

溶剂热法制备碳纳米纤维负载 Cu_2O 光催化材料

王元前, 刘琳, 姚菊明

(浙江理工大学, 材料与纺织学院, 教育部先进纺织材料与制备技术重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 以乙酸铜为原料, 碳纳米纤维为基材, 采用溶剂热法制备碳纳米纤维负载氧化亚铜($\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$)光催化材料。比较了丙三醇、乙二醇和二甘醇三种不同反应溶剂对生成 Cu_2O 的还原能力和分散性能; 并以甲基橙为模拟有机污染物, 研究 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 复合材料在可见光照射下的光催化降解性能。实验结果表明, 以丙三醇和乙二醇为溶剂时, 生成产物为立方体状的 Cu_2O 和 Cu 的混合物; 以二甘醇为溶剂时制备产物为均匀分散的纯 Cu_2O 纳米粒子。可见光下照射 5 h, 丙三醇、乙二醇和二甘醇制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 复合材料对甲基橙降解率分别为 73.5%、85% 和 92.5%。

关键词: 氧化亚铜; 碳纳米纤维; 溶剂热法; 光催化

中图分类号: O621 **文献标志码:** A

0 引言

氧化亚铜(Cu_2O)是一种典型的 P 型半导体(能带宽度约为 2.0~2.2 eV), 可以被 400~800 nm 的可见光激发产生光生载流子, 其光电转换效率可达 12%, 作为一种高效的光催化剂极具开发应用前景^[1-4]。但纳微米级粉体 Cu_2O 光催化剂在实际应用时, 对固液过程存在易团聚和反应后难回收的问题; 对气固过程则存在易堵塞, 传质阻力高的弊端。因此, Cu_2O 光催化剂的固载化对光催化技术的实用化非常重要。

Anpo M 等^[5]通过烧结法将 Cu_2O 负载到沸石上, 光催化结果表明 $\text{Cu}_2\text{O}/$ 沸石复合材料对 NO_x 降解成 N_2 和 O_2 有明显的效果; Chen J Y 等^[6]采用电化学法在壳聚糖上制备了针状纳米 Cu_2O 晶体, 光催化降解活性艳红 X-3B 的结果表明, 染料的降解率可以达到 80% 以上; Zhu Q W 等^[7]利用化学沉淀法合成的 $\text{Cu}_2\text{O}/$ 海泡石复合材料光催化降解三硝基甲苯(TNT)生产中产生的废水, 可以达到 87%; 同样也有研究将 Cu_2O 负载到碳材料上以提高纳米 Cu_2O 的稳定性和光催化性, 如纳米 $\text{Cu}_2\text{O}/$ 碳纳米管复合材料在降解污水中的有机污染物具有稳定光催

化活性^[8-9]。因此, 合适的载体材料和固载技术在实现 Cu_2O 光催化性的实用化上显得极为重要。

本文以乙酸铜为原料, 碳纳米纤维为基材, 分别以丙三醇、乙二醇和二甘醇三种试剂作为反应溶剂又同时作为还原剂和分散剂, 溶剂热法制备碳纳米纤维负载氧化亚铜($\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$)光催化材料。研究三种溶剂对生成 Cu_2O 的还原能力和分散性能; 并以甲基橙为模拟有机污染物, 研究 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 复合材料在可见照射下的光催化降解性能, 以期期为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 复合材料在光催化领域的实际应用提供实验基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚丙烯腈(PAN, $M_w=1\ 500\ 000$ g/mol, 百灵威科技有限公司); 二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、硝酸(杭州高晶精细化工有限公司); 乙酸铜($\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 上海振欣试剂厂); 丙三醇、乙二醇、二甘醇(天津市科密欧化学试剂有限公司); 化学试剂均为分析纯。

1.2 碳纳米纤维的纯化

CNFs 的具体制备方法参照参考文献^[10], 其中

碳化温度为 800℃。制备所得的 CNFs 置于 5 mol/L 的硝酸溶液中, 60℃ 下纯化 12 h, 水洗、醇洗后 60℃ 真空干燥, 备用。

1.3 Cu₂O/CNFs 光催化材料的制备

称取 500 mg 乙酸铜和 100 mg 纯化后 CNFs 置于 250 mL 三颈瓶中, 再分别加入 50 mL 的丙三醇、乙二醇和二甘醇作为反应溶剂, 搅拌使乙酸铜完全溶解; 随后升温至 140℃, 并加入 2.5 mL 去离子水; 最终, 三实验组相应升温至 160、160℃ 和 180℃, 反应 2 h, 冷却至室温, 过滤, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次, 60℃ 干燥, 即得 Cu₂O/CNFs 光催化材料。

1.4 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, S-4800, Hitachi) 对样品形貌进行观察; 采用 X-射线粉末衍射仪 (XRD, ARL X'TRA, Thermo Electron Corp.) 对样品晶相结构进行表征; 利用紫外-可见分光光度计 (UV-vis, U-2900, Hitachi) 对样品光催化活性进行分析。

1.5 光催化性能

以甲基橙为模拟污染源, 将 25 mg 的 Cu₂O/CNFs 样品加入到 25 mL pH=3 的甲基橙溶液中, 在无光的暗环境中进行吸附实验。光催化实验是将催化体系放置于 40 W 日光灯下照射, 每隔 1 h 取样, 利用紫外-可见分光光度计测试甲基橙溶液吸光度 (A) 的变化。按下式计算可见光照射后污染液的降解率 (D)。

$$D = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

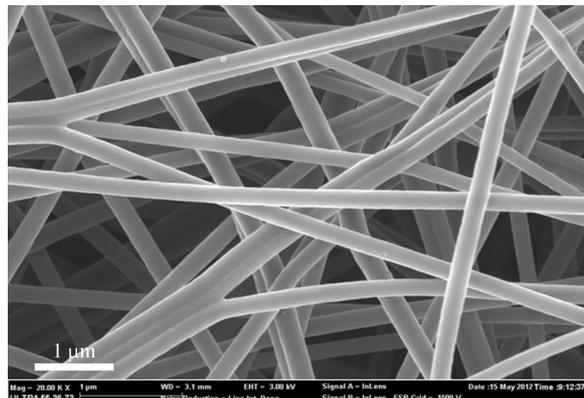
其中, 式中 A_0 和 A_t 为光照前和光照 t 时间后甲基橙溶液最大吸光波长处的吸光度。

2 结果与讨论

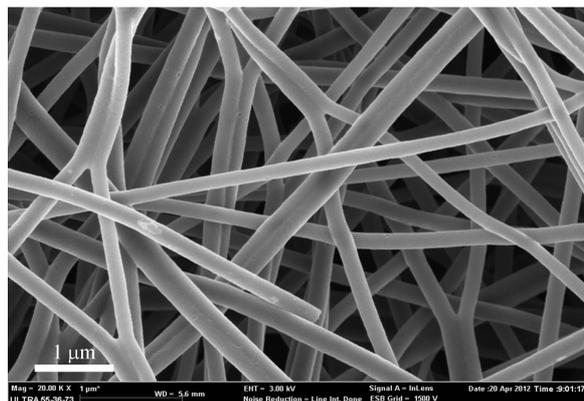
2.1 样品形貌分析

静电纺 PAN 纳米纤维经 800℃ 高温碳化后所得 CNFs 纯化前后的 FESEM 照片如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看到, 碳化后所得 CNFs 仍然保持其

完整的纤维形态, 其平均直径为 291 ± 36 nm, 纤维细度和离散度都很小。CNFs 经硝酸溶液纯化, 纤维表面产生微缺陷 (图 1(b)), 增大了 CNFs 的比表面积, 同时在 CNFs 表面形成一些活性基团, 更有利于氧化亚铜的沉积和结晶^[11]。



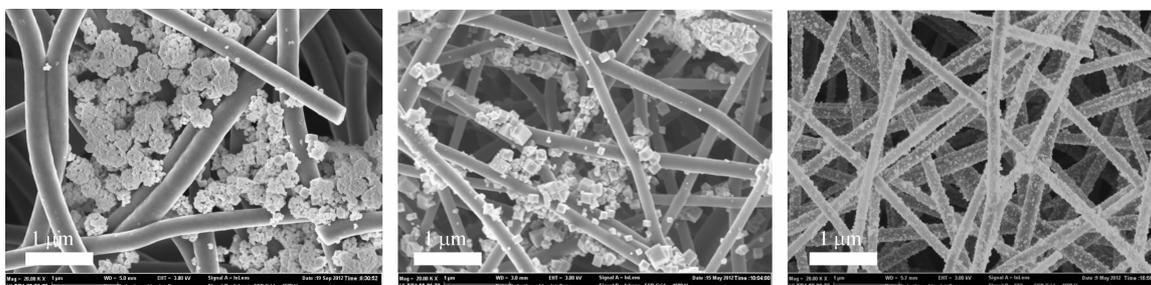
(a) 纯化前CNFs



(b) 纯化后CNFs

图 1 纯化前后的 CNFs 的 FESEM 图片

图 2 为不同溶剂作用下制备的 Cu₂O/CNFs 复合材料的 FESEM 照片。从图 2(a) 可以看出, 以丙三醇为溶剂时, 制备产物为尺寸在 400 nm 左右的立方体状聚集体, 且这些颗粒主要聚集在 CNFs 之间的空隙中, 附着在纤维表面的颗粒则很少; 当以乙二醇为溶剂时, 粒径尺寸在 30~250 nm 之间的立方体状纳米颗粒沉积在 CNFs 表面, 颗粒分布不够均匀 (见图 2(b)); 而当以二甘醇为溶剂时, CNFs 表



(a) 丙三醇制备的Cu₂O/CNFs

(b) 乙二醇Cu₂O/CNFs

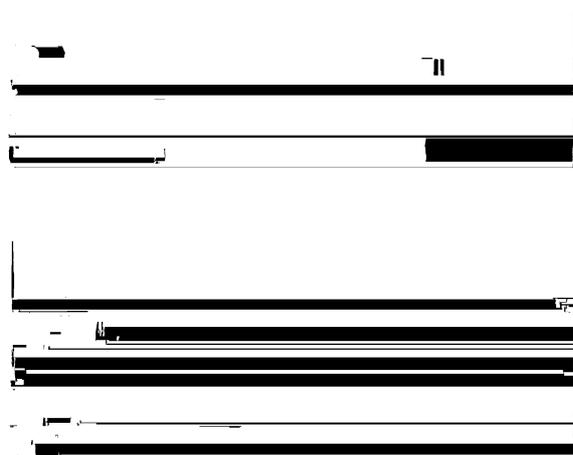
(c) 二甘醇Cu₂O/CNFs

图 2 不同溶剂制备的 Cu₂O/CNFs 的 FESEM 图片

面均匀沉积大量颗粒,其粒径约在 10~15 nm,说明二甘醇具有更好的分散性能。

2.2 样品结构表征

图 3 为不同溶剂作用下制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 复合材料的 XRD 图谱。从 XRD 谱线中可以看出,所有样品在 $2\theta=26^\circ$ 处有一宽峰存在,为 CNFs 中石墨的特征衍射峰^[11]。图 3 中曲线 a 和曲线 b 分别是以丙三醇和乙二醇为溶剂时制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 复合材料的 XRD 谱图。在 $2\theta=36.8^\circ, 42.6^\circ, 61.8^\circ, 73.8^\circ$ 处出现了 Cu_2O 的特征衍射峰,对应晶面分别为(111)、(200)、(220)、(311)^[11]。这些衍射峰峰形尖锐,说明 Cu_2O 晶体结晶较完善,与 Cu_2O 的国际 JCPDS 标准卡片(编号:5-667)相比,确定所制备的 Cu_2O 为面心立方体。此外,在 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 复合材料的 XRD 图谱还可以观察到 Cu 粒子的特征衍射峰,其 2θ 分别位于 $43.6^\circ, 50.8^\circ, 74.6^\circ$ 处,与铜的国际 JCPDS 标准卡片(编号:4-836)相比较,确定这些衍射峰归属于 Cu 晶体面心立方结构的(111)、(200)、(220)晶面。而从曲线 a 和曲线 b 上, Cu_2O 在 $2\theta=36.8^\circ$ 处的特征衍射峰强度与 Cu 在 $2\theta=43.6^\circ$ 处的特征衍射峰强度的比值可以看出,以丙三醇为溶剂制备的产物主要以 Cu 晶体为主,而以乙二醇为溶剂时,制备产物以 Cu_2O 为主。说明丙三醇具有比乙二醇更强的还原性。而曲线 c 是以二甘醇为溶剂时,制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 复合材料的 XRD 谱图。相对于曲线 a 和曲线 b 而言,除了在 $2\theta=36.8^\circ, 42.6^\circ, 61.8^\circ, 73.8^\circ$ 处出现 Cu_2O 的衍射峰外,没有检测到 Cu 或者 CuO 的衍射峰出现。而且以二甘醇为溶剂时,反应温度为 180°C ,高于丙三醇



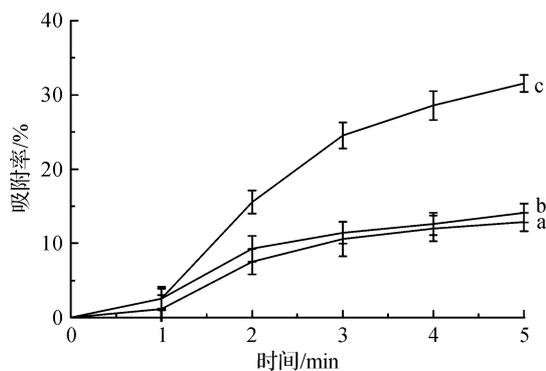
a. 丙三醇制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$, b. 乙二醇制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$,
c. 二甘醇制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$

图 3 不同溶剂制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 的 XRD 图谱

和乙二醇为溶剂时的 160°C ,说明二甘醇是制备 Cu_2O 晶体的更为合适溶剂,并且具有适中的还原性。

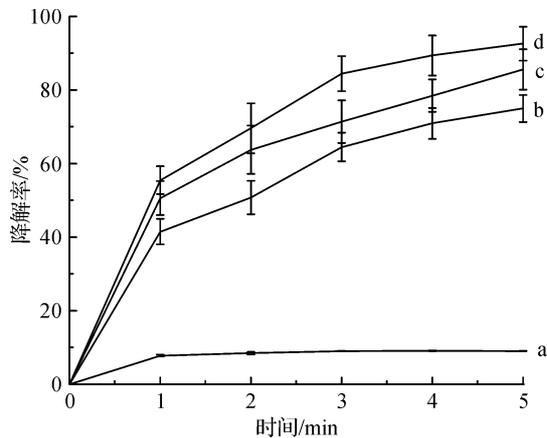
2.3 样品光催化活性检测

用盐酸调节甲基橙溶液的 pH 值为 3。酸性反应条件下空穴作为主要的光催化活性位点, Cu_2O 是产生空穴较多的半导体,因此酸性条件下更有利于其光催化活性提高^[12]。图 4 和图 5 分别为 3 种溶剂作用下制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 复合材料对甲基橙溶液的吸附和催化降解曲线。向 25 mL pH=3 的甲基橙溶液中加入 25 mg 的 3 种样品,暗室放置 5 h,以丙三醇、乙二醇和二甘醇为溶剂制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 对阴离子染料甲基橙的吸附率分别为 12%、14% 和 31% (见图 4)。吸附是光催化反应的一个必要前提,甲基橙被吸附在催化剂的表面,才能与光生电子或者光生空穴发生氧化还原反应,但吸附只起富集作用并不能分解染料分子。而在太阳光照条件下,3 种样品对甲基橙的催化降解作用十分明显。从图 5 中可以看出, pH=3 的甲基橙溶液在可见光下照射 1 h,染料的降解率仅为 10% 左右,继续照射而保持不变,说明在未加催化剂的情况下,光照和酸是不能使甲基橙分解的。当向甲基橙溶液中加入等量乳酸和 100 g 的 3 种样品后,随着光照时间的延长,染料降解率逐渐增大,光照 5 h 后,丙三醇、乙二醇和二甘醇为溶剂制备的 3 种样品对甲基橙的降解率分别达到 73.5%、85% 和 92.5%。可以看出相对于尺寸较小,分布均匀的二甘醇制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 复合材料具有更好的催化降解能力。这主要是因为纳米颗粒的 Cu_2O 晶体具有更高的比表面积和吸附能力而具有更高的光催化活性^[13]。而且二甘醇制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 重复使用 3 次后对甲基橙仍保持 60% 以上的降解率。



a. 丙三醇制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$, b. 乙二醇制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$,
c. 二甘醇制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$

图 4 不同溶剂制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 对甲基橙的吸附曲线



a. 无催化剂加入, b. 丙三醇制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$,
c. 乙二醇制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$, d. 二甘醇制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$
图5 不同溶剂制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 对 $\text{pH}=3$ 的甲基橙的降解曲线

3 结论

a) 采用溶剂热法分别以丙三醇、乙二醇和二甘醇成功制备了不同形貌的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 光催化材料。不同溶剂对产物的纯度、分散性和光活性具有显著影响;以二甘醇为溶剂时,产物为均匀分布的纯 Cu_2O 纳米粒子。

b) 光催化结果显示以二甘醇为溶剂时制备的产物则具有更好的光催化活性,其对甲基橙染料的太阳光降解率高达 92.5%。

参考文献:

- [1] 刘小玲, 陈金毅, 周文涛, 等. 纳米氧化亚铜太阳光催化氧化法处理印染废水[J]. 华中师范大学学报, 2002, 36(4): 475-477.
- [2] 李龙凤, 张茂林, 孟祥东. 溶剂热还原法制备纳米 Cu_2O 及光催化性能[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(5): 693-696.
- [3] Hara Michikazu, Kondom Takeshi, Komoda Mutsuko, et al. Cu_2O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation[J]. Chemical Communications, 1998(3): 357-358.
- [4] Dong Yajie, Li Yadong, Wang Cheng, et al. Preparation of cuprous oxide particles of different crystallinity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 243(1): 85-89.
- [5] Anpo M, Matsuoka M, Hanon K, et al. The relationship between the local structure of copper (I) ions on $\text{Cu}^+/\text{zeolite}$ catalysts and their photocatalytic reactivities for the decomposition of NO_x into N_2 and O_2 at 275 K[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1998, 171: 175-184.
- [6] Chen Jinyi, Zhou Peijiang, Li Jialin, et al. Studies on the photocatalytic performance of cuprous oxide/chitosan nanocomposites activated by visible light[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(1): 128-132.
- [7] Zhu Qingwei, Zhang Yihe, Lv Fengzhu, et al. Cuprous oxide created on sepiolite: preparation, characterization, and photocatalytic activity in treatment of red water from 2, 4, 6-trinitrotoluene manufacturing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 217-218: 11-18.
- [8] Yu Ying, Ma Lili, Huang Wenya, et al. Sonication assisted deposition of Cu_2O nanoparticles on multiwall carbon nanotubes with polyol process[J]. Carbon, 2005, 43(3): 670-673.
- [9] Fu L J, Gao J, Zhang T, et al. Effect of Cu_2O coating on graphite as anode material of lithium ion battery in PC-based electrolyte [J]. Journal of Power Sources, 2007, 171(2): 904-907.
- [10] Zussman E, Chen X, Ding W, et al. Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers[J]. Carbon, 2005, 43(10): 2175-2185.
- [11] Yu Ying, Ma Lili, Huang Wenya, et al. Coating MWNTs with Cu_2O of different morphology by a polyol process[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(5): 1488-1494.
- [12] Akpan U G, Hameed B H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 -based photocatalysts: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2-3): 520-529.
- [13] Zhang Xiaoxia, Song Jimei, Jiao Jian, et al. Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides[J]. Solid State Sciences, 2010, 12(7): 1215-1219.

Preparation of Carbon Nanofiber-Loaded Cu_2O Photocatalytic Materials with Solvothermal Method

WANG Yuan-qian, LIU Lin, YAO Ju-ming

(Zhejiang Sci-Tech University, a. School of Materials and Textiles; b. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper prepares carbon nanofiber-loaded cuprous oxide ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$) photocatalytic materials with solvothermal method with cupric acetate as the raw material and carbon nanofiber as base material; compares the reducing capacity and dispersing performance of three different reaction solvents—glycerin, glycol and diglycol to Cu_2O generated; and studies photocatalytic degradation property of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ composite materials exposed to visible light with methyl orange as simulated organic pollutant. The experimental result shows that, when glycerin and glycol are used as solvents, the product is mixture of Cu_2O and Cu in cube shape; when diglycol is used as the solvent, the product is pure Cu_2O nano particle with homodisperse. After exposed to visible light for 5 h, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ composite materials prepared by glycerin, glycol and diglycol respectively have a methyl orange degradation rate of 73.5%, 85% and 92.5%.

Key words: cuprous oxide; carbon nanofiber; solvothermal method; photocatalysis

(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 138 页)

Design and Test of New Control System of Two-For-One Twister Based on Multi-Motor Drive

LÜ Ming-lai, YUAN Yan-hong, ZHANG Jian-yi

(Modern Textile Equipment and Technology Engineering Research Center, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper designs a new control system of two-for-one twister in multi-motor drive mode with ARM as control core based on the analysis on the general framework of two-for-one twister; studies the control mode of AC motor, stepping motor and servo motor and designs hardware circuit to realize their cooperation and making the two-for-one twister reach the work requirement of process design; and designs an algorithm of fold and protrusion prevention of two-for-one twister, making yarns have good forming effects. The experimental result shows that this control system has a simple operation, high control accuracy and good real-time performance, reaches the design requirement and has a good work performance.

Key words: multi-motor drive; two-for-one twister; ARM; control system

(责任编辑: 张祖尧)