

金负载对立方体纳米氧化亚铜光催化性能的影响

谢海泉, 郭 戈, 闫家伟, 杨 荷, 李锐龙

(南阳师范学院化学与制药工程学院, 河南 南阳 473061)

摘要:以1-苯基-5-巯基四氮唑(简称四氮唑)为晶体生长控制剂,用葡萄糖还原氢氧化铜的方法制备了尺寸均匀的立方体纳米氧化亚铜;用硫氰酸金加热分解的方法在氧化亚铜上负载了金,并对其光催化性能进行了研究。结果表明,金的负载能有效提高纳米氧化亚铜的可见光催化效率。

关键词:纳米氧化亚铜;金负载;立方体;光催化;催化效率

中图分类号:O643

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)09-0050-03

Effect of Au-loading cubic nano cuprous oxide on photo catalytic performance

XIE Hai-quan, GUO Ge, YAN Jia-wei, YANG He, LI Rui-long

(Chemistry & Pharmaceutical Engineering College, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China)

Abstract: The cubic nano cuprous oxide (Cu_2O) is prepared by the method of reducing cupric hydroxide with glucose by the control of 1-phenyl-5-mercapto tetrazole; nano cuprous oxide is coated by Au with heating gold thiocyanate. The effect of Au-loading cubic nano cuprous oxide on photo catalytic performance is studied. The experimental results show that Au-loading cubic nano cuprous oxide exhibits high photo catalytic activity.

Key words: nano cuprous oxide; Au-loading; cube; photo catalysis; catalytic efficiency

半导体光催化剂在光照射下可降解各类有机物并使之最终生成 H_2O 、 CO_2 等对环境无害的小分子化合物,光催化技术在空气净化、废水处理、光解水等方面有广阔的应用前景。纳米氧化亚铜是一种 p 型半导体,禁带窄,能被可见光激发产生光生载流子,因此它是一种宽谱的可见光光催化剂,能够更好地利用太阳能降解有机物或光解水制备氢气^[1-5]。笔者以四氮唑为晶体生长控制剂,用葡萄糖还原氢氧化铜的方法制备了尺寸均匀的立方体纳米氧化亚铜,并在纳米氧化亚铜颗粒上沉积了金微斑,研究了金的负载对氧化亚铜可见光光催化性能的影响,以期进一步提高氧化亚铜的光催化效率。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

硫酸铜、氢氧化钠、1-苯基-5-巯基四氮唑、葡萄糖、三氯化金、硫氰酸铵,均为分析纯;水(石英亚沸蒸馏水)。德国布鲁克公司 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(XRD);荷兰 FEI 公司 Quanta 200 FEG 型扫描电子显微镜(SEM)。

1.2 催化剂的制备

在 500 mL 三颈瓶中加入 0.12 mol/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液 100 mL,在搅拌下加入 0.4 mol/L NaOH 溶液 100 mL,加入一定质量的四氮唑的乙醇溶液。

完全溶解后加入 0.1 mol/L 葡萄糖溶液 100 mL,快速搅拌,10 min 内加热至 80℃,反应 1 h。将所得溶液离心分离,洗涤,50℃ 下干燥 1 h,冷却后将所得粉末置于干燥器中保存。

称取一定量的上述制备的纳米氧化亚铜粉末于烧杯中,加入一定量的水,在超声波振荡器中进行分散和加热,温度保持在 40℃。将等体积的质量分数为 0.08% 的三氯化金水溶液与质量分数为 10% 的硫氰酸铵水溶液混合,量取一定量的该混合溶液加入到分散好的氧化亚铜水悬浮液中,保温 60 min,将所得溶液离心、分离沉淀,洗涤,50℃ 下干燥 1 h,冷却后将所得粉末置于干燥器中保存备用。

1.3 催化剂的光催化性能

取质量浓度 5 mg/L 酸性品红溶液 100 mL,加入 0.5 g 纳米 Cu_2O 粉末,在 25℃ 下,边搅拌边向反应器底部鼓入空气,使 Cu_2O 粉末均匀分散在酸性品红溶液中。在 4 × 40 W 日光灯照射条件下进行光催化反应。间隔一定时间取样,样品经过高速离心分离,取上层清液测定吸光度。与绘制的标准工作曲线比较求出酸性品红的浓度,计算降解率。

2 结果与分析

2.1 1-苯基-5-巯基四氮唑用量对产物形貌的影响

按照上述的实验方法,改变四氮唑的用量,进行同样的实验,使用四氮唑的质量浓度分别为 0.1、

0.2、0.3、0.4 g/L, 制备的 Cu_2O 颗粒的 SEM 照片如图 1 所示。未使用四氮唑制备的 Cu_2O 颗粒的外观为球形, 粒径约为 80 nm。随着四氮唑用量的增加, 立方体颗粒逐渐增多, 到四氮唑的质量浓度为 0.3 g/L 时, Cu_2O 颗粒的外观是规整的立方体。继续增加四氮唑的用量会使颗粒的外观逐渐变成球形。根据 Ng C H B 总结^[6], 晶体在生长过程中选择性吸收溶液中的分子或离子能够改变沿晶轴各个方向的生长速度, 从而决定颗粒的形貌。因此四氮唑对晶型的控制可能是四氮唑分子对 Cu_2O 晶体 100 面上的 Cu 原子的络合作用, 使四氮唑趋向于吸附在 100 面

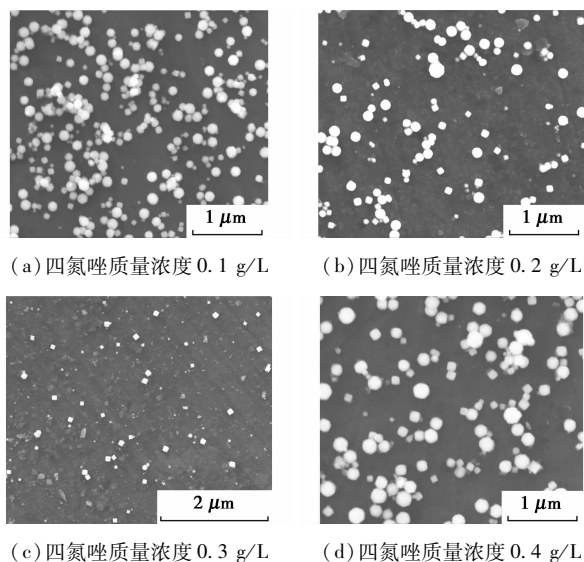


图 1 不同四氮唑质量浓度下制备的纳米氧化亚铜的 SEM 照片

上, 从而阻止了 100 面的生长, 当使用合适量的四氮唑作为晶体生长控制剂时, 最终得到的是以 100 面为主的立方体颗粒。

图 2 是沉积金的纳米 Cu_2O 的电子能谱, 从图 2 可以看出在纳米氧化亚铜的表面存在微量的金, 说明金确实沉积在氧化亚铜颗粒上。

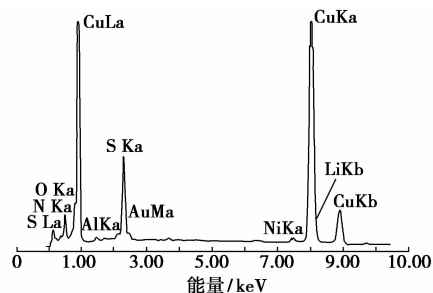


图 2 沉积金的纳米 Cu_2O 的电子能谱

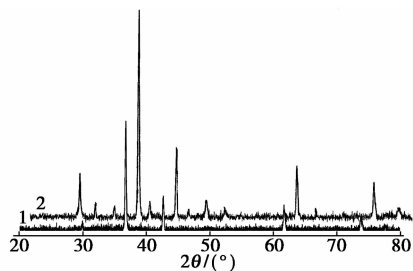
2.2 产品晶体形态分析

图 3 是立方体纳米 Cu_2O 和沉积金的立方体纳米 Cu_2O 的 XRD 图谱, 其中曲线 1 为立方体纳米 Cu_2O 的衍射图谱, 曲线 2 为沉积金的立方体纳米 Cu_2O 的衍射图谱, 曲线 1、2 与国际标准 Cu_2O 卡片 (JCPDF card # 65-3288) 比较, 衍射峰的位置拟合的非常好, 样品纯度非常高, 未见杂质峰出现。吸收峰形状尖锐, 说明晶型完整。各峰对应的晶面分别为: 9.8° (110), 36.8° (111), 42.7° (200), 52.9° (211), 61.8° (220), 73.9° (311) 和 77.7° (222)。使用 Scherrer 公式计算其晶粒粒径为 35nm 左右。曲线 2 除了具有 Cu_2O 的衍射峰外, 还具有 Au 的衍射峰,

(上接第 49 页)

- [2] Bhatti Z I, Toda H, Furukawa K. *p*-Nitrophenol degradation by activated sludge attached on nonwovens[J]. *Water Research*, 2002, 36(5): 1135 - 1142.
- [3] Leung K T, Tresse O, Aerrampalli D, et al. Mineralization of *p*-nitrophenol by pentachlorophenol-degrading *Sphingomonas* spp. [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2006, 155(1): 107 - 114.
- [4] 王鹏. 环境微波化学技术[M]. 北京: 化工出版社, 2003.
- [5] Zhang X L, Hayward D O, Lee C, et al. Microwave assisted catalytic reduction of sulfur dioxide with methane over MoS_2 catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 33(2): 137 - 148.
- [6] Jones D A, Lelyveld T P, Mavrofidis S D, et al. Microwave heating application in environmental engineering: A review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2002, 34(2): 75 - 90.
- [7] 王华, 陶润先, 李光明. 滴流床反应器催化湿式氧化处理苯酚研究[J]. *同济大学学报: 自然科学版*, 2007, 35(4): 501 - 506.
- [8] 吴强. 滴流床反应器湿式氧化法连续处理废水的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2000: 12 - 13.

- [9] Pines D S, Reckhow D A. Solid phase catalytic ozonation process for the destruction of a model pollutant[J]. *Ozone Science & Engineering*, 2003, 25(1): 25 - 39.
- [10] Leitner N K V, Fu H X. PH effects on catalytic ozonation of carboxylic acids with metal on metal oxides catalysts[J]. *Topics in Catalysis*, 2005, 33(1/2/3/4): 249 - 256.
- [11] 刘守杰, 李永光, 余玉奇. 活性炭性质对其吸附水中硝基苯性能的影响[J]. *环境科学与管理*, 2007, 32(8): 108 - 112.
- [12] Laurence P, Andre L. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations [J]. *Tetrahedron*, 2001, 57(45): 9199 - 9223.
- [13] Gu Z M, Fang J, Deng B L. Preparation and evaluation of GAC-Based iron-containing adsorbents for arsenic removal[J]. *Environmental Science and Technology*. 2005, 39(10): 3833 - 3843.
- [14] Scott G H, Patrick K J, Wendell P E, et al. Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC[J]. *Water Research*, 2005, 39(10): 2145 - 2153. ■



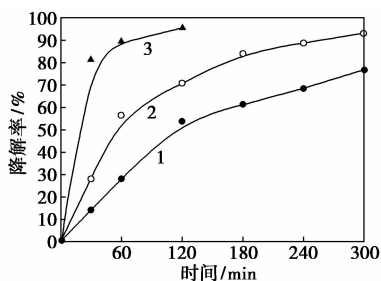
1—立方体纳米 Cu_2O ; 2—沉积金的立方体纳米 Cu_2O

图3 Cu_2O 的 XRD 图谱

各峰对应的晶面分别为: 38.20° (111), 44.36° (200), 64.59° (220), 77.55° (311)。进一步说明在 Cu_2O 颗粒上沉积了金。

2.3 立方体纳米氧化亚铜的光催化性能

分别将球形 Cu_2O 、立方体 Cu_2O 和沉积金的立方体 Cu_2O 进行可见光催化降解酸性品红实验, 实验结果如图4所示。



1—球形 Cu_2O 的光催化曲线; 2—立方体 Cu_2O 的光催化曲线;
3—沉积金的立方体 Cu_2O 的光催化曲线

图4 Cu_2O 催化降解酸性品红的降解曲线

从图4可以看出, 立方体纳米 Cu_2O 的可见光催化效率较球形纳米 Cu_2O 高。在1 h时立方体 Cu_2O 对酸性品红的降解率达到58%, 而此时球形 Cu_2O 对酸性品红的降解率只有28%; 在6 h时立方体 Cu_2O 对酸性品红的降解率可以达到93%, 而此时球形 Cu_2O 对酸性品红的降解率只能达到75%。其原因可能有2个方面, 一是立方体颗粒平整的晶面减小了对光线的散射, 提高了对光的吸收率; 二是 Cu_2O 立方体晶面上富有铜离子, 在水溶液中容易吸附 OH^- , 在进行光催化反应时, 易于迁移到纳米

Cu_2O 颗粒表面的光生空穴结合生成高反应活性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 从而提高了光催化效率。

比较曲线2和曲线3可以看出, 沉积金的立方体纳米 Cu_2O 的光催化效率比立方体纳米 Cu_2O 的光催化效率有大幅度的提高, 在30 min时酸性品红的降解率就能达到80%以上, 显示出极好的可见光催化能力。沉积金的立方体纳米 Cu_2O 的光催化效率上升的原因主要是: ① Cu_2O 颗粒上带正电的金微斑对颗粒内部的光生电子的吸引, 促进了光生电子与光生空穴的分离, 延长了光生电子与光生空穴的寿命; ② 由于金微斑带正电, 在水溶液中能够吸附 OH^- , 有利于在颗粒表面生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基。

3 结论

使用1-苯基-5-巯基四氮唑作为 Cu_2O 的晶形生长控制剂可以制备晶形均一的立方体纳米 Cu_2O 颗粒; 采用硫氰酸金加热分解的方法在纳米 Cu_2O 上沉积了金; 通过可见光催化反应, 证明立方体纳米 Cu_2O 比球形纳米 Cu_2O 有较高的可见光催化效率, 而在 Cu_2O 颗粒上沉积金以后, Cu_2O 的可见光催化效率会有较大的提高, 更加有利于对太阳能的利用。

参考文献

- [1] Tachibana Y, Muramoto R, Matsumoto H, *et al.* Photoelectrochemistry of p-type Cu_2O semiconductor electrode in ionic liquid[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2006, 32(5/6): 575 - 583.
- [2] Yoshioka K, Kuwata-Gonokami M. Dark excitons in Cu_2O crystals for two-photon coherence storage in semiconductors[J]. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2006, 73(8): 081202/1 - 081202/4.
- [3] 赵华涛, 王栋, 张兰月, 等. 高反应浓度下制备不同形貌氧化亚铜的简易方法[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(1): 142 - 146.
- [4] 朱俊武, 陈海群, 谢波, 等. 纳米 Cu_2O 的制备及其对高氯酸铵热分解的催化性能[J]. *催化学报*, 2004, 25(8): 637 - 640.
- [5] Song H C, Cho Y S, Huh Y D. Morphology-controlled synthesis of Cu_2O microcrystal[J]. *Mater Lett*, 2008, 62(10/11): 1734 - 1736.
- [6] Ng C H B, Fan W Y. Shape evolution of Cu_2O nanostructures via kinetic and thermodynamic controlled growth[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(42): 20801 - 20807. ■

《现代化工》入选中国科学引文数据库核心期刊

《现代化工》创刊于1980年, 为中国化工信息中心主办的综合性化工技术类期刊。经过近30年的发展, 《现代化工》已经在化工领域有了很大的影响, 一直入编《中文核心期刊要目总览》。今年, 《现代化工》入编《2009—2010年中国科学引文数据库核心期刊》。目前, 《现代化工》既是中文核心期刊也是科学引文数据库核心期刊。读者和相关单位可登陆中科院中国科学文献服务系统(<http://sdb.csdl.ac.cn>), 点左下角“中国科学数据库来源期刊”查证。

——《现代化工》编辑部