

湿化学法制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 空心球异质结光催化剂

贾相华, 张辉霞, 刘艳凤, 左桂鸿

(牡丹江师范学院 物理与电子工程学院, 牡丹江 157011)

摘要: 窄带隙半导体作为可见光光催化剂, 可以有效地将太阳能转化为化学能, 在缓解能源短缺和环境污染方面具有潜在的应用前景。以氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为前驱体, 盐酸羟胺($\text{H}_3\text{NO} \cdot \text{HCl}$)和硼氢化钠(NaBH_4)为还原剂, 采用一锅无模板湿化学还原法制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 空心球异质结光催化剂。采用不同表征手段对样品形貌、晶体结构、组成、比表面积和光学性质进行分析。加入 NaBH_4 使 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 形貌从中空截角八面体逐渐演化为中空纳米球。通过改变 NaBH_4 加入量可以控制 Cu_2O 表面 Cu 层厚度。 NaBH_4 直接还原 Cu_2O 使 Cu_2O 和 Cu 界面紧密结合, 这有利于载流子分离和传输, Cu 的表面等离子体共振(SPR)效应使 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 对可见光的吸收能力增强, 因此 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 对甲基橙(MO)和无色恩诺沙星(ENR)均表现出良好的光催化活性。连续循环使用 5 次, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 对 MO 的降解率影响不大。捕获实验表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 和空穴是降解 MO 过程中主要的活性物质。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 的良好光催化活性归因于 Cu_2O 和 Cu 的协同作用。本研究为异质结光催化剂的制备提供了一种策略。

关键词: $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 异质结; 纳米空心球; 光催化; Cu 层厚度

中图分类号: TQ426; O644 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)04-0397-08

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ Hollow Spherical Heterojunction Photocatalysts Prepared by Wet Chemical Approach

JIA Xianghua, ZHANG Huixia, LIU Yanfeng, ZUO Guihong

(School of Physics and Electronic Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157011, China)

Abstract: As visible light photocatalysts, narrow bandgap semiconductors can effectively convert solar energy to chemical energy, exhibiting potential applications in alleviating energy shortage and environmental pollution. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ hollow spherical heterojunction photocatalysts were prepared by one-pot solvothermal method without any template using $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as precursor, $\text{H}_3\text{NO} \cdot \text{HCl}$ and NaBH_4 as reducing agents. Morphologies, crystal structures, composition, specific surface areas, and optical properties of the products were analyzed. Addition of NaBH_4 gradually changes the morphology of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ from hollow truncated octahedra to hollow nanospheres. Thickness of Cu layer on surface of Cu_2O can be easily controlled by tuning amount of NaBH_4 . Direct reduction of Cu_2O by NaBH_4 leads to intimate contact between Cu_2O and Cu interfaces, which is favorable for carrier separation and transport. Meanwhile, surface plasmon resonance effect of Cu promotes the absorption capability of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ to visible light, thus the prepared hollow sphere $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ particles exhibit a higher photodegradation capability for methyl orange (MO) and colorless enrofloxacin (ENR). Catalytic performance of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ is very stable, with no

收稿日期: 2024-08-12; 收到修改稿日期: 2024-11-05; 网络出版日期: 2024-12-11

基金项目: 黑龙江省省属高校基本科研业务费科研项目(1354MSYYB027)

Fundamental Research Funds for the Provincial Universities (1354MSYYB027)

作者简介: 贾相华(1981-), 女, 副教授. E-mail: jiaxianghua2000@163.com

JIA Xianghua (1981-), female, associate professor. E-mail: jiaxianghua2000@163.com

significant change in its photocatalytic efficiency for MO after five recycles. Free-radical removal experiments indicate that $\cdot\text{O}_2^-$ and holes were dominant species during the MO degradation. Higher photodegradation capability of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ for MO is attributed to synergistic effect of Cu_2O and Cu. This study provides a promising strategy for preparation of heterojunction photocatalysts.

Key words: $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ heterojunction; hollow nanosphere; photocatalysis; thickness of Cu layer

利用太阳能的光催化材料具有显著减少人为碳足迹的潜力,吸引了众多学者对其进行深入研究^[1-3]。单一光催化剂缺乏一种有效机制来促进光生载流子的分离和传输,导致其催化活性不足^[4-6]。异质结构通过在不同材料之间交错能带排布,形成空间电荷区,有效抑制了光生载流子复合,从而提高了载流子的分离和传输效率,使催化活性得到显著改善^[7-10]。 Cu_2O 是典型 p 型半导体,直接带隙为 1.9~2.2 eV,可以充分利用太阳能。同时, Cu_2O 具有低毒性、较好的丰度、良好的环境可接受性和较高的光吸收系数,使其成为光能转化和光催化应用的候选材料^[11-13]。Cu、Au 和 Ag 等金属在可见光照射下表现出很强的 SPR 效应^[14],且金属和半导体之间的肖特基势垒能改善电荷的分离和迁移。Cu 相对于 Au 和 Ag 成本更低,因此有必要研究 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 复合材料的催化活性。

催化剂的活性在很大程度上取决于其几何形状和形态。中空/多孔结构具有较大的比表面和界面,其纳米尺度表面形貌可以提供更短的电荷传递路径和更多的氧化还原活性位点^[15],并且内部较大空腔有利于反应物和产物进出。此外,独特的分级结构尺寸可以轻松地避免纳米粒子团簇,有利于催化剂在实际应用中分离和回收。模板法在合成中空/多孔结构中发挥着重要作用^[16-18],但其制备步骤相对复杂。无模板法因步骤简便而更受青睐^[19]。

近年来,研究人员采用不同方法制备了不同形貌的中空结构 Cu_2O 。Dong 等^[20]采用溶剂热法在乙二醇溶液、170 °C 和 24 h 条件下制备出分级中空结构 Cu_2O 。Lü 等^[21]以 NH_4^+ 为结构导向剂,抗坏血酸为还原剂,在 50 °C 下一锅快速合成了具有大比表面积($30.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的空心 Cu_2O 纳米球。虽然关于合成中空结构 Cu_2O 的研究很多,但是中空结构 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 复合材料的研究较少。Liu 等^[22]发现由 Cu_2O 部分还原为 Cu 的材料对 CO 和 CO_2 的电化学催化活性高于 Cu^+ 和 Cu^0 混合价态材料的活性。如果 Cu 完全氧化为氧化物或还原为金属,催化活性将急剧降低。Zhou 等^[23]将醋酸铜溶解在二甲基甲酰胺和乙醇的混合有机溶剂中,在 200 °C 电炉中加热 20 h 合成了空心球 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 。Chang 等^[24]以葡萄糖

和硫脲二甲酸为还原剂,通过两步液相还原法制备了中空八面体 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu}$ 。以上合成方法步骤复杂、耗时长,还使用了昂贵的有机溶剂,因此开发一种快速、经济,特别是一锅合成空心 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 光催化剂的方法仍然是一个重大挑战。

本工作采用一种简单、快速的方法,即以 $\text{H}_3\text{NO} \cdot \text{HCl}$ 为还原剂,在室温下将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ,得到中空截角八面体 Cu_2O ,接着加入 NaBH_4 溶液将 Cu_2O 表面 Cu^+ 还原为 Cu^0 ,得到中空结构 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 。重要的是,通过调整 NaBH_4 溶液的加入量实现了对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 金属半导体异质结材料中 Cu 含量的控制。在可见光照射下,以 MO 为目标降解物,评价样品光催化活性。本研究为提高电荷分离效率和光催化活性提供了一定的指导。

1 实验方法

1.1 试剂

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、氢氧化钠(NaOH)购自阿拉丁生化科技股份有限公司。叔丁醇(TBA)、对苯醌(BQ)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、 $\text{H}_3\text{NO} \cdot \text{HCl}$ 购自国药集团化学试剂有限公司。 NaBH_4 、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)购自天津凯达化工厂。以上试剂均为分析纯,未进一步提纯。

1.2 催化剂的制备

在室温、连续搅拌的情况下,将 50 mL 0.4 mol/L 的 NaOH 溶液迅速倒入 50 mL 0.1 mol/L 的 CuCl_2 溶液中,立刻生成蓝色絮状物;搅拌 10 min,加入 50 mL 0.2 mol/L 的 $\text{H}_3\text{NO} \cdot \text{HCl}$ 溶液,随着搅拌时间延长,溶液由深草绿色逐渐变为橙黄色。然后加入 50 mL 不同浓度(0.0067、0.0080、0.0100、0.0130、0.0200 mol/L)的 NaBH_4 溶液,磁力搅拌 10 min,静置 10 min 后对所得沉淀物离心、分离清洗。最后,将产物放入 60 °C 烘箱中干燥。催化剂按照加入的 NaBH_4 溶液浓度命名为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-x(x=0.0067、0.0080、0.0100、0.0130、0.0200)$ 。

1.3 催化剂的表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, 理学 220, 日本)确定催化剂晶体结构。采用透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2010, 日本)和扫描电子显微镜(SEM, 日立 S-4800, 日本)观察催化剂的形貌结构。采用 X 射线能谱仪(XPS, 赛默飞 ESCAIA B 250Xi, 美国)确定催化剂成分。采用荧光分光光度计(日立 F700, 日本)测试催化剂光致发光(PL)谱图, 激发波长 425 nm, 测试范围 450~800 nm。采用比表面积和孔径分析仪(贝士德 34-2000 PS2, 中国)对催化剂比表面积和孔径进行测试。采用红外热成像仪(福禄克 Ti25, 美国)记录催化剂在光照和催化过程中的温度。采用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS, 岛津-3600, 日本)确定催化剂光吸收特性。

1.4 光催化降解实验

以氙灯为光源, $\text{MO}(10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为目标降解物, 评价催化剂的光催化性能。取 50 mL MO 溶液和 50 mg 催化剂, 在黑暗中反应 0.5 h, 以消除其自身的吸附效应。然后在光照下继续反应 3 h, 每隔 0.5 h 取 5 mL 溶液。离心后, 取上层澄清溶液, 利用紫外-可见分光光度计进行测试。根据 MO 的吸收光谱图计算 MO 溶液浓度以及催化剂降解率。

2 结果与讨论

2.1 光催化材料的结构表征

图 1 是纯 Cu_2O (未加 NaBH_4 溶液)和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品的 XRD 图谱。衍射角 $2\theta=29.7^\circ$ 、 36.6° 、 42.5° 、 61.6° 、 73.8° 分别对应 Cu_2O 的(110)、(111)、(200)、(220)、(311)晶面, 与 Cu_2O (空间群 Pn_3m ; $a_0=0.4252 \text{ nm}$; JCPDS 05-0667)标准衍射峰一致。衍射

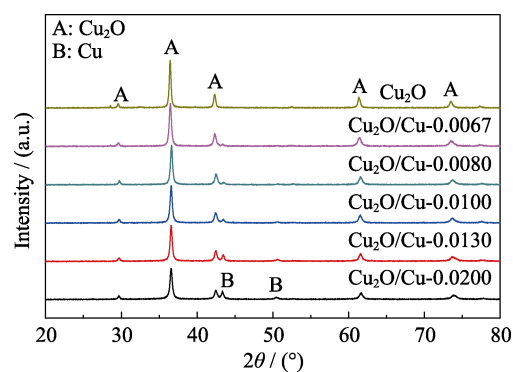


图 1 纯 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the pure Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ samples

角 $2\theta=43.3^\circ$ 、 50.4° 分别对应 Cu 的(111)、(200)晶面, 与 Cu(空间群 Fm_3m ; $a_0=0.3613 \text{ nm}$; JCPDS 04-0836)标准衍射峰一致, 说明合成的催化剂是 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 复合材料。随着 NaBH_4 加入量的增加, Cu 的(111)、(200)晶面衍射峰逐渐增强, 而 Cu_2O 的(111)晶面衍射峰逐渐减弱, 说明制备的催化剂中 Cu 含量随 NaBH_4 加入量的增加而增多, Cu_2O 含量随 NaBH_4 加入量的增加而减少。根据文献[25], 计算得出 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-x$ ($x=0.0067$ 、 0.0080 、 0.0100 、 0.0130 、 0.0200)复合材料中 Cu 质量分数依次为 8.39%、10.10%、12.46%、17.67%、24.53%。上述结果表明, NaBH_4 加入量对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 复合材料中 Cu_2O 与 Cu 含量起着至关重要的作用。

2.2 光催化材料的形貌表征

纯 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品的 SEM 照片如图 2 所示。纯 Cu_2O 呈截角八面体形貌, 表面被刻蚀出较大的孔, 从碎裂的形貌可以看出样品是空心结构(图 2(a))。随着 NaBH_4 的加入, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 微观形貌由截角八面体结构逐渐变成孔被填满的球形结构。从图 2(b)中还可以看到被刻蚀的截角八面体结构,

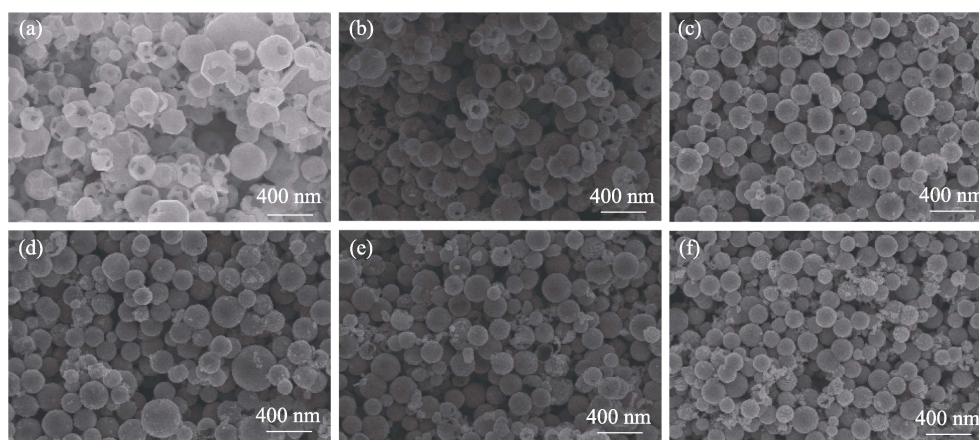


图 2 纯 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the pure Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ samples

(a) Pure Cu_2O ; (b-f) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ with 50 mL addition of NaBH_4 at concentration of (b) 0.0067, (c) 0.0080, (d) 0.0100, (e) 0.0130, and (f) 0.0200 mol/L

图 2(c, d) 中球形结构逐渐变得规则。加入 NaBH_4 使 Cu_2O 晶格失去 $\text{O}^{[26]}$, 导致 Cu 在表面重新排布, 形成球形形貌。图 2(e) 中, 除了有球形 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 外, 还出现了小颗粒状杂质; 图 2(f) 中小颗粒状杂质明显增多。这些杂质可能是球形 Cu_2O 还原为 Cu 单质后聚集形成的。所以, NaBH_4 还原 Cu_2O 是从表面逐渐深入, 随着 NaBH_4 加入量增加, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 表面包覆的 Cu 层越来越厚, 最终被还原为小颗粒的 Cu 单质。

图 3 是 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 样品的 TEM 照片。低倍率照片(图 3(a))显示 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 样品是松散的空心球形结构; 高倍率照片(图 3(b))显示空心球是由小颗粒堆积而成, 并且形成了小空隙。因此, 制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品是空心球形结构, 这对于设计具有高活性的空心球形催化剂具有重要意义。

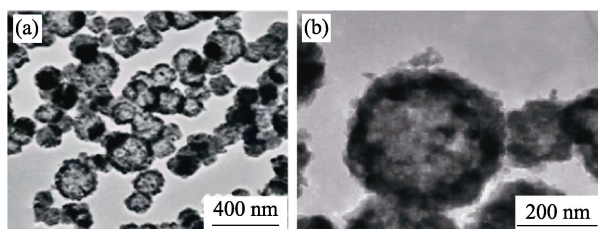


图 3 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 样品在(a)低倍率和(b)高倍率下的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 sample at (a) low and (b) high magnifications

2.3 光催化材料的元素成分表征

XPS 图谱能够反映材料表面元素的化学态。图 4(a) 是 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 样品的 XPS 全谱图, 可以看出样品中含有 Cu 、 O 、 C 元素。图 4(b) 是 $\text{Cu}2\text{p}$ 高分辨 XPS 图谱, 图中 932.7 和 952.5 eV 分别与 Cu^0/Cu^+ 的 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$ 特征峰相关^[27]。 Cu^0 和 Cu^+ 结合能仅差 0.2 eV, $\text{Cu}2\text{p}$ 高分辨 XPS 图谱难以区分, 因此采用 Cu -LMM 俄歇图谱区分 Cu^0 和 Cu^+ ^[28]。如图 4(c) 所示, 568.1 eV 对应于 Cu^0 , 570.4 eV 对应于 Cu^+ , 但是强度比 Cu^0 弱。图 4(d) 是 $\text{O}1\text{s}$ 高分辨 XPS 图谱, 531.9 eV 对应表面吸附氧, 530.1 eV 对应晶格氧^[13], 但是强度比表面吸附氧弱。XPS 一般只能测得金属材料表面 0.5~3.0 nm 深度的信息, 结合 XRD 和 SEM 分析可知 Cu^0 覆盖在 Cu_2O 表面, 所以下层的 Cu^+ 和晶格氧的结合能信号相对较弱^[29]。

2.4 光催化材料的光学性质

为了研究 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 的光吸收特性, 测试了纯 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图, 如图 5 所示。400~600 nm 范围内的吸收归因于 Cu_2O 带隙吸收; 600~800 nm 范围内的吸收归因于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 的 SPR 吸收。随着 NaBH_4 加入量增加, 纯 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -x(x=0.0067、0.0080、0.0100、0.0130) 样品的 SPR 效应依次增强, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0200 的 SPR 效应减弱, 这可能是小颗粒单质 Cu 的生成导致样

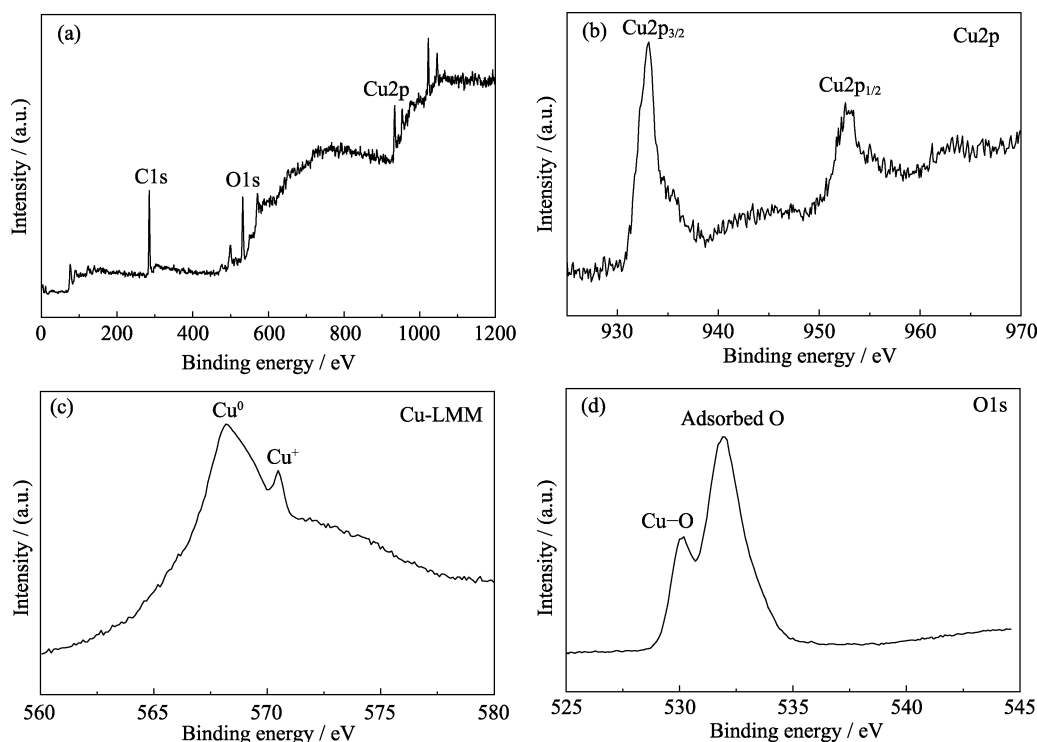


图 4 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 样品的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 sample

(a) Survey spectrum; (b) $\text{Cu}2\text{p}$; (c) Cu -LMM Auger spectrum; (d) $\text{O}1\text{s}$

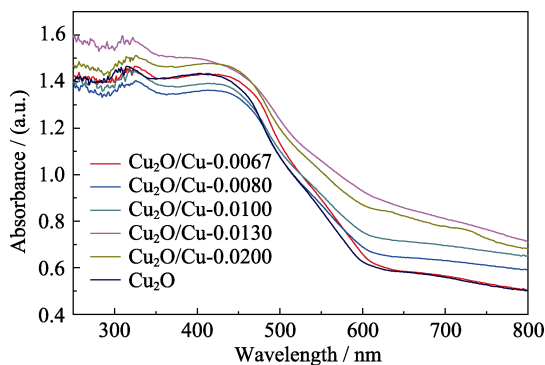


图5 纯 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品的紫外-可见漫反射光谱图
Fig. 5 UV-Vis diffuse reflection spectra of the pure Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ samples

Colorful figure is available on website

品中 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 含量减少。所以, 随着 Cu_2O 表面 Cu 含量的增加, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 复合材料对光的吸收能力逐渐增强。材料对光的吸收能力越强, 产生的光生电子(e^-)-空穴(h^+)越多。

PL 谱图常用来分析光生载流子的复合率^[30]。一般 PL 强度越强, e^- 和 h^+ 复合率越高。由图 6 可知, 489 nm 对应 Cu_2O 带边发射。与纯 Cu_2O 相比, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 复合材料在 489 nm 处的发射强度均变弱, 这可能是由于 Cu_2O 和 Cu 之间相互作用, 形成了有利于载流子分离和传输的异质结构^[31]。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0080$ 的荧光发射强度最弱, 说明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0080$ 载流子复合率最低。

2.5 光催化材料的比表面积

纯 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品的 N_2 吸附-脱附等温线如图 7 所示。所有催化剂都呈现 IV 型等温线和 H_3 型滞后环, 表明样品具有多孔结构。通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算催化剂比表面积、平均孔径和孔容, 结果如表 1 所示。随着 NaBH_4 加入量增加, 比表面积先缓慢增大, 随后迅速增大。孔容开始变化不大, 随后逐渐减小。 NaBH_4 对 Cu_2O 的还原使 Cu_2O 晶格失去 O, 导致颗粒尺寸变小, 所以比表面积起初只是小幅度增大;

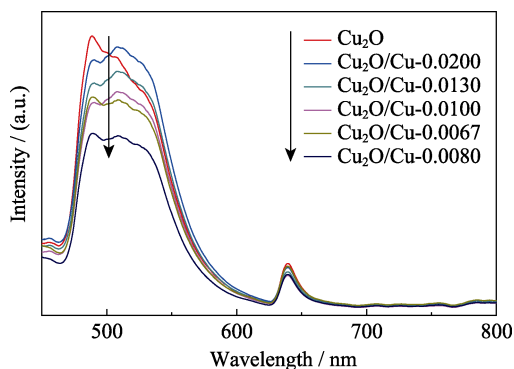


图6 纯 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品的 PL 谱图
Fig. 6 PL spectra of the pure Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ samples

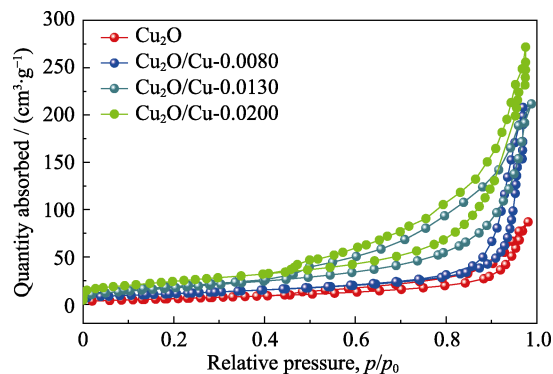


图7 纯 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品的 N_2 吸附-脱附等温线
Fig. 7 N_2 adsorption-desorption isotherms of the pure Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ samples

Colorful figure is available on website

表1 纯 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品的比表面积、平均孔径和孔容

Table 1 Specific surface area, average pore diameter and pore volume of the pure Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ samples

Sample	Specific surface area/($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter/nm	Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Pure Cu_2O	34.23	85.23	0.286
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0067$	37.11	55.34	0.279
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0080$	39.01	34.24	0.274
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0100$	41.19	32.56	0.263
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0130$	64.45	30.26	0.246
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0200$	88.79	26.35	0.221

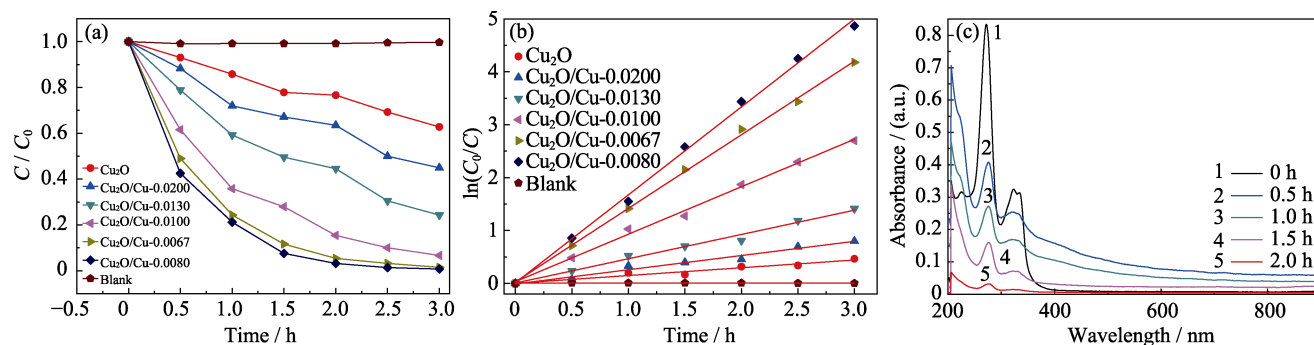
随着小颗粒 Cu 单质生成导致空心结构坍塌, 比表面积开始迅速增大。 NaBH_4 对 Cu_2O 的还原使 Cu 在 Cu_2O 表面重新排布, 孔径变小; 当有小颗粒 Cu 生成时, 孔容才发生明显变化。

2.6 光催化材料的催化性能

纯 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品对 MO 的催化降解曲线如图 8(a)所示。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 复合材料的光催化活性均比纯 Cu_2O 高。随着 NaBH_4 加入量增加, 光催化活性先增大后减小, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0080$ 样品光催化活性最好, 其在 3.0 h 内基本将 MO 完全降解。为了量化 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 复合材料的光催化活性, 采用伪一阶方程近似计算了降解速率常数(k):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (1)$$

式中, C 和 C_0 分别为 MO 的剩余浓度和初始浓度; t 为降解时间。由图 8(b)可知, 降解速率常数由小到大依次为纯 Cu_2O (0.1465 h^{-1})、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0200$ (0.2688 h^{-1})、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0130$ (0.4590 h^{-1})、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0100$ (0.8970 h^{-1})、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0067$ (1.3910 h^{-1})、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0080$ (1.6630 h^{-1})。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}-0.0080$ 样品

图 8 纯 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品对 MO 和 ENR 的催化性能Fig. 8 Catalytic performance of the pure Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ catalysts for MO and ENR

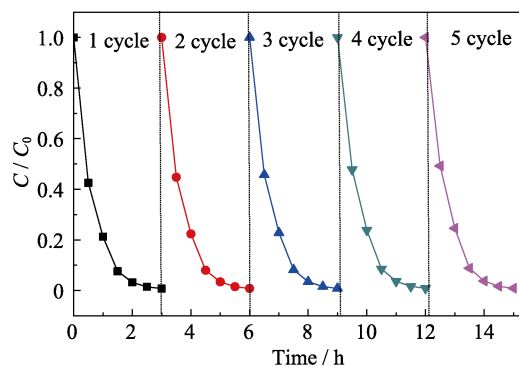
(a) Catalytic degradation curves of the pure Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ catalysts for MO; (b) Fitting plots of pseudo-first-order kinetics; (c) Absorption spectra of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 catalyst for ENR

的 k 为纯 Cu_2O 的 11.4 倍, 表明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品显著提高了 Cu 基可见光半导体的光催化活性。

同时研究了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 样品对无色 ENR 的光催化活性, 不同降解时间下 ENR 吸收光谱图如图 8(c)所示。从图中能够看出, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 对 ENR 的降解使 278 和 325 nm 处吸收峰变弱, 204 nm 处吸收峰增强。随着降解时间的延长, 204 nm 处吸收峰也在变弱。根据 278 nm 处的吸收系数, 计算出 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 对 ENR 的降解率在 2.0 h 达到 91.37%。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 对 ENR 的降解是喹诺酮或哌嗪环发生裂解、羟基化、脱羧, 最终矿化为 CO_2 、 H_2O 、 NO_3^- 和 F 的过程。因此, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 对无色污染物也有一定光催化作用。

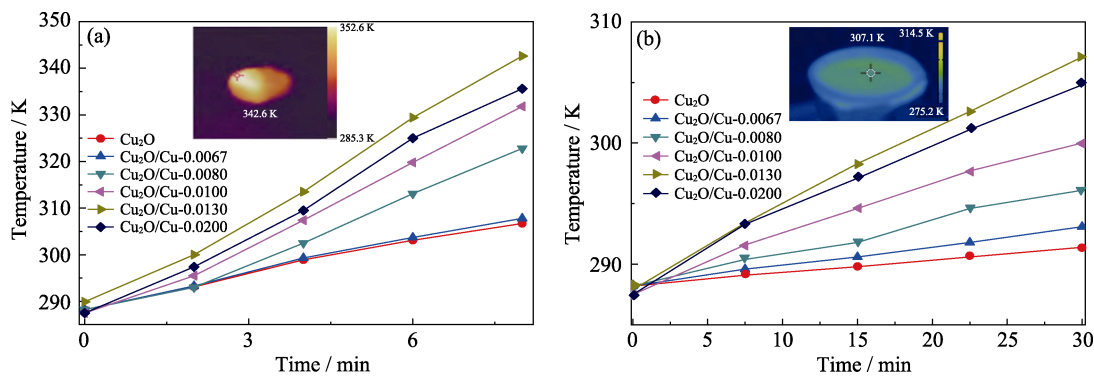
2.7 光催化剂的循环稳定性

稳定性也是评价催化剂性能一个重要因素^[32]。在相同条件下对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 催化剂进行了 5 次循环实验, 结果如图 9 所示。在重复使用光催化剂 5 次后, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 对 MO 的降解率没有明显减小。这表明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 在催化反应过程中是稳定的, 该复合材料具有优异的光催化活性和稳定性。

图 9 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 样品对光催化 MO 的循环稳定性Fig. 9 Cycle stability of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 sample for photocatalysis of MO

2.8 光催化材料的光热效应

光热效应是指材料将吸收光子能量转换为热能现象, 吸收能量在反应界面上充当加热器, 散发到周围溶液中。通常, 提高反应温度可以降低光催化体系表观活化能, 从而提高光催化活性^[33]。Cu 是很好的光热材料, 因此分析样品在可见光照射下和降解 MO 过程中温度随时间的变化。图 10(a) 为样品在光照 8 min 内温度随时间的变化曲线, 插

图 10 纯 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 样品表面温度随时间的变化Fig. 10 Time-dependent surface temperature changes of the pure Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ samples

(a) Time-dependent surface temperature under irradiation with inset showing infrared thermal image of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0130 sample irradiated for 8 min; (b) Time-dependent surface temperature during photocatalysis with inset showing infrared thermal image of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0130 sample photocatalytic degradation for 30 min

图是 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0130 在光照 8 min 时的红外热像图;图 10(b)是样品在降解 MO 过程中温度随时间的变化曲线,插图是 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0130 在光催化 30 min 时的红外热像图。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0130 在光照 8 min 和光催化 30 min 时表面温度分别升高到 342.6 和 307.1 K。样品表面总热能来自光源和光热效应两部分。外部光源引起的热变化不变,纯 Cu_2O 升温是光源照射引起的, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 复合材料升温除光源照射外,还由光热效应引起。小颗粒 Cu 不具有 SPR 效应,所以 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0200 光热效应降低。

2.9 光催化机理

为了阐明 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ -0.0080 复合材料的光催化机理,分别以 TBA($\cdot\text{OH}$ 清除剂)、BQ($\cdot\text{O}_2^-$ 清除剂)和 EDTA-2Na(h^+ 清除剂)为自由基捕获剂^[34-35],以确定光催化过程中的主要活性物质,结果如图 11 所示。加入 TBA、BQ 和 EDTA-2Na 后,MO 的降解率分别降低到 90%、57%和 39%。与添加 TBA 相比,加入 EDTA-2Na 和 BQ 显著降低了降解率,表明 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 在降解 MO 过程中起主要作用。

可以用金属/半导体接触理论解释 Cu 对 Cu_2O 光催化活性的促进作用。当光照射到催化剂表面时,Cu 的 SPR 效应增加了对可见光的吸收,同时 Cu_2O 吸收光子能量,使 e^- 从价带跃迁至导带。当金属 Cu 和半导体接触时,Cu 的功函数 W_m 小于 Cu_2O 的功函数 W_s ,导致 Cu_2O 的多子(热 h^+)从 Cu_2O 价带转移到 Cu, Cu_2O 能带向下弯曲,形成阻挡层,也就是肖特基势垒,阻挡了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 中 e^- 和 h^+ 的复合。同时 Cu_2O 吸收 Cu 因 SPR 产生的热量,也促进了该过程的发生。转移到 Cu 表面的 h^+ 可以直接与 MO 反应,留在 Cu_2O 导带中的 e^- 与吸附在表面的 O_2 反应,生成具有更强氧化能力的 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 与 h^+ 共同作用,将 MO 矿化为 CO_2 、 H_2O 等。

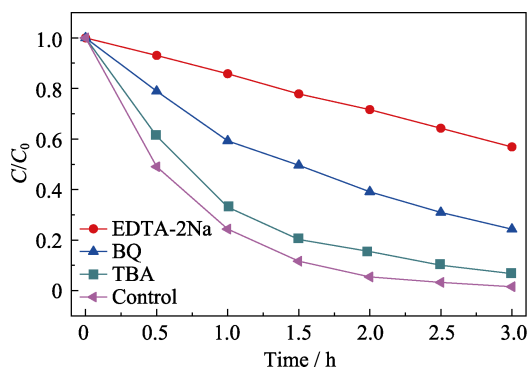


图 11 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 样品光催化降解 MO 的自由基捕获实验

Fig. 11 Free radical capture experiment of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -0.0080 sample for photocatalytic degradation of MO

当 NaBH_4 加入量较少时,表面只有一部分 Cu_2O 被还原,导带中 e^- 能够与表面吸附氧反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。随着 NaBH_4 加入量增加, Cu_2O 逐渐被 Cu 包围,导致 Cu_2O 导带中 e^- 无法与表面吸附氧反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 而使催化活性降低。表面 Cu 越厚,催化活性越低。当小颗粒的 Cu 生成时,催化活性进一步降低。在 Cu^0/TiO_2 光催化剂中也观察到 TiO_2 表面 Cu 厚度会对催化活性产生影响^[29]。

在异质结型半导体光催化剂中,界面和缺陷性质直接影响催化剂的光催化效率。好的界面和缺陷可以有效促进载流子分离,降低 e^- 和 h^+ 的复合率。在 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 异质结光催化剂中,Cu 是通过原位还原 Cu_2O 生成的,因此在 Cu_2O 和 Cu 之间有良好的接触界面, h^+ 转移到 Cu 表面要比与 Cu_2O 中 e^- 复合更快、更稳定。Zhang 等^[36]计算了 Cu 与 Cu_2O 载流子转移时间是 27 fs, e^- 能量弛豫时间是 170 fs。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 表面在还原过程中被重构为空心球形结构,表面悬挂键的数量增多,这些悬挂键能够强烈地吸附氧,也能够成为捕获 e^- 和 h^+ 的陷阱。Cu 光热效应对提高催化活性也有一定的辅助作用。因此,设计一种能够同时输入光能和热能的光催化剂,可为提高其催化活性提供一种有效的策略。

3 结论

本研究在不使用任何模板和添加剂情况下,采用一锅湿化学原位还原法制备了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 光催化剂。加入还原剂 NaBH_4 能够将截角八面体 Cu_2O 还原为空心球形的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$, 这种结构能够提供更多的活性位点。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 表面 Cu 层随 NaBH_4 加入量增加而增厚。虽然 Cu 含量增多提高了催化剂对可见光的吸收,但生成的 Cu 过多会阻挡 Cu_2O 导带中的 e^- 与表面氧反应生成强氧化性的 $\cdot\text{O}_2^-$ 。通过控制 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 中 Cu 含量,最大程度地发挥 Cu_2O 和 Cu 之间的协同效应,从而实现了最优的光催化活性。Cu 的光热效应对提高 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 光催化活性也起到一定辅助作用。本研究为控制空心球形结构 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 复合材料的合成提供了一种有效策略,并为金属氧化物异质结设计提供了思路。

参考文献:

- [1] SINGHA A, KAISHYOP J, KHAN T S, *et al.* Visible-light-driven toluene oxidation to benzaldehyde over WO_3 nanostructures. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, **6**(23): 21818.
- [2] JIAN L, ZHAO H, DONG Y M, *et al.* Graphite carbon ring modified carbon nitride with a strong built-in electric field for high

- photocatalysis-self-Fenton performance. *Catalysis Science & Technology*, 2022, **12**(24): 7379.
- [3] TOE C Y, LAMERS M, DITTRICH T, *et al.* Facet-dependent carrier dynamics of cuprous oxide regulating the photocatalytic hydrogen generation. *Materials Advances*, 2022, **3**(4): 2200.
- [4] ONG W J, TAN L L, CHAI S P, *et al.* Highly reactive {001} facets of TiO₂-based composites: synthesis, formation mechanism and characterization. *Nanoscale*, 2014, **6**(4): 1946.
- [5] YANG C, LIU Z L, SU Z L, *et al.* Combined effect of oxygen vacancies and mesopore sizes in ZnO/SiO₂ adsorbents on boosting the H₂S removal efficiency in moist conditions. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(49): 2409214.
- [6] LI W J, DA P M, ZHANG Y Y, *et al.* WO₃ nanoflakes for enhanced photoelectrochemical conversion. *ACS Nano*, 2014, **8**(11): 11770.
- [7] BANIAMERIAN H, SHOKROLLAHZADEH S, SAFAVI M, *et al.* Visible-light-activated Fe₂O₃-TiO₂ nanoparticles enhance biofouling resistance of polyethersulfone ultrafiltration membranes against marine algae *Chlorella vulgaris*. *Scientific Reports*, 2024, **14**: 24831.
- [8] XIONG L K, ZHANG X, CHEN L, *et al.* Geometric modulation of local CO flux in Ag@Cu₂O nanoreactors for steering the CO₂RR pathway toward high-efficacy methane production. *Advanced Materials*, 2021, **33**(32): 2101741.
- [9] LIU W Q, BAI P Y, WEI S L, *et al.* Electron-rich Cu⁰-Cu₂O heterogeneous interface constructed via controllable electrochemical reconstruction for a single CO₂ deep-reduction product ethylene. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, **348**: 123831.
- [10] KIM H E, WI D H, LEE J S, *et al.* Photoelectrochemical nitrate and nitrite reduction using Cu₂O photocathodes. *ACS Energy Letters*, 2024, **9**(5): 1993.
- [11] WU E T, HUANG M H. Photocatalytic oxidative amine coupling with 4-nitrophenylacetylene-modified Cu₂O polyhedra. *ACS Catalysis*, 2023, **13**(22): 14746.
- [12] CHEN B H, KUMAR G, WEI Y J, *et al.* Experimental revelation of surface and bulk lattices in faceted Cu₂O crystals. *Small*, 2023, **19**(44): 2303491.
- [13] ZHANG Y Y, CHEN Y X, WANG X W, *et al.* Low-coordinated copper facilitates the *CH₂CO affinity at enhanced rectifying interface of Cu/Cu₂O for efficient CO₂-to-multicarbon alcohols conversion. *Nature Communications*, 2024, **15**: 5172.
- [14] ZHANG Z H, SONG R, YU Z Y, *et al.* Crystal-plane effect of Cu₂O templates on compositions, structures and catalytic performance of Ag/Cu₂O nanocomposites. *CrystEngComm*, 2019, **21**(12): 2002.
- [15] ZHU M Y, CHENG Y K, LUO Q, *et al.* A review of synthetic approaches to hollow nanostructures. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, **5**(6): 2552.
- [16] ZHANG F, LIU T Y, LI M Y, *et al.* Multiscale pore network boosts capacitance of carbon electrodes for ultrafast charging. *Nano Letters*, 2017, **17**(5): 3097.
- [17] POOLAKKANDY R R, MENAMPARAMBATH M M. Soft-template-assisted synthesis: a promising approach for the fabrication of transition metal oxides. *Nanoscale Advances*, 2020, **2**(11): 5015.
- [18] CUI L L, WANG C C, ZHANG H W, *et al.* Facile one-step dialysis strategy for fabrication of hollow complex nanoparticles. *Chemical Communications*, 2019, **55**(62): 9120.
- [19] FANG Y J, YU X Y, LOU X W. Formation of hierarchical Cu-doped CoSe₂ microboxes via sequential ion exchange for high-performance sodium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2018, **30**(21): 1706668.
- [20] DONG Y L, TAO F F, WANG L X, *et al.* One-pot preparation of hierarchical Cu₂O hollow spheres for improved visible-light photocatalytic properties. *RSC Advances*, 2020, **10**(38): 22387.
- [21] LV T T, XING H Z, YANG H M, *et al.* Rapid synthesis of Cu₂O hollow spheres at low temperature and their catalytic performance for the decomposition of ammonium perchlorate. *CrystEngComm*, 2021, **23**(45): 7985.
- [22] LIU B Q, YAO X, ZHANG Z J, *et al.* Synthesis of Cu₂O nanostructures with tunable crystal facets for electrochemical CO₂ reduction to alcohols. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(33): 39165.
- [23] ZHOU B, LIU Z G, ZHANG H J, *et al.* One-pot synthesis of Cu₂O/Cu self-assembled hollow nanospheres with enhanced photocatalytic performance. *Journal of Nanomaterials*, 2014, **2014**: 291964.
- [24] CHANG J Y, BAO Q W, ZHANG C, *et al.* Rapid preparation and photocatalytic properties of octahedral Cu₂O@Cu powders. *Advanced Powder Technology*, 2021, **32**(1): 144.
- [25] CHANG Y, TEO J J, ZENG H C. Formation of colloidal CuO nanocrystallites and their spherical aggregation and reductive transformation to hollow Cu₂O nanospheres. *Langmuir*, 2005, **21**(3): 1074.
- [26] ZHU S C, CHEN Z Y, LIU Z P, *et al.* Thermodynamics and catalytic activity of the reduced Cu on a Cu₂O surface from machine learning atomic simulation. *ACS Materials Letters*, 2024, **6**(8): 3690.
- [27] YUE Y M, ZHANG P X, WANG W, *et al.* Enhanced dark adsorption and visible-light-driven photocatalytic properties of narrower-band-gap Cu₂S decorated Cu₂O nanocomposites for efficient removal of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **384**: 121302.
- [28] BAO Y C, CHEN K Z. A novel Z-scheme visible light driven Cu₂O/Cu/g-C₃N₄ photocatalyst using metallic copper as a charge transfer mediator. *Molecular Catalysis*, 2017, **432**: 187.
- [29] SARAEV A A, KURENKOVA A Y, MISHCHENKO D D, *et al.* Cu/TiO₂ photocatalysts for CO₂ reduction: structure and evolution of the cocatalyst active form. *Transactions of Tianjin University*, 2024, **30**(2): 140.
- [30] XU B G, WANG B, ZHANG H Y, *et al.* Z-scheme Cu₂O nanoparticle/graphite carbon nitride nanosheet heterojunctions for photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, **5**(6): 8475.
- [31] LI Z J, WANG M Z, JIA Y Y, *et al.* CeO₂/Cu₂O/Cu tandem interfaces for efficient water-gas shift reaction catalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(26): 31584.
- [32] LI D Y, ZAN J, WU L P, *et al.* Heterojunction tuning and catalytic efficiency of g-C₃N₄-Cu₂O with glutamate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, **58**(10): 4000.
- [33] ZHANG Z J, WANG W Z, GAO E P, *et al.* Photocatalysis coupled with thermal effect induced by SPR on Ag-loaded Bi₂WO₆ with enhanced photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(49): 25898.
- [34] WANG Y B, ZHAO X, CAO D, *et al.* Peroxymonosulfate enhanced visible light photocatalytic degradation bisphenol A by single-atom dispersed Ag mesoporous g-C₃N₄ hybrid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **211**: 79.
- [35] MEI W D, LI D Y, XU H M, *et al.* Effect of electronic migration of MIL-53(Fe) on the activation of peroxymonosulfate under visible light. *Chemical Physics Letters*, 2018, **706**: 694.
- [36] ZHANG H, DIAO J F, LIU Y H, *et al.* In-situ-grown Cu dendrites plasmonically enhance electrocatalytic hydrogen evolution on facet-engineered Cu₂O. *Advanced Materials*, 2023, **35**(42): 2305742.