

## 室温水溶液法制备 $\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米颗粒及其光催化性能

张宇<sup>1</sup>, 李庆<sup>1</sup>, 曹金利<sup>1</sup>, 覃礼钊<sup>1</sup>, 张进<sup>2</sup>, 李元<sup>1</sup>, 戴策<sup>1</sup>

(1. 西南大学 材料科学与工程学院, 重庆 400715;

2. 重庆文理学院 重庆市高校微纳米材料工程与技术重点实验室, 重庆 402160)

**[摘要]** 以乙酸铜为铜源,  $\beta$ -环糊精为表面活性剂,  $\text{NaOH}$  为添加剂,  $\text{KBH}_4$  为还原剂, 在室温水溶液中制备了直径约为 50 nm 的  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 对产物的组成、能隙、光催化性能进行了分析。研究表明: 产物结晶性良好, 粒径分布较均匀, 且产率高; 此外, 该纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  由于比表面积大, 对甲基橙在 30 min 内的催化效率高达 94.9%, 甲基橙几乎全部被降解, 显示出良好的催化活性。

**[关键词]** 氧化亚铜; 纳米材料; 光催化性能

**[中图分类号]** TQ426.62

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)03-0075-03

## Synthesis of $\text{Cu}_2\text{O}$ Nano-particles by Solution Methods at Room-temperature and Their Photocatalytic Performances

ZHANG Yu<sup>1</sup>, LI Qing<sup>1</sup>, CAO Jin-li<sup>1</sup>, QIN Li-zhao<sup>1</sup>, ZHANG Jin<sup>2</sup>, LI Yuan<sup>1</sup>, DAI Ce<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Key Laboratory of Micro/nano Materials Engineering and Technology of Chongqing Colleges and Universities, Chongqing School of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

**[Abstract]** With copper acetate as copper source, beta cyclodextrin as surfactant,  $\text{NaOH}$  as additive and  $\text{KBH}_4$  as reducing agent, the cuprous oxide nanoparticles with a diameter of about 50 nm were prepared in aqueous solution at room temperature. The composition, energy gap and photocatalytic performance of the products were analyzed. The study showed that the products had uniform particle size distribution, good crystallinity and high yield. As the as-prepared  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles had a larger surface area, the catalytic efficiency on methyl orange was about 94.9% in 30 min, almost all methyl orange was degraded, showing that the product had a good photocatalytic activity.

**[Key words]** cuprous oxide; nanophase materials; photocatalytic performance

氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )独特的光学和磁学性质使其在太阳能转换、电子学、磁储存装置、生物传感及催化等领域具有广泛的应用前景,尤其是  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜在太阳能电池上的应用引起了科技工作者的高度兴趣<sup>[1-2]</sup>。近年来,制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米晶体的方法主要有水热法、液相法和电化学沉积法等<sup>[3]</sup>,但一般不容易满足产物粒径小、分布均匀和产量大的要求<sup>[4]</sup>。当前,传统的水处理工艺对含有大量有机污染物,特别是溶解性有机物的废水都无能为力<sup>[5-6]</sup>,随着水污染逐渐受到人们的重视,利用半导体材料的光催化性能去除污水中的各种污染物已引起世界的广泛关注<sup>[7]</sup>。因此,制备纳米

$\text{Cu}_2\text{O}$  并以其为光催化剂,利用可见光(或太阳光)光催化降解有机污染物正成为新的研究热点。

本研究以硼氢化钾( $\text{KBH}_4$ )为还原剂,在室温水溶液中制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米颗粒,并用作催化剂,催化降解甲基橙目标物,研究它在模拟太阳光环境下的催化降解性能。

## 1 纳米 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的制备及表征

所用的主要试剂见表 1,使用前均未经过进一步处理,所用的水为二次去离子水。

**[收稿日期]** 2013-01-31; **[修回日期]** 2013-03-10

**[基金项目]** 重庆市自然科学基金重点项目(cstc2012jjB50011);重庆市高校新材料开发及应用研究创新团队建设项目(201042);中央高校基本科研业务费专项资金(XDJK2011C064)

**[作者简介]** 张宇(1987—),男,山东人,硕士生,主攻纳米功能材料。

**[通信作者]** 李庆(1964—),女,四川简阳人,教授,博士生导师,主要研究方向为新型微纳米材料制备及应用。

表 1 主要试剂  
Tab. 1 The main reagent

| 名称           | 纯度  | 厂家             |
|--------------|-----|----------------|
| 乙酸铜          | 分析纯 | 成都化学试剂厂        |
| 硼氢化钾         | 分析纯 | 重庆钛新化工有限公司     |
| $\beta$ -环糊精 | 分析纯 | 成都科龙化工试剂厂      |
| 氢氧化钠         | 分析纯 | 西陇化工股份有限公司     |
| 无水乙醇         | 分析纯 | 重庆川东化工(集团)有限公司 |
| 甲基橙          | 分析纯 | 重庆钛新化工有限公司     |

量取 3 mL 0.08 mol/L 的乙酸铜溶液,向其中加入 3 mL 0.08 mol/L 的  $\beta$ -环糊精溶液,搅拌 5 min,再加入 3 mL 0.02 mol/L 的硼氢化钾溶液,并搅拌 3 s,然后快速加入 20 mL 去离子水,搅拌 1 min,最后加入 3 mL 0.64 mol/L 的氢氧化钠溶液,搅拌 5 min。将该混合液静置 50 min,反应结束,经离心、洗涤和真空干燥后,得到最终产物。

采用 D/Max III 型 X 射线衍射仪分析产物的晶体结构及组成,条件为:Cu 靶,  $\text{K}\alpha$  辐射,扫描范围  $20^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜观察颗粒的形貌和尺寸。利用 Hitachi U-3310 型紫外-可见分光光度计进行能隙变化分析。用自制的模拟太阳光催化装置测试光催化性能,测试时采用 500 W 氙灯。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构和形貌

图 1 是产物的 X 射线衍射谱图,衍射峰的  $2\theta$  值分别为  $29.63^\circ$ ,  $36.50^\circ$ ,  $42.40^\circ$ ,  $61.52^\circ$ ,  $73.70^\circ$ , 其对应的晶面指数分别为 (110), (111), (200), (220) 及 (311), 与立方相氧化亚铜晶体的标准图谱 (JCPDS NO. 65-3288) 完全一致。图谱中没有出现其它的杂质衍射峰,说明产物是纯净的  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。

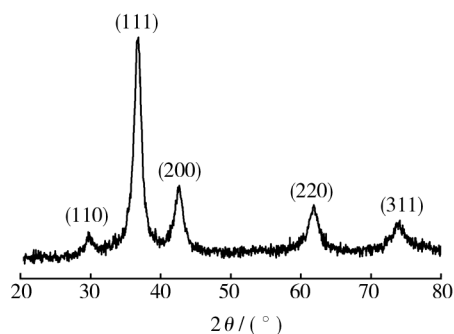


图 1 产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the product obtained

图 2 为产物的扫描电镜照片,可以看到,制备的纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶体为立方体结构,颗粒大小比较均匀,平均

直径约为 50 nm,粒径分布范围大约为 40 ~ 70 nm,分散性良好。以乙酸铜为基准,测得  $\text{Cu}_2\text{O}$  的产率约为 95.7%。

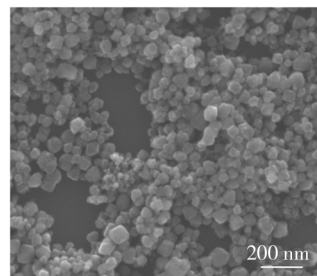


图 2 产物的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM image of the product

### 2.2 能隙变化

图 3 是产物的紫外-可见光吸收谱。由图谱可以看出,制备的纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  的最大吸收波长在 479 nm。根据公式  $\alpha E_p = K(E_p - E_g)^{-2}$  ( $\alpha$  为吸收系数,  $K$  为常数,  $E_g$  是样品能隙,  $E_p$  为光子能量), 算得产物的能隙为 2.59 eV, 比纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  的理论值(约 2.17 eV)略大,据此可推测其最大紫外吸收波长发生了明显的蓝移,这是由于量子限域效应的原因,随着颗粒尺寸的下降,材料的带隙变宽,导致光吸收带移向短波方向<sup>[8]</sup>。

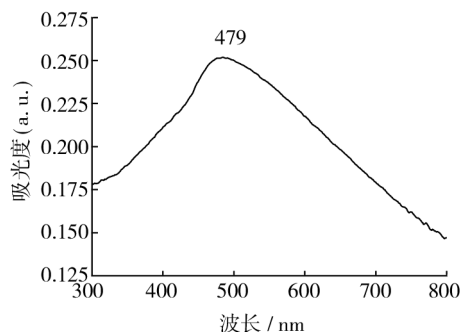


图 3 制备的纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子的紫外-可见光吸收谱

Fig. 3 UV-visible absorption spectrum of the as-prepared  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles

### 2.3 光催化性能

图 4 是产物对甲基橙溶液催化前后的吸光度图谱。由图可知:经过 30 min 的催化后,甲基橙几乎被完全降解。甲基橙初始吸光度  $A_0 = 0.98$ , 30 min 后的吸光度峰值  $A = 0.05$ , 降解率  $\eta = (A_0 - A)/A_0 \times 100\% = 94.9\%$ 。Huang 等用斜方十二面体微纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  在太阳光下对甲基橙进行催化实验, 90 min 后甲基橙才基本上完全被斜方十二面体  $\text{Cu}_2\text{O}$  降解<sup>[9]</sup>。与其相比, 本文制备的纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  的催化效率与之相当, 但需要的催化时间大大缩短。这主要是因为 Huang 所用样品的粒径约为 200 nm, 而本文制备的样品粒径约为 50 nm, 比表面更大, 因此催化效率更高<sup>[10]</sup>, 符合纳米微粒

基本理论中的表面效应理论<sup>[11]</sup>。

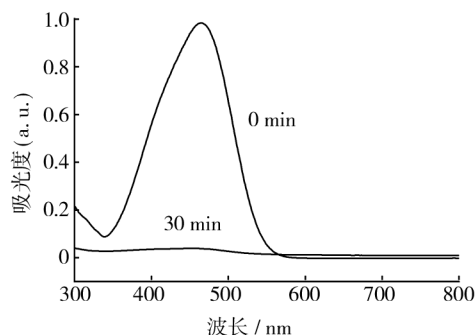
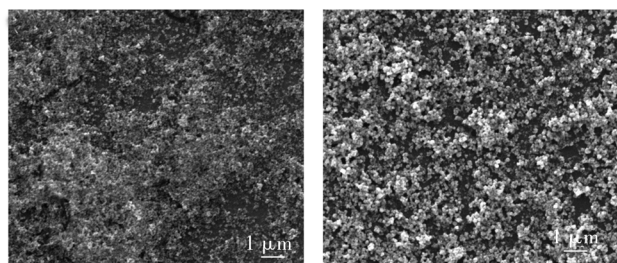


图 4 产物对甲基橙溶液光催化前后的吸光度图

Fig. 4 The absorbance of the product before and after photocatalytic in methyl orange

## 2.4 制备条件探索

由图 5 可以看出,在不同条件下制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶体均为立方体结构,但粒径不同。比较图 2、图 5a 和 b 的粒径尺寸(三者去离子水用量不同,其余制备条件均相同):图 2 样品的去离子水用量为 50 mL,粒径为 50 nm;图 5a 样品的去离子水用量为 20 mL,粒径为 100 nm;图 5b 样品的去离子水用量为 40 mL,粒径为 200 nm。可见去离子水用量达到一定(40 mL)时,产物的粒径存在极大值,去离子水用量增大或减小,粒径都有减小的趋势。出现这种现象的主要原因是:一次性加入  $\text{KBH}_4$  以后, $\text{Cu}_2\text{O}$  成核过程是爆发式的,增加去离子水的量,可以提供足够的形核空间,提高形核率,使其大量形核,因此粒径较小<sup>[12]</sup>;此外,如果在一定范围内减少去离子水的用量,化学反应中反应物浓度增加,活性分子数量相应增多,也使得形核率提高,粒径减小。因此,可以通过去离子水用量来调节  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米颗粒的大小,进而控制其性能。



a 去离子水用量 20 mL b 去离子水用量 40 mL

图 5 在不同反应条件下制得的  $\text{Cu}_2\text{O}$  的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of as-prepared  $\text{Cu}_2\text{O}$  samples under different reaction conditions

## 3 结论

以乙酸铜为铜源, $\beta$ -环糊精为表面活性剂,NaOH 为添加剂, $\text{KBH}_4$  为还原剂,可在室温条件下制备出平

均粒径约 50 nm 的  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。所得  $\text{Cu}_2\text{O}$  能在可见光(如阳光)下催化甲基橙溶液,无需紫外光,且光催化性能良好(30 min 的催化效率为 94.9%),可用于污染防治,还可制备成  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜用于太阳能电池,在改善太阳能电池的光电转化效率方面存在潜在优势,这也是我们下一步工作的重点。

该方法可通过控制去离子水的用量控制  $\text{Cu}_2\text{O}$  的粒径,进而控制其性能,且对设备要求简单,节约能源,有利于工业化生产。

## [ 参 考 文 献 ]

- [1] LIU R, KULP E A, OBA F E, et al. Epitaxial Electrodeposition of High-aspect-ratio  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110) Nanostructures on InP (111) [J]. Chem Mater, 2005, 17(4): 725—729.
- [2] CHANG Y, TEO J J, ZENG H C. Formation of Colloidal CuO Nanocrystallites and Their Spherical Aggregation and Reductive Transformation to Hollow  $\text{Cu}_2\text{O}$  Nanospheres [J]. Langmuir, 2005, 21(3): 1074—1079.
- [3] 汤宏伟,王蒋亮,常照荣,等.溶胶-凝胶模板法制备氧化镍纳米线[J].表面技术,2007,36(4):15—19.
- [4] 冉东凯,储德清.纳米氧化亚铜的制备及其对降解亚甲基蓝的催化性能[J].天津工业大学学报,2010,29(1):60—63.
- [5] WALLING C. The Ferric Ion Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide in Perchloric Acid Solution [J]. Int J Chem Kinet, 1974, 6(4): 507—516.
- [6] CHEN Feng, XIE Yin-de, ZHAO Jin-cai, et al. Photocatalytic Degradation of Dyes on Magnetically Separated Photocatalyst under Visible and UV Irradiation [J]. Chemosphere, 2001 (44): 1159—1168.
- [7] 成晓玲,胡社军,匡同春,等.纳米二氧化钛薄膜制备研究进展[J].表面技术,2005,34(4):1—8.
- [8] GU Y, KUSKOVSKY I L, YIN M, et al. Quantum Confinement in ZnO nanorods [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85: 3833.
- [9] HUANG Wan-chen, LYU Lian-ming, YANG Yu-chen, et al. Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{O}$  Nanocrystals from Cubic to Rhombic Dodecahedral Structures and Their Comparative Photocatalytic Activity [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(2): 1261—1267.
- [10] 郝仕油,张静,孙烁榕,等.介孔 Ce-MCM-48 的合成及其可见光催化性能研究[J].中国稀土学报,2012,30(2): 208—213.
- [11] 陈敬中,刘剑宏.纳米材料科学导论[M].北京:高等教育出版社,2006:90—91.
- [12] 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.