

不同表面形貌 Cu₂O 空心球的制备及光催化性能

姚 巡¹ 李明高^{*2} 谢艳春¹ 刘 飞¹ 刘 钦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 中车工业研究院有限公司, 北京 100070)

摘要: 采用一步溶剂热法, 以 Cu(NO₃)₂·3H₂O 为铜源, 乙二醇(EG)为还原剂, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂, 高温条件下制备形貌可控的 Cu₂O 空心球纳米材料。研究 Cu(NO₃)₂·3H₂O 与 PVP 的质量比值($w_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}$)对 Cu₂O 结构、形貌、比表面积以及光吸收特性的影响, 并结合光催化机理讨论其对 Cu₂O 光催化性能的影响。此外, 通过改变反应时间来研究 Cu₂O 的生长过程。结果表明, $w_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=45$ 时, 得到的形貌为空心球表面覆盖纳米刺的 Cu₂O 纳米材料光催化性能最佳, 在可见光辐照 10 min 的条件下, 对甲基橙的降解率达 94.3%。

关键词: 形貌可控; 空心球; Cu₂O 纳米材料; 光催化性能

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)06-1086-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.144

Fabrication and Photocatalytic Properties of Hollow Sphere Cu₂O with Different Surface Morphology

YAO Xun¹ LI Ming-Gao^{*2} XIE Yan-Chun¹ LIU Fei¹ LIU Qin¹

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)

(²CRRIC Institute Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: The shape-controlled hollow sphere Cu₂O nanomaterials were prepared by one-step solvothermal method, and used Cu(NO₃)₂·3H₂O as raw material, ethylene glycol as reductant and polyvinylpyrrolidone (PVP) as surfactant. In this study, the influence of different mass ratios of Cu(NO₃)₂·3H₂O and PVP ($w_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}$) and reaction time on the crystal structures, morphologies, surface area and optical properties of Cu₂O was researched. The photocatalytic mechanism of Cu₂O nanocrystals are also investigated. The results show that the photocatalytic activity of Cu₂O hollow spheres covered by nano-thorns is best when $w_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=45$, and at the 1 h of irradiation, the photodegradation efficiency of methyl orange solution can reach up to 94.3%.

Keywords: shape-controlled; hollow sphere; Cu₂O nanomaterials; photocatalytic property

不同形貌纳米材料的合成技术已经成为纳米科学领域的一个重要研究方向, 由于纳米粒子的形貌和尺寸对纳米材料的性能有很大影响, 具备不同

形貌的同种纳米材料往往表现出不同的物理和化学性能^[1]。Huynh 等^[2]研究表明己基噻吩掺杂不同尺寸 CdSe 纳米棒的太阳能电池可获得不同的光电转

收稿日期: 2018-01-15。收修改稿日期: 2018-04-15。

国家高技术研究发展计划(863 计划)(No.2009AA03Z427)项目资助。

*通信联系人。E-mail: fanximei@126.com, lmg0520@126.com

化率。Mock 等^[3]制备出了具有不同形貌的胶体银,发现在等离子体共振体中,球形、五角星形和三角形的胶体银分别显示出了蓝色、绿色和红色。因此,合成形貌和尺寸可控的纳米颗粒已经成为材料科学领域的一个研究重点^[4]。

氧化亚铜(Cu_2O)是一种典型的 p 型半导体,禁带宽度为 2.17 eV^[5],具有较高的光吸收系数和优良的光电性能,使其成为在电子、催化、光学器件和气体传感器等领域具有潜在应用前景的材料^[6-9]。在过去的几十年中,大量的研究致力于控制 Cu_2O 的形态,如纳米线^[10],纳米立方体^[11],空心球^[12],八面体^[13],花状^[14],星形状^[15]。Wang 等^[16]利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)囊泡合成了具有多层纳米结构的空心 Cu_2O 球体。另外,Qi 等^[17]通过葡萄糖还原铜盐法合成八面体 Cu_2O 纳米笼。目前,虽然已有很多方法制备不同形貌的 Cu_2O ,但是合成表面形貌可控的 Cu_2O 空心球的研究还较少。而多维结构的空心微球在光催化降解液相污染物时具有低密度、易发生光的折射等特点,从而具有易于光捕获、易于污染物吸附等物理结构优势^[18-22]。

本文以简单的一步液相法,在高温条件下,通过改变 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 PVP 的质量比值,在 EG 体系中合成表面形貌不同的 Cu_2O 微球,改变反应时间对 Cu_2O 微球生长过程做了进一步的研究。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、 N_2 吸附-脱附测试、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)以及光致发光光谱(PL)对其结构、形貌及性能等进行表征,并以甲基橙(MO)为目标污染物,在可见光条件下对其光催化性能进行研究。

1 实验部分

1.1 Cu_2O 制备

Cu_2O 的制备流程如图 1 所示。将一定量的 PVP 添加到装有 90 mL EG 的烧杯中,并将烧杯放置到

40 °C 油浴中,磁力搅拌至粉末完全溶解,得到溶液 A。再称取一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 10 mL 蒸馏水中,得到蓝色溶液 B。然后将溶液 A 与溶液 B 混合并搅拌均匀,调节反应温度至 180 °C 反应 30 min。最后,将烧杯在空气中自然冷却至室温。把反应完的悬浮液用蒸馏水离心 5 次、无水乙醇离心 5 次后于干燥箱中 60 °C 干燥 12 h 即可得到样品。不同样品的实验条件如表 1 和表 2 所示。

表 1 不同 $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}$ 的条件下制备纳米 Cu_2O 材料的工艺参数

Table 1 Parameters of the preparation of Cu_2O nanomaterials under different ratios

Sample	$w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}$	Reaction time / min
S1	45	30
S2	22.5	30
S3	15	30
S4	11.25	30
S5	9	30

表 2 不同反应时间制备纳米 Cu_2O 材料的工艺参数

Table 2 Parameters of the preparation of Cu_2O nanomaterials under different reaction times

Sample	$w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}$	Reaction time / min
T1	9	20
T2	9	30
T3	9	40
T4	9	50
T5	9	60

1.2 Cu_2O 表征

样品的 XRD 测试在德国 DX-2500 型 X 射线衍射仪上进行,掠入角为 0.5°,步宽为 0.03°,靶材为 $\text{Cu K}\alpha$,波长 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,扫描范围为 10°~90°;采用美国 Fei 公司 Quanta 200 型的扫描电子显微

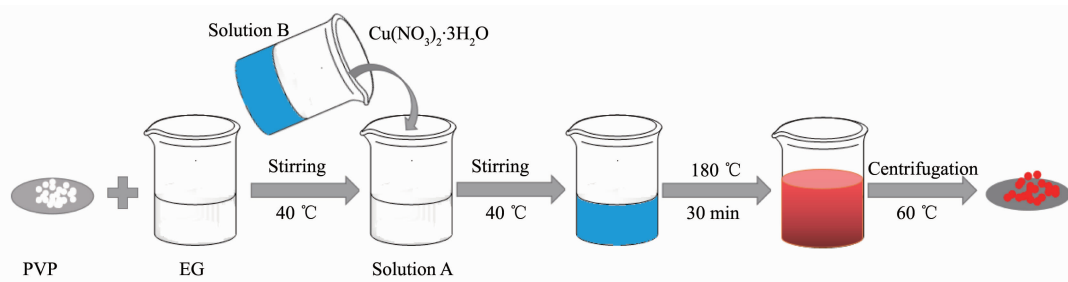


图 1 Cu_2O 制备流程图

Fig.1 Preparation process of Cu_2O

镜(SEM)观察样品的微观形貌,检测前喷金,工作电压 20 kV;采用日本岛津公司 Shimadzu 2550 型紫外分光光度计(UV-Vis)检测阵列的投射率,扫描步长为 0.5 nm,波长范围为 300~800 nm;采用英国爱丁堡 FLS-980 型稳态/瞬态荧光光谱分析仪检测样品的光致发光谱(PL);采用日本岛津 UV-2550 型紫外可见漫反射仪检测样品的紫外可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS);采用美国麦克 ASAP2020 型比表面积与孔径分析仪测定样品的比表面积(S_{BET})和孔径分布,工作温度为 77 K,测试前将待测样品于 120 °C 下脱气 3 h;催化装置自制。

1.3 光催化性能测试

将 50 mg 催化剂加入到 50 mL 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MO 溶液中,然后将混合溶液在黑暗中搅拌 5 min,在光催化剂表面实现 MO 分子的吸附脱附平衡。光催化反应在自制光催化反应器(图 2)中进行。将 40 W 的钨丝灯作为可见光源,固定在距离溶液表面 14 cm 的位置。每 10 min 取部分液体放入离心管中,在 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的离心机中离心 5 min 后取上层清液,通过 UV-Vis 分光光度计测定反应液的吸收光谱。根据 MO 最大吸收波长 466 nm 处的吸光度,采用朗伯-比耳定律计算溶液浓度。

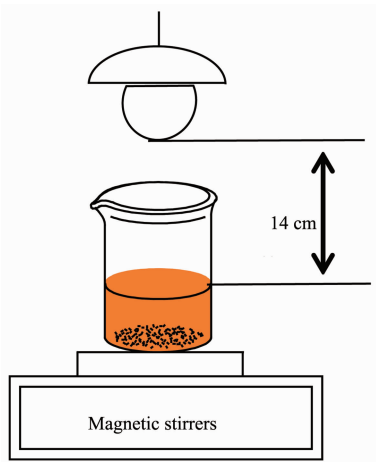


图 2 MO 降解装置图
Fig.2 Equipment of photocatalysis

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

2.1.1 不同质量比值制备样品的 XRD 分析

图 3 为不同质量比值制备样品的 XRD 检测结果。从图中可以看出,合成的样品均在 29.647° 、 36.521° 、 42.423° 、 61.552° 、 73.739° 和 77.611° 等处出现了衍射峰,分别对应 Cu_2O 的 (110), (111), (200),

(220), (311) 和 (222) 晶面,所有的衍射峰与中心立方晶系的特征峰(PDF No.00-005-0667)一致,并且没有其他的衍射峰出现,证明样品为纯的 Cu_2O 。

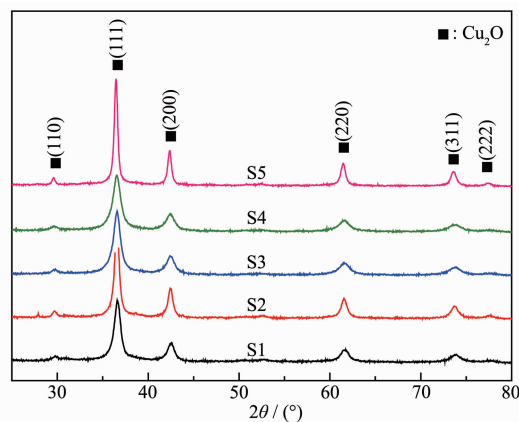


图 3 不同质量比值($w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}$)制备 Cu_2O 样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of as-prepared products synthesized with different mass ratios ($w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}$)

2.1.2 不同反应时间样品的 XRD 分析

图 4 为 $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=9$ 时,不同反应时间制备的不同样品的 XRD 图,结果显示反应时间为 20、40、50 和 60 min 条件下的样品衍射峰与反应时间为 30 min 样品衍射峰未发生明显的变化,说明得到的样品为纯的 Cu_2O 。

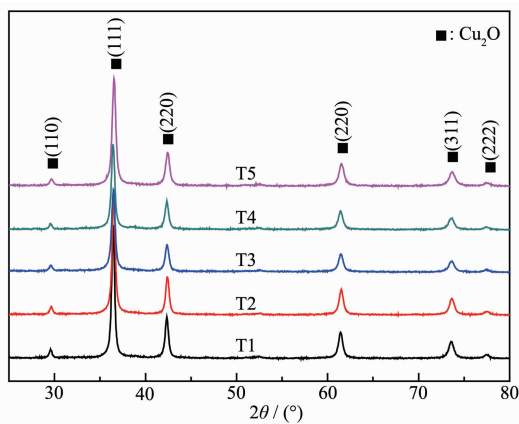


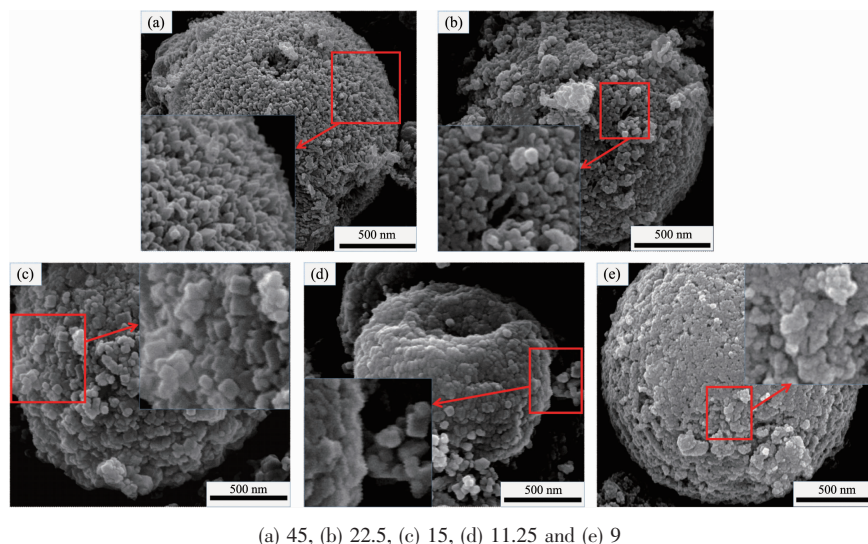
图 4 不同反应时间制得 Cu_2O 的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of as-prepared products synthesized with different reaction times

2.2 SEM 分析

2.2.1 不同质量比值制备样品的 SEM 分析

为了进一步观察 Cu_2O 的微观形貌,我们对样品进行了 SEM 测试(图 5)。图 5(a~e)分别表示 $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=45, 22.5, 15, 11.25$ 和 9 时制备样品



(a) 45, (b) 22.5, (c) 15, (d) 11.25 and (e) 9

图 5 不同质量比值($w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}$)制备的 Cu_2O 的 SEM 图Fig.5 SEM images of Cu_2O under different $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}$

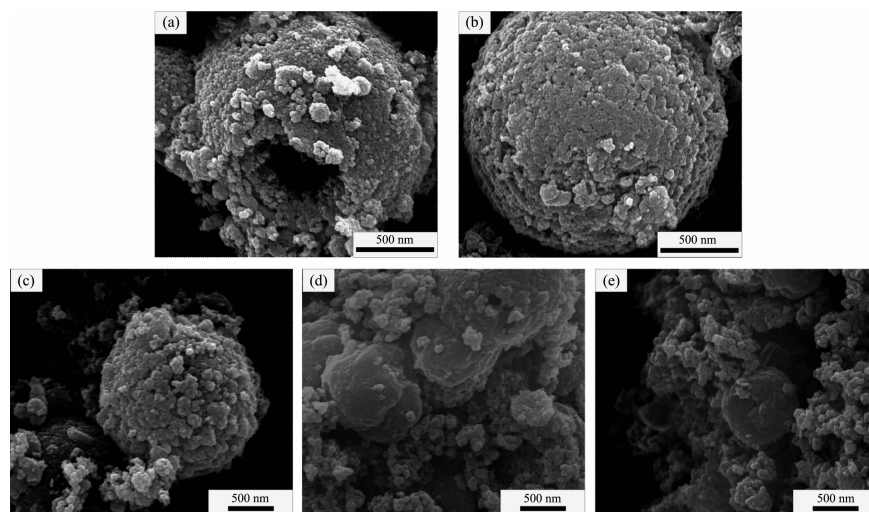
的微观形貌图,可知样品均由直径为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的微球组成。当 $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=45$ 时,微球的表面是粗糙的并且覆盖着纳米刺,这些纳米刺的尺寸为几十纳米(图 5a)。当 $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=22.5$ 时, Cu_2O 微球的表面除了有一些纳米刺外,还出现了纳米立方体结构(图 5b)。当 $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=15$ 和 11.25 时,微球的表面覆盖着纳米立方体,纳米立方体的尺寸大概为 $20\sim 80\ \text{nm}$,同时,质量比值为 11.25 时,微球还出现了一些纳米球形颗粒(图 5(c,d))。当 $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=9$ 时,微球表面全部由球型的小颗粒团聚而成,球型颗粒的直径为 $50\ \text{nm}$ 左右,如图 5e 所示。此

外,从图 5(a~d)可以看出,得到的 Cu_2O 微球表面都出现了一些小孔洞。

2.2.2 不同反应时间样品的 SEM 分析

由于 Cu_2O 微球表面出现了一些小孔洞(图 5(a~d)),我们推测得到的 Cu_2O 微球有可能为空心球结构。而从图 5e 看出, $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=9$ 时,反应时间为 $30\ \text{min}$,得到完整的 Cu_2O 微球,因此我们在此工艺基础上,进一步改变反应时间来研究 Cu_2O 微球的生长过程。

图 6(a~e)为 $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=9$ 时,反应时间分别为 $20, 30, 40, 50$ 和 $60\ \text{min}$ 条件下所制得的样品



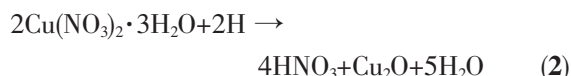
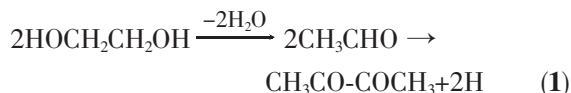
(a) 20, (b) 30, (c) 40, (d) 50 and (e) 60 min

图 6 不同反应时间条件下 Cu_2O 的 SEM 图Fig.6 SEM images of Cu_2O under different reaction times

SEM 图。从 6a 可以看出,得到微球是开口的,由此可知,这些球为空心结构。当反应时间为 30 和 40 min 时,得到的 Cu_2O 微球状结构比较完整(图 6(b, c))。从图 6(d, e)可以看出,当反应时间为 50 和 60 min 时,所制得的 Cu_2O 球发生破裂解体,解体后的纳米颗粒团聚在一起。

2.3 生长机理

合成 Cu_2O 是在 EG 溶液中进行,溶液中只有 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 PVP,在这个反应过程中,PVP 作为保护剂,EG 作为分散媒介和还原剂。EG 在高温下脱水生成乙醛(CH_3CHO), CH_3CHO 能够贡献一个氢原子(H)^[23],如方程式(1)所示。新生成的氢原子(H)作为还原剂将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 还原成 Cu_2O ,如方程式(2)所示。化学反应方程式如下:



在合成 Cu_2O 反应中,PVP 不仅作为保护剂,也作为表面活性剂,能够选择性地与 Cu_2O 晶体的不同晶面吸附(物理吸附或化学吸附)。在 Cu_2O 晶体生

长过程中,一些吸附 PVP 的晶面其生长速率降低,没有吸附 PVP 的晶面生长速率保持不变^[4],这就可以通过改变 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 PVP 的质量比值来控制 Cu_2O 形貌。在反应时间为 30 min, $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=45$ 时,PVP 的浓度较低, Cu_2O 晶体只有一部分晶面与 PVP 吸附,这就导致了晶体各向异性的生长, Cu_2O 球表面为刺状。当 $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=15$ 时,PVP 浓度增大, Cu_2O 晶体更多的晶面吸附 PVP, Cu_2O 球表面由刺状变成立方体状。 $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=9$ 时, Cu_2O 所有的晶面几乎都吸附 PVP,出现了等轴生长, Cu_2O 球表面由球形小颗粒团聚而成。

基于对 20 和 30 min 条件下 Cu_2O 形貌和结构的研究结果,我们提出了一个可能的机理来解释 Cu_2O 空心结构的生长过程:如图 7 所示,长链状的聚合物 PVP,在溶液中会变成柔软的线圈,这些线圈会趋向于缠结在一起形成伪球状,作为空心球结构的模板,溶液中的 Cu^{2+} 会聚集在 PVP 形成的伪球状周围。随着温度升高, Cu^{2+} 和 PVP 自主装成核壳胶束。EG 作为还原剂通过均相成核作用将 Cu^{2+} 还原成 Cu^{1+} ^[23],即生成 Cu_2O 。然后通过洗涤、离心将里面 PVP 分离出来,得到空心结构的 Cu_2O 。

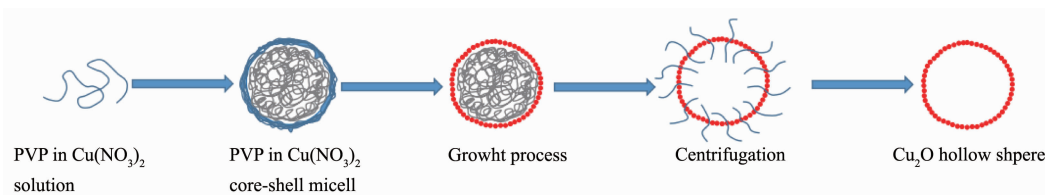


图 7 Cu_2O 空心球生长机理示意图

Fig.7 Cu_2O hollow spheres growth mechanism

2.4 BET 及孔径分析

众所周知,光催化剂的比表面积影响其光催化活性,比表面积值越大,吸附污染分子和活性物质的活性位点越多,光催化反应更有效。图 8(a~c)分别为 77 K 下样品 S1, S3, S5 的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布图。从图中可以看出,3 个样品的吸附-脱附等温曲线均呈 IV 型, H3 型滞后环,说明制备的样品含有介孔结构。从孔径分布(图 8 内插图)可以看出样品的孔径主要分布在 3~25 nm,所以孔径分布主要为介孔分布。样品的比表面积和平均孔径大小的定量分析如表 3 所示,从表 3 中可以看出,表面形貌为刺状的 Cu_2O 比表面积最大,表面形貌为球形颗粒的 Cu_2O 其次,而表面形貌为纳米立方体的 Cu_2O 比表面积(S_{BET})最小。

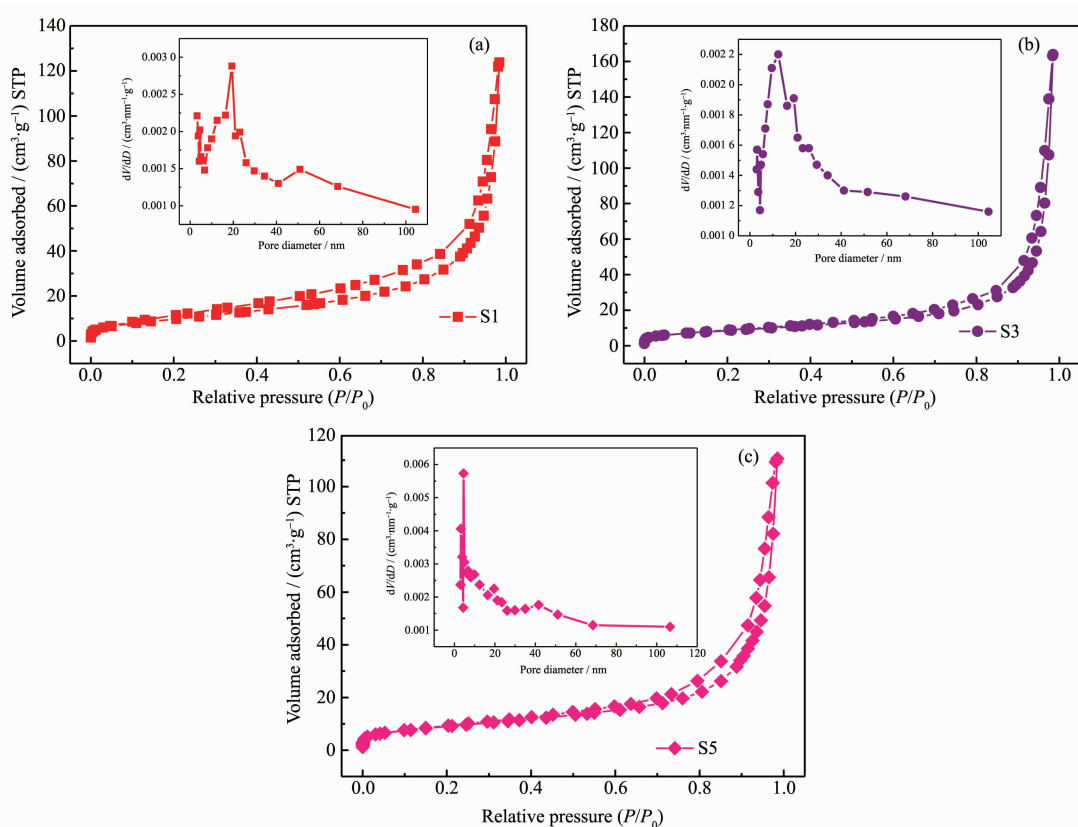
表 3 不同样品的比表面积和孔径

Table 3 BET surface areas and average pore diameters of the different samples

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore diameter / nm
S1	35	19.39
S3	29	17.53
S5	31	5.78

2.5 UV-Vis DRS 分析

图 9a 为样品 S1, S3, S5 的紫外-可见漫反射吸收光谱图。从图中可以看出,样品在可见光范围内均有明显的吸收,并且样品 S1 的吸收强度最强, S5 次之,而 S3 的吸收强度最弱。根据公式计算样品的禁带宽度:



(a) S1; (b) S3; (c) S5; Inset is the corresponding pore-size distribution curve

图8 不同样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线

Fig.8 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of different samples

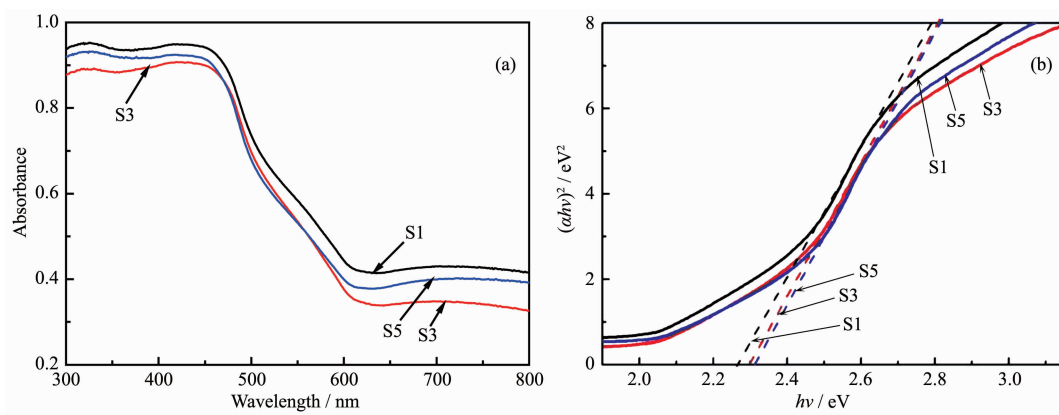


图9 不同质量比值制备样品的 UV-Vis DRS 光谱(a)和禁带宽度(b)

Fig.9 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra (a) and energy gap (b) of as-synthesized Cu_2O at different mass ratios

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

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 为带隙宽度^[24]。样品的禁带宽度可通过延长 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线中线性部分与 $h\nu$ 轴的交点得出,如图 9b 所示,可知样品 S1, S3, S5 的禁带宽度分别为 2.27、2.30、2.32 eV,与文献报道的 Cu_2O 禁带宽度(2.17~2.41 eV)^[25]一致。

2.6 PL 分析

半导体材料的 PL 光谱通常被用于研究其电子-空穴对的再复合率,低的峰强意味着低的电子-空穴对的再复合^[26-27]。图 10 为样品 S1, S3, S5 在激发波长为 308 nm 时得到的 PL 图谱。从图中可以看出,3 个样品在 618 nm 处都存在一个可见光发射峰,并且 S3 的特征峰强度最强, S5 次之,而样品 S1

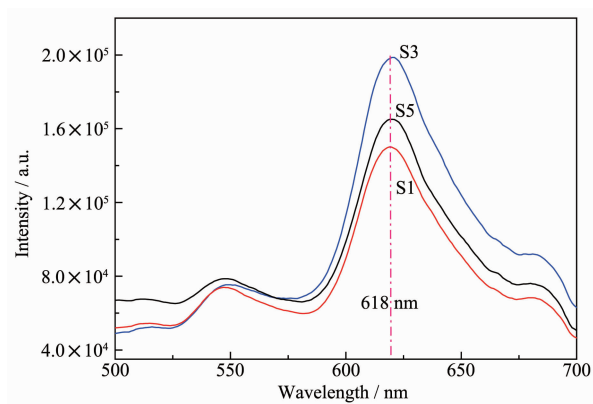


图 10 不同质量比值制备样品的 PL 光谱

Fig.10 PL spectra of as-synthesized Cu_2O at different mass ratios

的最弱。因此 S1 在受到光激发时材料内部电子-空穴对的再复合率相对较低,而 S3 的再复合率相对较高。

2.7 不同样品的光催化性能分析

图 11(a~e)分别为样品 S1-S5 在可见光辐照下对 MO 溶液的光催化降解全谱图。从图中可以看出,随着可见光辐照时间的延长,MO 在 465 nm 处的最大吸收峰的强度逐渐降低。图 11f 为样品 S5 降解 MO 溶液的宏观图,从图中可以看出,随着辐照时间的延长,MO 溶液的颜色变得越来越浅。

图 12 所示为不同质量比值条件下制备的 Cu_2O 纳米材料在 1 h 内在可见光照射下对 MO 溶液的光催化降解效率。MO 的降解效率可以通过以下方程

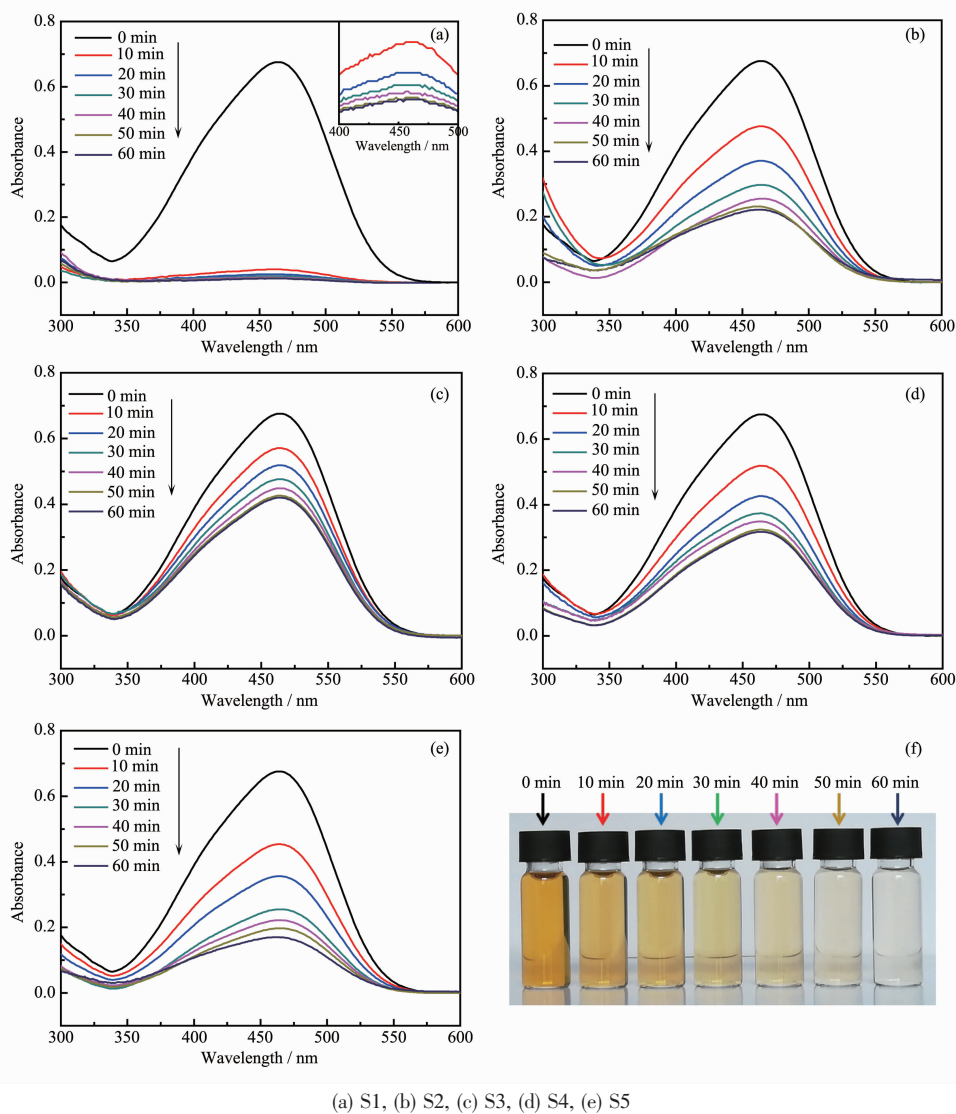


图 11 不同样品在可见光辐照下对 MO 溶液的光催化降解全谱图(a~e)以及 S5 降解 MO 的宏观图(f)

Fig.11 Absorption spectra (a~e) of MO solution with different samples after different irradiation times under visible light irradiation; (f) Macroscopic picture of MO degraded by S5 after different irradiation times

计算:

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

A_0 代表 MO 的达到吸附平衡时的浓度, A_t 代表经过光照时间 t 后的 MO 浓度^[28]。从图 12 可以看出, 样品 S1、S2、S3、S4、S5 对 MO 溶液的降解效率都随着光照时间的延长而增加。此外, 通过对比可知, 在相同的条件下, S1 对 MO 的光催化效率最好, 10 min 降解效率可达 94.3%, S5、S2 和 S4 次之, 而 S3 最差, 60 min 降解效率仍然只有 37.1%。从图 5(a)可以看出 S1 球形表面为纳米刺状, 由 BET、UV-Vis DRS 和 PL 分析可知其比表面积大, 吸光能力强, 在受到光激发时材料内部电子-空穴复合率相对较低, 因而光催化性能好。此外, S5 的降解效率大于 S3, 结果与前面 BET、UV-Vis DRS 和 PL 表征分析相符合。

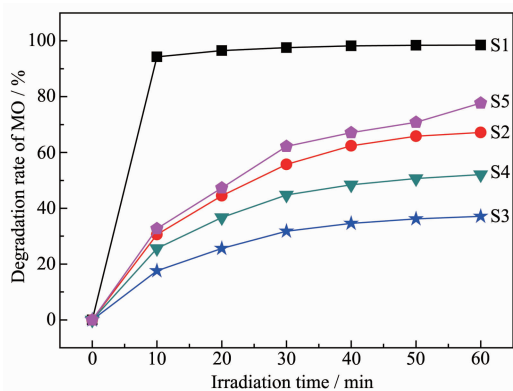


图 12 不同质量比值的样品在可见光辐照下对 MO 溶液的降解效率图

Fig.12 Photocatalytic degradation rate of MO with samples obtained with different mass ratios

图 13 所示为不同反应时间条件下制备的 Cu₂O 纳米材料在 1 h 内在可见光照射下对 MO 溶液的光

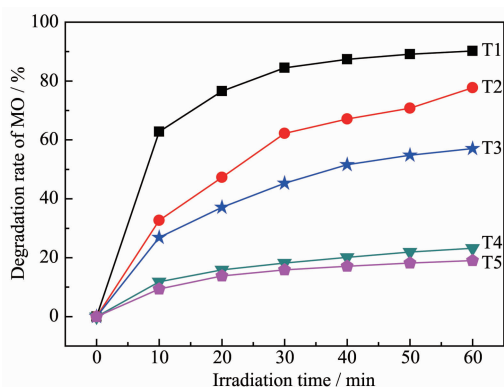


图 13 不同反应时间制备的样品在可见光辐照下对 MO 溶液的降解效率图

Fig.13 Photocatalytic degradation rate of MO with samples obtained with different times

催化降解效率。通过对比可知, 在相同条件下, T1 的光催化效率最好, 60 min 能达到 90.2%, 而 T4、T5 的降解效率比较差, 60 min 降解效率分别只能达到 23.2%和 19%。由图 6 可知, 反应时间为 20 min 时得到的 Cu₂O 是开口的空心球, 其暴露面积大于完整的 Cu₂O, 所以 T1 的降解效率大于 T2。反应时间为 50 和 60 min 时, 所制得的 Cu₂O 球发生破裂解体, 解体后的纳米颗粒团聚在一起, 相对于空心结构的 Cu₂O, 暴露面积大大减小, 从而降解效率很低。因此说明空心结构有助于提高半导体材料的光催化性能。

为了检测 Cu₂O 纳米光催化剂在催化过程中的化学稳定性以及重复利用率, 对样品 S1 进行了 5 个周期降解 MO 溶液的循环实验, 如图 14 所示。从图中可以看出, 第 5 次的降解效率仍然很高, 60 min 后依然可达 89.2%。因此说明该 Cu₂O 纳米材料有很好的稳定性。

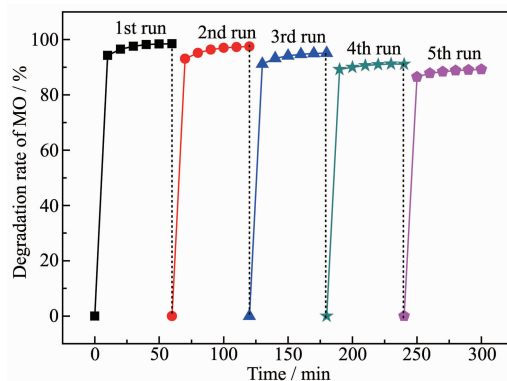


图 14 S1 降解 MO 的循环试验图

Fig.14 Photocatalytic degradation rate of MO solution for recycles of S1

2.8 光催化机理

如图 15 所示, 在可见光的照射下, Cu₂O 价带中的电子被激发到导带, 形成电子(e⁻)和空穴(h⁺)对。一方面, e⁻与溶液中 O₂ 结合产生超氧自由基(·O₂⁻); 另一方面, h⁺可以将 H₂O 氧化形成羟基自由基(·OH)。

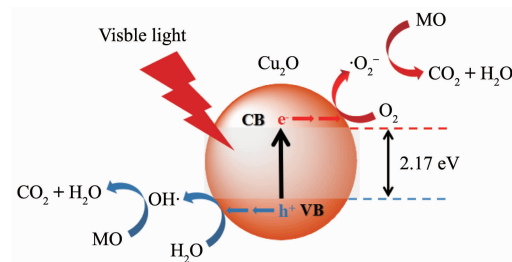


图 15 光催化机理

Fig.15 Photocatalytic mechanism

具有强氧化性的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 可以把吸附在半导体表面的 MO 氧化成 CO_2 和 H_2O 。

3 结 论

在 180 $^\circ\text{C}$ 条件下, 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料, PVP 为表面活性剂, EG 为还原剂, 采用简单的一步液相溶剂热法成功的合成了 Cu_2O 微球。结果表明, 通过改变 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 PVP 的质量比值, 可以制备出表面形貌为纳米刺、立方体和球形的 Cu_2O 微球, 在 $w_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PVP}}=9$ 时, 改变反应时间对样品微观形貌做进一步的研究, 可以发现制备出的 Cu_2O 微球为空心结构。并且表面形貌为纳米刺的 Cu_2O 空心球光催化性能最好, 在可见光辐照 10 min 条件下, 对 MO 溶液的降解率可达到 94.3%。

参考文献:

- [1] Zhu J W, Wang Y P, Wang X, et al. *Powder Technol.*, **2008**, **181**(3):249-254
- [2] Huynh, W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. *Science*, **2002**, **295**(5564):2425-2427
- [3] Mock J J, Barbic M, Smith D R, et al. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **116**(15):6755-6759
- [4] Zhang H, Ren X, Cui Z L. *J. Cryst. Growth*, **2007**, **304**(1):206-210
- [5] Zhang X X, Song J M, Jiao J, et al. *Solid State Sci.*, **2010**, **12**(7):1215-1219
- [6] Tan Y W, Xue X Y, Peng Q, et al. *Nano Lett.*, **2007**, **7**(12):3723-3728
- [7] Mao B G, Chu D Q, Wang L M, et al. *Mater. Lett.*, **2013**, **109**:62-65
- [8] Zhang J T, Liu J F, Peng Q, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**(4):867-871
- [9] Chang Y, Teo J J, Zeng H C. *Langmuir*, **2005**, **21**(3):1074-1079
- [10] Hafez M, Al-Marzouki F, Mahmoud W E. *Mater. Lett.*, **2011**, **65**(12):1868-1870
- [11] Gou L F, Murphy C J. *Nano Lett.*, **2003**, **3**(2):231-234
- [12] Yu H G, Yu J G, Liu S W, et al. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**(17):4327-4334
- [13] Zhang X J, Wang G F, Wu H B, et al. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**(28):4363-4365
- [14] Liang Z H, Zhu Y J. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**(19):2423-2425
- [15] Chu X Z, Cheng Z P, Xu J M, et al. *Mater. Lett.*, **2015**, **159**:297-300
- [16] Xu H L, Wang W Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**(9):1489-1492
- [17] Lu C H, Qi L M, Yang J H, et al. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**(21):2562-2567
- [18] Yu C L, Zhou W Q, Liu H, et al. *Chem. Eng. J.*, **2016**, **287**:117-129
- [19] Yu C L, Zhou W Q, Yang K, et al. *J. Mater. Sci.*, **2010**, **45**(21):5756-5761
- [20] Yu C L, Jimmy C Y, Chan M. *J. Solid State Chem.*, **2009**, **182**(5):1061-1069
- [21] Yu C L, Chao F F, Li X, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**, **219**:86-95
- [22] Yu C L, Yang K, Xie Y, et al. *Nanoscale*, **2013**, **5**(5):2142-2151
- [23] Wan S M, Guo F, Shi L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**(16):2489-1491
- [24] Jin Y X, Cui Q L, Wang K, et al. *J. Appl. Phys.*, **2011**, **109**(5):053521
- [25] Ng C H B, Fan W Y. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(42):20801-20807
- [26] Yang Z M, Zhang P, Ding Y H, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2011**, **46**(10):1625-1631
- [27] Fan X M, Lian J S, Guo Z X, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **239**(2):176-181
- [28] Zhang H, Zhou D, Zhang L N, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2009**, **9**(2):1321-1325