

# 氧化亚铜形貌及其颗粒度对光催化性能的影响

赵彬<sup>1,2,3</sup>, 谢斌<sup>1,3</sup>

(1. 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000, 2. 绿色催化四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000, 3. 四川理工学院功能材料研究所, 四川 自贡 643000)

**摘要:**通过不同的制备方法,得到了球形,立方体,八面体和花瓣状氧化亚铜微粒,使用 XRD、SEM 对其进行了表征。用不同形貌的氧化亚铜对含铬(VI)废水进行了光催化性能研究,结果表明,花瓣状氧化亚铜性能最差,球形氧化亚铜光催化性能最佳,且光催化性能与颗粒度有关,颗粒度越小,其光催化活性越高。

**关键词:**氧化亚铜;光催化剂;形貌;颗粒度

**中图分类号:** O643.36

**文献标识码:** A

氧化亚铜是一种重要的无机化工原料,在船底防污涂料、颜料、光电池、触媒、光学玻璃、农药及焊接工业等领域有广泛的用途。由于粒子的形貌和尺寸大小与其宏观的物理与化学性质密切相关,所以,不同形貌的氧化亚铜颗粒其应用领域不同。例如微米级氧化亚铜用作锂电池负极材料有更好的充放电性能<sup>[1]</sup>;亚微米级氧化亚铜在可见光下对水的分解则有着更强的催化性能<sup>[2]</sup>;球形氧化亚铜则具有特殊的电化学性质,是作锂电池电极的理想材料<sup>[3]</sup>。

含铬(VI)废水能诱发致癌,对人类和自然环境产生严重的破坏作用,所以治理含铬(VI)废水一直是近年来关注的难题<sup>[4]</sup>。含铬(VI)废水的处理常采用化学还原法、离子交换法、电化学法及活性炭吸附法等。由于光催化还原法处理含铬废水具有工艺简单、能耗低和效率高特点而受到关注<sup>[5]</sup>。但使用氧化亚铜作为光催化还原含铬(VI)污水的报道,在国内外还不多见。本文使用不同的方法制备得到了不同形貌和颗粒度的氧化亚铜,并对其形貌和颗粒度变化对光催化降解含铬(VI)污水的影响进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:硫酸铜(分析纯,国药集团化学试剂有限公

司);水合肼( $N_2H_4 \cdot H_2O$ )(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);葡萄糖( $C_6H_{12}O_6$ )(分析纯,沈阳市试剂三厂)。氢氧化钠,柠檬酸钠,乙醚均为分析纯,水为二次去离子,实验室自制。

仪器:上海申生科技有限公司 C-4JOOR/MIN 电子调速搅拌器;上海成光仪器有限公司 752 型紫外可见分光光度计;日本理学 D/max-YB 型(XRD)X 射线衍射仪,日本 JSM26700 型场发射扫描电镜(SEM)。

### 1.2 方法

根据参考文献[6],制备得到了立方体氧化亚铜(样品 a)。根据参考文献[7],制备得到了花瓣状氧化亚铜(样品 b)。根据参考文献[8],制备得到了八面体结构的氧化亚铜(样品 c)。根据参考文献[9],制备得到了球形结构的氧化亚铜(样品 d)。

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 X 射线衍射(XRD)表征

XRD 是在日本理学 D/max-YB 型 X 射线衍射仪上得到的( $CuK\alpha$  辐射、 $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ 、管压 40kV、管流 80mA)。

#### 1.3.2 扫描电镜(SEM)表征

利用 JSM26700 型场发射扫描电镜(加速电压 5 kV)观察所得产物表面形貌。

#### 1.3.3 光催化性能测试

收稿日期:2012-01-08

基金项目:绿色催化四川省高校重点实验室开放课题基金资助(LYY01),材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金资助(2011CL11)

作者简介:赵彬(1972-),男,四川自贡人,副教授,硕士,主要从事多相催化方面的研究,(E-mail)zb0813@suse.edu.cn

含铬废水为自行配制的模拟工业废水,其中铬(VI)的含量为0.1 g/L。使用的灯源为高压汞灯,功率为300 W,搅拌速度恒定,模拟废水的pH为3.0,光催化剂用量为0.25 g/L,光催化反应时间为2 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 检测结果分析

将图1的X射线衍射图谱与国际标准卡片(JCPDs卡号:05-0667)进行比较,峰的强度和产生位置均与标准卡片吻合,图1上产生的5个峰对应的晶面分别为(110),(111),(200),(220)和(311),且衍射峰较强,说明得到产品较纯;只有c样品在(111)衍射峰后有一个氧化铜的小衍射峰,可能是制备过程中,有一部分样品被氧化成氧化铜所致。

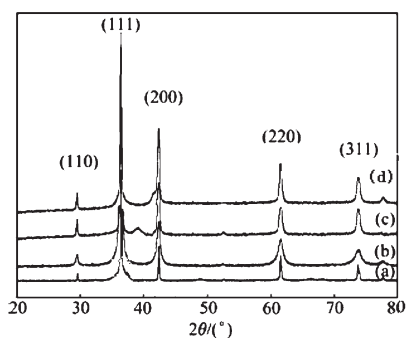


图1 不同制备方法合成的氧化亚铜 XRD 图

### 2.2 SEM 检测结果分析

从图2~图5可以看出,样品a为立方体结构,颗粒度大约为5~7 μm,晶体表面不太光滑,这可能是由于使用柠檬酸钠替代聚乙二醇作为稳定剂,造成晶面生长速度不均匀的缘故。样品b的晶型为花瓣状结构,晶型完美,大小约为20 μm。样品c为正八面体结构,晶型完美,颗粒度大约为12 μm~14 μm,较均匀。样品d为球形结构,晶型较完美,颗粒度大约为2 μm~4 μm。

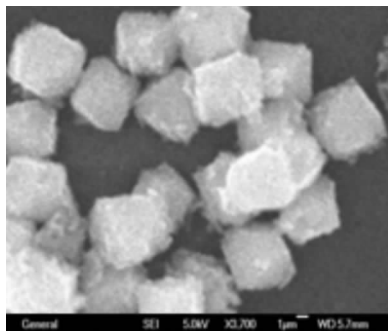


图2 样品a的SEM图谱

### 2.3 光催化性能结果分析

采用分光光度法分析反应前后铬(VI)浓度变化<sup>[10]</sup>,并计算铬的还原率。结果见表1。从表1中可以

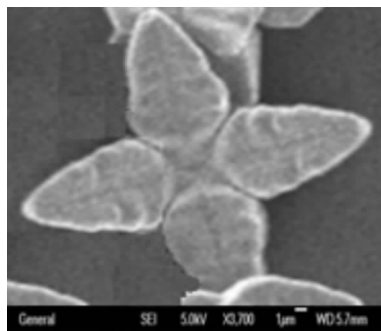


图3 样品b的SEM图谱

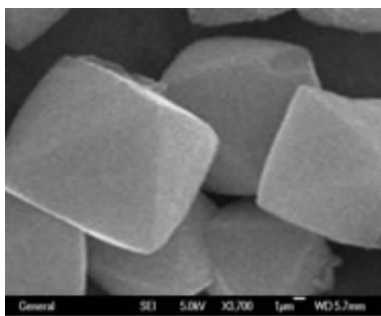


图4 样品c的SEM图谱

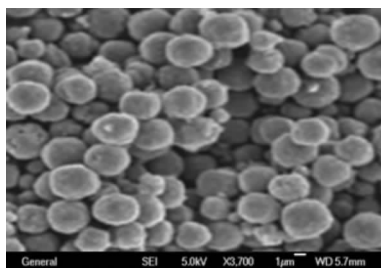


图5 样品d的SEM图谱

看出,氧化亚铜的光催化性能与其形貌关系很大,花瓣状氧化亚铜的光催化性能最差,对铬的还原率只有52.7%,这可能是由于花瓣状晶型是氧化亚铜形成立方体和球形的中间产物,晶型结构不稳定,不够完美,对光的吸收率不高。文献[11]显示,氧化亚铜的正八面体结构比立方体结构有更好的吸附能力和光催化活性,但从表1可以看出,本实验的立方体和八面体氧化亚铜的光催化性能比花瓣状氧化亚铜好,但两者相差不大,这主要是因为立方体结构氧化亚铜的颗粒度比八面体结构氧化亚铜的颗粒度小很多,从而造成其光催化性能相差不大。球形氧化亚铜的光催化性能最好,这是由于球形氧化亚铜的颗粒度小且均匀,晶型完美,吸光度好。

表1 不同形貌氧化亚铜对含铬污水的光催化还原结果

样品	形貌	粒径(μm)	铬的还原率(%)
a	立方体	5~7	61.2
b	花瓣状	20	52.7
c	八面体	12~14	62.1
d	球形	2~4	74.4

为了进一步研究球形氧化亚铜的颗粒度与光催化性能的关系,本实验调节反应物硫酸铜和氢氧化钠溶液的浓度,控制生成产物的形状为球形,使得氧化亚铜的颗粒度发生改变,进而研究球形氧化亚铜不同颗粒度对其光催化性能的影响,结果见表 2。从表 2 可以看出,粒度均匀,颗粒小的样品 1、2、3 均显示出高的光催化活性,而且是颗粒度越小,其光催化性能越好。随着球形氧化亚铜的颗粒度增大,其均匀性变差,其光催化活性也变差,这也与文献[12]的结论相符:不同粒径和形貌的氧化亚铜具备不同的禁带宽度,从而影响其光催化性能。本文研究的氧化亚铜光催化还原含铬污水,还原率达 80%,比光催化还原含铬污水的文献中增加 20%,主要是制备方法较优,得到了纳米级颗粒的缘故。

表 2 不同颗粒度的球形氧化亚铜的光催化还原结果

样品	形貌	粒径( $\mu\text{m}$ )	铬的还原率(%)
1	球形	1-2	81.2
2	球形	2-3	78.3
3	球形	4-5	75.5
4	球形(不均匀)	2-6	73.1
5	球形(不均匀)	1-7	70.5

### 3 结论

(1) 氧化亚铜的形貌与其光催化性能密切相关,球形氧化亚铜的光催化性能最好。

(2) 球形氧化亚铜光催化剂的颗粒度对光催化性能有较大影响,粒径越小,微粒越光滑,光催化性能越好。

### 参考文献:

- [1] Polzot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. *Nature (London)*, 2000, 407(6803):496-499.
- [2] Hara M, Kondo T, Komoda M, et al. *Chem. Commun. (Cambridge)*, 1998, 3:357-358.
- [3] Fu L J, Gao J, Zhang T, et al. *Journal of Power Sources*, 2007, 174:1197-1200.
- [4] 刘自力, 刘宏伟, 李茹.  $\text{Cu}_2\text{O}$  光催化还原含铬(VI)废水的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2007, 21(1):88-92.
- [5] Colon G, Hidalgo M C, Navio J A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2001, 138(1):79-85.
- [6] Cao Yan, Wang Yue-jun, Zhou Kang-gen, Bi Zhen, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*[J]. 2010(20) 216-220.
- [7] 张维维.  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米立方体和硅-银核壳结构的合成[D]. 吉林: 吉林大学, 2006.
- [8] 杜永令. Pt、Au、 $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米材料的制备、分析及应用研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2009.
- [9] 蒋志刚, 王岳俊, 周康根. 以氢氧化铜为前驱片制造单分散球形氧化铜粉末[J]. *材料开发与应用*, 2010(3):17-21.
- [10] 国家环保局编. *水和废水检测分析方法*[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [11] Xu H, Wang W, Zhu W. *Phys Chem B*[J]. 2006, 110(28): 13829-13834.
- [12] 黄锡峰. 高能球磨制备氧化亚铜及铁锡亚价氧化物的研究[D]. 湖南: 湖南大学, 2009.

## Influence of the Cuprous Oxide's Morphology and Particle Degree on Photocatalytic Property

ZHAO Bin<sup>1,2,3</sup>, XIE Bin<sup>1,3</sup>

(1. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Key Laboratory of Green Catalysis of Sichuan Institute of High Education, Zigong 643000, China;

3. Institute of Functionalized Materials, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** The cuprous oxide particles were obtained through the different preparation methods, its morphology is spherical, cube, octagonal and petals form, and characterized by XRD and SEM. The effects of the different morphology cuprous oxide on the photocatalytic property in the treatment of chromium(VI)-containing water was researched, the results show that the photocatalytic property of petals form cuprous oxide is the worst, and spherical is the best, the photocatalytic property of spherical cuprous oxide is relationship to the particle degree, the smaller particle size, the photocatalytic property is higher.

**Key words:** cuprous oxide; photocatalyst; morphology; particle degree