

# Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线的制备 及对染料废水的脱色效能

凌姝琪<sup>1</sup>, 刘宗健<sup>2</sup>, 黄新文<sup>1\*</sup>

(1. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

**摘要:**利用化学沉积法制备铜纳米线,以铜纳米线为基质,在不同温度下水浴反应合成具有核壳结构的一维 Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、比表面积测试(BET)、紫外-可见光谱(UV-VISDRS)等分析手段,对所得材料的结构、形貌和光学性质进行表征。并考察了其对于甲基橙的吸附性能和光催化性能。结果表明:合成的 Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线对甲基橙取得了 71.4% 的吸附率和 70.1% 光催化脱色率,且 Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线表面的 nano Cu<sub>2</sub>O 粒径过大或过小都将减弱其脱色性能,结晶性越好可增强其脱色性能,其粒径在 30~34 nm 范围内,脱色效能最佳。

**关键词:** Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线;核壳结构;结晶性;吸附;光催化;甲基橙

中图分类号:X703.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0137-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.033

## Fabrication of Cu<sub>2</sub>O@Cu nanowires and its efficiency of decolorizing dye wastewater

LING Shu-qi<sup>1</sup>, LIU Zong-jian<sup>2</sup>, HUANG Xin-wen<sup>1\*</sup>

(1. College of the Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Cu nanowires are fabricated by chemical deposition method. The obtained Cu nanowires are used as substrate in the preparation of one dimensional Cu<sub>2</sub>O@Cu nanowires with core-shell structure by the reaction of water bath at different temperatures. XRD, SEM, TEM, BET and UV-Vis DRS are used to characterize the crystalline structures, morphologies, specific surface area and optical properties of the obtained Cu<sub>2</sub>O@Cu nanowires. The adsorptive property and photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O@Cu nanowires samples are investigated by using the adsorption and photodegradation of methyl orange. The results suggest that the adsorption rate of methyl orange reaches 71.4% and photodegradation rate of methyl orange reaches 70.1%. If the size of the nano Cu<sub>2</sub>O particles is too large or too small, its adsorption capacity and photocatalytic activities will be weakened. Better crystallization can promote its adsorption and photocatalytic properties. The decolorization properties of methyl orange is the best as the size of the nano Cu<sub>2</sub>O particles is between 30~34 nm. However, it shows no effect on methylene blue.

**Key words:** Cu<sub>2</sub>O@Cu nanowires; core-shell structure; crystallization; adsorption; photocatalysis; methyl orange

我国作为世界最主要的纺织生产国,染料废水一直是废水治理中的难题。目前国内 70%~80% 为偶氮型染料,常用的染料废水处理方法有吸附絮凝、化学氧化法和微生物降解法<sup>[1]</sup>。自 20 世纪 70 年代以来,光催化技术在染料废水治理方面的应用引起广泛关注,但是传统的光催化剂 TiO<sub>2</sub> 能带过窄,对太阳光利用率过低。Cu<sub>2</sub>O 作为一种无毒、具有特殊光学性质的 P 型半导体材料,其禁带宽度介于 2~2.2 eV,与常见催化剂相比,具有可吸收大部分可见光的优势,在光催化和电化学上都有着良好的应用前景<sup>[2]</sup>。但 Cu<sub>2</sub>O 不稳定,且其形成的光生电子-空穴也存在易复合的缺点,因此对其改性研究已成为

研究热点,其中较热门的有异质结<sup>[3-4]</sup>、金属掺杂<sup>[5]</sup>和非金属掺杂<sup>[6]</sup>。

笔者利用新制备的 Cu 纳米线或暴露在空气中和不同温度的水中处理 Cu 纳米线,制备了不同结晶程度的 Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线<sup>[7-9]</sup>,并考察了这些 Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线对甲基橙与亚甲基蓝的吸附和光催化脱色性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氢氧化钠、氢氧化铜、乙二胺、水合肼(85%)、甲基橙、亚甲基蓝、无水乙醇,均为分析纯;去离子水

收稿日期:2016-11-07

基金项目:浙江省自然科学基金资助(LY12B07011)

作者简介:凌姝琪,女,硕士,研究生,研究方向为固废处理与资源化,15088602656@163.com;黄新文(1968-),男,硕士研究生,副教授,研究方向为固废处理与资源化,通讯联系人,x.w.huang@163.com

采用去离子水机(DZG-303A型,杭州永洁达净化科技有限公司生产)制得。

Tecnai G2 F30 S-Twin型透射电镜,日本日立公司生产;S-4700型扫描电镜,HITACHI生产;X'Pert PRO X射线衍射仪,荷兰PANalytical公司生产;v-550紫外可见分光光度计,日本Jasco公司生产;XPA-2(G8) XPA系列光化学反应仪,南京胥江机电厂生产;07HWS-2型数显恒温恒速磁力搅拌器,杭州仪表电机有限公司生产;DZG-6050SA型真空干燥箱,上海森信实验仪器厂生产;TG1650-WS型离心机,上海卢湘仪仪器厂生产。

### 1.2 铜纳米线的制备与表征

称取 120 g NaOH,溶解于 200 mL 去离子水中,转入 500 mL 圆底烧瓶;往 NaOH 溶液中加入 10 mL 0.1 mol/L Cu(OH)<sub>2</sub> 溶液;最后,再往上述溶液中依次加入乙二醇(1.5 mL)、水合肼(0.25 mL,质量分数为 35%),摇匀后放入 70℃ 水浴锅中加热约 1 h,结束后,离心洗涤产物铜,最后微孔过滤,真空干燥后真空保存备用。对铜纳米线进行 X 射线衍射、发射扫描电子显微镜和透射电子显微镜的表征。

### 1.3 Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线的制备与表征

将制备好的铜纳米线磨成粉末状,分别取其 120 mg 与 100 mL 去离子水在一定温度下水浴反应 6 h,温度依次为 60、70、80、90℃,最后将产物再一次微孔过滤后真空干燥保存起来。利用 X 射线衍射、透射电子显微镜对每种样品进行表征。

### 1.4 吸附甲基橙与亚甲基蓝实验

将一定浓度(50 μmol/L)的甲基橙溶液 200 mL 置于玻璃烧杯中,放置于磁力搅拌器上,转速为 300 r/min,利用上述 4 种 Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线各 120 mg 依次吸附甲基橙,10 min 取样 1 次,离心分离后,用分光光度计在先前测定的甲基橙最大吸收波长 464 nm 处测定样品吸光度,计算甲基橙残留率(*R*):

$$R = (A_t/A_0) \times 100\%$$

式中:*A*<sub>0</sub> 为目标降解溶液未吸附时的吸光度;*A*<sub>*t*</sub> 为目标降解溶液吸附 *t* 时间后的吸光度。

上述步骤同样适用于亚甲基蓝的吸附试验。

### 1.5 光催化降解甲基橙与亚甲基蓝实验

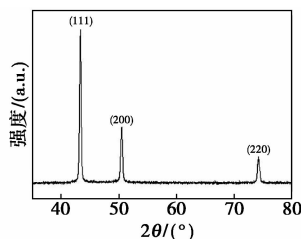
吸附实验达到吸附平衡后,在剩余甲基橙溶液中加入一定(浓度 > 50 μmol/L)体积的甲基橙溶液,浓度和体积分别维持在 50 μmol/L 和 200 mL,将其置于玻璃烧杯中,放置于磁力搅拌器上,转速为 300 r/min,紫外灯置于正上方,进行光催化降解甲

基橙实验,10 min 取样 1 次,离心分离后,用分光光度计在先前测定的甲基橙最大吸收波长 464 nm 处测定每次样品的吸光度,计算甲基橙残留率(*R*)。上述步骤同样适用于亚甲基蓝的光催化降解实验。

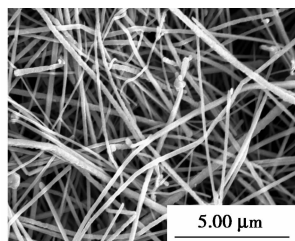
## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的表征

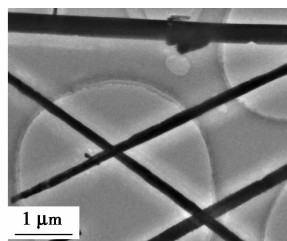
铜纳米线的 XRD 图谱、SEM 图和 TEM 图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,样品(111)、(200)、(220)晶面上的衍射峰与铜的标准卡片(JCPDS 卡:#04-0836)吻合,无杂峰,产物纯净。由图 1(b)和图 1(c)可以看出,产物为粗细较均匀的密集纳米线结构,直径接近 100 nm。



(a) XRD 谱图



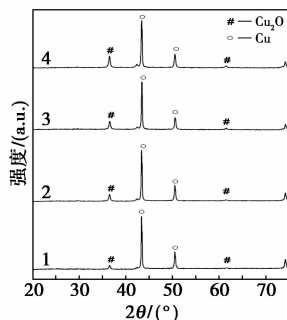
(b) SEM 图



(c) TEM 图

图 1 铜纳米线的 XRD 图谱、SEM 图和 TEM 图

Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线的 X 射线衍射图如图 2 所示。



1—60℃;2—70℃;3—80℃;4—90℃

图 2 在同水浴温度下制备的 Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线的 XRD 图谱

从图 2 中可以看出,当反应温度为 60℃ 时,产物中大部分成分仍以铜为主,有少量氧化亚铜出现,

其与标准卡片(JCPDS卡:#05-0667)吻合;当温度升高至70~90℃时,产物中成分不变,还是以铜为主,但氧化亚铜的衍射峰变强,说明其晶体晶型生长越完全,晶化程度越高。由Scherrer公式计算得到60~90℃Cu<sub>2</sub>O的粒径分别为25.5、30.6、34.4、38.2nm。由此可见,Cu<sub>2</sub>O晶粒尺寸随水浴温度的升高逐渐增大。

不同水浴温度下制备的Cu<sub>2</sub>O@Cu纳米线的TEM图如图3所示。

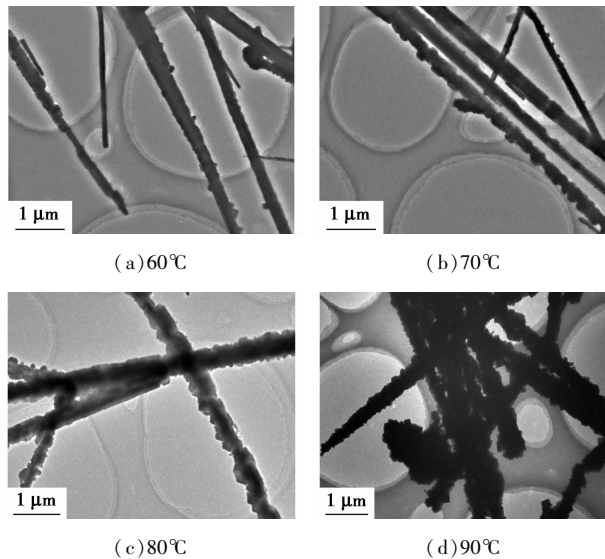


图3 不同水浴温度下制备的Cu<sub>2</sub>O@Cu纳米线的TEM图

从图3中可以看出,随着温度的升高,铜纳米线表面的Cu<sub>2</sub>O粒径越来越大,晶型越来越成熟,这从XRD分析及计算结果中也得到了印证。从图3中还可看出,当温度上升到80~90℃时,Cu<sub>2</sub>O@Cu纳米线表面还发生了团聚现象。

产物的BET分析结果如表1所示。

表1 不同水浴温度下制备的Cu<sub>2</sub>O@Cu纳米线的比表面积

样品的水浴温度/℃	90	80	70	60
样品比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	6.5766	7.5181	5.7604	5.0818

## 2.2 Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线脱色性能研究

铜纳米线和不同水浴温度下制备的Cu<sub>2</sub>O@Cu纳米线暗吸附2种染料的效果如图4所示。

从图4和表1中可以看出,80℃时催化剂吸附速率最快且残留率最小,之后依次是90、70、60℃,这是因为60~70℃时,铜纳米线表面生成的氧化亚铜粒径太小,晶型不成熟,表面吸附位点较少影响其吸附效果,且比表面积较小减弱其吸附效果;80℃时

粒径增大,晶型成熟且团聚作用较小,比表面积最大,从而使其吸附性能最佳;但当反应温度升高到90℃时,铜纳米线表面的氧化亚铜颗粒粒径最大,团聚现象增多,颗粒聚集在一块导致催化剂比表面积减小,吸附效率变低。4种样品中,随着吸附时间的增加,表面活性吸附位点接近饱和导致吸附速率下降,吸附90min后残留率达47.5%~71.4%,吸附效果均较好。且从图4中还可看出,纯的铜纳米线对甲基橙没有吸附效果。

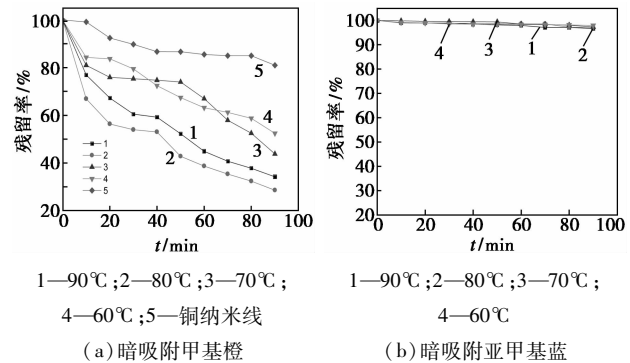


图4 铜纳米线和不同水浴温度下制备的Cu<sub>2</sub>O@Cu纳米线暗吸附2种染料的效果

不同水浴温度下制备的Cu<sub>2</sub>O@Cu纳米线光催化降解2种染料的效果如图5所示。

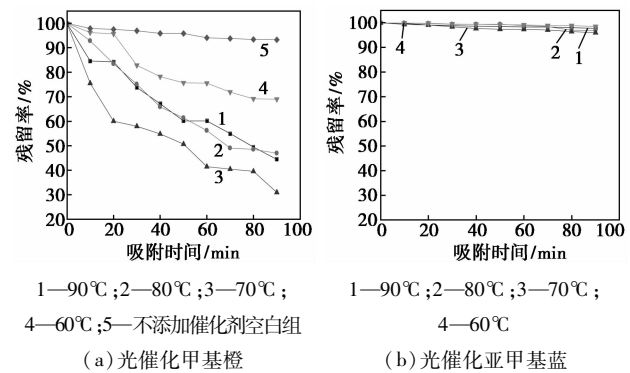


图5 不同水浴温度下制备的Cu<sub>2</sub>O@Cu纳米线光催化降解2种染料的效果

从图5中可以看出,光催化脱色效率从高到低依次为70、80、90、60℃,且80℃与90℃脱色效果接近。这是因为当反应温度为80~90℃时,铜纳米线表面氧化亚铜颗粒粒径增大,较大的颗粒不能给光生电子和空穴提供较短的迁移距离并减小他们复合的机率,反而使光生空穴和光生电子的绝对值减小,使电荷分离效果变差,光催化反应速率和活性下降。且90℃时团聚现象明显,比表面积下降,影响基质的吸附量,降低光催化活性。而60℃时,生成Cu<sub>2</sub>O催化剂粒径太小且结晶性不佳,空穴-电子对数量

少,且比表面积小,减弱其光催化效果,反应 90 min 后残留率为 30.95% ~ 69.01%。

从图 5 还可以看出,Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线吸附和光催化亚甲基蓝几乎没有效果,这是因为亚甲基蓝为带有氨基的碱性染料,其在溶液内带阳离子,为阳离子染料,纳米 Cu<sub>2</sub>O 自身带正电,只能吸附带有负离子的甲基橙一类的酸性染料<sup>[10-11]</sup>。且有关研究表明<sup>[12]</sup>,Cu<sub>2</sub>O Zeta 电位增大有利于对阴离子燃料甲基橙吸附能力的提高,即 Cu<sub>2</sub>O 对染料的吸附主要为静电吸附,而吸附是光催化的必要前置步骤,故 Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线对亚甲基蓝吸附与光催化效果均甚微。

### 3 结论

利用铜纳米线和不同水浴温度下制得了 Cu<sub>2</sub>O @Cu 纳米线对模拟甲基橙及亚甲基蓝废水进行脱色处理。铜纳米线上纳米 Cu<sub>2</sub>O 粒径大小、结晶性能均会影响其吸附与光催化性能,晶粒过大过小都会减弱其吸附与光催化性能,晶粒尺寸为 30 ~ 34 nm 范围内,Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线吸附光催化效果最佳,结晶性越好其对甲基橙的吸附和光催化性能越强;Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线对甲基橙光催化降解率最高达到 70.1%,对甲基橙吸附率最高达到 71.4%,证明其对甲基橙染料有良好的吸附与光催化效果;Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线对亚甲基蓝均没有吸附和光催化作用。且实验过程中除了 Cu<sub>2</sub>O@Cu 纳米线制备好需要保存在真空条件中,其他均无需严苛实验条件,所得催化剂纯度和稳定性较好,具有良好应用前景。

### 参考文献

[1] 郭理想,阮海兴,陈伟东. 染料废水处理技术方法的研究[J]. 化工管理,2016,19(7):212-213.

[2] 王野,杨峰. 纳米氧化亚铜的制备及其应用的研究进展[J]. 化学世界,2011,52(9):573-576.

[3] 胡亚平,龙飞,莫淑一,等. Cu<sub>2</sub>O/ZnO 异质结构纳米线阵列的光电化学性能[J]. 人工晶体学报,2015,44(8):2138-2143.

[4] Sharma D, Upadhyay S, Satsangi V R, et al. Nanostructured BaTiO<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O heterojunction with improved photoelectrochemical activity for H<sub>2</sub> evolution: Experimental and first-principles analysis [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 189(7): 75-85.

[5] Zhang L, Jing D, Guo L, et al. In-situ photochemical synthesis of Zn-doped Cu<sub>2</sub>O hollow microcubes for high efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production [J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(6):1446-1452.

[6] Liu L L, Zang D L, Deng X, et al. Preparation and characterization of Cu<sub>2</sub>O/Ac composite photocatalysts [J]. Chemistry and Adhesion, 2013, 35(4): 14-16.

[7] Yue G H, Zhang Y, Zhang X Q. Synthesis of Cu<sub>2</sub>O mesocrystal and its application in photocatalysis [J]. Applied Physics A-Materials Science & Processing, 2015, 118(2): 763-767.

[8] Xu, Yanyan, Liu Ping, Cao Yanyan. Room-temperature synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanostructures and their morphology-dependent adsorption properties [J]. Bulletin of The Korean Chemical Society, 2016, 37(7): 1114-1123.

[9] Sun Shaodong, Kong Chuncai, You Hongjun. Facet-selective growth of Cu-Cu<sub>2</sub>O heterogeneous architectures [J]. Cryst Eng Comm, 2012, 14(1): 40-43.

[10] Kuo C H, Huang M H. Morphologically controlled synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocrystals and their properties [J]. Nano Today, 2010, 5(2): 106-116.

[11] Kuo C H, Huang M H. Facile Synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocrystals with systematic shape evolution from cubic to octahedral structures [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2008, 112(47): 18355-18360.

[12] Huang L, Peng F, Yu H, et al. Synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanoboxes, nanocubes and nanospheres by polyol process and their adsorption characteristic [J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43: 3047-3053. ■

## 沙特基础工业公司与中国石化签署战略合作协议， 共同帮助推进沙特“2030 愿景”与中国“一带一路”倡议

2017 年 3 月 16 日,在沙特国王萨勒曼·本·阿卜杜勒-阿齐兹·阿勒沙特和中国国家主席习近平的见证下,沙特基础工业公司(SABIC)与中国石油化工集团公司(简称中国石化)签署战略合作协议。该协议旨在帮助推进沙特阿拉伯“2030 愿景”与中国政府提出的“一带一路”的倡议。

在此协议框架下,沙特与中国最大的两家石化企业正

在制定相关计划,研究由中方出资在沙特建立首家合资企业的可行性;此外,双方还将探索对现有合资企业——中沙(天津)石化有限公司(SSTPC)的进一步投资机遇,以推动中沙两国石化行业的发展,使中沙两国能够生产更多优质产品并为扩大一体化合作、实现长期发展开辟道路。

(张蕾)