

Cu掺杂对Cu₂O/Si-NPA可见光催化性能的影响

肖旭华, 陈雪霞, 韩帅, 杜蕊, 李新建*

郑州大学材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052

* 联系人, E-mail: lixj@zzu.edu.cn

2017-02-15 收稿, 2017-04-04 修回, 2017-04-19 接受, 2017-05-12 网络版发表

国家自然科学基金(61176044)资助

摘要 以硅纳米孔柱阵列(Si-NPA)为衬底, 采用溶液浸渍法并通过改变浸渍时间、温度和所用铜盐种类, 制备了Cu₂O/Si-NPA, Cu₂O:Cu/Si-NPA(Cu₂O为主相), Cu:Cu₂O/Si-NPA(Cu为主相)和Cu/Si-NPA四种复合纳米结构, 并对其表面形貌和微结构以及材料对甲基橙的可见光催化降解性能进行了表征. 结果表明, 对于面积为1.8 cm×2 cm的样品, 在光功率密度10 mW/cm², 波长400~800 nm的可见光辐照100 min后, Cu₂O:Cu/Si-NPA对甲基橙的催化降解率达到~53.6%, 较Cu₂O/Si-NPA提高~20%. 降解率的提高被归因于Cu₂O中少量金属Cu的存在极大减少了光生电子被缺陷俘获或者与空穴复合的几率, 从而有利于光生电子从材料内部到表面的传输, 并藉此产生相对于纯相Cu₂O更高的活性含氧基团浓度. 该研究结果为进一步提高Cu₂O可见光催化降解有机污染物的效率提供了一种可能的途径.

关键词 硅纳米孔柱阵列, 氧化亚铜(Cu₂O), 可见光催化降解, 甲基橙

随着现代工业及印染行业发展, 水污染已经严重影响农业、土壤、环境、人畜健康以及日常生活的方方面面, 成为当今人类所面临且亟待解决的重大危机之一^[1]. 过去的数十年中, 为解决水污染问题, 人们进行了各种研究和尝试, 并在水资源保护和污染水处理两方面都取得了显著进展^[2,3]. 其中, 利用太阳光实现对有机污染物分解的半导体光催化技术, 以其无需额外光源、降解彻底、无二次污染等特点而受到广泛的关注^[3,4]. 在众多的半导体光催化材料中, 宽带隙氧化物半导体二氧化钛(TiO₂, ~3.2 eV)因具有高效、抗腐蚀等优点, 且丰富、价廉, 被认为是最具前景的半导体光催化材料, 并得到广泛研究. 但是, TiO₂只有在紫外光(太阳光中能量占比仅~5%)辐照下才能产生实现光催化降解所需的电子-空穴对, 而且电子-空穴对的量子产率偏低. 因此, 虽然TiO₂在空气净化器、光催化液体喷涂机以及光催化自

清洁涂料等领域得到了应用, 但至今尚未在水中有有机污染物的光催化降解领域得到广泛应用^[5]. 可见光在太阳光能量构成中占比45%~50%, 研究和制备具有较高量子产率的可见光催化剂具有重要的现实意义. 为将TiO₂的有效激发光波长从紫外光扩展至可见光范围, 人们尝试通过元素掺杂/共掺杂^[6]、粒子改性^[7,8]、染料敏化^[9,10]等多种方法对其电子结构进行改造, 以期实现对太阳光全波段的利用. 通过上述方法改造后, 虽然TiO₂产生电子-空穴对所需波段范围有所扩展, 但距离实际光催化过程对其性能的要求依然存在较大差距, 而且掺杂和改性还带来了材料稳定性变差等问题^[6,11]. 因此, 依据材料的电子结构特点, 努力研究开发其他材料体系以实现真正意义上的可见光催化降解水中的有机污染物, 仍然具有重要的现实意义.

氧化亚铜(Cu₂O)是一种典型的直接带隙氧化物

引用格式: 肖旭华, 陈雪霞, 韩帅, 等. Cu掺杂对Cu₂O/Si-NPA可见光催化性能的影响. 科学通报, 2017, 62: 1721-1728

Xiao X H, Chen X X, Han S, et al. Effect of Cu-doping on the visible photocatalytic performance of Cu₂O immersion-plated on silicon nanoporous pillar array (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 1721-1728, doi: 10.1360/N972017-00176

半导体材料, 通常情况下表现为p型导电性. Cu_2O 的带隙宽度为 ~ 2.17 eV, 对应的光波长为 ~ 570 nm, 属于可见光的黄绿光波段, 也是太阳光中能量占比最高的波段. 此外, Cu_2O 还具有较高的热稳定性、无毒、廉价等优点. 因此, 以 Cu_2O 作为半导体可见光催化材料降解水中有机污染物, 有可能是一种不错的选择. 例如, 研究发现, 以氯化亚铜为铜源、采用水解法制备的 Cu_2O 粉末对硝基苯酚具有明显的光催化降解作用^[12]; 以硫酸铜为铜源、采用恒温水浴液相法制备的 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 核壳结构对结晶紫表现出良好的光催化降解性能^[13]; 以半胱氨酸作为连接剂, 用 CuCl_2 , $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, HAuCl_4 等为原料液相制备的 $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合结构对亚甲基蓝具有很好的光催化降解性能, 其中, 金属Au的存在对于加快体系中电子转移和实现电子-空穴对有效分离起到了重要的推进作用^[14]. Cu_2O 常见的制备方法包括各类化学液相法、电化学法、纳米铜溶胶氧化法、模板法、低温固相烧结法等^[15,16]. 但是, 上述制备方法的产物均呈粉末状. 在光催化降解应用中, 纳米粉体材料的回收与再循环无疑将会增加整个过程的技术难度、繁琐程度和运行成本. 因此, 如何制备催化效率高且利于循环使用的可见光催化降解材料备受关注.

在此前的研究中^[17], 我们曾报道了一种具有独特结构特征的硅纳米体系, 即硅纳米孔柱阵列(silicon nanoporous pillar array, Si-NPA). Si-NPA采用水热腐蚀单晶硅片的方法制备, 它是一种具有三重层次结构、硅的微米/纳米结构复合体系, 即: (1) 垂直于样品表面均匀排布的、微米尺寸的硅柱阵列; (2) 密集、均匀分布于每个硅柱的纳米多孔结构, 孔径沿硅柱从上到下梯度减小($8\sim 40$ nm), 平均孔径 ~ 15 nm; (3) 组成纳米孔孔壁的、由 $\text{SiO}_x(x<2)$ 包裹的硅纳米晶粒, 平均粒径 ~ 3.4 nm. 根据Si-NPA独特的结构特征, 本课题组之前先后制备了基于Si-NPA的多种复合纳米体系, 并在生物分子探测^[18,19]、发光器件^[20~22]、湿度/气体传感^[23~25]等方面获得了很好的性能. 这些研究表明, Si-NPA是一种理想的、可用于制备硅基纳米材料体系和器件的功能性衬底.

从材料的结构上讲, Si-NPA的两个独特特征使其有望成为制备半导体催化体系的理想衬底. 一是其三重层次结构带来的巨大比表面积, 能够为光催化过程中有机污染物分子的吸附和降解提供足够的活性位点; 二是其规则的阵列结构将硅柱间的沟道

相互连接形成一个有效的物质运输通道, 从而为降解前后物质的快速扩散和传输提供帮助. 更为重要的是, Si-NPA表现出很好的广谱光吸收性能^[17]. 此前的测试证明, 在 $400\sim 800$ nm的可见光波段, Si-NPA的平均积分光反射率 $<2\%$, 这对于实现可见光降解具有独特的优势.

鉴于Si-NPA在材料结构和物理性能方面的3个优点, 本文将以Si-NPA作为功能性衬底, 采用浸渍法制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si-NPA}$, $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}/\text{Si-NPA}$ (Cu_2O 为主相), $\text{Cu}:\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si-NPA}$ (Cu为主相), $\text{Cu}/\text{Si-NPA}$ 等4种复合纳米结构并对其化学组成和形貌结构进行表征. 在此基础上, 以甲基橙作为目标降解物, 对比研究了体系成分、结构变化对其可见光催化降解性能的影响, 并对相关的物理过程和机制进行了分析.

1 实验

(i) 试剂与仪器. 实验中用于材料制备的化学试剂均为分析纯级, 其中 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和甲基橙的纯度 $\geq 99.0\%$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 纯度 $\geq 98.5\%$, 氢氟酸浓度 $\geq 40\%$. 样品的物相和晶体结构分析通过X射线衍射仪(XRD, PA National X'Pert Pro)进行测量, 其中X射线源为Cu K α 射线. 样品的形貌通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM6700F)进行观察. 甲基橙溶液的光吸收度通过紫外-可见分光光度计(UV-3150)进行测量. 甲基橙溶液的光催化降解通过一个光化学反应装置(BL-GHX-V)完成.

(ii) 制备方法. Si-NPA通过水热腐蚀电阻率为 $0.005\ \Omega\ \text{cm}$, 取向为(111)的P型单晶硅片制备, 详细制备过程参照文献^[17]. 之前的研究还表明, Si-NPA具有很高的表面活性和还原性, 能够直接从溶液中还原贵金属离子(Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} 等), 并实现其在Si-NPA上的原位浸渍沉积^[18,26,27]. 同时, 利用金属纳米颗粒的易氧化性^[24], 通过控制溶液pH和采用氧化性溶液环境, 还可以实现对所沉积过渡金属离子的部分或全部氧化^[28]. 本实验中, 所有样品的几何尺寸均为 $1.8\ \text{cm}\times 2\ \text{cm}$. Cu_2O (或Cu)与Si-NPA的复合纳米体系均采用浸渍法制备. 依据制备条件或选用铜盐的不同, 将制备的样品分别标记为A, B, C和D. 其中, 样品A通过将新鲜制备的Si-NPA在浓度为 $0.05\ \text{mol/L}$, 温度保持 50°C 的 $\text{Cu}(\text{AC})_2$ 溶液中浸渍1 h制备, 经测定其化学组成为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si-NPA}$; 样品B, C和D则

分别通过将Si-NPA在浓度为0.05 mol/L的Cu(AC)₂、Cu(NO₃)₂和CuSO₄溶液中室温下浸渍10 min制备, 相应的化学组成分别测定为Cu₂O:Cu/Si-NPA(Cu₂O为主相)、Cu:Cu₂O/Si-NPA(Cu为主相)和Cu/Si-NPA. 完成浸渍过程后, 样品经去离子水洗净后自然晾干.

(iii) 光催化. 光催化降解前后溶液的相对浓度通过测量溶液的吸光度确定. 根据朗伯比尔定律^[29], 溶液的相对浓度和吸光度之间的关系为

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A}{A_0}, \quad (1)$$

其中, C_0 和 A_0 分别为溶液初始时的浓度及吸光度, C 和 A 为光照一段时间后溶液的浓度及吸光度. 本实验以甲基橙作为目标降解物, 通过对甲基橙溶液吸光度的变化来评价光催化降解速率. 具体实验步骤如下: 首先, 将4个样品分别放入体积为20 mL, 浓度为20 mg/L的甲基橙溶液中, 在黑暗条件下将溶液搅拌20 min使甲基橙分子在催化剂表面达到吸附-脱附平衡; 然后, 以300 W的氙灯为辐照光源, 采用带通滤波器获得400~800 nm的可见光, 并通过调整光源和样品间的距离, 使到达样品表面的光功率为10 mW/cm². 溶液的吸光度采用紫外-可见分光光度进行测量, 连续测量的时间间隔为20 min. 催化剂的降解率 D 由式(2)计算:

$$D = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\%, \quad (2)$$

其中, c_0 和 c 分别为甲基橙的初始吸光度和 t 时刻吸光度, 吸光度以甲基橙特征吸收峰(~463 nm)处的相对强度为准.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构与组分分析

图1为4个样品的XRD谱. 由图可知, 样品A的XRD谱有5个衍射峰, 其 2θ 值依次位于~29.6°, 36.4°, 42.3°, 61.3°和73.5°, 分别对应于立方结构Cu₂O的(110), (111), (200), (220)和(311)晶面族衍射(JCPDS, No. 00-005-0667), 衍射谱中没有其他衍射峰出现. 由此可以断定, 经过在Cu(AC)₂溶液中、50℃下浸渍1 h后, Si-NPA表面沉积了具有立方结构的Cu₂O, 即得到Cu₂O/Si-NPA复合结构.

样品B衍射谱的主体结构与样品A基本相同. 虽然样品B的5个主要衍射峰峰位相对于样品A出现轻

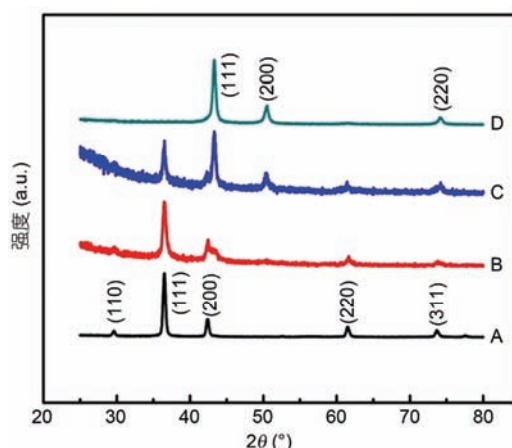


图1 (网络版彩色)采用不同条件制备的4个样品的XRD谱. A, Cu₂O/Si-NPA; B, Cu₂O:Cu/Si-NPA(Cu₂O为主相); C, Cu:Cu₂O/Si-NPA(Cu为主相); D, Cu/Si-NPA

Figure 1 (Color online) The XRD patterns of the four samples prepared with different conditions. A, Cu₂O/Si-NPA; B, Cu₂O:Cu/Si-NPA with Cu₂O as the main phase; C, Cu:Cu₂O/Si-NPA with Cu as the main phase; D, Cu/Si-NPA

微移动, 但仍可以断定它们均来自于立方结构Cu₂O相应晶面族的衍射. 但是, 从图1可以看出, 衍射谱位于~42.3°处Cu₂O(111)的衍射峰有1个强度相对较弱但明显存在的肩峰. 通过高斯拟合和解谱发现, 该肩峰峰位位于~43.3°. 经过与标准谱比对分析, 确定该衍射峰来自于Cu(111)晶面族衍射(JCPDS, No. 00-004-0836). 由此可以判断, 样品B中的浸渍沉积物以Cu₂O为主相, 但存在少量金属Cu, 即所制备的样品是Cu₂O:Cu/Si-NPA(Cu₂O为主相)复合结构. 样品C的XRD谱中, 一共出现了6个衍射峰. 其中, 峰位位于~43.3°, 50.4°, 74.1°的3个衍射峰对应于Cu(111), (200), (220)晶面族衍射(JCPDS, No. 00-004-0836), 而峰位位于36.4°, 42.3°, 61.3°的衍射峰则来自于Cu₂O(111), (200), (220)晶面族衍射(JCPDS, No. 00-005-0667). 与样品B类似, 样品C上的浸渍沉积物也由Cu₂O和Cu两种成分组成, 但Cu为主要组分, 即所制备的样品为Cu:Cu₂O/Si-NPA(Cu为主相)复合结构. 样品D的XRD谱则只由3个衍射峰组成, 其峰位分别位于~43.3°, 50.4°, 74.1°, 相应于Cu(111), (200), (220)晶面族衍射峰(JCPDS, No. 00-004-0836), 表明样品D上的沉积物完全为Cu, 形成了Cu/Si-NPA复合结构. 由此可见, 通过改变浸渍沉积时间、温度和所用铜盐种类, 制备了4种基于Si-NPA的复合体系, 即Cu₂O/Si-NPA, Cu₂O:Cu/Si-NPA(Cu₂O为主相), Cu:

Cu₂O/Si-NPA(Cu为主相)和Cu/Si-NPA.

2.2 形貌与微结构分析

为建立对4种样品表面形貌和微结构的直观认识,图2给出了Cu₂O/Si-NPA, Cu₂O:Cu/Si-NPA, Cu:Cu₂O/Si-NPA和Cu/Si-NPA的FESEM照片.由图可见,对于采用较长浸渍时间(1 h)和较高温度(50℃)沉积制备的Cu₂O/Si-NPA(图2(a)),衬底Si-NPA原有的周期性阵列结构特征基本消失,在样品表面形成了一层高低起伏但连续致密的Cu₂O薄膜.薄膜由大量具有规则几何形状、特征尺寸为~600 nm的Cu₂O立方体紧密堆砌组成.对于室温下采用较短浸渍时间(10 min)制备的Cu₂O:Cu/Si-NPA, Cu:Cu₂O/Si-NPA和Cu/Si-NPA,表面形貌则基本保持了衬底Si-NPA的阵列结构特征(图2(b)~(d)).由图2(b)可以看出,Cu₂O:Cu/Si-NPA的柱顶形成了由粒径较小的颗粒组成的致密薄膜,而柱间区域则为大量尺寸较为均匀、松散分布立方体晶粒.图1中XRD谱揭示Cu₂O:Cu/Si-NPA的主要成分为Cu₂O,由此可以推断此处能够辨认的颗粒物应为尺寸约250 nm的Cu₂O纳米晶粒,而Cu应该以更小的纳米晶粒存在.Cu:Cu₂O/Si-NPA和Cu/Si-NPA的基本形貌特征大体与Cu₂O:Cu/Si-NPA相似,即经过浸渍沉积后依旧保持了规则的阵列结构,柱顶形成了由粒径较小的颗粒组成的致密薄膜.但柱间区域的沉积物与Cu₂O:Cu/Si-NPA相比出现了2个明显的不同:一是沉积的颗粒形状失去了明显的几

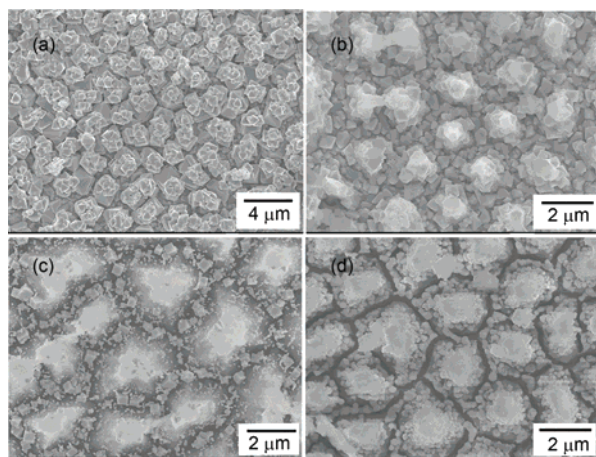


图2 样品的FESEM照片. (a) Cu₂O/Si-NPA, (b) Cu₂O:Cu/Si-NPA, (c) Cu:Cu₂O/Si-NPA, (d) Cu/Si-NPA

Figure 2 The FESEM images of Cu₂O/Si-NPA (a), Cu₂O:Cu/Si-NPA (b), Cu:Cu₂O/Si-NPA (c) and Cu/Si-NPA (d)

何形状,变成了无规则形状;二是沉积颗粒的尺寸不再大体均匀,大小存在较大的差异.4个样品间表面形貌和微结构存在的差异,与采用不同制备条件引起的沉积物成分组成、沉积速度和沉积量等不同有着密切的关系.

2.3 光催化性能

以甲基橙作为目标降解物,我们研究了Cu₂O/Si-NPA, Cu₂O:Cu/Si-NPA, Cu:Cu₂O/Si-NPA和Cu/Si-NPA 4种样品在相同可见光辐照条件下对甲基橙的光催化降解性能.图3(a)为上述样品的光催化降解率随时间的变化曲线.取吸附达到平衡时刻为0点,-20~0 min时间段为体系吸附脱附达到平衡阶段.结果表明,以可见光为光源对样品辐照100 min后,Cu₂O/Si-NPA和Cu₂O:Cu/Si-NPA对甲基橙的光催化降解率分别为~45.1%和53.6%,而Cu:Cu₂O/Si-NPA和Cu/Si-NPA的光催化降解率均小于5%,基本没有催化降解作用.根据描述多相催化反应的Langmuir-Hinshelwood模型^[30,31],体系在吸附平衡后的一级催化动力学方程可表示为

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC, \quad (3)$$

经变换可得:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt, \quad (4)$$

其中, r 为反应速率, C_0 和 C 分别为初始时刻、 t 时刻目标降解物的浓度, k 为反应速率常数(min^{-1}).根据式(4),可以得到 $-\ln(C/C_0)$ 随时间 t 的变化曲线,如图3(b)所示.显然,4个样品的 $-\ln(C/C_0)$ 随时间变化曲线基本都呈线性关系,表明该反应过程均遵循Langmuir-Hinshelwood模型的一级反应动力学过程.拟合计算得到,Cu₂O/Si-NPA, Cu₂O:Cu/Si-NPA, Cu:Cu₂O/Si-NPA和Cu/Si-NPA的光催化反应速率常数 k_A , k_B , k_C , k_D 分别为~0.00272, 0.00332, 0.000202和0.000125 min^{-1} .Cu₂O/Si-NPA, Cu₂O:Cu/Si-NPA对甲基橙的光催化反应速率常数比Cu:Cu₂O/Si-NPA, Cu/Si-NPA高出1个数量级以上,而Cu₂O:Cu/Si-NPA的反应速率常数相比于Cu₂O/Si-NPA提高了~20%,因此,对Cu₂O进行适量的Cu掺杂可以明显提高Cu₂O/Si-NPA对甲基橙的光催化降解能力.

根据半导体光催化降解的原理^[32,33],基于Cu₂O的光催化降解甲基橙的过程和机理可能是:当入射

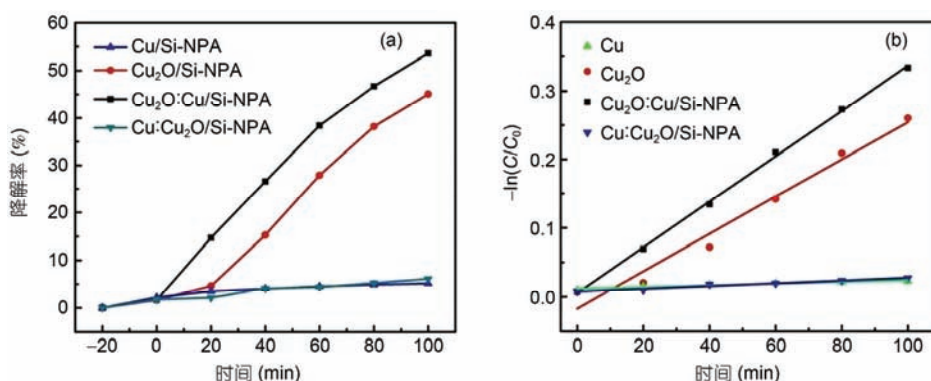


图3 (网络版彩色)4种样品对甲基橙的光催化降解率曲线(a)和一级动力学降解曲线(b)

Figure 3 (Color online) The curve of the photocatalytic degradation rate versus irradiation time (a), and the pseudo-first-order kinetics plots of $-\ln(C/C_0)$ versus irradiation time (b) for four samples to methyl orange solution

光中能量大于Cu₂O带隙的光子到达样品并被样品吸收后, Cu₂O价带中的电子将被激发, 通过带-带跃迁分别在价带和导带中产生分离的空穴和电子并迁移至Cu₂O表面. 由此光生的空穴具有很强的获得电子的能力, 可以将Cu₂O表面吸附的OH⁻和H₂O分子氧化成自由基·OH, 而光生的电子则容易与样品表面吸附的O₂分子反应生成O₂⁻, ·OH等活性含氧基团(reactive oxygen species, ROS). ROS具有较强的氧化能力, 因而可以将大部分有机污染物氧化降解为无污染的小分子CO₂和H₂O, 从而完成对水中有机污染物的光催化降解.

基于上述光催化降解原理, Cu₂O/Si-NPA, Cu₂O:Cu/Si-NPA, Cu:Cu₂O/Si-NPA和Cu/Si-NPA 4个样品光催化性能存在差异可以有如下解释. 根据对XRD谱(图1)的分析结果, 样品Cu₂O/Si-NPA和Cu₂O:Cu/Si-NPA表面薄膜的主要组成成分均为Cu₂O, 但不同的是, Cu₂O/Si-NPA薄膜完全由Cu₂O组成, 而Cu₂O:Cu/Si-NPA则除主要组分Cu₂O外, 还复合有少量的

金属Cu. 因此, 可见光辐照下, 由于半导体Cu₂O的存在, 2种样品均能够藉此产生电子-空穴对并形成ROS, 并通过ROS实现对甲基橙的光催化降解. 在整个光催化降解过程中, 光生载流子都存在一个从材料内部传输到表面的过程, 而少量单质Cu的存在, 更有利于光生电子的传输. Cu₂O:Cu/Si-NPA的电子结构以及光生载流子的产生、转移过程分别如图4(a)和(b)所示. Cu₂O, Cu的功函数分别为~4.46和~4.84 eV, 二者接触将会在界面处形成肖特基结, 而肖特基势垒的存在能够有效抑制电子、空穴各自的反向扩散, 从而减少载流子在材料体内复合或被缺陷俘获的几率, 从而产生相对于纯Cu₂O更高浓度的ROS. 因此, 实验中发现Cu₂O:Cu/Si-NPA具有比Cu₂O/Si-NPA更高的光催化降解率和光催化反应速度常数. 对于Cu:Cu₂O/Si-NPA, 其表面薄膜的主要组成成分为金属Cu, 虽然存在少量的Cu₂O可以在可见光辐照下产生光生载流子, 但光生载流子的数量明显不足, 在从材料内部向表面的输运过程中, 大部分将被缺

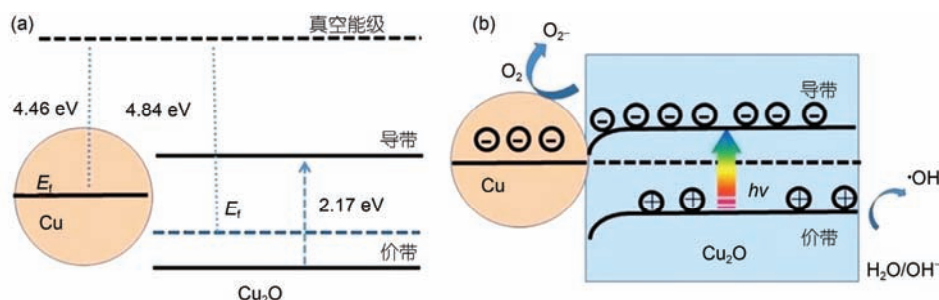


图4 (网络版彩色)Cu₂O:Cu/Si-NPA的电子结构(a)和光生载流子的产生、转移过程(b)

Figure 4 (Color online) The schematic diagram of the electronic structure (a) and the production and transport process of photon-generated carriers (b)

陷俘获或复合,从而难以产生足够数量的ROS,因此几乎看不到光催化降解效应.而对于Cu/Si-NPA,其表面薄膜由纯的Cu组成,在可见光下辐照下几乎不能产生自由的电子-空穴对以及ROS,因此基本上不能实现对有机物的降解.

3 结论

本文以Si-NPA为衬底,采用溶液浸渍法并通过改变沉积时间、温度以及所用铜盐的种类,制备了Cu₂O/Si-NPA, Cu₂O:Cu/Si-NPA, Cu:Cu₂O/Si-NPA和Cu/Si-NPA 4种纳米复合结构,对其化学组成、表面形

貌和微结构以及可见光催化降解甲基橙的性能进行了表征.实验结果表明,Cu₂O/Si-NPA和Cu₂O:Cu/Si-NPA对甲基橙溶液均具有较好的可见光催化降解性能.在设定可比条件下,Cu₂O/Si-NPA和Cu₂O:Cu/Si-NPA对甲基橙的100 min的可见光催化降解率分别达到~45.1%和53.6%.对上述可见光催化降解过程的机制分析表明,Cu₂O中少量金属Cu的存在可以减少光生电子被缺陷俘获或与空穴复合的几率,从而更有利于光生电子从材料内部到表面的传输,产生相对于纯相Cu₂O更高的ROS浓度.该研究为进一步提高Cu₂O可见光催化降解有机污染物的效率提供了一种可能途径.

参考文献

- Schwarzenbach R P, Egli T, Hofstetter T B, et al. Global water pollution and human health. *Annul Rev Environ Res*, 2010, 35: 109–136
- Elimelech M, Phillip W A. The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment. *Science*, 2011, 333: 712–727
- Ahmed S, Rasul M G, Martens W N, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, 2010, 261: 3–18
- Meng N C, Bo J, Chow C W K, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res*, 2010, 44: 2997–3027
- Zhang H, Chen G, Bahnemann D W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. *J Mate Chem*, 2009, 19: 5089–5121
- Jiang H, Yan P, Wang Q, et al. High-performance Yb,N,P-tridoped anatase-TiO₂ nano-photocatalyst with visible light response by sol-solvothermal method. *Chem Eng J*, 2013, 215–216: 348–357
- Henderson M A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Sci Rep*, 2011, 66: 185–297
- Ayati A, Ahmadpour A, Bamoharram F F, et al. A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant. *Chemosphere*, 2014, 107: 163–174
- Pan L, Zou J J, Zhang X, et al. Water-mediated promotion of dye sensitization of TiO₂ under visible light. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 10000–10002
- Yun E T, Yoo H Y, Kim W, et al. Visible-light-induced activation of periodate that mimics dye-sensitization of TiO₂: Simultaneous decolorization of dyes and production of oxidizing radicals. *Appl Catal B*, 2017, 203: 475–484
- Ye C, Tian B, Zhang J. Improving the thermal stability and photocatalytic activity of nanosized titanium dioxide via La³⁺ and N co-doping. *Appl Catal B*, 2011, 101: 376–381
- Liu H L, Zhang A Q, Wu H S, et al. Solar photocatalytic degradation of *p*-niteophenol assisted by cuprous oxide. *Environ Chem*, 2004, 23: 490–494
- He X C, Liang W X, Huang Z, et al. Study on photocatalytic properties of visible light-responsive “Cu core and Cu₂O shell” type of catalyst. *Modern Chem Ind*, 2005, 25: 38–40
- Shang Y, Chen Y, Shi Z B, et al. Synthesis and visible light photocatalytic activities of Au/Cu₂O heterogeneous nanospheres. *Acta Phys Chim Sin*, 2013, 29: 1819–1826
- Rakhshani A E. Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide—A review. *Solid State Electron*, 1986, 29: 7–17
- Wang Y, Yang F. Research advances in the preparation and application of nano-Cu₂O. *Chem World*, 2011, 52: 573–576
- Xu H J, Li X J. Silicon nanoporous pillar array: A silicon hierarchical structure with high light absorption and triple-band photoluminescence. *Opt Exp*, 2008, 16: 2933–2941
- Feng F, Zhi G, Jia H S, et al. SERS detection of low-concentration adenine by a patterned silver structure immersion plated on a silicon nanoporous pillar array. *Nanotechnology*, 2009, 20: 295501
- Wei F J, Yan F Z, Yu S W, et al. SERS activity of Au nanoparticles coated on an array of carbon nanotube nested into silicon nanoporous pillar. *Appl Surface Sci*, 2011, 258: 1662–1665
- Xu H J, Li X J. Three-primary-color photoluminescence from CdS/Si nanoheterostructure grown on silicon nanoporous pillar array. *Appl Surface Sci*, 2007, 91: 201912

- 21 Xu H J, Li X J. Rectification effect and electron transport property of CdS/Si nanoheterostructure based on silicon nanoporous pillar array. *Appl Surface Sci*, 2008, 93: 172105
- 22 Han C B, He C, Li X J. Near-infrared light emission from a GaN/Si nanoheterostructure array. *Adv Mater*, 2011, 23: 4811–4814
- 23 Li L Y, Dong Y F, Jiang W F, et al. High-performance capacitive humidity sensor based on silicon nanoporous pillar array. *Thin Solid Films*, 2008, 517: 948–951
- 24 Wang H Y, Li X J. Structural and capacitive humidity sensing properties of nanocrystal magnetite/silicon nanoporous pillar array. *Sensor Actuat B Chem*, 2005, 110: 260–263
- 25 Li X J, Chen S J, Feng C Y. Characterization of silicon nanoporous pillar array as room-temperature capacitive ethanol gas sensor. *Sensor Actuat B Chem*, 2007, 123: 461–465
- 26 Fu X N, Li X J. Enhanced field emission of composite Au nanostructured network on Si nanoporous pillar array. *Chin Phys Lett*, 2007, 24: 2335–2337
- 27 Fu X N, Chai H D, Li X J. Silicon nanoporous pillar array and surface copper deposition (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2005, 50: 1684–1688 [富笑男, 柴花斗, 李新建. 硅纳米孔柱阵列及其表面铜沉积. *科学通报*, 2005, 50: 1684–1688]
- 28 Yin M, Wu C K, Lou Y, et al. Copper oxide nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 9506–9511
- 29 Fuwa K, Valle B L. The physical basis of analytical atomic absorption spectrometry. The pertinence of the Beer-Lambert law. *Anal Chem*, 1963, 35: 942–946
- 30 Kumar K V, Porkodi K. Rocha Langmuir-Hinshelwood kinetics—A theoretical study. *Catal Commun*, 2008, 9: 82–84
- 31 Konstantinou I K, Albanis T A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl Catal B*, 2004, 49: 1–14
- 32 Kisch H. *Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2015
- 33 Jang J S, Kim H G, Lee J S. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. *Catal Today*, 2012, 185: 270–277

Summary for “Cu 掺杂对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si-NPA}$ 可见光催化性能的影响”

Effect of Cu-doping on the visible photocatalytic performance of Cu_2O immersion-plated on silicon nanoporous pillar array

XIAO XuHua, CHEN XueXia, HAN Shuai, DU Rui & LI XinJian*

Key Laboratory of Material Physics, Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

* Corresponding author, E-mail: lixj@zzu.edu.cn

In the past decades, semiconductor photocatalytic degradation was considered as one of the primary means to deal with the organic pollutants in water, because its final products, water and carbon dioxide, are harmless to environment. Owing to the high photocatalytic activity and corrosion stability, titanium dioxide (TiO_2) has been widely studied and much promising progress has been made in the past years. However, TiO_2 is a wide bandgap semiconductor (~ 3.2 eV), which decides that the generation of the active holes needed for photocatalysis can only be realized under the ultraviolet illumination accounting for only $\sim 5\%$ of the total solar energy. Considering that the solar energy distributed in the visible region is over 45%, the exploration on high-efficiency visible photocatalysts is of special significance. Actually, great efforts have been made to expand the active light wavelength of TiO_2 from ultraviolet to visible regime, such as through doping or co-doping techniques or modifying semiconductor surfaces with other substances. Although the results from theoretical calculations is rather encouraging, the actual effectiveness through either element doping or surface modifying on tuning the energy band structure is far from satisfactory in experiments. Furthermore, the unstability of the semiconductors after doping or co-doping treatment is still a problem to be solved.

Cuprous oxide (Cu_2O) is a p-type and direct bandgap (2.17 eV) semiconductor material, which imply that it can directly utilize the visible light regime accounting for 45% of the solar energy. As a visible light photocatalyst, Cu_2O has been studied and exhibited given photocatalytic activity. Meanwhile, the photocatalyst existed in nanopowder form would not be helpful for realizing cyclic utilization. So, preparing a high-efficiency, easy to be recycled photocatalyst under the visible light irradiation is of great importance.

In the previous study, we reported the preparation and characterization of silicon nanoporous pillar array (Si-NPA), a silicon hierarchical structure featured by an array of regularly aligned, quasi-identical and highly nanoporous silicon pillars with strong light absorption across the whole visible region. These structural and optical properties imply that Si-NPA might be an effective photocatalyst to degrade organic pollutants under visible light irradiation. Its large specific surface area could provide sufficient space or active sites for pollutant adsorption, its strong visible region light absorption would be beneficial to fully utilize the sunlight energy, and its solid-state form would be helpful for realizing cyclic utilization compared with nanopowder photocatalysts.

Considering the special structure and physical properties of Si-NPA, this work selected Si-NPA as substrates and the samples were obtained with different preparing parameters. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si-NPA}$, $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}/\text{Si-NPA}$ (with Cu_2O as the main component), $\text{Cu}:\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si-NPA}$ (with Cu as the main component) and $\text{Cu}/\text{Si-NPA}$ were prepared by an immersion-plating method. The surface morphologies, microstructures and visible photocatalytic degradation performances to methyl orange (MO) were characterized. It is disclosed that for samples specified by $1.8\text{ cm}\times 2.0\text{ cm}$, a photocatalytic degradation rate of $\sim 53.6\%$ to MO for $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}/\text{Si-NPA}$ was achieved under visible light (400–800 nm) with an optical power density of $10\text{ mW}/\text{cm}^2$, which was about 20% higher than $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si-NPA}$. The efficiency promotion is attributed to the Cu-doping in Cu_2O , which would be beneficial to decrease the probability of the photon-generated electrons captured by defects or recombined with holes and enhance their transport process from internal to material surface. Such an enhancement would produce the reactive oxygen species with a concentration that higher than pure Cu_2O . These results might provide a promising way for further promoting the visible photocatalytic degradation rate of Cu_2O to organic pollutant.

silicon nanoporous pillar array, cuprous oxide (Cu_2O), visible photocatalytic degradation, methyl orange

doi: 10.1360/N972017-00176