文章编号：1007 - 4252(2020) 01 - 0001 - 064

Cu_2O/rGO 光催化剂的结构及其光催化降解染料性能

罗旺[1]，万涛[*1,2]，简梦露[1]，袁庆玲[1]，卢智[1]，黄正根[1]，朱倩[1]，任莉[1]

(1. 成都理工大学 材料与化学化工学院，成都 610059; 2. 成都理工大学 矿产资源化学高校重点实验室，成都 610059)

摘要： 采用有机酸辅助调控和低温液相沉淀法制备氧化亚铜/还原氧化石墨烯(Cu_2O/rGO) 光催化剂，采用 FTIR、FESEM、拉曼光谱和 XRD 对其结构进行了表征，研究了 Cu_2O /rGO 光催化剂光降解甲基橙染料性能和循环再生利用性能。结果表明：改性后的 Cu_2O /rGO 光催化剂对甲基橙染料的第一次光催化降解率为 98.3%，第五次光催化降解率仍达 86.2%。XRD 表明 Cu_2O /rGO 光催化剂主要成分为高结晶度和高纯度的氧化亚铜，FTIR 初步表明 Cu_2O /rGO 光催化剂具有还原氧化石墨烯和 Cu_2O 的特征吸收峰。拉曼光谱表明 Cu_2O /rGO 光催化剂具有还原氧化石墨烯的成分和结构。FESEM 表明 Cu_2O /rGO 光催化剂具有多孔结构，粒径为 40-60nm 的氧化亚铜粒子沉积在层状或片状还原氧化石墨烯表面。

关键词： 石墨烯；氧化亚铜；甲基橙；光催化剂；降解

中图分类号： TQ 0281 14　　**文献标志码：** A

Structure and Photocatalytic Dye Degradation of Cu_2O/rGO Photocatalysts

LUO Wang[1], WAN Tao[1,2], JIAN Menglu [1], YUAN Qingling[1], LU Zhi[1], HUANG Zhenggen[1], ZHU Qian[1], REN Li[1]

(1.Collage of Materials and Chemistry & Chemical Engineering，Chengdu University of Technology，Chengdu 610059，China

2.Mineral Resources Chemistry Key Laboratory of Sichuan Higher Education Institutions，Chengdu University of Technology，Chengdu 610059，China)

Abstract: Cuprous oxide/reduced graphene (Cu_2O/rGO) photocatalyst was prepared by organic acid-assisted regulation and low-temperature liquid phase precipitation method. Structure of Cu_2O/rGO photocatalysts were characterized by FTIR，FESEM，Raman and XRD. The results showed that the photocatalytic degradation of methyl orange dye by Cu_2O/rGO was 98.3% at the first time and 86.2% at the fifth

收稿日期： 2020-01-02;　　**修订日期：** 2020-01-30

基金项目： 基金项目：四川省科技厅重点研发计划项目(2019YFG0264)，四川省人社厅留学回国人员科技活动择优资助项目(19BZ08-009)；地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室基金项目(SKLGP2018Z005)。

作者简介： 罗旺(1993-)，男，四川泸州人，硕士研究生，主要从事功能材料研究，E-mail: 1002140403@ qq.com;

通讯作者： 万涛，男，四川泸州人，教授，主要从事功能材料研究，E-mail: wantaos@ 126.com。

time. XRD indicated that Cu_2O/rGO photocatalyst was mainly composed of cuprous oxide with high crystallinity and high purity. FTIR preliminarily indicated that Cu_2O/rGO photocatalyst had characteristic absorption peaks of reduced graphene and Cu_2O. Raman spectrum indicated that Cu_2O/rGO photocatalyst had the composition and structure of reduced graphene. FESEM demonstrated that Cu_2O/rGO photocatalyst had porous structure, and Cu_2O particles with particle size of 40-60nm were deposited on the surface of reduced graphene in layers or sheets

Key words: Graphene; Cuprous oxide; Methyl orange; Photocatalyst; Degradation

0　引言

随着工业化的飞速发展，合成染料已经被广泛地应用于纺织、印染和食品工业。这些有色染料在丰富我们生活的同时也对水环境和人类的健康造成严重的危害[1,2]。染料废水色度深、毒性大、难降解，对环境污染的危害非常大，用现有环境技术很难将其从水中除去。光催化技术是一种适用于染料废水处理的新工艺[3,4]。能够实现有机物的降解与矿化[5-7]，具有反应速度快，工艺成本低，运行条件温和且不产生二次污染的优点。氧化亚铜禁带宽度约为 2.17eV[8]，能够被可见光激发，是具有较好的可见光光催化性能的一种光催化材料，但仍然存在光催化活性不足、光稳定性不足以及光生电子和空穴易复合的缺点，制约其实际应用。石墨烯具有高导电性能，较大的比表面积和吸附性[9]，光催化剂负载在石墨烯上可以增加光催化材料对有机物的吸附、降低光生电子-空穴的复合几率[10-12]。

本文采用有机酸辅助调控工艺和低温液相沉淀法制备 Cu_2O/rGO 光催化剂，研究了 Cu_2O/rGO 光催化剂光降解甲基橙染料的循环再生利用性能，并对其结构进行了表征。

1　实验部分

1.1　主要原料

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$、NaOH、无水乙醇、抗坏血酸、甲基橙，苯甲酸，均为分析纯，成都科龙化工试剂厂，氧化石墨烯(GO)，自制。

1.2　Cu_2O/rGO 光催化剂的制备

将一定量苯甲酸和氧化石墨烯分散液加入到硫酸铜溶液中，恒温搅拌一段时间后加入一定量抗坏血酸溶液，用氢氧化钠溶液调节 pH，恒温搅拌反应一段时间后得到 Cu_2O/rGO 分散液，高速离心，用无水乙醇和去离子水混合溶液反复洗涤多次，烘干后即得到 Cu_2O/rGO 光催化剂。

1.3　Cu_2O/rGO 光催化降解染料实验

取 100mL 质量浓度为 10mg/L 的甲基橙，加入 0.02g Cu_2O/rGO 光催化剂，置于磁力搅拌器上搅拌均匀，暗吸附 30min 达到吸附平衡后采用白色 LED 灯为可见光光源。反应过程中每隔 5min 取样，用滤头过滤后将清液装入比色皿，用紫外可见分光光度计在甲基橙最大吸收波长(464nm)测试其吸光度，通过甲基橙染料浓度的变化来考察 Cu_2O/rGO 光催化剂的染料光催化降解性能。

染料的降解率(Y)计算公式为：

$$Y=(C_0-C_t)/C_0\times 100\%$$

式中：C_0为光催化反应前的染料初始浓度；C_t为染料溶液光催化反应 t 时间后的染料浓度。

1.4　Cu_2O/rGO 光催化剂的循环再生利用实验

准确量取 200mL 质量浓度为 10mg/L 的甲基橙溶液，加入 0.04g Cu_2O/rGO 光催化剂，一次光催化剂降解染料实验后将余下的样品进行离心分离、水洗、干燥回收，相同条件下进行第二次光催化降解染料性能测试，总共进行 5 次循环实验，并与第一次光催化降解效果作对比，考察 Cu_2O/rGO 光催化剂的循环利用稳定性能。

1.5　Cu_2O/rGO 光催化剂的结构表征

采用德国布鲁克 TENSOR27 型 FT-IR 仪器测定 Cu_2O/rGO 光催化剂的红外光谱，采用英国雷尼绍公司 RM1000 型激光共聚焦拉曼光谱仪测定 Cu_2O/rGO 光催化剂的拉曼光谱，采用美国 FEI 公司生产的 Inspect F50 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察 Cu_2O/rGO 光催化剂的形貌，采用日

本理学电机公司生产的 ULTIMAIV 型 X 射线衍射仪对 Cu_2O/rGO 光催化剂的结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 Cu_2O/rGO 光催化剂光催化降解染料性能

图 1 展示了 Cu2O/rGO 光催化剂的光催化降解染料性能，可以看出，Cu2O/rGO 光催化剂对甲基橙染料具有较好的吸附性能和光催化降解性能，随着 LED 灯光照时间的延长，染料的光催化降解率呈现不断增大但增幅驱缓的趋势，当光照时间为 50min，甲基橙染料的光催化降解趋于平衡，光催化降解率达到 98.3%。

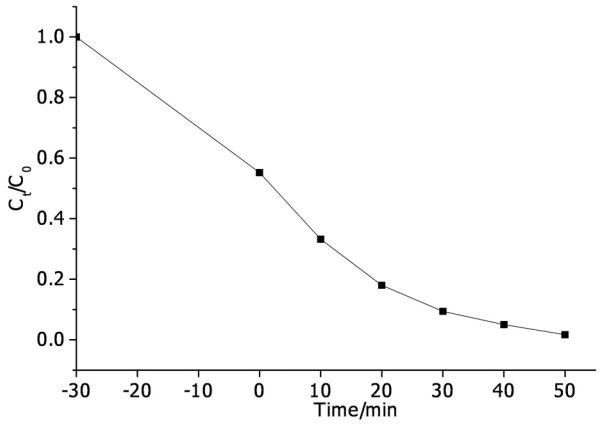

图 1 Cu_2O/rGO 光催化剂的光催化降解染料性能

Fig. 1 Photodegradation of dye by Cu2O/rGO photocatalysts

2.1 Cu_2O/rGO 光催化剂光降解甲基橙染料的循环

Cu_2O/rGO 光催化剂光降解染料的循环再生利用性能见图 1，由图可知，随着 Cu_2O/rGO 光催化剂循环利用次数的增加，其光催化性能逐渐降低但降幅不大。第一次光催化结束后，甲基橙染料降解率为 98.3%，第五次甲基橙染料降解率仍可达86.2%，说明制备得到的 Cu_2O/rGO 光催化剂具有较高的光催化稳定性能和较好的循环利用性能，Cu_2O/rGO 光催化性能的轻微降低可能与其部分氧化或回收过程中的损耗有关。

2.2 Cu_2O/rGO 光催化剂的 FTIR 表征

图 3 是 Cu_2O/rGO 光催化剂的红外谱图，可以看出，3425 cm−1 为还原氧化石墨烯羟基和氧化亚铜表面羟基的伸缩振动吸收峰，2921 和 2854cm−1 为还原氧化石墨烯 C−H 伸缩振动吸收峰，1628 cm−1 为还原氧化石墨烯苯环 C=C 伸缩振动吸收峰，1399 cm−1 为还原氧化石墨烯和氧化亚铜表面羟基弯曲振动吸收峰[15]。另外，628 cm−1 出现 Cu_2O 的 Cu−O 特征吸收峰[16]，表明 Cu_2O/rGO 光催化剂具有 Cu_2O 和还原氧化石墨烯，FTIR 谱图初步表明本文制备的 Cu_2O/rGO 光催化剂具有目标结构。

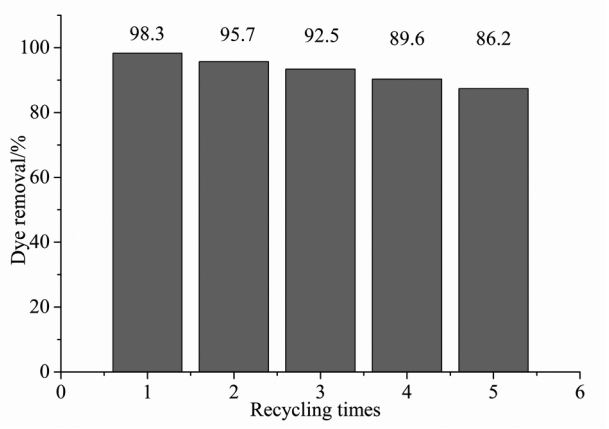

图 2 Cu_2O/rGO 光催化剂的循环再生利用性能

Fig.2 Recycling performance of Cu_2O/rGO photocatalysts

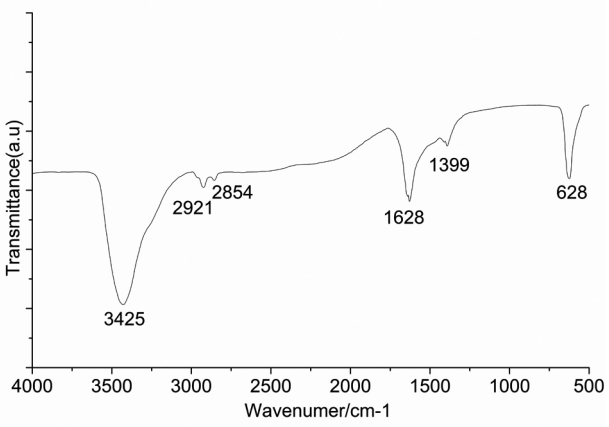

图 3 Cu_2O/rGO 光催化剂的红外光谱图

Fig.3 FT−IR spectrum of Cu_2O/rGO photocatalysts

2.3 Cu_2O/rGO 光催化剂的拉曼光谱表征

Cu_2O/rGO 光催化剂的拉曼光谱图 4，可以看出，Cu_2O/rGO 光催化剂出现反映石墨烯无序性和缺陷程度的 D 峰(1343cm−1)以及反映石墨烯对称性和结晶程度的 G 峰(1585cm−1)，表明制备的 Cu_2O/rGO 光催化剂具有还原氧化石墨烯的成分和结构。

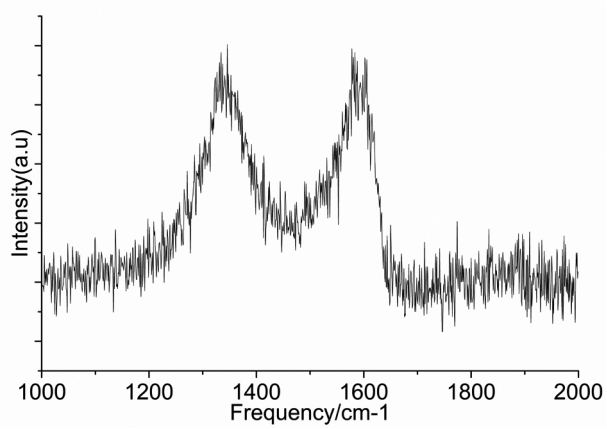

图 4　Cu_2O/rGO 光催化剂的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectrum of Cu_2O/rGO photocatalysts

2.4　Cu_2O/rGO 光催化剂的场发射扫描电镜(FESEM)表征

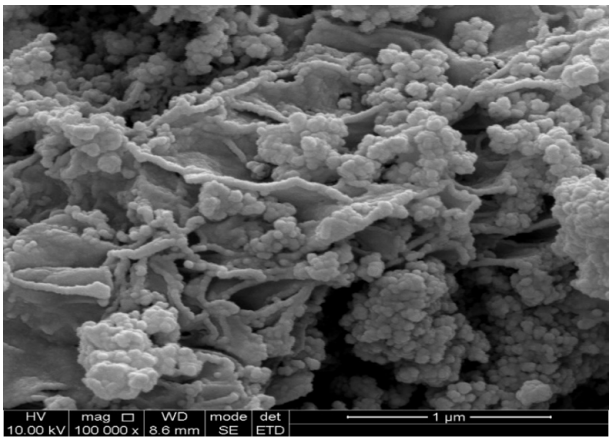

图 5　Cu_2O/rGO 光催化剂场发射扫描电镜图

Fig .5 Field emission scanning electron microscope images of Cu_2O/rGO photocatalyst

图 5 为 Cu_2O/rGO 光催化剂的场发射扫描电镜图(FESEM)，可以看出，Cu_2O/rGO 光催化剂具有多孔结构，粒径为 40-60nm 的氧化亚铜粒子沉积在具有层状或片状结构的还原氧化石墨烯表面，这有利于 Cu_2O 光生电子快速转移到还原氧化石墨烯表面，提高 Cu_2O/rGO 光催化剂光生电子和空穴的分离性能，从而提高 Cu_2O/rGO 光催化剂的光催化降解染料性能。

2.5　Cu_2O/rGO 光催化剂的 XRD 表征

图 6 为 Cu_2O/rGO 光催化剂的 XRD 谱图，可以看出 Cu_2O/rGO 光催化剂出现氧化亚铜(111)晶面、(200)晶面、(220)晶面和(311)晶面的特征衍射峰，且衍射峰较尖锐，没有出现氧化铜和零价铜的特征衍射峰，表明制备的 Cu_2O/rGO 光催化剂主要成分为结晶度较高的氧化亚铜。由于 Cu_2O/rGO 光催化剂中还原氧化石墨烯的含量较少，因此 Cu_2O/rGO 光催化剂没有出现还原氧化石墨烯的特征衍射峰。一般认为光催化剂的结晶度越高，其光催化活性越强，因此本文制备的 Cu_2O/rGO 光催化剂的高光催化活性与 Cu_2O 的高结晶度和高纯度有关。

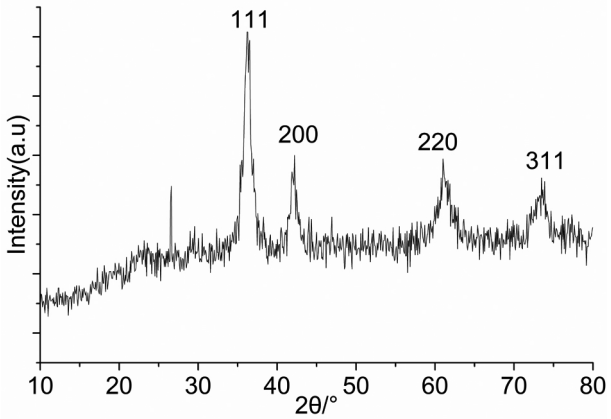

图 6　Cu_2O/rGO 光催化剂的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of the Cu_2O/rGO photocatalysts

3　结论

(1) 第一次光催化结束后，Cu_2O/rGO 光催化剂对甲基橙染料降解率为 98.3%，第五次甲基橙染料降解率仍可高达 86.2%。

(2) XRD 表明 Cu_2O/rGO 光催化剂主要成分为结晶度较高的氧化亚铜，没有氧化铜和零价铜成分。

(3) FTIR 初步表明 Cu_2O/rGO 光催化剂具有目标结构。

(4) 拉曼光谱表明 Cu_2O/rGO 光催化剂具有还原氧化石墨烯的成分和结构。

(5) FESEM 表明 Cu_2O/rGO 光催化剂具有多孔结构，粒径为 40-60nm 的氧化亚铜粒子沉积在层状或片状还原氧化石墨烯表面。

参考文献:

[1] Ahmad A A, Hameed B H, Aziz N. Adsorption of direct dye on palm ash: kinetic and equilibrium modeling. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1): 70-76.

[2] Hsiao Y C, Wu T F, Wang Y S, et al. Evaluating the sensitizing effect on the photocatalytic decoloration of dyes using anatase-TiO_2. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148-149(17): 250-257.

[3] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. Nature, 1991, 353: 737-740.

[4] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. Chemical Reviews, 2007, 107(7): 2891-2959.

[5] Thompson T L, Yates J T. Surface science studies of the photoactivation of TiO_2 dash; New photochemical processes. Chemical Reviews, 2006, 38(1): 4428-4453.

[6] Umebayashi T, Yamaki T, Tanaka S, et al. Visible-light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO_2. Chemistry Letters, 2003, 32(4): 330-331.

[7] Li X Z, Li F B. Study of Au/Au(3+)-TiO_2 photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment. Environmental Science & Technology, 2001, 35(11): 2381-2387.

[8] Gou L F, Murphy C J. Solution-Phase Synthesis of Cu_2O Nanocubes [J]. Nano Let. 2003, 3: 231-234.

[9] Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M. Graphene-based semiconductor photocatalysts. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 782-796.

[10] Yang M Q, Xu Y J. Basic Principles for Observing the Photosensitizer Role of Graphene in the Graphene-Semiconductor Composite Photocatalyst from a Case Study on Graphene-ZnO [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117: 21724-21734.

[11] Bhirud A, Sathaye S, Waichal R, et al. In situ preparation of N-ZnO/graphene nanocomposites: excellent candidate as a photocatalyst for enhanced solar hydrogen generation and high performance supercapacitor electrode [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 17050-17063.

[12] Sawant S Y, Cho M H. Facile electrochemical assisted synthesis of ZnO/graphene nanosheets with enhanced photocatalytic activity [J]. RSC Advanced 2015, 5: 97788-97797.

[13] Wang P H, Tang Y X, Dong Z L, et al. Ag-AgBr/TiO_2/RGO nanocomposite for visible-light photocatalytic degradation of penicillin G [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(15): 4718-4727.

[14] Stengl V, Popelkova D, Vlacil P. TiO_2-graphene nanocomposite as high performace photocatalysts [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(51): 25209-25218.

[15] Bradder P, Ling S K, Wang S, Liu S. 2011. Dye adsorption on layered graphite oxide [J]. J. Chem. Eng. Data. 56: 138-141.

[16] Roy I, Bhattacharyya A, Sarkar G, Saha N R, D. Rana, Ghosh P P, Palit M, Das A R., Chattopadhyay D. 2014. In situ synthesis of a reduced graphene oxide/cuprous oxide nanocomposite: a reusable catalyst, RSC Adv. 452044-52052.