

CuAlO₂ 的合成及其复合催化剂的光催化性能

康园丽 王桂赞* 刘宗园 王延吉

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 以硝酸铜和硝酸铝为原料, 草酸为铜离子的沉淀剂, 半湿法制得前驱体, 再于氮气气氛下热处理形成了铜铁矿结构的 CuAlO₂。对样品进行热失重(TG), X 射线衍射(XRD), 紫外-可见漫反射(UV-Vis-DR)及透射电镜(TEM)表征分析, 探讨了 CuAlO₂ 的形成过程。结果显示, 随着热处理温度的升高, 含铜物质经历了由 CuO、Cu₂O 到 CuAl₂O₄, 再到 CuAlO₂ 的变化历程; 制得的 CuAlO₂ 晶体结晶完整性较好, 直接禁带宽度为 3.1 eV 左右。用沉淀复合的方法制备出了 n-p 异质复合型光催化剂 WO₃-CuAlO₂、TiO₂-CuAlO₂ 和 ZnO-CuAlO₂, 对复合催化剂进行了 XRD 和 TEM 表征分析, 并测试了复合催化剂的光催化活性。结果表明, 上述催化剂均由两种物相复合而成, 且在紫外光的照射下均可分解纯水放出氢气。

关键词: CuAlO₂; 半湿法; 复合催化剂; 光催化性能

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)07-1365-07

Preparation of CuAlO₂ and Photocatalytic Performance of Composite Catalysts

KANG Yuan-Li WANG Gui-Yun* LIU Zong-Yuan WANG Yan-Ji

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Delafossite CuAlO₂ is prepared by thermal treatment the precursor obtained via a semi-wet method using Cu(NO₃)₂ and Al(NO₃)₃ as raw material, and oxalic acid as precipitant of copper ion under nitrogen atmosphere. The samples are characterized by thermal gravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet visible diffuse reflectance(UV-Vis-DR) and transmission electron microscope(TEM). The formation process of the CuAlO₂ is researched. With increasing the thermal treatment temperature of the precursor, firstly the CuO and Cu₂O are generated, and then intermediate phase of CuAl₂O₄ appeared, finally no impurity phase CuAlO₂ formed. The results shows that the synthesized CuAlO₂ has good crystal perfection and its direct band gap is about 3.1 eV. The n-p composite photocatalysts WO₃-CuAlO₂, TiO₂-CuAlO₂ and ZnO-CuAlO₂ are prepared by precipitation composite method. The composite photocatalysts are characterized by XRD and TEM, and the photocatalytic performance of the catalysts are tested, and the results indicate that all the composite catalysts mentioned above are all made up two phases, and they all have photocatalytic activity for decomposing pure water into hydrogen under the UV-light irradiation.

Key words: CuAlO₂; semi-wet method; composite photocatalyst; photocatalytic performance

自从 1984 年由 Benko 等^[1]首次制备出半导体氧化物 CuAlO₂ 以来, 因其具有 p 型导电特性而受到人们的广泛关注。CuAlO₂ 属于铜铁矿类物质, 晶体由铝氧八面体(AlO₆)共棱拓展为面, 再由 Cu⁺离子

与相邻层的 2 个 AlO₆ 中的 O²⁻双重配位连接构成。线性对称的 Cu⁺ 3d 轨道分裂, 较低的为充满的价带(VB), 较高的为空的导带(CB)^[2]。同时, 价带 Cu⁺ 离子的 3d 轨道与 O2p 轨道能级重叠, 加强了空穴的流

收稿日期: 2011-12-28。收修改稿日期: 2012-04-12。

国家自然科学基金(No.21076058)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wgy1964@hebut.edu.cn

动性,使 CuAlO_2 具有 p 型半导体的性能。文献报道 CuAlO_2 的直接禁带宽度约为 3.1 eV,间接禁带宽度为 1.6 eV 左右^[3,4]。由于其适宜的禁带宽度,近些年来开始被应用于光催化领域。2004 年, Koriche 等^[3]以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 CuO 为原料采用硝酸盐分解法制得焙烧前躯体,经 940 °C 焙烧 30 h 合成出含有少量 CuO 的 CuAlO_2 粉末,在以硫化物 Na_2S 为牺牲剂的条件下首次分解水得到了氢气。

随着能源问题的日益严重,光催化分解水制氢成为新能源开发的热点课题之一,在过去的 30 多年中,相继开发出大量的活性光催化剂。而近年的研究成果显示,将 n 型半导体物质与 p 型半导体物质复合,制得 n-p 复合型半导体材料,能表现出更好的光催化性能。Brahimi 等^[4]以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 CuO 为原料,采用共沉淀法制备出了 CuAlO_2 粉末,以硫化物 Na_2S 为牺牲剂,反应 30 min 最佳产氢量为 870 μmol 。而将 CuAlO_2 与 TiO_2 直接混合的复合光催化剂,同样条件下产氢量可达 5 265 μmol ,产氢速率得到了明显的提高。众所周知,已报道的光催化材料中,n 型半导体物质占有相当大的比例,如 TiO_2 ^[5], SrTiO_3 ^[6], $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ^[7]等。而可利用的 p 型半导体材料相对较少,因此开发出稳定性相对较好的 p 型半导体氧化物将对光催化制氢课题的研究具有潜在的推动作用。 CuAlO_2 作为主要的 p 型半导体氧化物之一,具有较大的应用发展潜能。

早期,人们多用固态反应法^[8]、激光溅射法^[9]及电子束蒸发^[10]等制备 CuAlO_2 。但这些方法存在设备复杂,制备条件苛刻和不易批量生产的局限性。近年来研发人员开始寻求一种简单、高效的湿化学方法制备 CuAlO_2 ,如水热合成法^[11]、化学沉淀法^[4]及溶胶-凝胶法^[12]等。 CuAlO_2 合成的难点在于,其中的 Cu 为 +1 价,条件控制不好样品中就容易含有 0 价的金属铜或含有 +2 价铜的氧化物,如 CuO , CuAl_2O_4 。这些物质的存在通常会影响到样品的应用性能。为此,科研人员在合成路径及合成条件的探索中做了大量的工作,并取得一定的效果,如 Toshiyuki 等^[11]在以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为原料,采用水热合成法合成 CuAlO_2 时,加入 HCOOH 作为助剂,并通过调节 HCOOH 的加入量来控制 CuAlO_2 中铜的价态,取得较好的效果。在 400 °C, 30 MPa 的钛合金高压釜中利用超临界水作为反应介质,合成出了 CuAlO_2 ;Li 等^[12]在以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与异丙醇铝为原料,采用溶胶-凝胶法合成 CuAlO_2 时,通过精

确控制络合剂柠檬酸的用量来控制 Cu 的价态,在 1 050 °C 下高温焙烧 4 h 制得了 CuAlO_2 晶体。这些方法虽然都成功地合成出了 CuAlO_2 ,但对合成条件的控制要求较高,实际操作难度较大。可见开发一条方法相对简单、易控,重复性好,并能制得不含杂相的 CuAlO_2 的合成路径具有重要意义。

本文拟以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为起始原料,草酸为铜离子沉淀剂,半湿法合成 CuAlO_2 ,并探究在热处理过程中,物质的变化过程及 CuAlO_2 的生成途径。在此基础上考察其与几种 n 型半导体物质复合后的光催化分解水制氢的性能。

1 实验部分

1.1 CuAlO_2 样品的合成

实验采用分析纯级的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为起始原料。先将 9.923 g 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,加入过量 15% 的草酸溶液形成天蓝色草酸铜沉淀,静置 10 h 后去除上层清液。再取与草酸铜 1:1(物质的量比)的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,将该溶液加入到上述沉淀中,在 80 °C 的水浴加热搅拌干燥,后在 120 °C 下继续干燥 7 h,得焙烧前躯体粉末,记作 $\text{CuAlO}_2(\text{p})$ 。之后, $\text{CuAlO}_2(\text{p})$ 在 N_2 气氛中经 300 °C(4 h)-600 °C(4 h)-800 °C(4 h)-900 °C(5 h)-950 °C(5 h)-1 000 °C(10 h) 程序焙烧得到所需 CuAlO_2 浅灰色粉末,记作 $\text{CuAlO}_2(\text{f})$ 。

1.2 复合催化剂的制备方法

本文采用沉淀复合的方法将 p 型半导体 CuAlO_2 粉末分别与 n 型半导体 WO_3 、 TiO_2 和 ZnO 复合,制得复合型光催化剂。

(1) WO_3 - CuAlO_2 的合成

以制备好的 CuAlO_2 (f) 粉末为母体,按 n_{CuAlO_2} : n_{WO_3} =1:1 加入到钨酸铵与硝酸形成的钨酸黄色沉淀中,在 90 °C 水浴中加热搅拌得到焙烧前躯体。前躯体在空气中 500 °C 下焙烧 2 h 得到 WO_3 - CuAlO_2 复合光催化剂。

(2) TiO_2 - CuAlO_2 的合成

以制备好的 CuAlO_2 (f) 粉末为母体,按 n_{CuAlO_2} : n_{TiO_2} =1:1 加入到钛酸丁酯的乙醇溶液中,水解生成白色沉淀混合物,将混合物在 90 °C 水浴中加热搅拌得到焙烧前躯体,前躯体在 450 °C 空气中焙烧 3 h 得到 TiO_2 - CuAlO_2 复合光催化剂。

(3) ZnO - CuAlO_2 的合成

以制备好的 CuAlO_2 (f) 粉末为母体,按 n_{CuAlO_2} :

$n_{\text{ZnO}}=1:1$ 加入到乙酸锌溶液中,以碳酸铵为锌离子的沉淀剂,将混合物在 90 ℃ 水浴中加热搅拌得到焙烧前驱体,后经程序升温到 450 ℃ 在空气中焙烧 3 h 得到 ZnO-CuAlO₂ 复合光催化剂。

1.3 样品的表征

合成 CuAlO₂ 的前驱体粉末用美国 DuPont 公司的 TA 2000 型热分析仪进行热失重分析, N₂ 气氛, 升温速率为 10 ℃·min⁻¹, 温度范围为 0~1 100 ℃; 采用德国 BRUKER 生产的 D8 FOCUS 型 X 射线衍射仪分析 CuAlO₂ 样品和复合催化剂的晶相组成, 扫描范围 10°~80°, Cu 靶 K α 射线; 在美国 Varian Cary 300 型紫外-可见分光光度计上测试样品 CuAlO₂(f) 的吸收光谱, 波长范围 200~800 nm; 采用荷兰 PHILIPS 生产的 T-20 型透射电子显微镜观察 CuAlO₂ 和复合催化剂的形貌。

1.4 活性评价

光催化反应在一个带有磁力搅拌的 1 000 mL 密闭石英反应器中进行。将 0.1 g 复合光催化剂以及 800 mL 去离子水加入反应器中, 搅拌均匀, 把反应器与系统连接起来。在搅拌状态下反复进行数次抽真空、充氩气操作, 去除水中溶解的氧及其它气体, 然后充入氩气到 -0.05 MPa(表压), 保持负压光照 1 h(250 W 高压汞灯外部照射, 与反应器间距为 5 cm)。反应结束后充入氩气到常压, 使系统内气体混和均匀, 用气相色谱分析氢气的浓度, 并折合为标准状况下氢气的毫升数。气相色谱用热导池检测, 色谱柱为装有 5A 分子筛的填充柱。

2 结果与讨论

2.1 CuAlO₂ 的形成过程

通过对 CuAlO₂(p) 在 N₂ 气氛下进行热失重分析

(见图 1) 和对不同温度下焙烧制得的样品进行 XRD 分析(如图 2), 推测由焙烧前驱体转变为 CuAlO₂ 晶体的变化过程。从图 1 可以看出, 在 300 ℃ 以前样品仅失重 2% 左右。显然, 在前驱体形成的过程中, 即草酸铜沉淀与硝酸铝溶液的混合物在水浴加热及随后的干燥过程中, 硝酸盐已大量分解, 其中的水份已大量脱除, 300 ℃ 之前的前驱体失重只是这种分解及脱水过程的继续。从图 2(1) 可见, 经 300 ℃ 焙烧后, 样品含的主要晶相物质为 CuO 和 Cu₂O, 其中未见含铝的结晶物质, 可能铝是以无定形的形式存在; 图 1 显示, 在 300~800 ℃ 区间, 样品的热失重不明显。由图 2(1) 可见, 600 ℃ 焙烧后样品中的晶相物质仍以 Cu₂O 和 CuO 为主, 但特征峰更加尖锐了, 图中仍未出现含有铝的晶体物质; 当焙烧温度达到 800 ℃ 后出现了尖晶石 CuAl₂O₄ 的衍射峰, 且 CuO 的衍射峰强度有所减少, 推测, 在这个温度区间内, CuO 与 Al₂O₃ 结合形成尖晶石 CuAl₂O₄, 如方程式(4)所示, 无重量损失。

随着温度的继续上升, 由图 1 可以看出, 800~900 ℃ 这个区间内, 样品有明显的失重过程; 从图 2

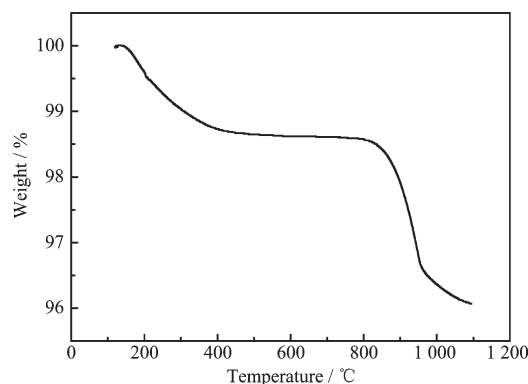


图 1 CuAlO₂ 前驱体热失重图

Fig.1 Thermal gravimetric curves of precursor

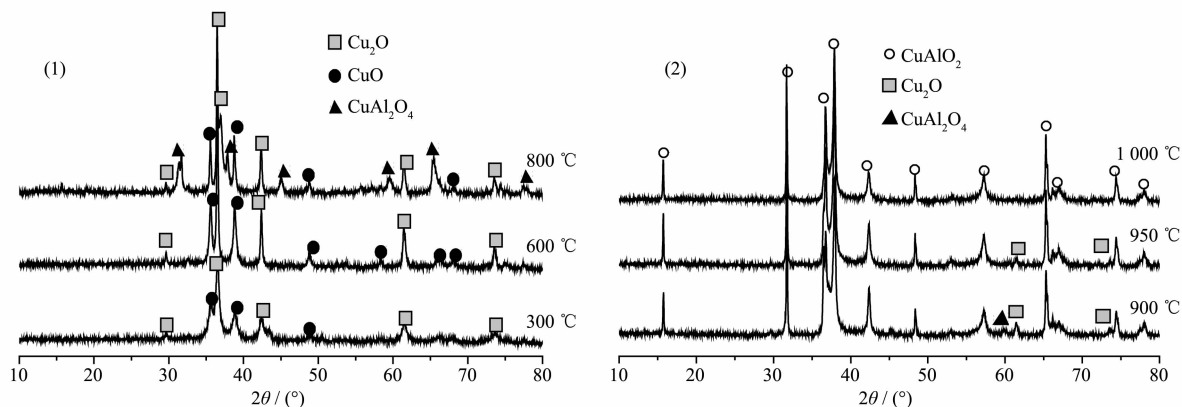
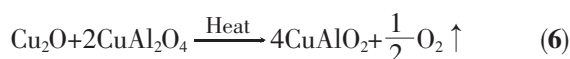
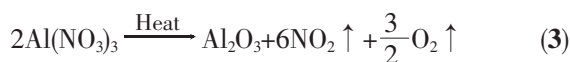
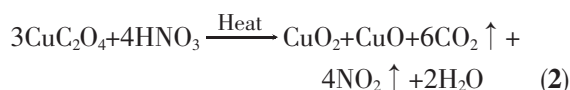


图 2 CuAlO₂ 前驱体经不同温度下焙烧的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of sample from different thermal treatment temperatures

(2)的 XRD 衍射结果可以看出,900 °C焙烧后样品中出现了 CuAlO_2 晶相, CuO 消失,同时, Cu_2O 和 CuAl_2O_4 的衍射峰强度明显减少,推测在这个温度区间内可能发生了 CuO 与 Al_2O_3 反应形成 CuAlO_2 ,以及 Cu_2O 与 CuAl_2O_4 反应形成 CuAlO_2 的过程,如方程(5),(6)所示放出 O_2 ,有明显失重现象;温度继续升高如图 1 所示,900 °C之后失重速率有所下降,当温度达到 1 050 °C时不再有重量损失。结合图 2(2)分析,经 950 °C焙烧后的样品中的主要杂峰为 Cu_2O 的衍射峰,当温度在 1 000 °C下焙烧 10 h 后 CuAlO_2 的特征峰独立、尖锐、无杂峰存在,这个过程中可能继续发生反应(6),也可能有反应(7)发生。最终得到无杂相衍射峰的 CuAlO_2 。



2.2 CuAlO_2 样品的表征

(1) X 射线衍射(XRD)分析

对 $\text{CuAlO}_2(\text{p})$ 经程序升温最终在 1 000 °C下焙烧 10 h 得到的 $\text{CuAlO}_2(\text{f})$ 进行 XRD 分析,结果见图 3。可以看出, $\text{CuAlO}_2(\text{f})$ 的衍射峰独立、尖锐,且与标准卡片 PDF#35-1401 的衍射峰完全重合,无杂相存在,即制得了晶相组成较为理想的 CuAlO_2 晶体。

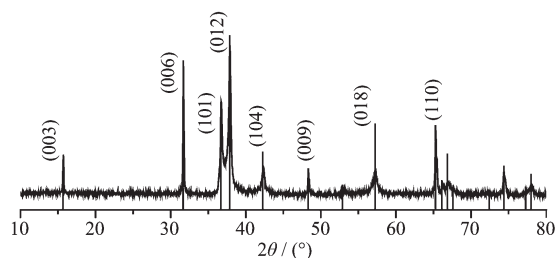


图 3 $\text{CuAlO}_2(\text{f})$ 与 CuAlO_2 标准谱图(PDF No.35-1401) 的比较

Fig.3 XRD pattern of the $\text{CuAlO}_2(\text{f})$ compare with CuAlO_2 (PDF No.35-1401)

(2) 透射电镜(TEM)分析

对 $\text{CuAlO}_2(\text{p})$ 经程序升温最终在 1 000 °C下焙烧 10 h 得到的 $\text{CuAlO}_2(\text{f})$ 进行 TEM 分析,结果见图 4。由图 4a 可以看出,样品具有明显的晶体特征,就单个颗粒而言,结晶生长的较为理想,但同时可见,样品的粒度分布很不均匀,有几十个纳米的,也有 100 nm 以上的。图 4b 还显示,样品有明显的烧结现象。

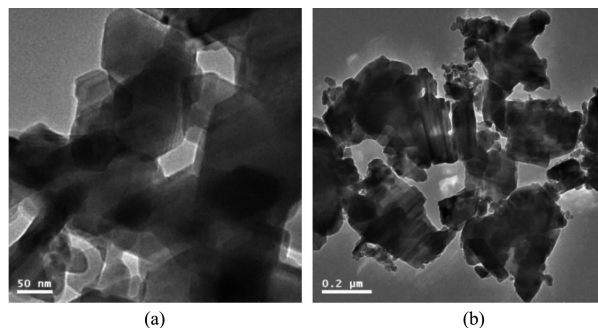


图 4 CuAlO_2 样品的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of the CuAlO_2

(3) 紫外-可见漫反射(UV-Vis-DR)光谱分析

对 $\text{CuAlO}_2(\text{p})$ 经程序升温,最终在 1 000 °C下焙烧 10 h 得到的 $\text{CuAlO}_2(\text{f})$ 进行紫外-可见吸收性能分析,结果见图 5。

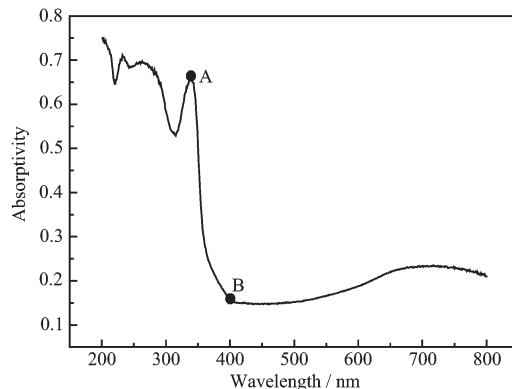


图 5 CuAlO_2 的紫外-可见漫反射光谱图

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of CuAlO_2

图 5 显示, $\text{CuAlO}_2(\text{f})$ 样品表现出明显的阶跃吸收特性,对波长小于 390 nm 左右的光子吸收率很高,而波长大于 390 nm 左右的光子吸收率很低,这是半导体物质的明显特征。而且吸收边较为陡直,表明样品的结晶完整性较好。取图 5 中 A 点(339,0.656)至 B 点(400,0.158)的数据,利用式(8)计算得直接禁带宽度约为 3.1 eV,间接禁带宽度约为 1.8 eV。

$$\alpha(h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (8)$$

式(8)中 A 为常数, E_g 为样品的禁带宽度, 指数 n 取决于电子跃迁的类型, 直接跃迁时, 取 $n=2$, 间接跃迁时, 取 $n=1/2$ 。

2.3 复合催化剂样品的表征

(1) X 射线衍射(XRD)分析

为了了解复合催化剂的物相组成, 对复合光催化剂进行了 XRD 分析, 结果见图 6。

图 6 (1) 为沉淀复合法制备出的复合催化剂 $\text{WO}_3\text{-CuAlO}_2$ 的 XRD 谱图, 与 CuAlO_2 的标准卡片 PDF No.75-1988 和 WO_3 的标准卡片 PDF No.83-0951 比较可以看出。所制备出的复合催化剂的 XRD 衍射峰与标准卡片基本一致, 仅在 31° 和 36° 附近出现 CuO 杂峰。这是由于在前驱体进行热处理过程中, CuAlO_2 的结构遭到了破坏, 其中的 Cu 被空气中的 O_2 氧化形成了 CuO 。图 6(2) 为复合催化剂 $\text{TiO}_2\text{-CuAlO}_2$ 的 XRD 谱图。与 CuAlO_2 的标准卡片 PDF No.75-1988 和 TiO_2 的标准卡片 PDF No.21-1272 进行比较, 结果表明, 复合催化剂 $\text{TiO}_2\text{-CuAlO}_2$ 与其标准卡片相一致, 即制备出了由 TiO_2 和 CuAlO_2 组成的复合型光催化剂。图 6 (3) 为 ZnO-CuAlO_2 的 XRD 谱图。与 CuAlO_2 的标准卡片 PDF

No.75-1988 和 ZnO 的标准卡片 PDF No.05-0664 的比较, 从图中可以看出, 复合催化剂 ZnO-CuAlO_2 与标准谱图的出峰位置相一致, 即采用沉淀复合的方法成功制备出了由 ZnO 和 CuAlO_2 两相组成的复合型光催化剂 ZnO-CuAlO_2 。

(2) 透射电镜(TEM)分析

进一步观察复合催化剂的形貌及其结合情况, 对复合催化剂进行了 TEM 分析。图 7 为复合催化剂的透射电镜照片。

如图 7(1)所示, 椭圆形黑色物质为 WO_3 , 浅灰薄片为 CuAlO_2 。从图中可以清晰地看出, 在 CuAlO_2 薄片上附着有黑色物质 WO_3 , 这就说明 WO_3 与 CuAlO_2 结合在了一起, 形成了所需的复合型催化剂 $\text{WO}_3\text{-CuAlO}_2$ 。从图 7(2)中可以看出小球状的 TiO_2 均匀附着在 CuAlO_2 周围, TiO_2 与 CuAlO_2 均匀地结合在一起, 形成了复合型催化剂 $\text{TiO}_2\text{-CuAlO}_2$ 。同样, 在图 7(3)中黑色物质 ZnO 也分散在 CuAlO_2 上, 形成具有异质结的复合型催化剂 ZnO-CuAlO_2 。从对 TEM 的照片分析中可以看出, n 型半导体氧化物 WO_3 、 TiO_2 及 ZnO 与 p 型半导体氧化物 CuAlO_2 紧密的结合在了一起, 即采用沉淀复合的方法成功制

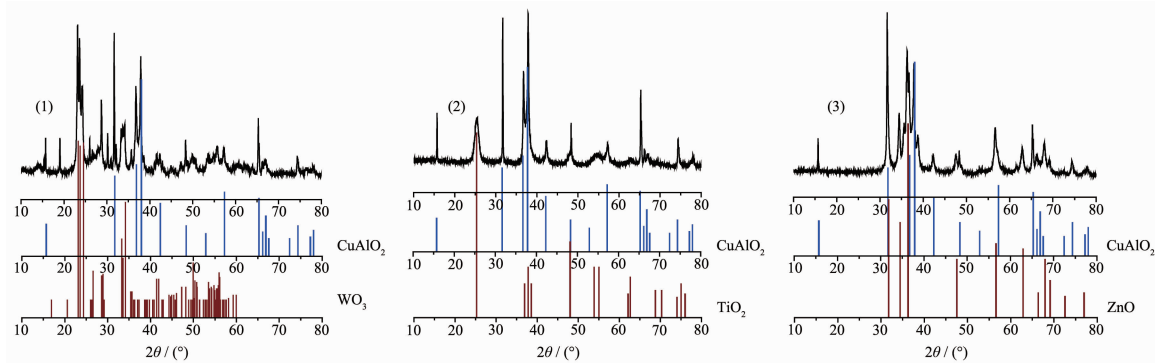


图 6 复合催化剂的 XRD 图(1) $\text{WO}_3\text{-CuAlO}_2$; (2) $\text{TiO}_2\text{-CuAlO}_2$; (3) ZnO-CuAlO_2

Fig.6 XRD patterns of composite photocatalysts: (1) $\text{WO}_3\text{-CuAlO}_2$, (2) $\text{TiO}_2\text{-CuAlO}_2$, (3) ZnO-CuAlO_2

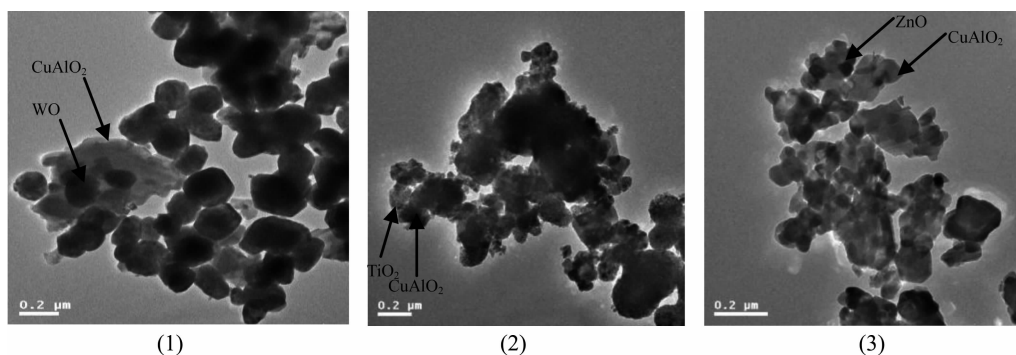


图 7 复合催化剂的 TEM 图(1) $\text{WO}_3\text{-CuAlO}_2$; (2) $\text{TiO}_2\text{-CuAlO}_2$; (3) ZnO-CuAlO_2

Fig.7 TEM images of composite photocatalysts: (1) $\text{WO}_3\text{-CuAlO}_2$, (2) $\text{TiO}_2\text{-CuAlO}_2$, (3) ZnO-CuAlO_2

备出了具有异质结的复合型光催化剂。

2.4 CuAlO₂(f)及其复合催化剂光催化分解水制氢的性能

单独以 CuAlO₂(f)为光催化剂进行光催化分解水制氢实验,结果没有检测到有氢气产出。为了进一步考察 CuAlO₂(f)的光催化活性,分别测试了 2.2 中制备的 WO₃-CuAlO₂、TiO₂-CuAlO₂ 及 ZnO-CuAlO₂ 复合催化剂的光催化产氢性能,结果见表 1。

表 1 复合催化剂的光催化活性

Table 1 Photocatalytic activity of composite photocatalysts

Catalysts	V(H ₂) / mL
WO ₃ -CuAlO ₂	0.33
TiO ₂ -CuAlO ₂	0.12
ZnO-CuAlO ₂	0.13

从表 1 可以看出,在不加入任何牺牲剂的情况下,CuAlO₂ 与不同 n 型半导体复合均有氢气产生。其中 WO₃-CuAlO₂ 的产氢量最高,可达到 0.33 mL。同时,本实验还采用与复合相类似的沉淀法制备了 WO₃、TiO₂ 和 ZnO,并对其进行了 XRD 表征和活性测试。XRD 表征结果显示,沉淀法制备出 WO₃、TiO₂ 和 ZnO 与标准谱图相一致;当 WO₃ 和 ZnO 单独作为光催化剂使用时,相同条件下均无氢气产生,以 TiO₂ 为光催化剂时有微量氢气放出。可见作为分解水制氢用复合光催化剂,WO₃-CuAlO₂、TiO₂-CuAlO₂ 和 ZnO-CuAlO₂ 与单独存在的 WO₃、TiO₂、ZnO 及 CuAlO₂ 有本质的区别。在已报道的光催化剂分解水产氢实验中,多数在反应液中加入牺牲剂,如甲醇^[14]、Na₂S^[4]、Na₂SO₃^[15]等。而这些牺牲剂大多为易被氧化的还原性试剂,它们的水溶液大多在未加入催化剂的情况下,经紫外光照射即可放出氢气^[16],这显然会影响半导体光催化剂产氢性能的评价。本实验的特点是,在未加入任何牺牲剂的条件下进行。这里需要指出的是,由于测试系统的密封性问题,使得氧气的测定量不很准确,所以没有给出具体的数值。

为了更清晰地了解复合型光催化剂分解水制氢的基本原理,参照有关 n-p 异质型催化剂的光催化作用机理的相关报道^[17,18],及本文所用半导体氧化物的能带分布情况,如图 8 所示,对 n-p 复合催化剂光催化分解水的原理做出如下推测:以 p-sc 代表 p 型半导体催化剂 CuAlO₂,以 n-sc 代表 n 型半导体催化剂 WO₃、TiO₂ 或 ZnO。CuAlO₂(p-sc)导带顶电位

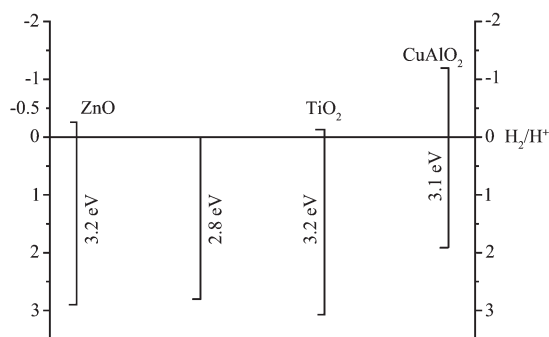
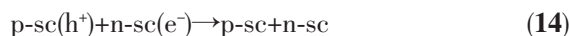
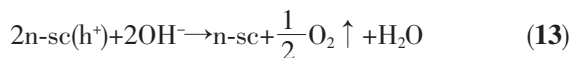
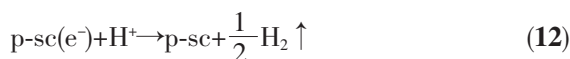
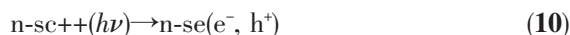


图 8 ZnO、WO₃、TiO₂ 和 CuAlO₂ 的能带示意图(pH=1)

Fig.8 Energy band schematic diagram of ZnO, WO₃, TiO₂ and CuAlO₂ (pH=1)

比较负,即吸收光子后激发至其导带的电子(e⁻)还原能力很强,足够有能力还原 H⁺产生 H₂;而 WO₃、TiO₂ 和 ZnO 价带顶的电位很正,吸收光子后激发至价带的空穴(h⁺)有能力氧化 H₂O 电离出的 OH⁻产生 O₂。与此同时,在 p 型半导体和 n 型半导体间内建电场的作用下,p 型半导体中的光激发空穴和 n 型半导体的光激发电子在二者的结合处复合,这种复合促进了 p 型半导体物质和 n 型半导体物质各自体内电子和空穴的分离,有效地提高了光催化效率。具体过程如式(9)~(14)所示。而当 p 型或 n 型半导体单独使用时,由于导带底或价带顶电位不够负或正,使得催化剂在使用过程中,一种光激发载流子被利用的同时,另一种载流子发生了积累,而积累的载流子必然会和可能发生光催化反应的载流子复合,最终使光催化反应无法进行下去,导致光催化效率很低,放不出可以检测到的氢气量。



3 结 论

(1) 以 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O 为原料,草酸为 Cu(NO₃)₂·3H₂O 的沉淀剂,采用半湿法合成了纯度较高、结晶完整性较好的 CuAlO₂ 粉末。

(2) 以 CuC₂O₄ 沉淀和 Al(NO₃)₃ 溶液形成的粉末为前躯体,N₂ 气氛中进行热处理时,含铜物质经历了由 CuC₂O₄ 到 CuO、Cu₂O 再到 CuAl₂O₄,最后转化

为 CuAlO₂ 的变化历程。

(3) CuAlO₂ 分别与 WO₃、TiO₂ 和 ZnO 复合, 制得 n-p 异质复合型光催化剂 WO₃-CuAlO₂、TiO₂-CuAlO₂ 和 ZnO-CuAlO₂。借助这些复合催化剂的作用, 不加入任何牺牲剂, 在紫外光的照射下均可以光催化分解纯水放出氢气。

参考文献:

- [1] Benko F A, Koffyberg F P. *J. Phys. Chem.*, **1984**,**45**(1):57-59
- [2] Nagarajan R, Duan N, Vanaja K A, et al. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2001**,**3**(3):265-270
- [3] Koriche N, Bouguelia A, Aider A, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2005**,**30**(7):693-699
- [4] Brahimi R, Bessekhoud Y, Bouguelia A, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2007**,**186**(2-3):242-247
- [5] LI Li-Yuan(李丽媛), JIANG Fang(江芳), WAN Hai-Qin(万海勤), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(6):1041-1046
- [6] WANG Gui-Yun(王桂贇), WANG Yan-Ji(王延吉), SONG Bao-Jun(宋宝俊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(9):987-991
- [7] YANG Ya-Hui(杨亚辉), CHEN Qi-Yuan(陈启元), YIN Zhou-Lan(尹周兰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(5):771-777
- [8] Shy J H, Tseng B H. *J. Phys. Chem. Solids*, **2005**,**66**(11):2123-2126
- [9] Banerjee A N, Kundoo S, Chattopadhyay K K, et al. *Thin Solid Films*, **2003**,**440**(3):5-10
- [10] LIU Gao-Bin(刘高斌), WANG Xin-Qiang(王新强), FENG Qing(冯庆), et al. *J. Funct. Mater.(Gongneng Cailiao)*, **2007**, **38**(12):1941-1943
- [11] Toshiyuki S, Kiwamu S, Hiroyuki T, et al. *J. Supercrit. Fluids*, **2008**,**46**(2):173-177
- [12] Li K, Huang J F, Cao L Y, et al. *J. Inorg. Mater.*, **2011**,**26**(3):275-280
- [13] Djellal L, Omeiri S, Bouguelia A, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**476**(1-2):584-589
- [14] FANG Shu-Mei(方舒玫), OU Yan(欧延), LIN Jing-Dong(林敬东), et al. *Chin. J. Chem. Phys.(Huaxue Wuli Xuebao)*, **2007**,**23**(4):601-604
- [15] Bessekhoud Y, Trari M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2002**,**27**(6):357-362
- [16] Hara K, Sayama K, Arakawa H. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1999**,**128**(10):27-31
- [17] Gherbi R, Nasrallah N, Amrane A, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,**186**(3):1124-1130
- [18] Liu Z L, Deng J C, Deng J J, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2008**, **150**(2):99-104