**,**181**(3):249-254
- [27] Xiu F R, Zhang F S. *J. Hazard. Mater.*, **2012**,**233-234**:200-206
- [28] Sun W, Sun W D, Zhuo Y J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2011**,**184**(7):1638-1643