

# 纳米Cu<sub>2</sub>O/珍珠贝壳复合光催化材料的制备与表征\*

邹晓兰<sup>1,2</sup> 朱校斌<sup>1\*\*</sup> 于艳卿<sup>1,2</sup> 李超峰<sup>1,2</sup> 李红<sup>1,2</sup>  
王新亭<sup>1</sup> 周利<sup>1</sup> 郭书举<sup>1</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所, 青岛, 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京, 100049)

**摘要** 以煅烧后的珍珠贝壳为载体,采用原位水解法制备出纳米Cu<sub>2</sub>O/珍珠贝壳复合光催化材料.通过活性大红染料 B-3G 的脱色实验对光催化材料的活性进行讨论,并采用 XRD、SEM、EDS、FT-IR 和 UV-Vis 对材料进行表征.结果表明,以 1050 °C 煅烧的珍珠贝壳为载体制备的纳米Cu<sub>2</sub>O/珍珠贝壳复合材料的光催化活性最强. Cu<sub>2</sub>O 颗粒产率高且呈椭球状,平均粒径为 20 nm;水解负载过程中, Cu<sub>2</sub>O 颗粒与珍珠贝壳载体间形成了新的化学键. 纳米Cu<sub>2</sub>O/珍珠贝壳复合材料对紫外光及可见光均有良好的吸收.

**关键词** 珍珠贝壳, 原位水解, 纳米Cu<sub>2</sub>O, 光催化.

纳米Cu<sub>2</sub>O是一种金属缺位 p 型半导体光催化材料,其禁带在 2.0—2.2 eV 之间,可被波长 ≤600 nm 的光激发<sup>[1]</sup>,是一种可充分利用太阳辐射进行光催化反应的材料.为提高纳米Cu<sub>2</sub>O的回收和重复利用率,并使纳米Cu<sub>2</sub>O的光生电子和空穴迅速扩散至表面并与捕获剂有效结合,近年来许多研究人员分别选用沸石<sup>[2]</sup>、蒙脱石<sup>[3]</sup>、碳纳米管<sup>[4-5]</sup>、玻璃纤维<sup>[6]</sup>、石墨烯<sup>[7]</sup>、阳离子交换树脂<sup>[8]</sup>、壳聚糖<sup>[9]</sup>等为载体实现纳米Cu<sub>2</sub>O的固定和光催化活性的提高.

海水养殖业和海产品加工业每年产生大量贝壳废弃物,通常以填埋的方式处置<sup>[10]</sup>.贝壳的资源化利用是减少贝壳废弃物产量、提高贝壳利用附加值的关键.贝壳中含有 95% 左右的碳酸钙和少量有机物<sup>[11]</sup>,经过煅烧的贝壳孔隙率高、孔径分布均匀、比表面积大,是一种可去除气体和水体中污染物的优异无机吸附材料<sup>[10,12]</sup>,也可作为载体实现纳米材料的固定<sup>[13]</sup>.

本研究将废弃的马氏珍珠贝壳活化后作为载体,采用原位水解法成功制备出纳米Cu<sub>2</sub>O/珍珠贝壳复合光催化材料,考察了材料对活性大红染料 B-3G 的脱色性能,并对该材料进行表征.

## 1 实验部分

### 1.1 光催化材料的制备

将马氏珍珠贝壳(取自广东岸华集团有限公司)在 0.1% 的盐酸中浸泡 0.5 h,酸洗去除表面有机和无机杂质.用二次蒸馏水洗涤、烘干.用马弗炉分别在 500 °C、700 °C、800 °C、900 °C、1050 °C 5 个不同温度下分别对珍珠贝壳煅烧 2 h,磨碎后 100 目过筛.

采用流程简易、过程无毒的原位水解法使珍珠贝壳负载纳米Cu<sub>2</sub>O.常温下向 100 mL 2.0 mol·L<sup>-1</sup>的 NaCl 溶液中加入 0.5 g 十二烷基苯磺酸钠分散剂形成热力学稳定的微反应体系,投入 1.0 g CuCl<sub>2</sub>,持续搅拌使之分散均匀,再加入 1.0 g 不同温度煅烧的贝壳粉,持续搅拌 0.5 h.产物经抽滤、超声波振荡清洗,再用二次蒸馏水冲洗 4—6 次去除多余分散剂和 Cl<sup>-</sup>,放入干燥箱中 60 °C 恒温干燥 6 h. 500 °C、700 °C、800 °C、900 °C、1050 °C 5 个温度煅烧的珍珠贝壳负载Cu<sub>2</sub>O复合材料分别记为样品 a、b、c、d、e.

### 1.2 材料的催化活性实验

可见光催化反应器由玻璃冷却水套(内径 95 mm,外径 120 mm)、玻璃试管(直径 18mm)和碘钨灯(飞利浦,500 W)组成.以初始浓度为 40 mg·L<sup>-1</sup>的活性大红染料 B-3G 溶液为模拟废水,取 15 mL 移入

2010 年 10 月 11 日收稿.

\* 国家 863 项目(2006AA06Z362); 国家海洋局公益性项目(200905021-4)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: xbzhu@ms.qdio.ac.cn

试管中,投加 30 mg 样品,并向试管通入空气,提供氧气作为电子捕获剂,同时搅拌反应体系. 光催化 1 h 后将溶液高速离心分离,用紫外可见分光光度计(北京普析通用 T6 型)测定其在 509 nm 波长下的吸光度. 光催化效率用 B-3G 的脱色率衡量:

$$D = (C_0 - C)/C_0 \times 100\% = (A_0 - A)/A_0 \times 100\%$$

其中, $C_0$ 、 $C$ 、 $A_0$ 、 $A$  分别表示 B-3G 的初始浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、脱色后浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、初始吸光度和脱色后吸光度. 使用过的材料经固液分离后,继续加入 15 mL 浓度为  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 B-3G 溶液,在同样条件下进行光催化反应,探讨其多次光催化反应的活性.

### 1.3 样品的表征

利用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对材料进行物化分析;用日本 JEOL 公司 JSM-6700F 型扫描电镜(SEM)对材料粉体进行表面形态观察和能谱(EDS)分析;使用美国 LLC 公司 Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定材料的红外吸收,KBr 压片;在美国 Varian 公司 Cary5000 型紫外可见光谱仪(UV-Vis)上测定材料的光学性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化活性实验

肉眼观察,样品 a、b 呈绿色,样品 c 呈黄绿色,样品 d、e 呈黄色. 图 1 为 5 个样品分别进行 5 次可见光催化 B-3G 的脱色实验,并设置样品 e 的避光多次吸附对照实验. 结果显示,样品 a 和样品 b 分别在使用了 2 次和 3 次后已无继续去除 B-3G 的能力,说明 a、b 两个样品去除溶液中 B-3G 主要是依靠吸附作用,而光催化活性很弱,吸附达到饱和后无法进一步去除染料分子. 由此可以推断,珍珠贝壳经过  $\leq 700 \text{ }^\circ\text{C}$  的煅烧后作为载体,并不能使 CuCl 水解合成有效的光催化材料. 样品 c、d、e 重复使用 5 次均能在一定程度上使 B-3G 溶液脱色,说明除吸附作用外,该 3 个样品均具有一定催化能力. 该 3 个样品中,e 的活性最好. 对比实验发现,避光条件下样品 e 对 B-3G 的首次吸附去除率为 81.3%,3 次使用后去除率下降至 30% 左右,4 次以后基本无法靠吸附作用去除 B-3G;而光照条件下,样品 e 对 B-3G 的首次光催化脱色率达到 98.1%,重复使用 3 次后仍能使 B-3G 的脱色率达到 90% 以上,5 次使用后脱色率降为 50.1%. 相对黄智等<sup>[14]</sup>合成的纯 Cu<sub>2</sub>O 粒子而言,本研究以  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  煅烧的珍珠贝壳为载体,制备纳米 Cu<sub>2</sub>O/珍珠贝壳复合材料的光催化活性大为提高,且 Cu<sub>2</sub>O 寿命延长,可以多次重复使用.

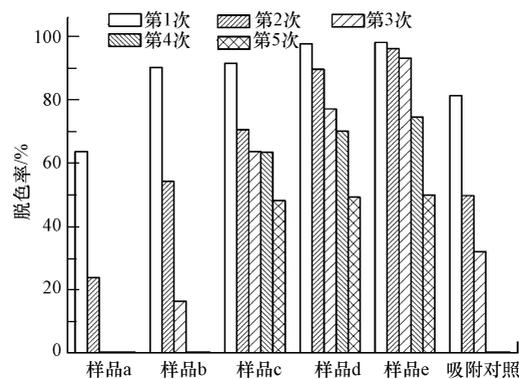


图 1 不同样品的 5 次光催化效率

Fig. 1 Photocatalytic efficiency of different photocatalysts for 5 repeated use

### 2.2 X 射线衍射分析

对 5 种不同温度煅烧的贝壳粉及 5 个复合样品分别进行了 XRD 物化分析. 图 2 显示在不同温度下煅烧珍珠贝壳的 XRD 谱图. 与 JCPDS 标准卡对照,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700 \text{ }^\circ\text{C}$  煅烧的珍珠贝壳以  $\text{CaCO}_3$  为主要成分;  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  煅烧时,部分  $\text{CaCO}_3$  分解, XRD 衍射图谱开始出现  $\text{CaO}$  的特征峰;  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  煅烧的样品以  $\text{CaO}$  为主要成份,少量  $\text{CaCO}_3$  尚未分解;  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  煅烧样品的图谱中  $\text{CaCO}_3$  特征峰已完全消失,贝壳完全由  $\text{CaO}$  组成.

图3为5种复合材料样品的XRD谱图.由图3看出,样品a、b均主要由 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{CuCl}$ 组成;样品c中部分 $\text{CuCl}$ 水解产生 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,但 $\text{CuCl}$ 仍大量存在;样品d中 $\text{Cu}_2\text{O}$ 已大量生成,但仍有少量的 $\text{CuCl}$ 未水解;样品e中 $\text{CuCl}$ 的特征峰消失, $\text{CuCl}$ 完全水解产生 $\text{Cu}_2\text{O}$ .图3表明,500℃和700℃煅烧珍珠贝壳的主要成分 $\text{CaCO}_3$ 不能为 $\text{CuCl}$ 的水解提供足够的碱度;而经过800℃以上煅烧的珍珠贝壳含 $\text{CaO}$ 成分,为 $\text{CuCl}$ 水解提供了必要的碱度.其中经过1050℃煅烧的珍珠贝壳,其 $\text{CaCO}_3$ 完全分解成 $\text{CaO}$ ,可制备出 $\text{Cu}_2\text{O}$ 产率较高的复合材料.对比1050℃煅烧的珍珠贝壳的图谱与样品e的图谱发现,样品e在 $2\theta$ 为 $36.40^\circ$ 、 $42.36^\circ$ 和 $61.34^\circ$ 处出现很强的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 衍射峰;在 $2\theta$ 为 $32.30^\circ$ 、 $37.48^\circ$ 和 $53.94^\circ$ 的 $\text{CaO}$ 衍射峰强度均减弱,在 $2\theta$ 为 $64.32^\circ$ 处的 $\text{CaO}$ 衍射峰消失.可能原因是 $\text{CaO}$ 参与了 $\text{CuCl}$ 在其表面的水解过程并发生相互作用,并且贝壳表面被大量生成的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 晶体覆盖.根据 $\text{Cu}_2\text{O}$ 在 $2\theta = 36.35^\circ$ 处的半高宽,由谢乐公式计算 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的平均粒径为20 nm.

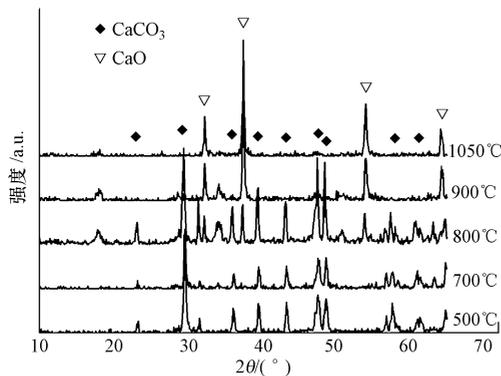


图2 不同温度煅烧珍珠贝壳的XRD图谱

Fig. 2 The XRD patterns of pearl shells prepared at different temperatures

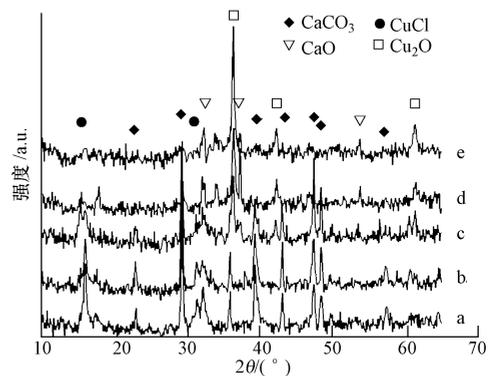


图3 不同复合材料的XRD图谱

Fig. 3 The XRD patterns of five composite photocatalysts

### 2.3 扫描电镜及能谱分析

由以上分析可知,样品e是 $\text{Cu}_2\text{O}$ 产率最高且活性最强的光催化复合材料,图4和图5分别为样品e及其珍珠贝壳载体的SEM照片和EDS谱图.

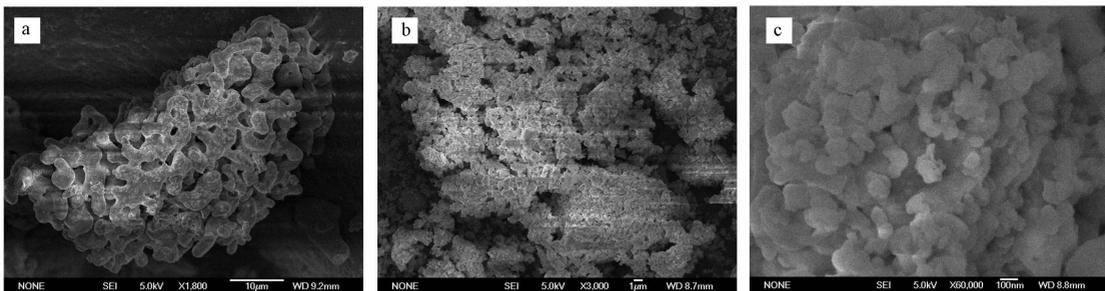


图4 样品e及其载体的SEM照片

(a)为1050℃煅烧的珍珠贝壳载体,(b)、(c)均为样品e

Fig. 4 SEM images of Sample e and its carrier

图4(1)表明,载体珍珠贝壳经过1050℃煅烧,其中有机物全部分解, $\text{CaCO}_3$ 彻底分解为 $\text{CaO}$ ,大量 $\text{CO}_2$ 气体逸出,使贝壳表面出现微米级的均匀大孔,孔通道弯曲并相连通.图4(b)显示,复合材料的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 颗粒充分占据载体的微米级大孔通道,布满珍珠贝壳载体表面并与其紧密结合,进一步形成较小的微孔;经放大后由图4(c)显示,生成的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 颗粒呈椭圆形,在载体表面分布均匀,并与载体结合紧密.纳米 $\text{Cu}_2\text{O}$ 被成功负载在贝壳的表面,一方面归因于高温煅烧的贝壳具有丰富的孔隙和巨大的比表面积,另一方面归因于贝壳自身提供的碱度为 $\text{CuCl}$ 的原位水解提供了位点.由图5的EDS图谱分析,珍珠贝壳经过1050℃煅烧, $\text{CaO}$ 成为主要成分,除因吸附空气中的 $\text{CO}_2$ 而显示C峰之外,其它微量元素杂质峰很小,杂质含量少;样品e的能谱图多了Cu的元素峰,没有出现其它元素峰,证明利用贝壳自身碱度

采用原位水解法可制备出理想的纳米Cu<sub>2</sub>O/珍珠贝壳复合材料。

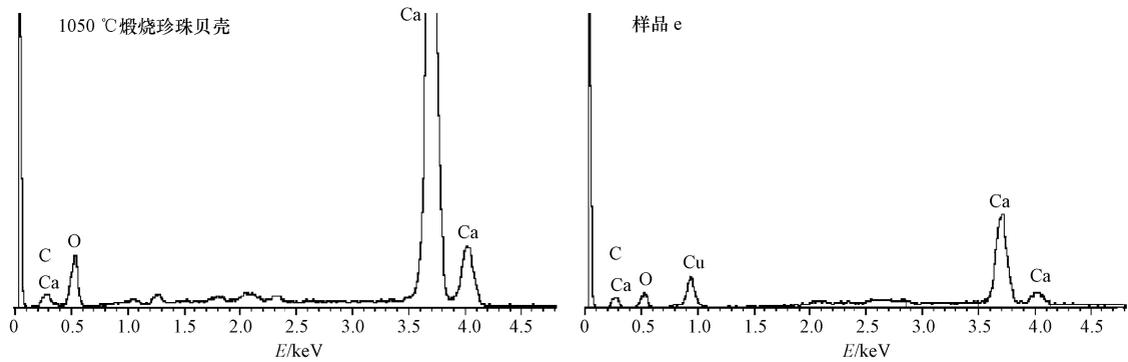


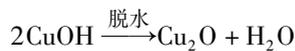
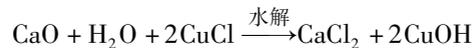
图 5 样品 e 及其载体的 EDS 图谱

Fig. 5 EDS spectra of Sample e and its carrier

#### 2.4 红外光谱分析

图 6 是样品的 FT-IR 图谱,纯Cu<sub>2</sub>O按照文献[14]中的水解方法制备.与 1050 °C煅烧的珍珠贝壳粉的图谱和纯Cu<sub>2</sub>O的图谱对比可知,样品 e 在 3642.86 cm<sup>-1</sup>的尖锐吸收峰为珍珠贝壳支架的特征吸收峰,位于 3446.28 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是Cu<sub>2</sub>O吸附水分子后羟基的弯曲振动所致. Cu<sub>2</sub>O的特征吸收峰位于 625 cm<sup>-1</sup>处<sup>[5]</sup>,按照文献[14]的水解方法制备的Cu<sub>2</sub>O特征吸收峰位于 631.18 cm<sup>-1</sup>处;样品 e 中的Cu<sub>2</sub>O在珍珠贝壳表面原位合成后,其吸收峰偏移至 621.86 cm<sup>-1</sup>处.样品 e 在 1483.03 cm<sup>-1</sup>和 871.67 cm<sup>-1</sup>分别出现纯Cu<sub>2</sub>O和珍珠贝壳的红外吸收图谱均未出现的强烈吸收峰,证明样品 e 中 CaO 和Cu<sub>2</sub>O之间经原位水解作用形成了新的化学键.由此推断,用水解法使贝壳负载Cu<sub>2</sub>O分为 2 种形式:

(1) CuCl 利用贝壳水解产生的游离 OH<sup>-</sup>,先水解再脱水形成独立的Cu<sub>2</sub>O粒子并沉积在贝壳表面.



(2) CuCl 直接与贝壳相互作用,经原位水解和脱水形成新的化学键.

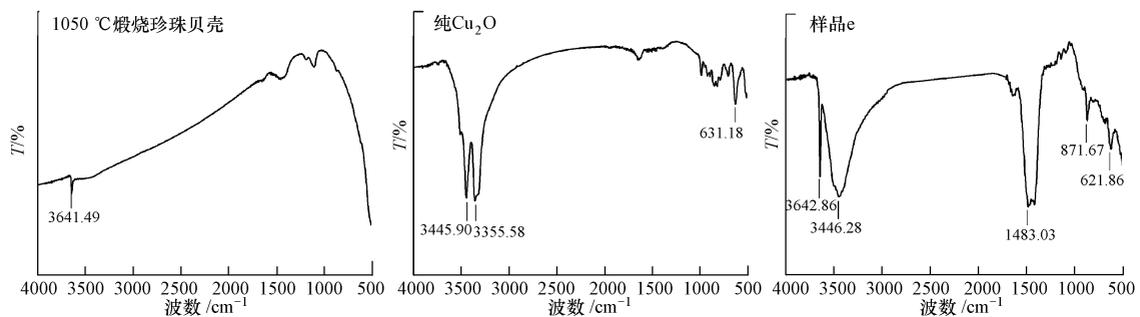
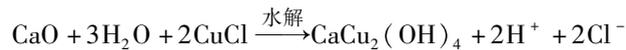


图 6 1050 °C煅烧珍珠贝壳、纯 Cu<sub>2</sub>O 和样品 e 的 FT-IR 图谱

Fig. 6 FT-IR spectra of pearl shells calcined at 1050 °C, pure Cu<sub>2</sub>O and Sample e

#### 2.5 紫外可见吸收光谱分析

图 7 是 1050 °C煅烧珍珠贝壳、样品 e 及纯Cu<sub>2</sub>O的 UV-Vis 图谱.与珍珠贝壳的吸收曲线对比,样品 e 在紫外光及可见光区域均有强而宽的吸收,其吸收曲线与纯Cu<sub>2</sub>O相似;该样品在可见光区域的吸光度较纯Cu<sub>2</sub>O有小于 0.04 的微小差距,光谱没有发生蓝移和红移. UV-Vis 分析证明,纳米Cu<sub>2</sub>O/珍珠贝壳复合光催化材料中作为载体的珍珠贝壳对Cu<sub>2</sub>O的光化学性能不产生影响,纳米Cu<sub>2</sub>O/珍珠贝壳复合材料是一种既能够利用紫外光又能够利用可见光的新型光催化剂.

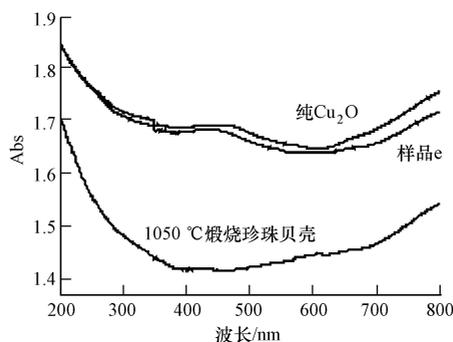


图 7 1050 °C 煅烧珍珠贝壳、纯  $\text{Cu}_2\text{O}$  和样品 e 的 UV-Vis 吸收图谱

Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of pearl shells calcined at 1050 °C, pure  $\text{Cu}_2\text{O}$  and Sample e

### 3 结论

在由 NaCl 和十二烷基苯磺酸钠组成的微反应体系中加入一定比例 CuCl 和活化贝壳粉载体,经原位水解法负载纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  颗粒,合成纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$ /珍珠贝壳复合光催化材料. 活性大红染料 B-3G 的脱色实验表明,以 1050 °C 煅烧的珍珠贝壳为载体制备的纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$ /珍珠贝壳复合材料催化活性最强. 负载的  $\text{Cu}_2\text{O}$  颗粒呈椭球状,平均粒径为 20 nm,紧密负载在珍珠贝壳载体上,并与贝壳载体共同参与水解过程形成新的化学键. 纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$ /珍珠贝壳复合材料对紫外光和可见光均有很好的吸收.

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Hara M, Kondo T, Komoda M, et al.  $\text{Cu}_2\text{O}$  as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation [J]. Chem Commun, 1998, 3:357-358
- [ 2 ] Zahmakiran M, Özkır S. Preparation and characterization of zeolite framework stabilized cuprous oxide nanoparticles [J]. Mater Lett, 2009,63(12): 1033-1036
- [ 3 ] Kakuta S, Abe T. Photocatalytic activity of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles prepared through novel synthesis method of precursor reduction in the presence of thiosulfate [J]. Solid State Sci, 2009,11(8): 1465-1469
- [ 4 ] Reddy K R, Sin B C, Yoo C H, et al. A new one-step synthesis method for coating multi-walled carbon nanotubes with cuprous oxide nanoparticles [J]. Scripta Mater, 2008,58(11):1010-1013
- [ 5 ] Yu Y, Ma L L, Huang W Y, et al. Coating MWNTs with  $\text{Cu}_2\text{O}$  of different morphology by a polyol process [J]. J Solid State Chem, 2005,178(5):1488-1494
- [ 6 ] Ramírez-Ortiz J, Ogura T, Medina-Valtierra J, et al. A catalytic application of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and CuO films deposited over fiberglass [J]. Appl Surf Sci, 2001,174(34):177-184
- [ 7 ] Xu C, Wang X, Yang L, et al. Fabrication of a graphene-cuprous oxide composite [J]. J Solid State Chem, 2009,182(9): 2486-2490
- [ 8 ] 姚红霞, 嘎日迪, 杨保军, 等. 离子交换法纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  的制备及光催化性能的研究 [J]. 分子催化, 2009,23(2):173-176
- [ 9 ] Chen J Y, Zhou P J, Li J L, et al. Studies on the photocatalytic performance of cuprous oxide/chitosan [J]. Carbohydr Polym, 2008,72(1): 128-132
- [ 10 ] Yeom S H, Jung K Y. Recycling wasted scallop shell as an adsorbent for the removal of phosphate [J]. J Ind Eng Chem, 2009,15(1): 40-44
- [ 11 ] Currey J D. Mechanical-properties of mother of pearl in tension [J]. Proc R Soc Lond Ser B-Biol Sci, 1977,196(1125):443-463
- [ 12 ] 卢欢亮, 王伟. 改性钙基吸附剂对垃圾焚烧模拟烟气中镉的吸附研究 [J]. 环境科学学报, 2005,25(8):999-1003
- [ 13 ] 李泳, 张兆霞, 宋文东. 以贝壳粉为载体的纳米二氧化钛浸渍方法 [P]. 中国, 200810026525, 2009, 1, 28
- [ 14 ] 梅光军, 师伟, 解科峰, 等. 纳米氧化亚铜的制备及其光催化性能研究 [J]. 资源环境与工程, 2007,21(3):335-338

