

Cu₂O-CNTs 的制备及其光催化性能研究

黄智,李玉英,龙腾发,陈孟林,何星存
(广西师范大学环境与资源学院,广西桂林 541004)

摘要:以碳纳米管(CNTs)为载体,分别采用 NaBH₄、葡萄糖和水合肼 3 种不同还原剂制备 Cu₂O/CNTs 复合光催化剂,并表征了不同条件下制备的催化剂,同时考察了其可对溶性染料活性艳红 X-3B 的光催化活性。结果表明,葡萄糖还原法制备的 Cu₂O 颗粒均匀,晶型呈完整正八面体型,在可见光、75 min 内可使质量浓度为 100 mg/L、体积 100 mL 的 X-3B 脱色率达到 72.4%, COD 降解率达到 66.7%。

关键词:复合材料;Cu₂O;CNTs;光催化

中图分类号:TQ426.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)01-0057-03

A study on preparation and photocatalytic property of Cu₂O-CNTs

HUANG Zhi, LI Yu-ying, LONG Teng-fa, CHEN Meng-lin, HE Xing-cun

(School of Environment and Resources, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract: By coating carbon nanotubes surface with Cu₂O three kinds of catalysts are prepared by reduction with hydrazine hydrate, sodium borohydride and glucose, respectively. The morphological structure of the photocatalysts is characterized, and their photocatalytic capabilities are tested by decomposing reactive brilliant red in the aqueous solution. The result shows that the Cu₂O/CNTs which is prepared by glucose has better effect than the other two, and it's a complete octahedral crystal shape with homogeneous granule dispersion and high purity. The photocatalytic degradation rate of reactive brilliant red (100 mg/L in 100 mL) can be 72.4% after 75 minutes, and the COD removal rate can be 66.7%.

Key words: composite material; Cu₂O; CNTs; photocatalyst

氧化亚铜(Cu₂O)因其禁带-导带宽度仅为 1.92 eV,且在可见光的照射下产生光生载流子,在可见光的照射下能将水催化分解为氢气和氧气^[1],也能利用可见光降解有机污染物^[2-4]。但是氧化亚铜存在着光电子和空穴复合几率高的缺陷,而纳米管(CNTs)是一种良好的载体^[5-10],将其负载上光催化剂,可降低原光催化剂的光电子和空穴复合几率,有效提高光催化活性^[11-18]。笔者以多壁碳纳米管(CNTs)为载体,水合肼、硼氢化钠和葡萄糖 3 种不同试剂作为还原剂,在温和的水热条件下制备 Cu₂O-CNTs 复合体,对其结构特性进行多种表征。并以活性艳红 X-3B 为光降解对象,考察了不同方法制备的复合催化剂的光催化活性。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

Cu(NO₃)₂·N₂H₄·H₂O、NaBH₄、C₆H₁₂O₆ 及明胶均为分析纯;活性艳红 X-3B 为化学纯;多壁碳纳米管购于深圳纳米港有限公司。日本理学 D8-Advance X

射线衍射仪(XRD);FEI Quanta 200 FEG 扫描电镜(SEM)。英国 Kratos 公司 XSAM-800X 射线能谱仪(EDS)。南京胥江机电厂光催化反应器 XPA-1 型(250 W 可见光源,波长范围 380~750 nm, λ_{max} = 520~560 nm)。

1.2 复合光催化剂制备

将 CNTs 放入 100 mL 浓 HNO₃ 溶液中超声波处理 30 min 后,取出在室温条件下浸渍 24 h,用蒸馏水反复冲洗至中性,过滤后烘干备用。

将预处理后的 CNTs 浸渍于 0.1 mol/L 的 CuCl₂ 溶液中处理 24 h,然后在 80~100℃的搅拌下逐滴加入 NaBH₄ 溶液,颜色由浅蓝色依次变成绿色、白色、浅紫色,最后变成浅红色浆状物。再将其洗涤、过滤,真空干燥,获得的浅紫红色物质标记为 1[#]。

水浴条件下,预处理后的 CNTs 和 0.25 g 明胶充分混合于去离子水中,超声处理 30 min。再与 0.1 mol/L 的 Cu(NO₃)₂ 溶液、0.1 mol/L 的葡萄糖溶液及少量聚乙二醇均匀混合。最后缓慢滴加浓 NaOH 溶液并不断搅拌,沉淀经离心洗涤分离真空干燥,获得

收稿日期:2009-09-10

基金项目:广西自然科学基金青年科学基金项目(桂科青 0542002)

作者简介:黄智(1972-),男,博士,副教授,主要从事有机污染物迁移、转化、光催化降解方向的研究,huangzhi@mailbox.gxnu.edu.cn。

的红黑色物质标记为 2[#]。

经预处理后的 CNTs 浸渍于浓度为 0.1 mol/L 的 Cu(NO₃)₂ 溶液,在室温下快速滴加适量的 NaOH,搅拌,再逐滴加入 1 mol/L 的水合肼,产生红色沉淀经洗涤、过滤、真空干燥,得黄褐色物质,标记为 3[#]。

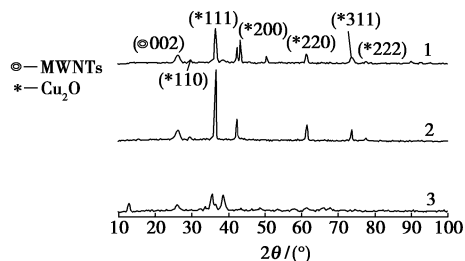
1.3 光催化实验

反应器中分别加入 100 mL 质量浓度为 100 mg/L 的活性艳红 X-3B 溶液和 0.03 g 由不同条件制备的 Cu₂O/CNTs 光催化剂。静置 24 h,再置于可见光源下照射(液面与灯的距离为 30 cm)并持续磁力搅拌。定时取样,并经孔径为 0.45 mm Millipore 滤膜过滤后测定活性艳红 X-3B 的脱色率和最终的 COD 值。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 SEM 分析

图 1 分别为不同条件下所获得样品 1[#]、2[#]、3[#] 的 XRD 图谱。3 个样品均在 $2\theta = 26.0^\circ$ 处有一碳纳米管的石墨特征衍射峰,对应碳纳米管的(002)面。此外 2[#] 样上除了有石墨特征衍射峰外,其余 6 个峰 29.525°、36.405°、42.262°、61.322°、73.595° 和 77.407°,与氧化亚铜国际标准衍射卡(JCPDS file No.05-0667)峰值相对应,证明该样品纯度高,结晶性能好,是碳纳米管和氧化亚铜复合体。而 1[#] 和 3[#] 谱图除了显示石墨和氧化亚铜特征峰外,杂峰也较突出,其中 1[#] 谱可观察到铜的特征峰 $d = 2.0845$ 和 1.8053。这说明以葡萄糖作为还原剂可获得纯度高的氧化亚铜和碳纳米管复合光催化剂,而以硼氢化钠和水合肼作为还原剂,不易精确控制,制备的晶型不理想,杂质较多。



1—硼氢化钠还原;2—葡萄糖还原;3—水合肼还原

图 1 不同还原剂制备的 Cu₂O/CNTs 的 XRD

1[#]、2[#] 和 3[#] 样品的扫描电镜如图 2 所示。1[#] 颗粒呈球形,但分散不均,易团聚。3[#] 颗粒形貌及大小不均,呈条针型、片状型和球型。而 2[#] 颗粒形貌均一,晶型呈现完整的八面体形颗粒分布在碳纳

米管壁上,负载效果理想。3 种还原剂的还原性强弱为硼氢化钠 > 水合肼 > 葡萄糖。硼氢化钠和水合肼使 Cu₂O 的生成速率提高,更容易使产物在短时间内发生团聚,并生成 Cu 或 CuO 等其他物质。SEM 的结果与 XRD 图谱分析一致。

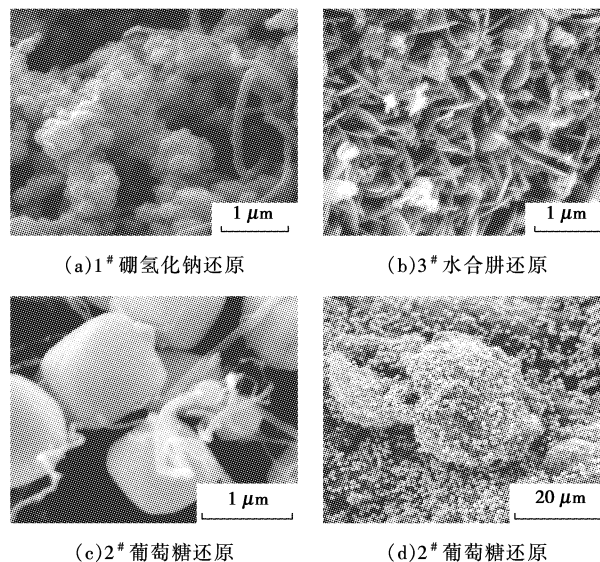


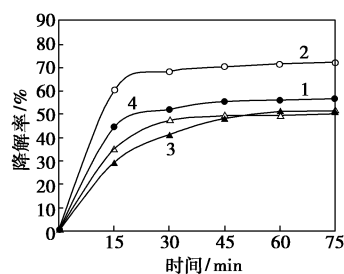
图 2 不同还原剂制备的 Cu₂O/CNTs 的 SEM 图

2.2 EDS 能谱分析

由 2[#] 样的 EDS 结果计算得 2[#] 样中 O 和 Cu 的原子百分比分别为 27.1% 和 54.2%,为 1:2,与 Cu₂O 分子式几乎一致。证实了葡萄糖还原 Cu²⁺ 为 Cu₂O。2[#] 样的元素分布图中各种元素分布较均匀,只出现 C、O 和 Cu 3 种元素的对应能谱,说明通过葡萄糖还原法制备的样品纯度高,无反应残留物。

2.3 光催化效果分析

不同方法制备的 Cu₂O/CNTs 光催化剂及无负载的 Cu₂O 颗粒对活性艳红光催化降解效果如图 3 所示。单纯 Cu₂O 颗粒在 75 min 后降解率仅为 50.2%,由硼氢化钠还原法和水合肼还原法制备的



1—硼氢化钠还原制备;2—葡萄糖还原制备;
3—水合肼还原制备;4—Cu₂O 颗粒

图 3 不同方法制备的 Cu₂O/CNTs 对活性艳红 X-3B 的降解率

Cu₂O/CNTs 对活性艳红的降解率分别为 56.8% 和 51.2%, 葡萄糖还原法制备的 Cu₂O/CNTs 对活性艳红降解率为 72.4%, 溶液颜色由红色变为几乎无色, 相应的 COD 降解率达到 66.7%。可见复合型光催化剂降解效果均好于单纯的 Cu₂O 颗粒。葡萄糖还原制备的 Cu₂O/CNTs 复合体催化剂性能在三者里最好的。

可见 Cu₂O 晶型完整性、颗粒大小对其光催化性能有直接影响。水合肼和硼氢化钠还原法由于制备时还原终点不易控制, 所得晶型杂乱, 并有 Cu 等杂质生成, 光催化性能较低。但硼氢化钠还原法制备的 Cu₂O 颗粒最小, 粒径在 0.1 μm 左右, 因此该法制备的 Cu₂O/CNTs 性能高于水合肼还原法制备的。

3 结语

以 CNTs 为载体, 采用 NaBH₄、葡萄糖和水合肼 3 种不同还原剂制备 Cu₂O/CNTs 复合光催化剂, XRD、SEM 和 EDS 分析表明葡萄糖还原剂制备的 Cu₂O 能很好地负载在 CNTs 上, 所得 Cu₂O 的形貌均一, 约为 1 μm 的八面体, 分散均匀。用葡萄糖还原的 Cu₂O/CNTs 复合光催化剂对活性艳红 X-3B 在 75 min 内的光催化降解率达 72.4%, 比单纯的 Cu₂O 对活性艳 X-3B 光催化效果有明显的提高。

参考文献

- [1] Shen M Y, Yokouchi T, Koy S, *et al.* Dynamics associated with Bose-Einstein statistics of orthoexcitons generated by resonant excitations in cuprous oxide[J]. *Phys Rev: B*, 1997, 56(20): 13066 - 13072.
- [2] Bohannan E W, Shumaky M G, Switzer J A. Epitaxial electrodeposition of copper (I) oxide on single-crystal gold (100) [J]. *Chem Mater*, 1999, 11(9): 2289 - 2291.
- [3] 刘洪禄, 张爱茜, 吴海锁, 等. 氧化亚铜光催化降解对硝基苯酚 [J]. *环境化学*, 2004, 23(5): 490 - 494.
- [4] 石秋杰, 刘宁, 梁义, MgO 负载 Cu₂O 催化剂的制备及其催化环己醇脱氢 [J]. *催化学报*, 2007, 1: 57 - 61.
- [5] Wang Xiaofeng, Wang Dazhi, Liang Ji. Carbon nanotube capacitor materials loaded with different amounts of ruthenium oxide [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2003, 19(6): 509 - 513.
- [6] Cao Huiqun, Zhu Meifeng, Li Yaogang. Novel carbon nanotube/iron oxide magnetic nanocomposites [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 305: 321 - 324.
- [7] 张成国, 姜维峰, 赵斌, 等. 碳纳米管负载二氧化铈纳米粒子的研究 [J]. *江苏陶瓷*, 2005, 38(6): 12 - 15.
- [8] Jiang Linqin, Gao Lian. Fabrication and characterization of ZnO coated multi-walled carbon nanotubes with enhanced photocatalytic activity [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005: 313 - 316.
- [9] 罗天勇, 李辰砂, 梁彤祥, 等. 纳米管氧化铈纳米粒子的研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(8): 885 - 888.
- [10] 邹勇. 碳纳米管负载 CuO 催化剂的制备及性能 [J]. *黔东南民族师范高等专科学校学报*, 2004, 22(3): 15 - 16.
- [11] 吴玉程, 刘晓璐, 叶敏, 等. 碳纳米管负载纳米 TiO₂ 复合材料的制备及其性能 [J]. *物理化学学报*, 2008, 24(1): 97 - 102.
- [12] Luo Yongsong, Liu Jinping, Xia Xiaohong. Fabrication and characterization of TiO₂/short CNTs with enhanced photocatalytic activity [J]. *Materials Letters*, 2007: 2467 - 2472.
- [13] 开小明, 王伦, 邱晓生. 碳纳米管负载 TiO₂ 光催化降解 [J]. *中国卫生检验志*, 2006, 16: 1422 - 1473.
- [14] 罗永松, 夏晓红, 方涛, 等. TiO₂/碳纳米短管复合体的制备及光催化性能的研究 [J]. *化工新型材料*, 2006, 34: 36 - 39.
- [15] 徐志兵, 周建军, 魏先文. 负载 TiO₂ 的碳纳米管光催化降解腈纶废水的研究 [J]. *安徽师范大学学报: 自然科学版*, 2005, 28(1): 61 - 64.
- [16] Wang Wendong, Serp P, Kalck P, *et al.* Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 235: 194 - 199.
- [17] Jitianu A, Cacciaguerra T, Benoit R. Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂ nanocomposites [J]. *Carbon*, 2004, 42: 1147 - 1151.
- [18] 詹雪艳, 宋丹丹. 碳纳米管改性 TiO₂ 的光催化性能 [J]. *化学研究与应用*, 2003, 15: 273 - 274. ■

《现代化工》被评为“RCCSE 中国权威学术期刊”

在武汉大学中国科学评价研究中心(RCCSE)与武汉大学图书馆和信息管理学院联合研发完成的《中国学术期刊评价研究报告》(2009—2010)中,《现代化工》被评为“RCCSE 中国权威学术期刊”。

该课题组经过对我国万种期刊的大致浏览、反复比较和研究,从中挑选出了 6 170 种纯学术性期刊和半学术性期刊参与评价。专家们首先为“权威期刊”和“核心期刊”界定概念,所谓“权威期刊”是指刊载基金论文数量多,被读者利用次数高、广受网络用户点击、二次文献转载篇数多或被国外重要数据库收录多的期刊,它们基本上代表了该学科领域内的学术前沿;而“核心期刊”则指那些发表基金论文数量相对较多、被读者利用次数较高、网络用户点击较多、二次文献转载篇数较多或被国外重要数据库收录较多的那

些期刊,它们刊载的学术论文学术影响力较高,是该学科领域内主要成果的传播载体。研究人员将把在各学科期刊排行榜中排在最前面的 5% 的期刊定为“权威期刊”,排在前 6% ~ 20% 的为“核心期刊”,权威期刊是核心期刊中的“核心”,是最重要的核心期刊,在学术界与科研人员心目中享有权威地位和最高学术水平。

该评价中心系统,采用定量评价与定性分析相结合的方法,构建了科学、合理的多指标评价体系,得出了 65 个学术期刊排行榜,包括分学科的 61 个排行榜和分类型的 4 个高校学报排行榜。这次共有 6 170 种中国学术期刊参与评价,计 1 324 种学术期刊进入核心区,其中权威期刊 311 种,核心期刊 1 013 种,约占总数的 21.46%。

——《现代化工》编辑部