激光微织构泡沫铜的氧化铜纳米线制备及其光催化性能研究

颜黄苹^{1*}, 陈子露¹, 何鑫¹, 张可欣¹, 沈思鸿¹, 王志刚^{2,3}, 周锐¹

1. 厦门大学航空航天学院, 厦门 361000;

2. 武汉科技大学冶金装备及其控制教育部重点实验室, 武汉 430081;

3. 武汉科技大学机械传动与制造工程湖北省重点实验室, 武汉 430081

*联系人, E-mail: hpyan@xmu.edu.cn

收稿日期: 2019-06-22; 接受日期: 2019-08-13; 网络出版日期: 2019-11-20

武汉科技大学机械传动与制造工程湖北省重点实验室开放基金(编号: 2017A04)和福建省激光精密加工工程技术研究中心开放课题(编号: 2018JKA006)资助项目

摘要 本文采用激光织构与热氧化法相结合, 以泡沫铜为基底制备具有微阵列结构的氧化铜纳米线(CuO NWs). 采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱仪(EDS)和X射线衍射仪(XRD)对样品表面形貌及成分进行表征, 讨论激光织构表面微结构对氧化铜纳米线生长的促进作用, 设计不同的加工参数研究激光织构对氧化铜纳米线生长的影响, 并通过光催化降解甲基橙溶液考察了CuO NWs的光催化性能. 实验结果表明, 经过激光织构的泡沫铜能增大纳米线的生长面积, 提高样品表面氧元素的含量, 有效地促进生长过程中氧化铜纳米线长度和密度的提高. 不同的激光参数对纳米线的生长产生一定影响, 具有良好的调控作用. CuO NWs光催化降解甲基橙的降解率可达97%, 循环测试5次后的降解率仍可保持在96%, 可见其稳定性良好, 而且其片状结构更易回收, 重复利用率高, 具有优异的光催化性能.

关键词 泡沫铜, 氧化铜纳米线, 激光织构, 光催化降解

PACS: 81.05.Rm, 61.46.-w, 42.62.Cf, 81.16.Hc

1 引言

印染纺织、包装加工、皮革制造等工业排放大量有机染料废水, 未经处理达标的废水流入江河湖泊会造成污染, 甚至在部分废水中含有苯环、胺基、偶氮基团等致癌物质, 对环境及生态产生不可逆转的伤害^[1,2]. 常用的废水处理方法包括物理吸附法^[3]、电化

学法^[4]、膜生物处理技术法^[5]等, 然而都存在能耗大、成本较高以及使用寿命较短等问题. 光敏半导体在太阳光的照射下激发出的高活性自由基, 可有效降解有机染料且无二次污染, 这种方法逐渐成为处理有机染料废水的主要趋势. 其中, 纳米结构的金属氧化物半导体材料具有独特的物理和化学性能, 比表面积更大, 反应活性更高, 在光催化降解有机染料中具有

引用格式: 颜黄苹, 陈子露, 何鑫, 等. 激光微织构泡沫铜的氧化铜纳米线制备及其光催化性能研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 034209
Yan H P, Chen Z L, He X, et al. Fabrication and photocatalytic performance of CuO nanowires on copper foam based on laser texturing (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 034209, doi: [10.1360/SSPMA-2019-0239](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0239)

很大的应用潜力, 如介孔 TiO_2 纳米管^[6]、 CdS/TiO_2 纳米粒子^[7]、 $\text{CuS}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[8]、 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 核-壳纳米线^[9]等。

氧化铜作为一种典型p型半导体材料, 禁带宽度为1.2–2.0 eV^[10], 具有光响应范围较大、无毒性、成本低等显著优点, 在光催化领域中受到越来越多的关注。目前, 研究者已通过不同的方法获得多种氧化铜纳米结构, 包括纳米线^[11]、纳米球^[12]和纳米片^[13]等, 以此增强氧化铜的光催化性能。常规的制备方法包括溶胶-凝胶法^[14]、水热法^[15]、共沉淀法^[16]和模板法^[17]等。然而, 大部分由化学法制备的光催化纳米材料由于其形态特点, 存在着难以回收、重复利用率低、易造成二次污染等问题。热氧化法是一种步骤简单、成本较低且可大批量制备氧化铜纳米线的方法^[18]。通过控制氧化时间和氧化温度可以使纳米线直接生长在铜基底上。泡沫铜作为一种新型功能材料, 其多级多孔结构具有更大比表面积且有利于空气通过, 在光催化领域中有极大的应用价值。于晶晶等人^[19]采用一步热氧化法, 在泡沫铜上制备氧化铜纳米线(CuO NWs), 光催化降解甲基橙的降解率可达87.2%。但该方法制备的纳米线膜仍存在易脱落、出现裂纹等问题, 对降解效率及循环利用率存在不利影响。

激光织构金属表面被认为是一种高效、精确地制备微纳功能化表面的方法^[20,21]。针对传统热氧化法生长 CuO NWs存在的不足, 本文以泡沫铜为基底, 采用激光微织构与热氧化相结合的方法制备 CuO NWs光催化剂。此方法操作简单、成本低廉, 其自支撑的微纳结构不仅能解决传统颗粒光催化剂难以回收、易二次污染等问题, 而且可有效增大比表面积并增强纳米线的附着力, 提高光催化剂的催化效率和重复利用率。

2 材料与方法

2.1 实验材料与分析设备

样品使用25 mm×25 mm×0.5 mm的泡沫铜(昆山广嘉源新材料有限公司, 中国); 实验试剂包括盐酸(36%)、过氧化氢(30%)、无水乙醇(分析纯, 西陇科学股份有限公司, 中国); 甲基橙(天津市致远化学试剂有限公司, 中国); 实验用水为去离子水。采用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS SUPRA 55, 德国)对样品的表面形

貌进行表征; 采用X射线能谱仪(EDS, ZEISS Xradia 800 Ultra, 德国)对样品表面的化学元素成分及含量进行分析; 采用X射线衍射仪(XRD, XRD-7000, 岛津, 日本)对样品进行物相分析; 采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Genesys 10S, 赛默飞, 美国)测量溶液的吸光度。

2.2 氧化铜纳米线的制备

首先, 将泡沫铜经盐酸、无水乙醇及去离子水洗净, 用氮气吹干后, 使用纳秒光纤激光器(波长1064 nm, 重复频率20 kHz, 脉宽200 ns)对泡沫铜表面以“井字型”扫描图案进行激光微织构。激光光斑聚焦直径为35 μm , 输出功率为20 W, 扫描次数分别为5次、10次和20次, 激光扫描间距分别为0.1、0.3和0.5 mm。将激光加工过的泡沫铜放置于加热板上, 在500°C的条件下进行热氧化。加热5 h后, 以5°C/min的速率退火降至室温, 得到具有微纳结构的 CuO NWs。 CuO NWs制备过程如图1所示。

2.3 光催化性能测试

配制40 mg/L的甲基橙溶液, 将制备好的样品作为催化剂放入如图2所示的光催化反应装置内。光催化装置的主体部分是反应管, 为避免自然光的干扰, 在反应管的外侧包覆铝箔纸。管腔内放置灯管与防水罩, 管壁通有循环水, 使反应温度始终保持在23°C。

经过1 h的暗处理后达到吸附平衡, 然后在紫外灯(10 W, 254 nm)照射下, 每隔5 min取样, 在1 h后每隔10 min取样, 离心后用分光光度计在波长为465 nm处测量其吸光度, 记录数值。设置对照实验, 分别为无催化剂组、直接氧化组以及激光处理氧化组, 并进行平行实验。

3 实验结果和分析

3.1 氧化铜纳米线的表面形貌

图3为样品表面形貌的SEM图像。图3(a)和(d)为原始泡沫铜样品表面形貌图。由(a)可看出泡沫铜的多层网状结构, 由(d)可见样品存在纹路, 表面光滑。图3(b)和(e)为直接热氧化泡沫铜的表面形貌图。由(b)可以看出泡沫铜的骨架仍保留完整, 其表面在氧化后出现“毛绒状”的纳米线, 由(e)可以更清楚地看到 CuO NWs虽

图 1 (网络版彩图)CuO NWs的制备方法示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagrams of fabricating CuO NWs.

图 2 (网络版彩图)光催化反应装置图

Figure 2 (Color online) Diagram of photocatalytic reactor.

有生长, 但纳米线生长方向无序交错, 呈杂草状, 表面较为稀疏倒伏且分布不均匀, 长度大概为 $0.5\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$, 存在部分脱落的情况. 图3(c)和(f)为经过激光预处理后

热氧化的CuO NWs表面形貌图. (c)表示在激光扫描间距为 0.1 mm , 扫描次数20次的条件下, 将泡沫铜加工出“井字形”微阵列结构. 由(f)可清晰地看出, CuO NWs分布均匀且生长致密, 纳米线基本保持直立生长而不交错, 长度大概为 $4\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$, 较(d)明显更长. 通过图3的对比分析可知, 使用激光微织构对泡沫铜表面进行前期处理可直接影响热氧化过程中CuO NWs的生长, 纳米线生长密度更高、长度更长且比表面积显著增加.

图4为不同扫描次数下的氧化铜纳米线表面形貌图. 由图4(a)–(c)可明显看出, 当扫描次数为5次时, 激光织构的效果不是很明显, 泡沫铜的骨架基本保留; 扫描次数为10次时, 泡沫铜的骨架轮廓模糊, 已基本断裂, 激光织构的微阵列结构较为清晰; 当扫描次数为20次时, 泡沫铜表面及下层的原始骨架已消失, 激光烧蚀较严重, 激光织构的微阵列结构代替其原始孔洞结构. 根据图4(d)–(f)的表面形貌图分析可得, 仅激光扫描5次后生长的CuO NWs虽也能基本保持直立生长,

图 3 氧化铜纳米线的表面形貌图. (a), (d) 原始样品组; (b), (e) 直接氧化组; (c), (f) 经过激光预处理组

Figure 3 SEM images of the CuO nanowire surfaces. (a), (d) Original sample; (b), (e) CuO NWs prepared by direct thermal oxidation; (c), (f) CuO NWs prepared by laser texturing and thermal oxidation.

但较为稀疏, 纳米线长度在 $1\text{--}5\ \mu\text{m}$; 而激光扫描10次和20次得到的氧化铜纳米线不仅保持直立, 生长也更加茂盛, 长度在 $4\text{--}10\ \mu\text{m}$.

图5为不同扫描间距下的表面形貌图. 由图5(a)和(d)可以看出, 在扫描间距为 $0.1\ \text{mm}$ 时, 激光织构形成的微阵列结构完全代替了泡沫铜的原始孔洞结构. 无论是上表面或激光织构形成的凹槽侧面, 纳米线保持直立生长且分布均匀, 长度在 $4\text{--}10\ \mu\text{m}$. 由图5(b)可清晰看出, 在扫描间距为 $0.3\ \text{mm}$ 时, 泡沫铜表面的微阵列

结构以及部分泡沫铜的完整孔洞结构, 由图5(e)对比可得, 上表面未被烧蚀和被烧蚀区域的纳米线生长差异明显. 未被烧蚀的表面, 纳米线生长稀疏且分布不均, 呈倒伏状, 长度基本在 $0.5\text{--}2\ \mu\text{m}$; 而激光扫描路径经过的区域, 纳米线密度有明显提高, 长度在 $4\text{--}10\ \mu\text{m}$, 且保持直立生长. 图5(c)和(f)表示扫描间距为 $0.5\ \text{mm}$ 时的泡沫铜形貌图, 泡沫铜的孔洞只有激光扫描过的区域存在被烧蚀破坏的痕迹, 纳米线的生长情况与扫描间距为 $0.3\ \text{mm}$ 的情况类似, 未烧蚀过的区域所生长

图 4 不同扫描次数下的氧化铜纳米线形貌图. (a), (d) 5次; (b), (e) 10次; (c), (f) 20次

Figure 4 SEM images of the CuO nanowire surfaces with different scan times. (a), (d) 5 times; (b), (e) 10 times; (c), (f) 20 times.

图 5 不同扫描间距下的氧化铜纳米线形貌图. (a), (d) $0.1\ \text{mm}$; (b), (e) $0.3\ \text{mm}$; (c), (f) $0.5\ \text{mm}$

Figure 5 SEM images of the CuO nanowire surfaces with different scan spacings. (a), (d) $0.1\ \text{mm}$; (b), (e) $0.3\ \text{mm}$; (c), (f) $0.5\ \text{mm}$.

的纳米线长度偏短, 更稀疏, 激光烧蚀过的区域在热氧化的过程中纳米线生长的密度较大, 长度基本在 4–10 μm . 通过图4和5的分析表明, 激光织构的不同参数对氧化铜纳米线的生长情况有一定的影响.

3.2 样品表面元素分析

采用EDS对原始样品组、激光预处理未氧化组以及激光预处理后热氧化组三组样品表面的元素及其相对质量百分比进行分析, 并对激光预处理后热氧化组的激光扫描区域和未扫描区域分别进行测量. 测试结果如表1所示, 可以看出样品表面均存在C, Cu, O三种元素, 但各组样品的相对质量百分比存在差异. 原始样品表面C的相对质量百分比为3.05%, Cu的相对质量百分比为96.80%, O仅有0.15%, 说明铜为主要元素, 表面存在极其轻微的氧化. 经过激光预处理未氧化的样品表面O的相对质量百分比提高至14.88%, 可见激光微织构的过程提高了样品表面的氧化程度.

激光预处理后热氧化组表面O的相对质量百分比都要大于其他两组, 结合表面形貌图可表明是CuO NWs的生长. 此外, 在该组样品激光未扫描区域表面, O的相对质量百分比为21.44%, 而在激光扫描区域上O的相对质量百分比为32.68%, 进一步说明激光织构对泡沫铜表面氧化程度的提高主要表现在激光扫描路径所经过的区域.

为进一步确定CuO NWs的表面成分, 采用X射线衍射仪对样品进行物相分析. 图6(a)和(b)分别为原始泡沫铜样品和激光处理氧化得到的CuO NWs. 从(a)可以看出, 分别在 $2\theta=43.3^\circ$, 50.5° 和 74.2° 处出现衍射峰(JCPDS:70-3039), 表明原始样品的表面主要存在铜单质. 在(b)中, 分别在 $2\theta=35.5^\circ$, 38.7° 和 48.7° 处出现的衍射峰, 对应CuO的(-111), (111), (-202)晶面, 表明样品表面存在CuO (JCPDS:80-1916). 分别在 $2\theta=29.6^\circ$, 36.4° , 42.3° , 61.4° 和 73.5° 出现的衍射峰对应的是Cu₂O的(110), (111), (200), (220)和(311)晶面衍射峰(JCPDS:78-2076). XRD结果表明, 在热氧化法处理后, 样品表面存在CuO和Cu₂O.

关于热氧化法生长氧化铜纳米线的生长机理, 被广泛认可的是晶界扩散动力学模型^[22]. 基于晶界扩散动力学模型, 在热氧化过程中, 泡沫铜由上而下会依次形成CuO层和Cu₂O层作为生长CuO NWs的前驱体. 在CuO层和Cu₂O层界面处, CuO转化为Cu₂O时引起体

表 1 三组样品表面的EDS谱图

Table 1 EDS patterns of three sets of sample surfaces

元素	原始泡沫铜	激光织构未氧化	激光未扫描处	激光扫描处
C	3.05%	9.05%	4.82%	7.65%
O	0.15%	14.88%	21.44%	32.68%
Cu	96.80%	76.07%	73.73%	59.67%

图 6 (网络版彩图)样品的XRD谱图. (a) 原始样品; (b) 氧化铜纳米线(实心圆表示Cu; 三角形表示Cu₂O; 方形表示CuO)
Figure 6 (Color online) XRD patterns of (a) original copper foam; (b) CuO NWs film (solid circle: Cu; triangle: Cu₂O; square: CuO).

积收缩, 在该界面区域积累了压缩应力, 驱动铜离子扩散至表面. 由于纳米线根部和尖部的铜离子浓度梯度, 通过与空气氧的反应将铜离子加入到纳米线的生长过程中.

激光织构的过程烧蚀泡沫铜, 产生的熔融物被挤出烧蚀区, 而后重新沉积于表面. 这些熔融物具有更高的能量, 能够吸附更多的空气氧, 为热氧化过程提供额外的CuO和Cu₂O作为生长CuO NWs的前驱体, 扩大了纳米线根部和尖部的铜离子浓度梯度, 从而改善CuO NWs的生长情况. 未经过激光织构直接进行热氧化生长的氧化铜纳米线, 铜与氧仅在原始泡沫铜表面接触. 而激光织构在泡沫铜表面形成了周期性微结构, 其产生的微凹槽在一定程度上为铜与氧提供了额外的接触面积. 此外, 激光织构形成周期性微结构, 有助于热应力从微结构的微边缘处释放. 因此, 激光织构再经过热氧化得到的CuO NWs基本都保持直立生长, 而直接热氧化法得到的CuO NWs多呈杂草状倒伏.

3.3 光催化实验结果分析

为了研究CuO NWs光催化降解有机分子的能力, 选择甲基橙代替有机废水作为降解原料.

甲基橙的催化降解率采用下式^[23]计算:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%. \quad (1)$$

降解速度可由一级动力学方程^[11]表示:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = Kt, \quad (2)$$

式中, η 表示甲基橙的降解率; C_0 表示甲基橙的初始浓度, C 表示降解一段时间后的浓度; A_0 表示甲基橙初始吸光度, A 表示降解一段时间后甲基橙的吸光度; K 为降解反应的速率常数.

光催化反应机理如图7所示^[24]. 当紫外光照射在样品表面时, 样品表面的CuO和Cu₂O会产生空穴-电子对. 空穴从CuO的价带转移至Cu₂O的价带, 同时, 光生电子从Cu₂O的导带转移到CuO的导带. 随后, 空穴和电子分别反应产生 $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等高活性物质. 这些物质能在短时间内将有机物氧化分解成H₂O, CO₂等无机物. 然而对氧化铜而言, 其本身存在较高的空穴-电子复合率, 单靠自身降解有机物的效率极低. 而H₂O₂能够捕获电子, 有效地抑制空穴-电子的复合, 因此本实验中均加入1 mL H₂O₂使氧化铜纳米线可更好地发挥光催化降解作用^[19].

光催化降解甲基橙实验结果如图8所示. 由图8(a)可知, 在反应前20 min内, 三组样品都保持相近的降解速率, 随着时间变化, 经过激光预处理的CuO NWs的光催化降解速率明显加快. 在没有加催化剂的条件下,

图7 (网络版彩图)光催化降解甲基橙机理示意图

Figure 7 (Color online) Schematic illustration of photocatalytic degradation of methyl orange.

图8 (网络版彩图)甲基橙随时间变化的降解情况. (a) 降解率; (b) 降解速率(方形表示激光处理氧化组; 三角形表示直接氧化组; 实心圆表示无催化剂组)

Figure 8 (Color online) Degradation of methyl orange (a) degradation rate; (b) degradation rate constant (square: CuO NWs prepared by laser texturing and thermal oxidation; triangle: CuO NWs prepared by direct thermal oxidation; solid circle: blank).

经过1 h后甲基橙的降解率只达到63.1%. 在加入直接热氧化组的样品后, 降解速率虽有提高但效果并不显著, 1 h后的降解率为68.4%. 经过激光微结构的CuO NWs的降解率在1 h后就达到87%, 在2 h后的降解率达到97%. 在图8(b)中, 经过激光结构后生长的CuO NWs的降解速率常数为 0.03305 min^{-1} , 明显大于其他两组的降解速率常数. 图9为经过光催化实验后的样品表面形貌图, 其中(a)和(b)分别为激光处理氧化组和直接氧化组. (a)中的纳米线经过实验后, 虽有部分弯折但表面形貌未受影响, 基本无脱落情况; 而(b)中的纳米线则几乎都脱落, 只剩根部.

结合表1的EDS数据可得, 激光结构后泡沫铜表面覆有一定的熔融物使得O的相对原子质量百分比有明显提高, 表明激光结构增加了样品表面CuO和Cu₂O含

图 9 光催化实验后的样品表面形貌图. (a) 激光处理氧化组; (b) 直接氧化组

Figure 9 SEM images of CuO NWs after photocatalytic experiment. (a) CuO NWs prepared by laser texturing and thermal oxidation; (b) CuO NWs prepared by direct thermal oxidation.

量, 不仅提供了更多用于光催化降解的反应物, 同时改善了纳米线的生长情况, 使得CuO NWs附着力好, 不易脱落. 此外, 激光织构在泡沫铜表面形成了周期性微结构, 其产生的微凹槽在一定程度上为铜与氧提供了额外的接触面积, 促进了氧化铜纳米线长度和密度的提高, 在一定程度上提高催化剂的比表面积. 因此, 经过激光织构后热氧化生长的CuO NWs展现出更好的光催化性能.

为进一步验证激光微织构的氧化铜纳米线稳定性, 进行了循环测试实验. 图10为氧化铜纳米线降解甲基橙的循环实验结果. 由图10可看出, 在经过5次的循环降解实验后, 甲基橙的降解率并没有发生明显降低, 仍可达到96%. 实验结果进一步表明, 激光微织构对氧化铜纳米线的光催化性能和稳定性提高有显著的促进作用.

4 结论

采用纳秒激光微织构与热氧化法相结合制备了泡

图 10 (网络版彩图)循环测试结果

Figure 10 (Color online) Degradation rate of methyl orange after 5 times' recycling test.

沫铜基底自支撑的CuO NWs. 激光织构泡沫铜表面的微阵列结构增大了纳米线的生长面积, 进一步释放热应力, 提高了CuO NWs的附着力. 此外, 激光预处理后的样品表面氧元素含量的增加, 有效促进CuO NWs的生长, 使其密度和长度都有显著提高. 在不同的加工参数下, 激光织构对CuO NWs的生长情况有一定影响. 光催化降解甲基橙的实验结果表明, 将激光织构与热氧化法相结合制备得到的CuO NWs光催化剂, 纳米线不易脱落, 具有更大的比表面积及更好的降解效果, 降解率可提高至97%. 同时, 此方法制备的光催化剂具有稳定性好、可重复利用等优点, 循环测试5次以后, CuO NWs的降解率仍可保持在96%, 具有更优异的光催化性能.

参考文献

- Singh R L, Singh P K, Singh R P. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes—A review. *Int Biodeterioration Biodegradation*, 2015, 104: 21–31
- Martínez-Huitle C A, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 87: 105–145
- Zhang L, Hu P, Wang J, et al. Adsorption of methyl orange (MO) by Zr (IV)-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite. *Int J Biol Macromol*, 2015, 81: 818–827
- Lin H, Zhang H, Hou L. Degradation of C.I. acid orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe₃O₄/PDS process. *J Hazard Mater*, 2014, 276: 182–191
- Xu Y, Xia J L, Huang X. State-of-the-arts/anaerobic membrane reactor for wastewater treatment and its future development (in Chinese). *Membrane Sci Tech*, 2016, 36: 139–149 [许颖, 夏俊林, 黄霞. 厌氧膜生物反应器污水处理技术的研究现状与发展前景. *膜科学与技术*, 2016, 36: 139–149]

- 6 He G, Zhang J, Hu Y, et al. Dual-template synthesis of mesoporous TiO_2 nanotubes with structure-enhanced functional photocatalytic performance. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 250: 301–312
- 7 Pant B, Park M, Park S J. $\text{MoS}_2/\text{CdS}/\text{TiO}_2$ ternary composite incorporated into carbon nanofibers for the removal of organic pollutants from water. *Inorg Chem Commun*, 2019, 102: 113–119
- 8 Qian T T, Qian L Y, Du Y J, et al. Photocatalytic treatment of dye wastewater by magnetic $\text{CuS}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composites (in Chinese). *Environ Protect Chem Ind*, 2019, 39: 310–314 [钱婷婷, 钱露伊, 杜义佳, 等. 磁性 $\text{CuS}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料光催化处理染料废水. 化工环保, 2019, 39: 310–314]
- 9 Wu L, Yan H, Li X, et al. Characterization and photocatalytic properties of $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ nanocomposites prepared through gaseous detonation method. *Ceram Int*, 2017, 43: 1517–1521
- 10 Cheng S L, Chen M F. Fabrication, characterization, and kinetic study of vertical single-crystalline CuO nanowires on Si substrates. *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7: 119
- 11 Scuderi V, Amiard G, Boninelli S, et al. Photocatalytic activity of CuO and Cu_2O nanowires. *Mater Sci Semiconductor Processing*, 2016, 42: 89–93
- 12 Du X, Huang J, Feng Y, et al. Flower-like 3D CuO microsphere acting as photocatalytic water oxidation catalyst. *Chin J Catal*, 2016, 37: 123–134
- 13 Rao M P, Wu J J, Asiri A M, et al. Photocatalytic properties of hierarchical CuO nanosheets synthesized by a solution phase method. *J Environ Sci*, 2017, 69: 115–124
- 14 Carnes C L, Stipp J, Klabunde K J, et al. Synthesis, characterization, and adsorption studies of nanocrystalline copper oxide and nickel oxide. *Langmuir*, 2001, 18: 1352–1359
- 15 Neupane M P, Kim Y K, Park I S, et al. Temperature driven morphological changes of hydrothermally prepared copper oxide nanoparticles. *Surf Interface Anal*, 2009, 41: 259–263
- 16 Liu Q, Ding Y M, Li J W, et al. Research on the preparation of $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and the mechanism of nitrobenzene degradation (in Chinese). *Ind Water Treatment*, 2018, 38: 15–20 [刘强, 丁一鸣, 李锦卫, 等. $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂制备及降解硝基苯机理的研究. 工业水处理, 2018, 38: 15–20]
- 17 Ren D D. Preparation of Nano-copper Oxide Assembly by Co-template Method and Its Catalytic Performance (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Jinan: Qufu Normal University, 2014. 1–67 [任丹丹. 共模板法制备纳米氧化铜组装体及催化性能研究. 硕士学位论文. 济宁: 曲阜师范大学, 2014. 1–67]
- 18 Jiang X, Herricks T, Xia Y. CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air. *Nano Lett*, 2002, 2: 1333–1338
- 19 Yu J J, Liao B, Zhang X, et al. Fabrication of CuO nanowires on copper foams by thermal oxidation and investigation of their photocatalytic properties (in Chinese). *Chin J Rare Metals*, 2016, 40: 1021–1028 [于晶晶, 廖斌, 张旭, 等. 热氧化法在泡沫铜上制备 CuO 纳米线及其光催化性能研究. 稀有金属, 2016, 40: 1021–1028]
- 20 Song Y, Wang C, Dong X, et al. Controllable superhydrophobic aluminum surfaces with tunable adhesion fabricated by femtosecond laser. *Opt Laser Tech*, 2018, 102: 25–31
- 21 Gregorčič P, Zupančič M, Golobič I. Scalable surface microstructuring by a fiber laser for controlled nucleate boiling performance of high- and low-surface-tension fluids. *Sci Rep*, 2018, 8: 7461
- 22 Yuan L, Wang Y, Mema R, et al. Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals. *Acta Mater*, 2011, 59: 2491–2500
- 23 Zhou G H, Yang Z Y, Yang Y, et al. Photocatalytic degradation of organic dye with $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ sensitized by H_2O_2 (in Chinese). *Chin J Rare Metals*, 2014, 38: 1073–1079 [周国辉, 杨志远, 杨赞, 等. H_2O_2 处理 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 光催化降解有机染料的研究. 稀有金属, 2014, 38: 1073–1079]
- 24 Li H, Su Z, Hu S, et al. Free-standing and flexible $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ heterojunction net: A novel material as cost-effective and easily recycled visible-light photocatalyst. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 207: 134–142

Fabrication and photocatalytic performance of CuO nanowires on copper foam based on laser texturing

YAN HuangPing^{1*}, CHEN ZiLu¹, HE Xin¹, ZHANG KeXin¹, SHEN SiHong¹,
WANG ZhiGang^{2,3} & ZHOU Rui¹

¹ School of Aerospace Engineering, Xiamen University, Xiamen 361000, China;

² Key Laboratory of Metallurgical Equipment and Control Technology, Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

³ Hubei Key Laboratory of Mechanical Transmission and Manufacturing Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

Nanostructure CuO has attracted considerable research attention in the field of photocatalysis with excellent physical and chemical properties. However, most CuO photocatalytic nanomaterials prepared by chemical methods have problems such as low recycling rate and secondary pollution due to their morphological characteristics. In this paper, CuO nanowires (CuO NWs) grown based on copper foam were successfully prepared by laser texturing combined with subsequent thermal oxidation and used as photocatalyst for photocatalytic degradation of methyl orange (MO) solution. The effect of laser texturing parameters on the growth of copper oxide nanowires was investigated, such as scan spacing and scan times. After optimization, the appropriate laser processing parameters are chosen to form the micro-patterned grids on the copper foam. Subsequently, CuO NWs are synthesized by thermal oxidation. The structure morphology and chemical composition of samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The photocatalytic performance of CuO nanowires based on copper foam was evaluated by degradation of methyl orange (MO) solution under ultraviolet light irradiation. The experimental results show that laser texturing of copper foam can not only increase the growth area of nanowires but also improve the content of thermally activated oxygen on the substrate. Therefore, the growth of CuO NWs is effectively promoted in terms of length and density. The photocatalytic degradation rate of MO solution by CuO NWs is up to 97% after 120 min. After five cycles' measurement, the degradation rate can still remain 96%. It demonstrates the good-performance stability and high recyclability of CuO NWs based on copper foam as photocatalysts. This study provides a feasible approach to synthesize CuO NWs on the copper foam and effectively extend the potential application of CuO nanomaterials in the industrial wastewater treatment.

copper foam, CuO nanowires, laser texturing, photocatalytic degradation

PACS: 81.05.Rm, 61.46.-w, 42.62.Cf, 81.16.Hc

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0239](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0239)