

## 摘要

分别合成了尖晶石型 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuFeCoO}_4$ 及 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米光催化剂,并对其进行金属离子掺杂、卤离子掺杂及贵金属Ag负载等改性。利用热重-差热分析(TG-DTA)、X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见光漫反射光谱(UV-Vis DRS)及荧光光谱分析(FS)等对所制备的光催化剂进行了表征。在模拟太阳光照射下,对所合成的光催化剂的光解水产氢性能进行了考察。

(1) 分别应用固相法、共沉淀法及柠檬酸辅助溶胶-凝胶法合成了  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂,均具有良好的光催化产氢活性(固相法:  $0.67 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ; 共沉淀法:  $0.80 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ; 溶胶-凝胶法:  $1.03 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )。考察了牺牲剂的类型与浓度、溶液的 pH 值、催化剂的焙烧温度与浓度及光照时间等条件对柠檬酸辅助溶胶-凝胶法所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  催化剂可见光催化活性的影响。当以草酸为牺牲剂、初始草酸浓度为  $0.05 \text{ M}$ 、光催化剂浓度为  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  及焙烧温度为  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  时,得到最佳产氢活性为  $1.72 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂在重复光照  $40 \text{ h}$  后无明显的降解,产氢活性比较稳定。

(2) 应用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法合成了  $\text{CuCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  光催化剂,考察了钴含量  $x$  值及焙烧温度对可见光产氢活性影响,当  $x=1$  及焙烧温度为  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  时得到最佳产氢活性为  $2.46 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。产氢实验结果还表明,适量地掺 Y 和掺 F 能够在催化剂中形成缺陷,促进光生电子-空穴的分开,提高  $\text{CuCoFeO}_4$  的产氢活性。最佳掺 Y 浓度和掺 F 浓度分别为  $4\%$  和  $7\%$ ,此条件下的产氢活性( $2.77 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )比未掺杂时( $2.46 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )提高了  $12\%$ 。

(3) 应用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法合成了 p-n 型  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结催化剂,并考察了  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$ 、焙烧温度及催化剂浓度等对  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结的可见光产氢活性的影响。研究表明,最佳的  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$ 、焙烧温度及催化剂浓度分别为  $0.7$ 、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$  及  $0.80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,此条件下的产氢活性为  $449 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。研究还表明,适量的 Y 掺杂及 Ag 负载均能较好地促进光生电子-空穴的分开与转移,提高  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结的可见光产氢活性。最佳的 Y 掺杂量及 Ag 负载量分别为  $7\%$ (相对 Cr)及  $1.3\text{wt}\%$ ,此条件下的产氢活性为  $506 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。同时还探讨了 Ag 负载 Y 掺杂  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结复合光催化剂可能的光催化机理。

关键词 尖晶石型;  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ;  $\text{CuFeCoO}_4$ ;  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ; 异质结; 光催化产氢; 模拟太阳光

## ABSTRACT

CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuFeCoO<sub>4</sub> and CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts were successfully synthesized via different methods. The as-obtained photocatalysts were modified by metal ions doping, halogen ions doping, and Ag loading. Thermogravimetry and differential thermal analysis (TG/DTA), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), ultraviolet visible diffuse reflectance absorption spectra (UV-Vis DRS), and fluorescence spectra (FS) were employed to characterize the as-synthesized nanocrystals. Moreover, the photocatalytic activity of the as-obtained photocatalysts was evaluated based on the photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under simulated sunlight irradiation.

(1) Copper ferrite (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles were successfully fabricated via solid-state reaction, co-precipitation approach, as well as citric acid-assisted sol-gel method, and showed high photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity (solid-state reaction: 0.67 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>; co-precipitation approach: 0.80 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>; sol-gel method: 1.03 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>). The effects of sacrificial reagent types, the concentration of sacrificial reagent, pH value, calcination temperature, the concentration of photocatalyst, and the irradiation time on the photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity were investigated in detail. The best result of the photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity (1.72 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) was obtained over the CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared through sol-gel approach when oxalic acid was used as the sacrificial reagent, the concentration of oxalic acid was 0.05 M, the concentration of the photocatalyst concentration was 1.0 g·L<sup>-1</sup>, and the calcination temperature was 700 °C. After irradiated for more than 40 h, the photocatalytic H<sub>2</sub> evolution of the as-obtained CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> almost showed no decline, indicating that it is of stable catalytic performance, and with long life-span.

(2) CuCo<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts were prepared by citric acid-assisted sol-gel method. The influence of the Co content and calcination temperature in the photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity showed that the optimal Co content and calcination temperature were x=1 and 800 °C, respectively, and the average H<sub>2</sub> evolution rate was 2.46 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> under this conditions. The results showed that appropriate amount of Y and F doping can help to the separation of photo-excited electron-hole pairs, and enhance the photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity. The best average H<sub>2</sub> evolution rate (2.77 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) was obtained when the Y and F

doping concentration was 4% and 7%, respectively.

(3) P-n type  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  heterojunction photocatalyst was obtained via sol-gel approach. The best result of the photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution activity ( $449 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ) was achieved when  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$  was 0.7, the calcination temperature was  $500^\circ\text{C}$  and the concentration of the photocatalyst concentration was  $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Appropriate amount of Y doping and Ag loading can enhance the photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution activity of the as-obtained 70mol% $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , and the best average  $\text{H}_2$  evolution rate ( $506 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ) was obtained when the Y doping concentration and the Ag loading content were 7% and 1.3wt%, respectively. Furthermore, the possible photocatalytic mechanism of the Y doped Ag- $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  heterojunction photocatalyst was discussed.

**Key Words** Spinel,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFeCoO}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , heterojunction, photocatalytic hydrogen generation, simulated sunlight irradiation

## 原创性声明

本人声明，所提交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在在论文中作了明确的说明。

作者签名： 杨海华 日期： 2009年04月29日

## 关于学位论文使用授权说明

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文；学校可根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文。

作者签名： 杨海华 导师签名： 杨海华 日期： 2009年04月29日

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

自两次工业革命以来，人类的经济和文明得到了巨大的发展。然而，工业化在创造了巨大财富的同时也带来了能源危机和环境污染问题。据估计，全球 50 亿人口消费的商品能源约为 1000 万兆瓦，其中 80%来自三大化石燃料——煤炭、石油和天然气，这些能源的大量使用也大大破坏了世界的环境。随着人口和经济的迅速增长，未来三、四十年，世界能源的消费将会成倍的增长，这必然会进一步加快化石燃料的枯竭。能源与环境已成为二十一世纪世界的主题，开发新的且对环境友好的能源越来越受到人们的重视。太阳能、风能、地热能、生物质能等新能源已在全世界逐步得到推广应用。发达国家这类新能源消费已经约占能源总量的 10-20%，并且随着技术进步其成本也在不断降低，有接近常规能源的趋势，这对保护环境、减小温室效应等具有重大意义。太阳能是一种可再生的清洁能源，太阳能的总量很大，我国陆地表面积每年接收的太阳能就相当于 1700 亿吨标准煤的能量，但是，它不能直接储存，也难以连续供应。为了有效的利用太阳能，必须解决其储存、输运及高效利用等问题，而氢能正是解决这个问题的有效载体。氢能是绿色能源，燃烧值高，且产物是水，自身无臭无毒，储存运输方便。但氢能是二次能源，而二次能源一般都是由一次能源生产出来的，比如现有的氢能就主要是利用天然气、煤炭和石油产品作原料来获得。如果我们还是通过这些途径来获得氢能，那对于解决能源和环境问题就没有任何实际意义了。因此廉价、高效、无环境危害的获得氢能便成为解决这个问题的关键所在。

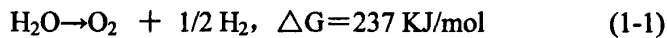
目前传统的工业规模制氢的主要方法有：(1) 从含烃的化石燃料中制氢<sup>[1]</sup>：天然气和煤都是宝贵的燃料和化工原料，其储量有限，且制氢过程会对环境造成污染。该法摆脱不了人们对常规能源的依赖和对自然环境的破坏；(2) 电解水制氢<sup>[2]</sup>：电解水的效率不高且需消耗大量的电能，利用常规能源进行大规模的电解水制氢显然是不合算的；(3) 热化学制氢：各种热化学制氢方法的总效率都不高，依靠这类方法来大规模制氢还有待进一步研究。氢能开发利用首要解决的是廉价的氢源问题。在以上这些方法中，90%以上都是通过天然的碳氢化合物、天然气、煤、石油产品中制取氢气，从长远观点看，这已不符合可持续发展的需要，从非化石燃料中制取氢气才是正确的途径。是未来能源制备技术的主要发展方向之一。

自1972年Honda和Fujishima应用n-TiO<sub>2</sub>电极成功的进行太阳能光分解水制氢

后<sup>[3]</sup>,人们将目光聚焦到利用太阳能光催化分解水制氢技术太阳能上。利用太阳能分解水的基础研究已成为当前国际能源科学领域的焦点之一,有望由此获得价格低廉的氢气,同时能够就地生产,减少氢气运输和分配系统硬件设施投资,建立庞大的氢能源市场提供技术储备,对解决能源紧缺、减小环境污染压力具有重大意义。太阳能光催化分解水制氢技术实用化的关键是获得性能优良的光电催化材料。光解H<sub>2</sub>O制取氢气通常通过以下三个途径实现<sup>[4]</sup>:(1)光电化学池电化学分解:将太阳能通过光阳极转化成电能,在外加电压和电解质存在的条件下将H<sub>2</sub>O分解制取氢气,同时获得O<sub>2</sub>。该方法容易实现,但需外加电压消耗能源,能量转换效率低。(2)光助络合催化化学分解:以镁卟啉和过渡金属卟啉为光敏剂,通过类光合作用,将H<sub>2</sub>O分解制取氢气。该过程模拟了光合作用,但反应体系除光敏剂外还需催化剂、电子中继物、表面活性剂等。反应期快,失效也快。(3)半导体光催化分解:在以TiO<sub>2</sub>为代表的系列半导体光催化剂作用下,通过光电转换,催化分解H<sub>2</sub>O制取氢气。该方法环境友好,且无需外加能量。所以半导体光电催化分解水的方法倍受关注,已成为人们研究的重点。

## 1.2 光催化分解水制氢的基本原理

在热力学上催化分解水生成H<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>是一个 $\Delta G$ 增加的过程,是不可能发生的,



而光催化分解水之所以可行是由于其途径与热催化不同。光催化反应,是以半导体粒子吸收光子产生电子-空穴所引发的。光解水的光催化剂绝大部分为半导体材料,其原理是建立在半导体的能带理论的基础上的。必须指出的是,并非所有价带电子能被光激发的半导体都能分解水。除了其禁带宽度 $E_g$ 要大于水的分解电压外,还要满足热力学要求,即半导体的导带电位比氢电极电位 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ 稍负,而价带电位则应比氧电极电位 $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 稍正。理论上,半导体禁带宽度大于1.23eV就能进行光解水,由于过电位的存在,最适合的禁带宽度为1.8eV。整个分解水的过程可分为如下三个部分:(1)载流子的产生:当入射光光子能量 $h\nu$ 大于半导体的带隙时,电子就会被激发,从价带跃迁到导带,同时在价带上留下一个带正电荷的空穴:光催化剂 $\rightarrow h^+ + e^-$ 。将光生电子和空穴统称为载流子。(2)载流子的分离和迁移:光生电子和空穴极易复合,无论是在体相还是在催化剂表面,因此有效的分离和转移载流子至催化剂的表面是光解水顺利进行的关键,也是提高光解水效率的有效途径。(3)载流子同水的反应:当半导体的价带电势高于 $V_{\text{O}_2/\text{H}_2} = 1.23 \text{ V}$ 时水就会被空穴氧化,生成氧气: $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}^+$ ;当导带的电势低于 $V_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0$ 时,水就会被光生电子还原为氢气: $\text{H}_2\text{O} +$

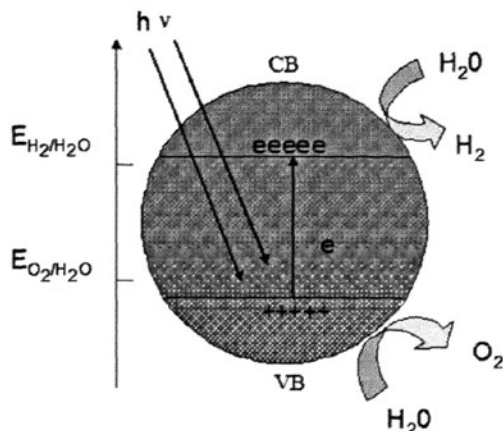
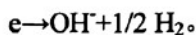


图 1-1 半导体光解水的过程示意图

Fig. 1-1 Basic principle of hydrogen generation by photocatalytic splitting water on semiconductor

由上可知，为了能够有效地利用太阳能光催化分解水制氢，必须满足如下三个基本要求<sup>[5]</sup>：(1) 所选的催化剂要具有理想的禁带宽度  $E_g$ ，能有效地吸收太阳光，产生光生电子和空穴；(2) 必须抑制或消除光生电子和空穴的再结合和抑制氢和氧的逆反应的发生；(3) 不能发生有害的副反应和产物，如催化剂的光腐蚀或分解、对环境有害的产物。据此，选择具有理想的禁带宽度  $E_g$  且稳定性好的催化剂是实现利用太阳能光催化分解水制氢最重要的因素。

同时，为了在光催化剂表面上有效地转移电荷引发光解水反应，提高光解水的效率，必须抑制或消除光生电子和空穴的再结合和抑制氢和氧的逆反应的发生。通常采用加入牺牲剂的方法，一般牺牲剂是供电子的还原剂，如 EDTA、 $\text{CN}^-$ 、乳酸、甲醇、乙醇、硫化物、亚硫酸盐等<sup>[6-13]</sup>。它们比水更容易被空穴氧化，其目的是消耗光生空穴，使其不能与水反应生成氧，抑制了载流子的复合，从而有利于导带上生成氢的反应： $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{OH}^- + 1/2 \text{H}_2$ 。由于缺少氧，所以逆反应不能发生。很明显随着反应的进行，牺牲剂将逐渐消耗完，抑制逆反应的目的也将随之消失，这是这类反应体系的最大缺陷。尽管许多有机物是很好的电子给体，能显著提高光催化分解水放氢的效率。但人为地加入电子给体，则大大提高了制氢成本，在实际应用中受到限制。我们知道，大部分污染物为电子给体，如果能利用水中的各种有机污染物如醇<sup>[14]</sup>、碳水化合物<sup>[15]</sup>、碳氢化合物<sup>[16]</sup>、人造高聚物和生物体化合物<sup>[17]</sup>作为牺牲剂，即将光解水和有机污染物降解这两者结合起来将达到双赢的目的，是非常有意义的研究课题<sup>[18]</sup>。吕功煊等在铂载二氧化钛上进行了将降解乙二酸和制氢的研究工作<sup>[19]</sup>。

## 1.3 光催化剂的发展现状及趋势

选择具有理想的禁带宽度 $E_g$ 且稳定性好的催化剂是实现利用太阳能光催化分解水制氢最重要的因素。自1972年Honda和Fujishima发现 $TiO_2$ 的光催化分解水制氢性能后<sup>[3]</sup>, 广大科研工作者在光催化剂的选择方面做了广泛而深入地研究, 并取得了一定的成果。

在众多光催化剂中,  $TiO_2$ 以其催化活性高、性能稳定、原料多且价格便宜、对人体无害等优点倍受人们青睐, 成为最受重视的一种光催化剂。然而,  $TiO_2$ 作为光催化剂应用于实际存在不能利用可见光和量子效率偏低两个较大的制约因素。常规光催化剂(如 $TiO_2$ )在实际应用过程中存在一些不足方面:

第一, 催化剂的光谱响应范围窄, 纯 $TiO_2$ (锐钛矿)的吸收带隙为3.2 eV, 光谱的吸收阈值是387.5 nm, 只能利用占太阳频谱范围5%的紫外光部分, 对太阳能的有效利用率低。

第二, 光生电子-空穴有效分离困难, 量子效率偏低, 单纯 $TiO_2$ 光催化剂的光生电子-空穴对的再复合率高, 光催化性能不突出。较低的光量子效率是限制光催化应用化和工业化的主要原因。

第三, 催化剂光催化性能不稳定, 常常容易失活; 在一定程度上限制了光催化技术的工业化应用。

第四, 催化光解水的机理尚不清楚, 光催化剂及其助催化剂筛选都停留在“经验”尝试阶段, 缺乏可靠的理论指导, 使新型高效光解水催化材料的制备难于取得质的突破。

目前, 人们主要从如下两个方面来探索合适的光催化剂: (1)  $TiO_2$ 的改性; (2) 寻找新型光催化剂。

### 1.3.1 $TiO_2$ 的改性

#### 1.3.1.1 非金属元素掺杂

##### (1) 氮掺杂

N 掺杂改性是目前非金属元素掺杂改性最为前沿的改性研究<sup>[20-22]</sup>。Asahi<sup>[23]</sup>等报道的非金属 N 替换了少量(0.75%)的晶格氧带来的可见光活性开辟了一种置换氧位的  $TiN_x$  掺杂态和  $TiO_2$  带隙的匹配构建可见光激发的光催化剂。并指出这样的可见光活性可不以损失 UV 光激发效率而独立存在。Asahi 在理论上计算了氮掺杂的  $TiO_2$  的能带结构及其粉体和薄膜的可见光催化作用, 认为氮原子取代了  $TiO_2$  中的氧原子, 这些氮原子能够产生光敏化活性。在可见光下(波长小于 500 nm), 氮掺杂  $TiO_2$  的光催化活性显著提高, 这是因为 N 掺杂于  $TiO_2$  催化剂后,



N 可以部分取代 O,  $\text{TiO}_2$  价带上部产生由 N 引起的能级,  $\text{N}2p$  能级高于  $\text{O}2p$ , 发生带隙收缩, 使  $\text{TiO}_2$  禁带宽度减小, 因此 N 掺杂催化剂可以有效地利用部分可见光, 激发电子迁移至导带; 同时由于在  $\text{TiO}_2$  内部产生氧空位, 于禁带内引入中间能级, 使价带中电子接受波长较长的光激发后首先进入中间能级, 而  $\text{Ti}^{3+}$  的存在可能会延长中间能级上载流子的寿命, 使得其再一次吸收光子能量跃迁至导带, 产生氧化还原能力强的电子-空穴对; 最终扩充催化剂对太阳光或其它可见光光谱的利用范围。

## (2) 硫掺杂

非金属硫在二氧化钛中掺杂的研究也引起了人们的极大兴趣<sup>[24-26]</sup>。研究者认为, S 虽然不可能象 Asahi 所言产生置换氧的可能性, 但可能产生置换晶格金属离子  $\text{Ti}^{4+}$  形成阳离子  $\text{S}^{6+}$  的掺杂<sup>[26]</sup>。这样的  $\text{S}_{2p3}$  在 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定的键合能是  $170\text{eV}$ , 作者选择了亚甲基蓝作为底物, 用这样的 S 掺杂  $\text{TiO}_2$  进行了可见光下的降解实验, 发现具有显著的可见光活性。Umabayashi 等<sup>[24]</sup>采用氧化加热  $\text{TiS}_2$  的方法制备硫掺杂的  $\text{TiO}_2$  粉末。Umabayashi 报道他们的 S 掺杂是置换晶格的氧 (XPS 的  $2p=161\text{eV}$ ) 表现为  $\text{S}^{2-}$  的掺杂, 氩离子刻蚀进一步证明不仅是表面而且体相也产生  $\text{TiS}_2$  掺杂态。在降解 MB 时, 不但保持了 UV 下和纯  $\text{TiO}_2$  相同的活性, 而且在可见光激发下也有很高的活性。

## (3) 碳掺杂

Khan<sup>[27]</sup>等通过加热 Ti 金属的方法实现了 Ti-C 的掺杂, 得到的 n-型  $\text{TiO}_2$  显著改变了在可见光区的吸收特性, 出现了更宽范围的可见光吸收平台, 意味着这样的掺杂不仅仅是两种晶格的电子密度的重叠, 产生吸收带边的红移, 而是产生了新的电子云杂化的 Ti-O 和 Ti-C 的混合状态, 在一定强度的紫外光照射下, 提高了光转化效率。同时, 实验结果表明, 在可见光下, C- $\text{TiO}_2$  的量子产量低于之前所做过的 N- $\text{TiO}_2$ , 作者认为有两个原因: 一是作者认为 C 的掺杂使  $\text{TiO}_2$  的带隙变窄, 价带的较高能级向上移动, 这使得其氧化能力降低, 而 N 掺杂的  $\text{TiO}_2$  中不发生带隙变窄; 二是在 C- $\text{TiO}_2$  中, C 的取代量 (0.32%) 不适中, 不能产生较高的光催化活性。

## (4) 卤素掺杂

近年来卤素的掺杂也引起了研究者的注意, 其中氟的掺杂是研究得较多的一种。Wang 等<sup>[28]</sup>等采用机械化学反应的方法合成了 F 掺杂的  $\text{SrTiO}_{3-x}\text{F}_x$  粉末。他们首先在  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  通过  $\text{SrCO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的固相反应合成  $\text{SrTiO}_3$ , 然后加入不同的氟源 ( $\text{SrF}_2$ ,  $(\text{CF}_2)_n$ ,  $\text{LiF}$ ) 研磨。实验表明以  $\text{SrF}_2$  为氟源所制备的光催化剂 x 最大为 0.091, 为钙钛矿型, 且在可见光激发下光催化活性最高。Hattor 等<sup>[29]</sup>通过在 Sol-gel 法的起始溶液中加入三氟乙酸 (TFA) 制备了掺氟  $\text{TiO}_2$  薄膜。实验表明 F 掺杂使得  $\text{TiO}_2$

薄膜对可见光的吸收增强。Yu等<sup>[30]</sup>选用 $\text{NH}_4\text{F}$ 采用同样的方法制备了F掺杂的 $\text{TiO}_2$ 粉末,制备了F/Ti=0.5、1、3、5、10、20wt%的F- $\text{TiO}_2$ 粉体。结果表明,F的掺入增强了 $\text{TiO}_2$ 在可见光区域的吸收。随着F含量的增加,不仅能阻止板钛矿相的形成,而且阻止锐钛矿向金红石相的转变。当F/Ti=0.5~3wt%时,经500 °C处理的F/ $\text{TiO}_2$ 样品在紫外光下降解丙酮的性能都优于P-25。此外,氯、溴、碘的掺杂近年来也有报道<sup>[31-33]</sup>。

#### (5) 硼掺杂

赵秀峰等<sup>[34]</sup>用硼酸与钛酸丁酯为主要原料,以活性炭为载体,用溶胶凝胶法制备了B掺杂 $\text{TiO}_2/\text{AC}$ 光催化剂,并表征结果为制得的催化剂全部为锐钛矿晶相,但是掺杂并没有导致光催化剂吸收带边的明显移动,当B- $\text{TiO}_2$ 的质量分数为2.0%时,光催化剂的活性最高,他们认为B的缺电子特性(即价电子数少于价轨道数)可能改变了 $\text{TiO}_2$ 能带中的电子密度,使光催化反应中光生电子和空穴的俘获方式发生变化;同时B的缺电子特性也会使光催化表面的Lewis酸强度增强,导致表面吸附OH数量和目标反应物的吸附方式发生变化。这可能是B掺杂改性 $\text{TiO}_2$ 活性增大的主要原因。Moon等<sup>[35]</sup>用硼酸三乙酯、乙醇钛盐为原料,采用溶胶凝胶法制备了B掺杂 $\text{TiO}_2$ 光催化剂,用UV表征发现催化剂有一个明显的向长波方向的偏移。用此催化剂对水进行光分解反应,产氢速率明显提高,且放出氢气和氧气的比例基本上符合化学计量比。阎建辉等<sup>[36]</sup>以硼酸和钛酸丁酯为原料,用溶胶-凝胶法制备了硼掺杂纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化剂,以紫外光对二甲酚橙进行降解,实验表明,掺硼纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化剂的活性大于纯纳米 $\text{TiO}_2$ ,最佳掺 $\text{B}_2\text{O}_3$ 质量分数为2.5wt%,最佳煅烧温度为700 °C下1 h。通过对光生电子-空穴的俘获方式及有机物在光催化剂上的吸附行为分析,掺硼 $\text{TiO}_2$ 光催化剂的活性提高,与硼的缺电子特性有关。

#### 1.3.1.2 金属离子掺杂

金属离子掺杂是利用物理或化学方法,将金属离子引入到 $\text{TiO}_2$ 晶格结构内部,从而在其晶格中引入新电荷、形成缺陷或改变晶格类型,影响光生电子和空穴的运动状况、调整其分布状态或者改变的能带结构,最终导致光催化活性发生改变<sup>[37]</sup>。过渡元素金属存在多个化合价,在 $\text{TiO}_2$ 晶格中掺杂少量过渡金属离子,即可在其表面产生缺陷或改变其结晶度,成为光生电子-空穴对的浅势捕获阱,使得 $\text{TiO}_2$ 纳米晶电极呈现出p-n型光响应共存现象,延长电子与空穴的复合时间,降低复合概率。大量研究结果表明,掺杂金属离子的种类、浓度、能级、电子构型、半径、化合价等,都会影响掺杂 $\text{TiO}_2$ 光吸收性能和光催化活性。不同的掺杂离子,对于不同的反应体系,甚至相同的离子,在不同的条件下,对 $\text{TiO}_2$ 光催化活性的影响也不同。掺杂后,催化剂表面吸附氧的活泼性、金属离子的价态及得

电子能力上的差异,决定了不同离子掺杂纳米TiO<sub>2</sub>光催化性能的差异。一般认为,由于过渡金属元素存在多化合价,在TiO<sub>2</sub>中掺杂少量过渡金属离子,可使其成为光生电子-空穴对的浅势捕获阱,延长电子与空穴的复合时间,从而提高TiO<sub>2</sub>的光催化活性。但是,当掺杂离子的浓度高于一定值时,捕获位间距减小,同时俘获两种载流子,致使其复合的几率增大,反而会使光催化活性显著降低,且此时掺杂物易发生集聚,如表面富集甚至形成新相,使半导体材料的有效表面积减小,造成活性降低。

适当稀土金属离子掺杂也可提高TiO<sub>2</sub>光催化活性。高远等以稀土盐和钛酸丁酯为原料,采用sol-gel法制备了掺杂稀土光催化剂RE/TiO<sub>2</sub>(RE=La、Ce、Er、Pr、Gd、Nd、Sm),并以NO<sub>2</sub><sup>-</sup>为目标降解物,考察了其光催化氧化活性。结果表明,适量RE的掺入,可有效扩展TiO<sub>2</sub>的光谱响应范围,有利于NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的吸附,使TiO<sub>2</sub>活性均有不同程度的提高<sup>[38]</sup>。

掺杂离子提高TiO<sub>2</sub>的光催化效率的机制可以概括为以下几方面:(1) 掺杂可以形成光生电子或空穴捕获中心,抑制电子-空穴复合;(2) 掺杂可以形成掺杂能级,使能量较小的光子能激发掺杂能级上捕获的电子和空穴,提高光子的利用率;(3) 掺杂可以导致载流子扩散长度增大,延长了电子和空穴的寿命,抑制复合;(4) 掺杂可以造成晶格缺陷,有利于形成更多的Ti<sup>3+</sup>氧化中心。

### 1.3.1.3 复合半导体

复合型纳米粒子是指由两种或两种以上物质在纳米尺度上以某种方式结合在一起构成的复合粒子,复合的结果不仅能有效地调节单一材料的性能,而且往往会产生出许多新的特性。而复合半导体是一类非常有研究价值的复合型纳米粒子,当两种或两种以上的半导体形成具有一定微观结构的复合体系后,其光化学、光物理方面的性质都会发生很大的改变<sup>[39]</sup>。复合两种不同的半导体时主要考虑不同半导体的禁带宽度、能带位置以及晶型是否匹配等因素。在二元复合半导体中,两种半导体之间的能级差能使光生载流子由一种半导体微粒的能级注入到另一种半导体的能级上,导致了有效和长期的电荷分离。另外,不同金属离子的配位及电荷性不同而产生过剩电荷,也会增加半导体俘获质子或电子的能力,从而提高光催化剂的活性。复合半导体可以分为半导体/半导体复合物和半导体/绝缘体复合物两大类,其中研究得最多的是氧化物敏化TiO<sub>2</sub>体系和硫化物敏化TiO<sub>2</sub>体系。通过半导体的复合可提高系统的电荷分离效果,扩展TiO<sub>2</sub>光谱响应范围。其修饰方法包括简单的组合、掺杂、多层结构和异相组合等。所报道的TiO<sub>2</sub>复合体系主要有CdS-TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>等,这些复合体系几乎都表现出高于单一半导体的光催化性质。Kang等人<sup>[40]</sup>研究发现CdS-TiO<sub>2</sub>在分解水制氢中比TiO<sub>2</sub>具有更好的光催化活性。

#### 1.3.1.4 贵金属及金属氧化物沉积

贵金属修饰对半导体光催化性质实际上是通过改性体系中电子的分布实现的。电中性并相互分开的金属和半导体有不同的Fermi能级，常常是金属的功函数( $\Phi_m$ )高于半导体的功函数( $\Phi_s$ )，当金属与半导体接触后，电子就会不断地从半导体向金属迁移，一直到两者的Fermi能级相等时为止。在两者电接触之后形成的空间电荷存层中，金属表面将获得多余的负电荷，而在半导体表面上则有多余的正电荷。这样，半导体的能带就向上弯向表面生成损耗层，这种在金属-半导体界面上形成的能垒称为Schottky能垒，能有效地阻止半导体上的电子-空穴再结合，是一种有效的能俘获电子的阱<sup>[41]</sup>。电子受激发后为Schottky能垒所俘获，从而使电子-空穴对再结合受到抑制，有利于光催化反应进行。这种作用已由Pt/TiO<sub>2</sub>电导过程发生了还原作用所证实<sup>[42]</sup>。研究表明，Pt以原子簇形态沉积在半导体表面，放氢反应的最佳沉积量为0.5%~1%。Pt本身也是好的催化剂，Pt在TiO<sub>2</sub>表面沉积，有利于气体特别是氢气发生反应。其它贵金属Ag、Pd、Ru、Au等的修饰也有类似的电荷分离作用，但Pt具有最大的功函，效应最强。在催化剂表面担载Pt等金属相当于在半导体的表面构成一个以半导体及惰性金属为电极的短路微电池，半导体电极所产生的 $h^+$ 将液相中的有机物氧化，而 $e^-$ 则流向金属电极，将液相中的氧化态组分还原，降低 $e^-$ 和 $h^+$ 的复合率，提高了催化剂的反应活性。

近几年来，由于表面修饰NiO、CoO、RuO<sub>2</sub>等氧化物与负载贵金属相比成本大大降低了，而且研究表明对提高光水解产氢效率效果明显，因此具有较高的实用价值，已被广泛应用。

#### 1.3.1.5 光敏化

目前常用的宽带隙半导体的吸收阈值一般小于400 nm，其吸收光量大约只占太阳光谱的4%。因此如何延伸光催化材料的激发波长，成为光催化材料的一个重要研究内容。光敏化是延伸半导体光催化材料的激发波长的一个途径<sup>[43]</sup>。通过染料的光敏化可有效地扩展半导体光催化剂在可见光区的光谱响应。它主要是利用半导体光催化材料对光活性物质的强吸附作用，通过添加适当光活性敏化剂，使其以物理或化学状态吸附于半导体光催化材料表面。这些物质在可见光下具有较大的激发因子，在可见光照射下，吸附态光活性分子吸收光子被激发，产生自由电子，然后将激发产生的电子注入到半导体光催化材料的导带上，扩大半导体光催化材料激发波长的范围，使之能利用可见光来产生氢气和降解有机物。

已报道的敏化剂包括贵金属化的复合化合物如Ru及Pd、Pt、Rh、Au的氯化物及各种有机染料包括叶绿素、联吡啶钌、曙红、酞菁、紫菜碱、玫瑰红等<sup>[44,45]</sup>。目前，染料的敏化主要应用于光电池的研制和光催化还原，如提高光解水制氢气产率等，而在光解有机污染物方面的研究较少报道。染料敏化大带隙半导体的研

究主要集中在3个方面：(1) 染料分子的光电化学反应的机理；(2) 研究和改善染料的分子结构，提高电荷分离效率，努力使染料敏化作用向长波方向延伸；(3) 染料敏化半导体的机制。

### 1.3.2 其他类型光催化剂

除TiO<sub>2</sub>外，人们还研究了其他类型的光催化剂，其中许多光催化剂也具有良好的光催化分解水产氢性能。继TiO<sub>2</sub>后，CdS也被应用于光催化分解水产氢。CdS的禁带宽度E<sub>g</sub>为2.4 eV，对可见光有很好的吸收，有较好的光催化分解水产氢性能<sup>[46]</sup>。其他化合物，如简单氧化物(ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等)<sup>[47-51]</sup>、钙钛矿型复合氧化物(如BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、NaTiO<sub>3</sub>、Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、及La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>[52-56]</sup>、铜铁矿型复合氧化物ABO<sub>2</sub>(如CuGaO<sub>2</sub>、CuMnO<sub>2</sub>及CuFeO<sub>2</sub>等)<sup>[57-59]</sup>及尖晶石型复合氧化物AM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(如CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及BaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等)<sup>[60,61]</sup>等催化剂也被广泛的研究。但是，光催化剂普遍存在可见光响应差、光量子效率低的问题。寻找合适的催化剂并改性，以便提高光催化剂的光谱响应范围和催化效率是光催化技术产业化的关键问题。

## 1.4 尖晶石型 CuM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Cr)的性质、应用及制备方法

### 1.4.1 尖晶石型 CuM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Cr)的性质及应用

尖晶石型 CuM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>属立方晶系，每个晶胞有 56 个离子，其中有 24 个金属离子和 32 个氧离子。这 32 个氧离子作密堆积构成 64 个四面体空隙和 32 个八面体空隙，八面体空隙被 6 个氧离子包围，由 6 个氧离子中心连线构成八个三角形平面，该空隙较大称为 B 晶位，四面体空隙则是被四个氧离子包围形成的，四个氧离子的中心连线构成四个三角形平面，其空隙较小称为 A 晶位，这就形成了 A, B 两个子晶格。在尖晶石的晶胞中，只有 24 个空隙（8 个四面体空隙和 16 个八面体空隙）被金属离子填充。图 1-2, 图 1-3 是尖晶石结构示意图<sup>[62,63]</sup>。

尖晶石结构有正位尖晶石和反位尖晶石两种结构。如果 A 位被二价金属离子占据，三价金属离子全部占据 B 位，则称为正位尖晶石型，典型的正位尖晶石有铁酸锌；如果二价金属离子占据 B 位，两个三价离子分别占据 A 位和 B 位，则称为反位尖晶石型，典型的反位尖晶石有铁酸镍。

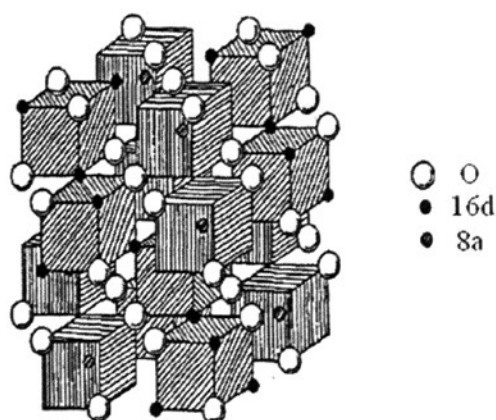


图 1-2 尖晶石的结构示意图

Fig. 1-2 The structure of spinel compound

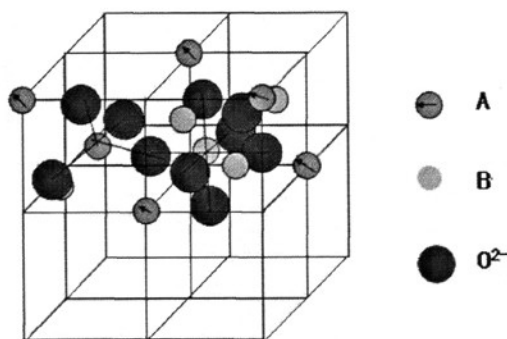


图 1-3 尖晶石晶胞的一部分

Fig. 1-3 The unit cell of spinel compound

由于其特有的尖晶石型结构,  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$ ) 具有优良的电磁性能、高电导性、高热稳定性及高催化性能, 被广泛用于磁性材料、阳极材料及催化剂等<sup>[64-72]</sup>。最近, Saadi 等初步研究表明,  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$ ) 属 p 型半导体并具有合适的禁带宽度  $E_g$ , 在可见光催化水解产氢方面很具研究前景<sup>[73]</sup>。因此, 系统地研究  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$ ) 的光催化性能具有重要的意义。

#### 1.4.2 尖晶石型 $\text{CuM}_2\text{O}_4$ ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$ ) 的制备方法

众所周知, 制备方法对产物的物化性质影响极大, 从而影响产物的应用。因此, 选择合适的制备方法极为重要<sup>[74]</sup>。目前, 尖晶石型  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$ ) 的制备方法主要有高温固相法、空气氧化法、化学共沉淀法及溶胶-凝胶法等。

#### 1.4.2.1 高温固相法

高温固相法<sup>[69,75]</sup>为两种或两种以上的物质利用机械粉碎、电火花爆炸、高能球磨等方法混合后制备催化剂是一种较为常用的方法,也称氧化物烧结法。该法设备简单、操作方便、成本较低,但固-固颗粒的混合,只有整体的均匀性,而无局部的均匀性,不能像两种流体那样可能达到完全的混合把相应组分的金属氧化物按定比混合后,空气中高温焙烧,得到铁酸铜。该法是制备尖晶石型铁酸铜的一种古老常用的方法,其操作简单,但不易获得纯相物质。

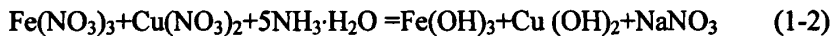
#### 1.5.1.2 空气氧化法

空气氧化法<sup>[76]</sup>是以二价金属 Cu 盐和其他金属盐为原料。首先,将它们的水溶液按化学计量比混合,再加入一定量的无机碱(如  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  等),然后通入空气使之起到搅拌和氧化的双重作用,反应若干时间可得尖晶石型产物。此方法加入碱量的多少对生成的产物粒径大小,晶体状态及产物的纯度都有明显的影响。

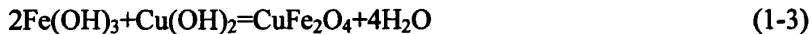
该方法具有操作方便,设备简单,易得到纯相和控制粒度等优点,但反应物料的配比,反应温度和氧化时间对结果的好坏一较大的影响,因此,选择合适的反应条件是制备出化学计量铁酸铜的关键。

#### 1.5.1.3 化学共沉淀法

化学共沉淀法<sup>[77]</sup>以两种或两种以上金属盐混合溶液与共沉淀剂进行沉淀,以制备多组分沉淀物,成为共沉淀。共沉淀的特点是几个组分同时沉淀,各组分间达到分子级的均匀混合,在热处理时可加速组分间的固相反应。将一定量的二价金属 Cu 盐和三价铁盐液按化学计量比  $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  为 0.5 的摩尔比混合,加入一定量的可溶性无机碱  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  作为沉淀剂,将所得的沉淀过滤,用去离子水洗数次后,将滤饼于高温下煅烧可得铁酸铜。反应过程如下式表示:  
产生共沉淀:



煅烧时的固相反应:



化学共沉淀法在制备金属氧化物方面具有来源广,设备简单,制备粒子均匀,分散性好等优点。

#### 1.5.1.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(sol-gel)<sup>[78,79]</sup>是 60 年代发展起来的一种方法,早期主要用于制备陶瓷材。其原理是使金属醇盐或无机盐水解形成溶胶,再聚合生成凝胶,最后经干燥,焙烧得到目的产物。值得注意的是利用有机配体如柠檬酸、乳酸、乙二醇一甲醚等溶胶-凝胶法,在水溶液中加入配体与金属组离子形成配合物,通

过控制温度、pH 值等条件使其水解，历经溶胶、凝胶途径而形成空间骨架结构，经脱水焙烧的产物。该法具有原料便宜、设备简单、合成温度低，所得样品纯度高、粒径小、分散性好等特点。其中以乙二醇一甲醚为配体的溶胶-凝胶法是现今制备纳米级催化剂的主要手段。

## 1.5 本课题的研究意义及主要内容

利用太阳能光催化分解制氢技术可望获得价格低廉的氢气，同时能够就地生产，减少氢气运输和分配系统硬件设施投资，为建立庞大的氢能源市场提供技术储备，为解决日益严峻的燃烧污染和能源紧缺问题提供一个有效对策。光催化分解制氢技术的关键是开发性能优良的光催化材料。然而，目前所研究的光催化剂普遍存在可见光响应差、光量子效率低的问题。因此寻找合适的催化剂并改性，以提高光催化剂的光谱响应范围和催化效率是光催化技术产业化的关键问题。

$\text{CuM}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$ ) 光催化剂是类新型的光催化剂，到目前仅有少量的相关报导<sup>[72,73]</sup>。最近，Saadi 等<sup>[73]</sup>运用高温固相法合成了尖晶石型  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  等)，初步考察了其光催化水解产氢活性，并指出其在可见光催化水解产氢方面具有较大的研究意义和应用前景。因此，适当地选择几种尖晶石型  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  复合氧化物并系统地研究其可见光催化分解水产氢性能具有重要的意义。另外，制备方法决定着光催化剂的晶体结构及比表面积，而晶体结构及比表面积对光催化剂的催化性能至关重要。目前  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  的合成方法主要是高温固相法。因此，选择适当的制备方法有利于得到性能优良的光催化剂。

本课题选取 p 型半导体尖晶石型  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  ( $B = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$ ) 作为光催化剂，系统地研究了光催化剂的制备及可见光催化分解水产氢性能。主要包括如下三个方面的工作：

(1) 使用三种方法，即高温固相法、化学共沉淀法及柠檬酸辅助溶胶-凝胶法成功地合成了  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ，分别从不同制备方法、不同焙烧温度、不同催化剂质量浓度、不同牺牲剂类型、不同草酸初始浓度及催化剂的稳定性等方面，研究了光催化剂的可见光催化产氢性能。

(2) 使用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法分别成功地合成了  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  及  $\text{CuCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ )，并进行 Y 及卤素(F、Cl 及 Br)掺杂，分别从不同 x 值、不同焙烧温度、不同掺 Y 量、不同掺杂卤素、不同掺卤素量及催化剂的稳定性等方面，研究了光催化剂的可见光催化产氢性能。

(3) 使用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法合成了  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ，使用溶胶-凝胶法合成了  $\text{TiO}_2$ ，并分别用物理混合法及化学混合法制备了  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结，分别从不同  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结制备方法、不同  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  摩尔比、不同焙烧温度、



不同催化剂质量浓度、不同草酸初始浓度及催化剂的稳定性等方面，研究了光催化剂的可见光催化产氢性能。

## 第二章 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 光催化剂的制备及其可见光催化产氢活性

1972年 Fujishima 和 Honda 首次报道通过  $\text{TiO}_2$  半导体电极可以实现光解水, 这一重大发现标志着一个光催化新时代的开始。此外  $\text{TiO}_2$  作为光催化材料受到人们的广泛关注, 然而由于它带隙较宽, 不能利用可见光且光催化量子效率较低, 成为制约其实际应用的瓶颈。人们致力于通过对其改性来提高光催化效率和提高可见光利用率, 但效果仍不理想。因此, 寻找一种光响应范围广、量子效率高的新型光催化剂是一项重要研究课题。

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  属 p 型半导体、具有合适的禁带宽度  $E_g$  且稳定性好, 在可见光催化水解产氢方面具有较好的应用前景。因此, 系统地研究其可见光催化分解水产氢性能具有重要的意义。然而, 制备方法决定着光催化剂的晶体结构及比表面积, 而晶体结构及比表面积对光催化剂的催化性能至关重要。由于 Jahn-Teller 效应<sup>[80]</sup>,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  可在不同制备条件下可生成正位尖晶石型或反位尖晶石型结构。反位尖晶石型的催化性能优于正位尖晶石型的<sup>[81]</sup>。因此需要选择适当的制备方法合成反位尖晶石型并具有较大比表面积的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  以获得较高的催化性能。

### 2.1 实验试剂和仪器

实验所用试剂及仪器分别列于表 2-1 和表 2-2。

表 2-1 实验试剂

Table 2-1 Reagents of experiment

实验试剂	规格	生产厂家
硝酸铁	分析纯	广东汕头市西陇化工厂
硝酸铜	分析纯	上海山浦化工有限公司
柠檬酸	分析纯	长沙安泰精细化工实业有限公司
乙酸铜	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
氢氧化铁	分析纯	长沙安泰精细化工实业公司
氨水	分析纯	湖南省岳阳市化学试剂厂
无水乙醇	分析纯	长沙安泰精细化工实业公司
无水甲醇	分析纯	上海振兴化工一厂
无水乙酸	分析纯	上海三浦化工有限公司
草酸	分析纯	湖南化学试剂总厂

表 2-2 实验仪器

Table 2-2 Equipments of experiment

实验仪器	生产厂家	型号
分析天平	湘仪天平仪器厂	TG-328A
真空干燥箱	郑州长城科工贸有限公司	DZF-300
快速升温立式电炉	洛阳永泰实验电炉厂	KSS-1600 °C
集热式恒温搅拌器	郑州长城科工贸有限公司	DF-101S
循环水式多用真空泵	郑州长城科工贸有限公司	SHB-B <sub>95A</sub>
超声波清洗器	必能超声(上海)有限公司	B3200-T
磁力搅拌器	江苏金塘市金南仪器厂	CJJ78-1
高压汞灯(250W)	海宁市新光源照明有限责任公司	
氙灯(250W)	常州玉宇电光器件有限公司	
带石英套反应器	自制	

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 光催化剂的制备

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂用三种方法合成。(i) 固相法。将  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  以 mol 比  $\text{Cu}:\text{Fe} = 1:2$  在玛瑙研钵中混合均匀, 随后在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 12 h, 缓慢冷却至室温。研磨后再在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 12 h, 即得产物。(ii) 共沉淀法。先将  $0.005\text{ mol}$   $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  和  $0.01\text{ mol}$   $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶于  $100\text{ mL}$  去离子水中, 随后在搅拌下将  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (28%) 逐滴加入所得溶液中至  $\text{pH} = 9$ , 并将所得沉淀在  $130\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥, 最后在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 2 h, 即得产物。(iii) 柠檬酸辅助溶胶-凝胶法。将  $0.005\text{ mol}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和  $0.01\text{ mol}$   $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶于  $50\text{ mL}$  去离子水中, 随后在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  水浴中搅拌下将所得溶液中逐滴加入  $100\text{ ml}$   $0.3\text{ M}$  的柠檬酸溶液中得到透明溶胶, 继续在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  水浴中加热得到溶胶, 转入烘箱中,  $130\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 3 h 得到前驱物, 最后在一定温度下煅烧 2h, 即得产物。

### 2.2.2 光催化剂的表征手段

#### 2.2.2.1 热重-差热分析(TG-DTA)

样品的热分析采用热重分析仪(TGA/DTA, Perkin Elmer, TAC 7/DX)进行检测。以空气为载气, 加热范围为  $25\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ , 加热速度为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

### 2.2.2.2 X射线衍射分析(XRD)

利用 X 射线衍射现象研究晶体结构, 所用仪器为日本理学 Rigaku D/max 2550 VB<sup>+</sup> 18 kw 转靶 X 射线衍射测定仪, 工作条件为: Cu 靶, 石墨片滤波, 管压 40 kV, 管流 300 mA, 扫描范围 2 $\theta$  为 10°~80°。

### 2.2.2.3 透射电子显微镜分析(TEM)

TEM 用来观察催化剂的形貌, 采用日本 Hitachi H-800(操作电压 200kV)透射电镜仪对样品进行测试。

### 2.2.2.4 紫外可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)

UV-vis DRS 直接用来测定样品对光的吸收性质。本实验采用日本 100-60 型紫外可见光谱仪进行测定, 扫描范围 200~700 nm, 催化剂样品在 5MPa 压力下成型, 采用标准 BaSO<sub>4</sub> 白板为参比。

### 2.2.2.5 荧光光谱分析(FS)

采用美国 Perkin Elmer 公司 LS-55 型荧光光谱仪, 对样品进行荧光光谱分析, 制样时尽可能使样品致密和平整, 且一个样品平行测试 2 次, 取平均值, 以保证数据有效, 所选用激发波长为 250 nm, 激发和发射狭缝均为 5 nm。

## 2.2.3 光催化剂的活性测定

光催化分解水实验在自制的三圆筒状石英光反应器中进行, 见图 2-1 所示, 并连接着气体收集装置, 使用外循环水和内风双重冷却。内激发光源为 250 W 氙灯(常州玉宇电光器件有限公司, 波长范围 200~1100 nm, 主波长 400~700 nm, 紫外光 <5%, 未使用滤波片滤光)。称取一定量催化剂经过超声处理后加到 600 mL 二次蒸馏水中, 并加入一定量的牺牲剂, 一起转移到反应器中, 然后通氮气排尽反应液中的氧气, 反应过程中用电磁搅拌, 保持悬浮状态。产生气体的量通过测量排出液体的体积来确定, 用气相色谱(TCD, N<sub>2</sub> 作载气, 使用沸石 NaX 柱子)检测生成的气体产物。

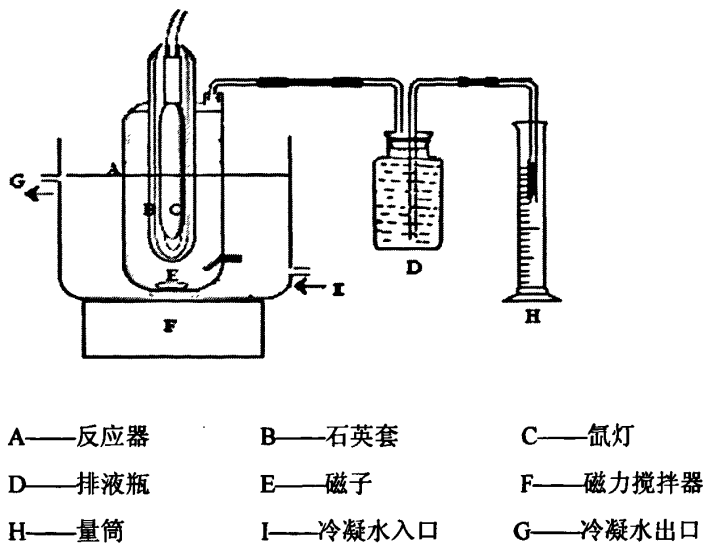


图 2-1 光反应器示意图 (体积 600 mL)

Fig. 2-1 Sketch of the reactor

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 光催化剂的表征结果

#### 2.3.1.1 TG/DTA分析

图 2-2 为柠檬辅助溶胶-凝胶法所得前驱物的 TG/DTA 分析。TG 曲线显示,在整个加热过程中有三个较明显的连续的质量损失: 25~250 °C(大约 10%)、250~450 °C(大约 35%)及 450~750 °C(大约 12%)。其中第一个质量损失阶段中, 25~150 °C 对应于物理吸附水的脱附过程, 150~250 °C 对应于化学吸附水的脱附过程, 该阶段由于前驱物含水量较少, 因而质量损失比例较小; 第二个质量损失阶段对应于  $\text{NO}_3^-$  和柠檬酸的热分解过程, 该阶段由于所用原料为硝酸盐, 络合剂为柠檬酸, 含量较高, 因而是主要的质量损失过程; 第三个质量损失阶段对应于  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的结晶过程及残留有机相的分解过程, 该阶段由于结晶过程仅有少量的质量损失, 且残留有机相也有限, 因而质量损失比例也较小。与 TG 曲线相对应, DTA 曲线也有三个特征: 100 °C 左右出现一个较小的吸热过程, 对应于物理吸附水的脱附过程; 350~450 °C 区域内出现两个非常明显的放热峰, 对应于  $\text{NO}_3^-$  和柠檬酸的热分解过程; 550 °C 左右的小吸热峰对应于残留有机相的分解过程。

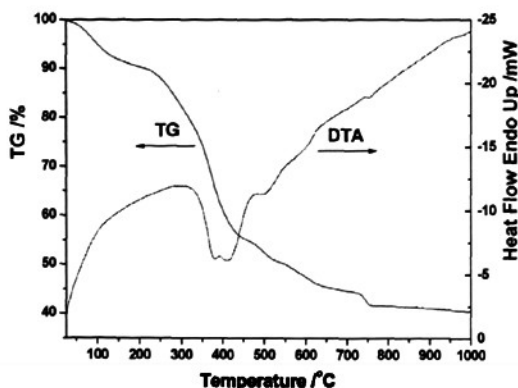


图 2-2 样品的 TG/DTA 曲线

Fig. 2-2 TG/DTA curves for the as-synthesized metal-citrate precursors

### 2.3.1.2 XRD分析

图 2-3 为三种方法（固相法、共沉淀法及柠檬酸辅助溶胶-凝胶法）所合成的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的 XRD 图。由图容易看出，三种方法所得样品的衍射峰比较窄且高，结晶性好，并均与反尖晶石型  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS 34-0425) 符合很好。但是，由溶胶-凝胶法和共沉淀法所合成的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的衍射峰完全符合反尖晶石型  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS 34-0425) 的特征峰，表明所合成的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂比较纯；而由固相法所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  中出现了  $\text{CuO}$  的小峰，表明所合成的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂存在有少量  $\text{CuO}$  杂相。

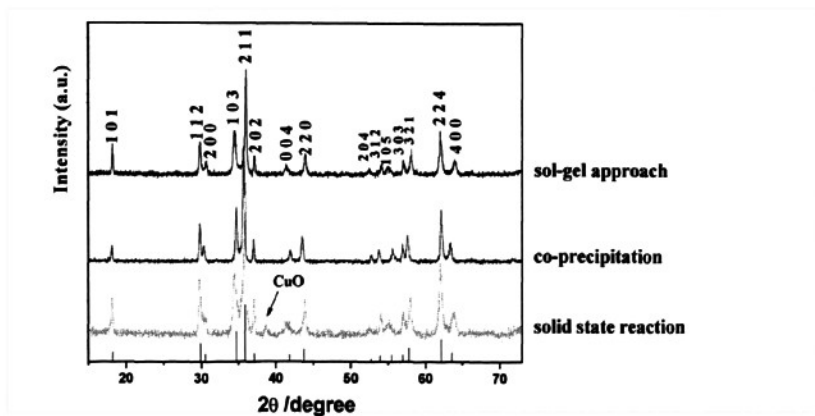
图 2-3 不同制备方法所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的 XRD 图Fig. 2-3 XRD patterns of the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  photocatalyst fabricated via three routes

图 2-4 所示为由溶胶-凝胶法在不同焙烧温度下所合成的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的 XRD 谱图。由图可知，400 °C 焙烧所得催化剂的衍射峰强度较弱、且宽度较

宽,表明其结晶性较差,基本还未生成  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  晶体,但粒径较小;随着焙烧温度的升高,衍射峰逐渐变强变窄,说明结晶性逐渐提高,在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  下焙烧所得催化剂已经具有较好的结晶性;随着焙烧温度的进一步升高,衍射峰逐渐变得更强更窄,说明结晶性进步提高,但粒径也在不断变大。根据 Scherrer 公式计算  $800\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧所得催化剂  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的一次平均粒径为  $68.8\text{ nm}$ 。当焙烧温度由  $600\text{ }^\circ\text{C}$  升高到  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时,衍射峰强度增强了 1.5 倍,一次平均粒径由  $41.3\text{ nm}$  增大到  $103.6\text{ nm}$ 。据上述结果可知,焙烧温度对产物的结晶成型及粒径大小影响较大,较低的焙烧温度所得产物的结晶性差,而过高的焙烧温度则会引起粒径过大,因此,需要根据实验条件选择较合适的焙烧温度。本实验中, $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  的焙烧温度比较适宜。

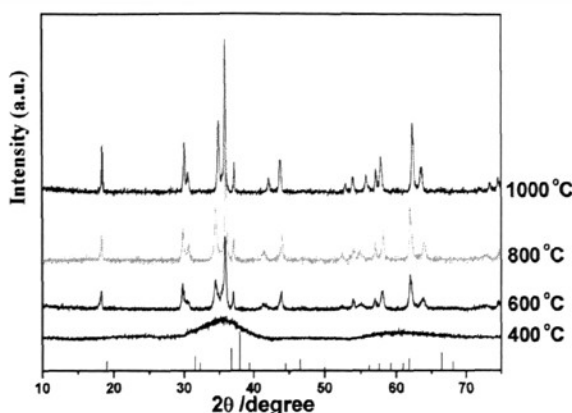
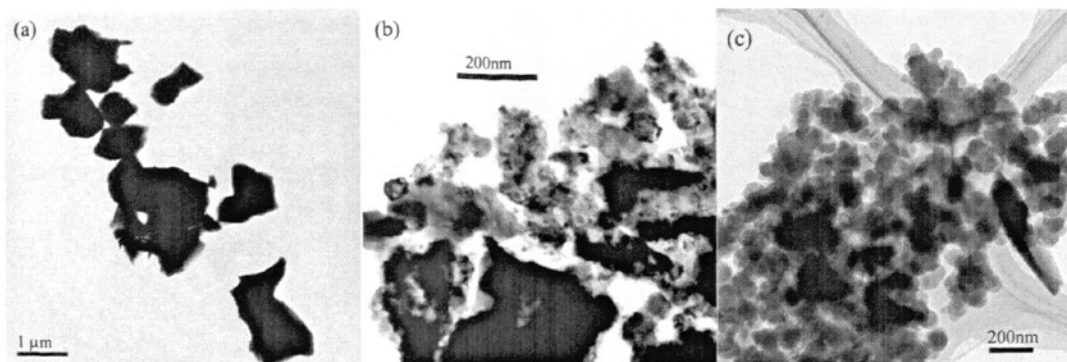


图 2-4 不同焙烧温度所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的 XRD 图

Fig. 2-4 XRD patterns of the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  photocatalyst calcined at different temperature

### 2.3.1.3 TEM分析

图 2-5 所示为三种不同方法(固相法、共沉淀法及柠檬酸辅助溶胶-凝胶法)所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的 TEM 图。由图可以看出,由固相法所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  粒子的颗粒较大,粒径约为  $1\mu\text{m}$ ,形貌不规则且团聚较严重;由共沉淀法所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  粒子的形貌和尺寸均不规则,粒度分布较宽;柠檬酸辅助溶胶-凝胶法所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  由均匀的球状粒子组成,粒径约为  $80\text{ nm}$ ,并观测到少量团聚。

图 2-5 不同制备方法所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的 TEM 图

(a) 固相法, (b) 共沉淀法, (c) 溶胶-凝胶法

Fig. 2-5 The TEM images of the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  photocatalyst fabricated via three routes

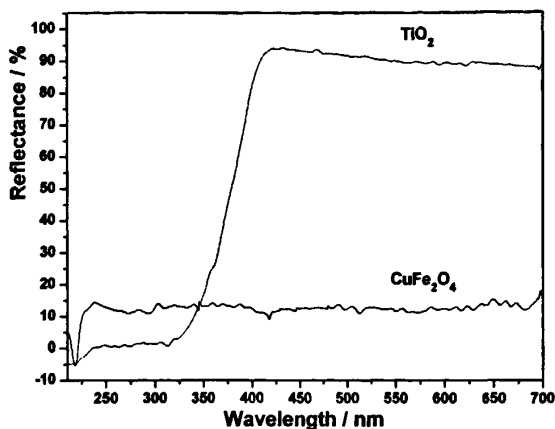
(a) solid state reaction, (b) co-precipitation method, and (c) citric acid-assisted sol-gel approach

XRD 和 TEM 结果表明,合成方法对产物的结构和形貌影响很大。众所周知,固相法虽然设备简单、操作方便、成本较低,但固-固颗粒的混合,只有整体的均匀性,而无局部的均匀性,不能保证原料是否充分混合均匀,同时烦琐的研磨和煅烧很容易引起团聚;共沉淀法中几个组分同时沉淀,各组分间达到分子级的均匀混合,在热处理时可加速组分间的固相反应容易得到产物,但在加入  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  时,虽然处于不断搅拌状态,但仍无法保证  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  在整个溶液中分布均匀,常常会引起  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  局部浓度过高,较难控制粒子的形貌和粒度分布;柠檬酸辅助溶胶-凝胶法明显优于上述两种方法,该法具有原料便宜、设备简单、合成温度低,所得样品纯度高、粒径小、分散性好等特点,实验中,柠檬酸用作络合剂,在水溶液中与金属组离子形成配合物,确保了均匀透明金属-柠檬酸凝胶的形成,通过控制温度使其水解,历经溶胶、凝胶途径而形成空间骨架结构,经脱水焙烧得到均匀的产物。因此,本实验主要选择柠檬酸辅助溶胶-凝胶法作为光催化剂的合成方法。

#### 2.3.1.4 UV-Vis DRS分析

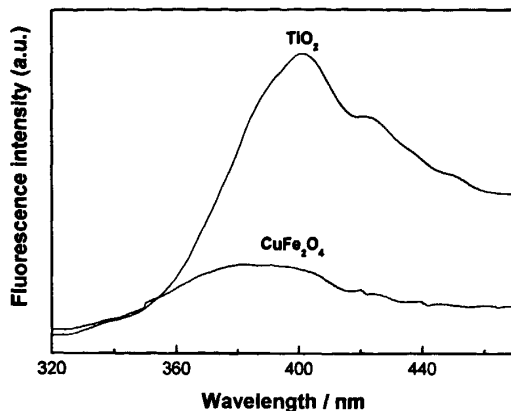
所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  催化剂的 UV-Vis DRS 如图 2-6 所示。实验中选择了商用  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa) 作为对比。实验中所得的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  催化剂均为黑色样品。为清晰起见,图中仅绘出溶胶-凝胶法所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的 UV-Vis DRS 曲线。由图可以看出,与  $\text{TiO}_2$  相比,所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  催化剂从紫外光区到可见光整个区域中均表现出很好的光吸收性能,吸收率为 90%。较好光吸收性能有得于催化剂有效地吸收光子用于光激发产生光生电子和空穴。



图 2-6 所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的 UV-Vis DRS 图Fig. 2-6 The UV-Vis DRS of the as-prepared  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  photocatalyst

### 2.3.1.5 FS分析

图 2-7 所示为样品的 FS 分析图。荧光光谱是分析光生电子-空穴对的复合和光催化效率的一种有效手段。荧光发射光谱的产生主要是由于光生电子-空穴对的复合而引起的<sup>[82]</sup>，光催化剂受光激发后会产生光生电子和空穴，其中复合部分的能量以光的形式释放出来，发出荧光。荧光发射强度越高则意味着光生电子-空穴的复合率越高，而用于还原分解水产氢光生电子数则越少，光催化活性就越低；而较低的荧光发射强度则意味着较低的光生电子-空穴复合率，而用于还原分解水产氢光生电子数就较多，光催化活性就较高。实验中选择了商用  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa)作为对比。为清晰起见，图 2-7 中仅绘出溶胶-凝胶法所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的 FS 曲线。由图可以看出，所得  $\text{TiO}_2$  的发射光谱强度较大，而  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  催化剂的发射光谱相对强度较弱，只在 360~420 nm 区域出现较弱的荧光现象。FS 分析说明所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  催化剂光激发时产生的光生电子-空穴复合率较低，这有利于利用较多的光生电子来还原分解水产氢。

图 2-7 所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的 FS 图Fig 2-7 Fluorescence spectra of the as-prepared  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  photocatalyst

### 2.3.2 不同制备方法对产氢活性的影响

实验中光催化剂的活性是通过产氢量来衡量的。图 2-8 为制备方法对所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的产氢活性的影响。由图可知，所制备的反尖晶石型  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  表现出较好的可见光催化产氢活性。不同制备方法所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的产氢活性顺序如下：柠檬酸辅助溶胶-凝胶法 > 共沉淀法 > 固相法。达到最高产氢活性所需时间为：柠檬酸辅助溶胶-凝胶法，2 h；共沉淀法，6 h；固相法，8 h。具有较小粒径的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  催化剂颗粒对光催化产氢活性很重要<sup>[73]</sup>，因为它们具有较大的比表面积，可以接收和吸收更多的光子用于光激发产生更多的光生电子-空穴对，得到较高的光催化产氢活性。同时，较小的晶粒尺寸能为光子载体尤其是那些低淌度的载体提供较短的传输路径，从而延长寿命。这与 XRD 和 TEM 结果相对应，柠檬酸辅助溶胶-凝胶法所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂由均匀的球状粒子组成，粒径约为 80 nm，有利于得到较高的光催化产氢活性；而固相法所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的粒径约为 1  $\mu\text{m}$ ，且团聚较严重，故光催化产氢活性最低。因此，在本实验中，宜采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法作为  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的合成方法。

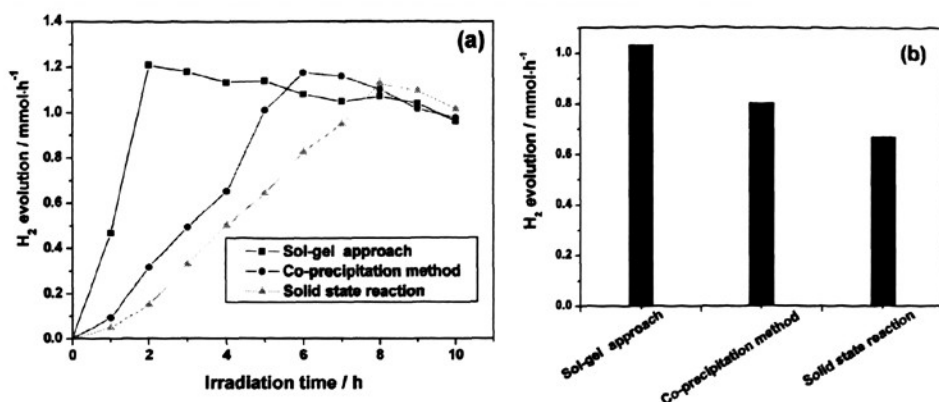


图 2-8 制备方法对产氢活性的影响

Fig. 2-8 Effect of photocatalyst preparation routes on photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution activity

### 2.3.3 不同牺牲剂对产氢活性的影响

为了在光催化剂表面上有效地转移电荷引发光解水反应，提高光解水的效率，必须抑制或消除光生电子和空穴的复合和抑制氢和氧再结合生成水的逆反应的发生。通常采用加入牺牲剂的方法，一般牺牲剂是供电子的还原剂，如 EDTA、甲醇、乙醇、甲酸、乙酸、乳酸、草酸等。它们比水更容易被空穴氧化，其目的是消耗光生空穴，使其不能与水反应生成氧，抑制了载流子的复合，从而有利于导带上生成氢的反应： $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{OH}^- + 1/2 \text{H}_2$ 。因此，选择合适的牺牲剂有利于得到较高的光催化产氢活性。尽管许多有机物是很好的电子给体，能显著提高光催化分解水产氢的效率。但人为地加入电子给体，则大大提高了制氢成本，在实际应用中受到限制。故牺牲剂需满足价廉易得、无污染等要求。我们知道，大部分污染物为电子给体，如果能利用水中的各种有机污染物如各种废弃酸、醇、碳水化合物、碳氢化合物等作为牺牲剂，则能将光催化分解水产氢和有机污染物降解这两者结合起来而达到双赢的目的。这里我们分别以甲醇、乙醇、乙酸及草酸为牺牲剂，考察了它们对所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂可见光产氢活性的影响，如图 2-9 所示，其中各牺牲剂浓度均为 0.05 M、焙烧温度为 800 °C、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  浓度为 1.0 g·L<sup>-1</sup>。由图可以看出，四种不同牺牲剂中草酸的效果最好，其他三种效果均较差，所对应的产氢活性顺序为草酸 > 乙醇 > 甲醇 > 乙酸。这可能是因为，与其它牺牲剂相比，草酸的氧化电位  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光生空穴电位更匹配，易于提供孤电子对给  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂价带上因光激发而产生的空穴<sup>[83]</sup>，从而更有利于消耗光生空穴，阻止光生电子-空穴的复合。由此可选择将草酸作为  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂可见光催化分解水产氢的牺牲剂。而且，草酸是一些工业流程废水中的废弃物和污染

物，可将光催化分解水产氢与废水结合起来。

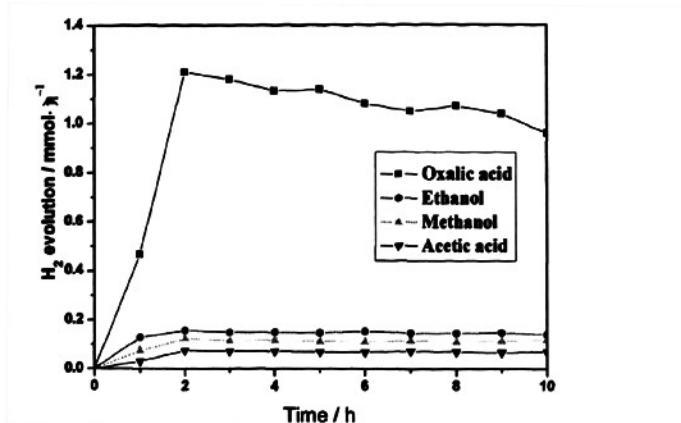


图 2-9 不同牺牲剂对  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  可见光产氢活性的影响

Fig. 2-9 The effect of sacrificial reagents type on the  $\text{H}_2$  evolution activity over the as-obtained  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  photocatalyst

### 2.3.4 不同草酸初始浓度对产氢活性的影响

不同初始草酸浓度  $C_0$  下柠檬酸辅助溶胶-凝胶法所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的产氢活性如图 2-10 所示。实验中，未加草酸时，仅有微量氢气产生；而草酸的加入能显著地提高光催化产氢量，这进一步表明草酸是种较强的还原剂，能有效地消耗光生空穴，阻止光生电子-空穴的复合，使得光生电子能有效地用于光催化产氢。由图 2-10 可以看出，在  $C_0 < 0.05 \text{ M}$  时，产氢活性随  $C_0$  的增加而显著提高，并在  $C_0 = 0.05 \text{ M}$  时达到最高值，随后在  $C_0 > 0.05 \text{ M}$  时，产氢活性几乎与  $C_0$  无关，基本保持了稳定。这符合 Langmuir 等温线，表明草酸的降解是发生在吸附状态下<sup>[19]</sup>。未加草酸时， $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂粒子上光生空穴未能被消耗，产氢活性低；随着  $C_0$  的增加，越来越多的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂粒子表面吸附上草酸，并用于消耗光生空穴，故产氢活性随  $C_0$  的增加而显著提高；当  $C_0$  达到最佳值  $0.05 \text{ M}$  时， $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂粒子表面的草酸吸附值达到饱和，草酸的消耗和吸附达到平衡，故  $C_0$  在  $0.05 \text{ M}$  及以上时，对产氢活性基本无影响。据上述结果可知，实验中需要优化牺牲剂草酸的初始浓度，以便得到最佳的产氢活性。因此，本实验中选择的草酸初始浓度为  $0.05 \text{ M}$ 。

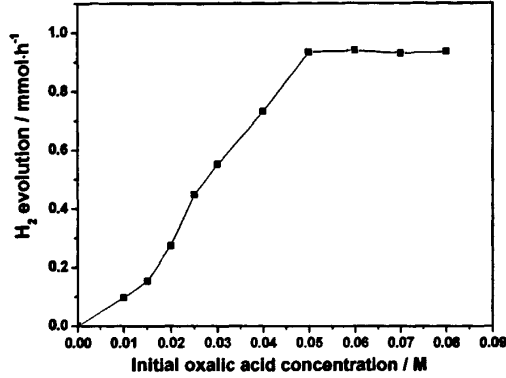


图 2-10 不同初始草酸浓度对 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 光催化剂可见光产氢活性的影响

Fig. 2-10 Effect of initial oxalic acid concentration on the photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity of the as-obtained CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalyst prepared by sol-gel approach

### 2.3.5 溶液 pH 值对产氢活性的影响

不同溶液pH值条件下柠檬酸辅助溶胶-凝胶法所得CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>光催化剂光催化产氢活性如图2-11所示。实验中，用HCl和NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O调节溶液pH值。由图可以看出，生成氢的量在pH = 2~4时较多，且在pH = 3.0时有最大值。这与溶液中草酸以HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>形态存在的浓度变化相一致。Draganic等<sup>[84]</sup>的研究表明，草酸在溶液中以三种形态存在，它们与羟基或空穴的反应速率有如下大小顺序：HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> > C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> >> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。其中HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>与羟基的反应活性较C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>高6倍。在pH = 2~4 范围内，草酸主要以HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>形态存在，故反应生成氢的量最多。在本实验中我们采用的草酸溶液浓度为0.05 M，其pH值测定约为2.5，在最佳的pH值范围内，在后面各章节中我们均不另外调节溶液的pH值。

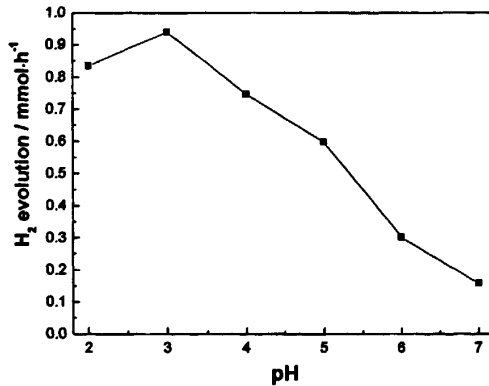


图 2-11 不同溶液 pH 值对 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 光催化剂可见光产氢活性的影响

Fig 2-11 Effect of different pH value on hydrogen generation activity of photocatalysts

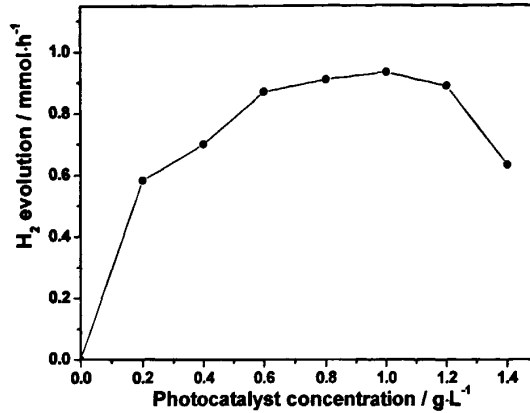
### 2.3.6 不同催化剂浓度对产氢活性的影响

光催化剂浓度对催化剂的可见光催化产氢活性也具有重要的影响。图2-12为柠檬酸辅助溶胶-凝胶法所得的CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>光催化剂浓度在0~1.4g·L<sup>-1</sup>下的可见光催化产氢活性。实验中，未加催化剂时，几乎没有氢气产生，而CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的加入能够产生相当量的氢气。这表明，所得的CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在可见光下是种有效的光催化剂，具有较好的可见光催化产氢活性。由图可以看出，随着光催化剂浓度的增加，产氢活性不断提高；当光催化剂浓度为1.0 g·L<sup>-1</sup>时，产氢活性达到最佳值；随后，随着光催化剂浓度的增加，产氢活性开始下降。因此，本实验中，CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>光催化剂的最佳浓度选取1.0 g·L<sup>-1</sup>。

CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>光催化剂粒子表面的活性点数量及入射光在反应器中的穿透能力对光催化产氢活性非常重要<sup>[83]</sup>。当光催化剂浓度低于最佳值时，CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒子表面的活性点数量随着光催化剂浓度的增加而增加，从而能够吸收越来越多的光子激发在导带上产生光生电子并用于还原分解水产氢。但是，过量的光催化剂会阻碍入射光在悬浮液中的穿透，产生屏蔽效应。尽管光催化反应器中外边的光催化剂粒子对光的吸收增加了，但里边的光催化剂粒子却由于不能发生光激发产生电子-空穴对而导致产氢量下降。同时，较高光催化剂浓度时，催化剂粒子的团聚与沉降也会导致用于吸收光子和吸附牺牲剂的催化剂粒子活性表面减少。因此，在较高光催化剂浓度时，产氢活性开始下降。另外，我们还提出一个假设用于解释较高光催化剂浓度时产氢活性的下降。较高光催化剂浓度时，活化的CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒子与基态CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒子相撞而失活：



其中，CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>#</sup>是活化的CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒子，CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>\*</sup>是失活的CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒子。这种情况导致产氢活性的下降。此外，最佳光催化剂浓度也与光催化反应器的几何形状及工作条件有关。本实验中，我们选择圆筒状光催化反应器，并使用内置激发光源，均有利于得到较好的光催化活性。

图 2-12 不同催化剂浓度对  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂可见光产氢活性的影响Fig.2-12 Effect of photocatalyst concentration on the photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution activity of the as-obtained  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  photocatalyst prepared by sol-gel approach

### 2.3.7 不同焙烧温度对产氢活性的影响

焙烧温度对柠檬酸辅助溶胶-凝胶法所得的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  可见光产氢活性的影响如图2-13所示。由图可知，焙烧温度在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  以下时， $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的可见光产氢活性随着焙烧温度的升高而增强，并在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时达到最佳值 ( $1.12\text{ mmol/h}$ )；焙烧温度在高于  $700\text{ }^\circ\text{C}$  后，产氢活性反而随着焙烧温度的升高而减弱。这是因为良好的结晶性及较小的粒径对光催化剂的可见光产氢活性非常重要。结晶性较好的小颗粒催化剂可为光生电子和空穴提供较短的迁移距离，减小它们复合的机率，使得电荷分离效果好，光生空穴和光生电子绝对值均增大，从而加快光催化反应速率并提高产氢活性<sup>[85,86]</sup>。焙烧会影响催化剂的结晶性及形貌，从而影响其光催化活性。由XRD结果可知，较低焙烧温度（如  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ）下，所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  催化剂的结晶性很差，基本上是无定形的，故光催化产氢活性较差；较高的焙烧温度有利于  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  晶体的形成并具有良好的结晶性，同时催化剂颗粒也较小，活性比表面积较高，这保证了其具有较好的光催化活性；而过高的焙烧温度又会引起颗粒的团聚使粒径变大，活性比表面积下降，导致光催化产氢活性下降。

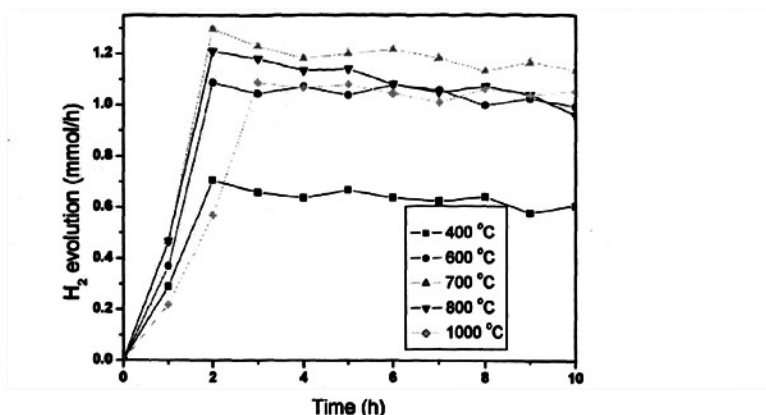


图 2-13 焙烧温度对  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  可见光产氢活性的影响

Fig. 2-13 The effect of the calcination temperature on the  $\text{H}_2$  evolution activity over the as-obtained  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  photocatalyst

### 2.3.8 反应时间对产氢活性的影响

光照反应时间对产氢活性的影响及光催化剂的稳定性如图 2-14 所示。反应进行了四个循环。在光照 10h 后，将反应体系在黑暗处放置 10h，随后通入氮气 30min，再重新光照。由图可知，产氢量随着光照时间的增加而稳定增加，这是因为越来越多的光子被不断地吸收用于光催化产氢。在第一个 10h 的反应阶段里，随着光照时间的增加，产氢速率首先不断增加，并在第 2h 达到最高值，随后比较稳定，且随着光照时间的增加而略有下降。这是因为反应中存在一个活化过程，在第 1h 里，草酸的吸附由零吸附慢慢达到吸附平衡，光生电子-空穴的产生、分离及消耗也慢慢达到平衡，故产氢活性增加并达到最佳值及稳定状态；同时由于草酸的不消耗，引起产氢活性略有下降。但是，在第三个循环时，草酸的补充使得产氢活性恢复甚至有所提高。光催化剂在重复光照 40h 后并无明显的降解，产氢活性几乎没有下降，因此， $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  是种稳定的可见光催化产氢催化剂。



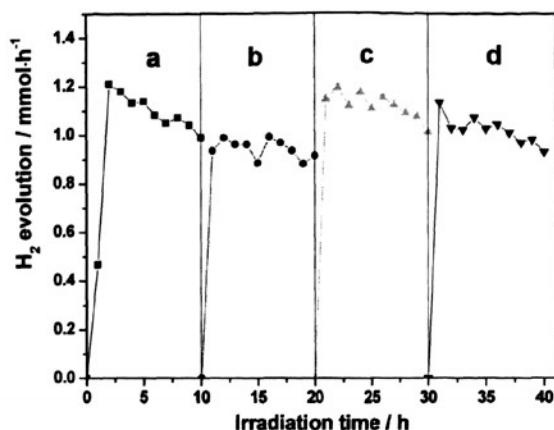


图 2-14 产氢活性的稳定性

Fig.2-14 Durability of the as-obtained  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  photocatalyst prepared by sol-gel approach

## 2.4 本章小结

(1) 采用三种方法（固相法、共沉淀法及柠檬酸辅助溶胶-凝胶法）合成的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂，均为反尖晶石型  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ，具有良好的可见光催化产氢活性。其中，由溶胶-凝胶法所合成的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂形貌最好，粒径最小，且可见光催化产氢活性最高。

(2) 分别以甲醇、乙醇、乙酸及草酸为牺牲剂，考察了它们对所得  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂可见光产氢活性的影响。所得产氢活性顺序为草酸 > 乙醇 > 甲醇 > 乙酸。在初始草酸浓度  $C_0 < 0.05 \text{ M}$  时，产氢活性随  $C_0$  的增加而显著提高，并在  $C_0 = 0.05 \text{ M}$  时达到最佳值，随后在  $C_0 > 0.05 \text{ M}$  时，产氢活性几乎与  $C_0$  无关，基本保持了稳定。这符合 Langmuir 等温线，表明草酸的降解是发生在吸附状态下。不同溶液 pH 值条件下，可见光催化产氢量在  $\text{pH} = 2 \sim 4$  时较多，且在  $\text{pH} = 3.0$  时有最大值。这与溶液中草酸以  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  形态存在的浓度变化相一致。草酸在溶液中以三种形态存在，它们与羟基或空穴的反应速率有如下大小顺序： $\text{HC}_2\text{O}_4^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \gg \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。在  $\text{pH} = 2 \sim 4$  范围内，草酸主要以  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  形态存在，故反应生成氢的量最多。

(3) 随着光催化剂浓度的增加，产氢活性不断提高；当光催化剂浓度为  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时，产氢活性达到最佳值；随后，随着光催化剂浓度的增加，产氢活性开始下降。 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂的浓度为  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，催化剂粒子表面的活性点数量较多，且不会妨碍入射光在悬浮液中的穿透而产生屏蔽效应，也不会过多地导致活化的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  粒子与基态  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  粒子相撞而失活。焙烧温度在  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  以下时，

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的可见光产氢活随着焙烧温度的升高而增强,并在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时达到最佳值 ( $1.12\text{ mmol/h}$ ); 焙烧温度在高于  $700\text{ }^\circ\text{C}$  后,产氢活反而随着焙烧温度的升高而减弱。这是因为良好的结晶性及较小的粒径对光催化剂的可见光产氢活性非常重要。结晶性较好的小颗粒催化剂可为光生电子和空穴提供较短的迁移距离,减小它们复合的机率,使得电荷分离效果好,光生空穴和光生电子绝对值均增大,从而加快光催化反应速率并提高产氢活性

(4)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂在重复光照  $40\text{ h}$  后并无明显的降解,产氢活性比较稳定,没有明显的下降,是种稳定的可见光催化产氢催化剂。

当以溶胶-凝胶法为合成方法、初始草酸浓度为  $0.05\text{ M}$ 、光催化剂浓度为  $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  及焙烧温度为  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时,得到最佳产氢活性,为  $1.72\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。

### 第三章 CuFeCoO<sub>4</sub> 的制备、改性及其可见光催化产氢活性

本文第二章结果表明, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>是种性能较好的光催化剂, 具有良好的可见光催化产氢活性, 且稳定性好。Saadi<sup>[73]</sup>等的初步研究表明, CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>也是种性能较好的光催化剂, 且可见光催化产氢活性优于CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。然而, 钴盐原料贵于铁盐原料, 则CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的制备成本高于CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的。Saadi等预言, 对于p型半导体CuM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>单质, 对于M<sup>3+</sup>离子, 若能在一定量上用其它电负性更强的金属离子来取代, 则有可能提高CuM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>单质的可见光催化产氢活性。因此, 对于CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 可以尝试用电负性较高Co<sup>3+</sup>的来代替电负性较低的Fe<sup>3+</sup>, 以期获得更高的可见光催化产氢活性。

为了提高光催化剂的可见光催化产氢活性, 人们常对光催化剂进行改性, 其中常见的方法是金属或非金属掺杂及制备异质结。金属或非金属掺杂是利用物理或化学方法, 将金属或非金属离子引入到光催化剂的晶格结构内部, 从而在其晶格中引入新电荷、形成缺陷或改变晶格类型, 影响光生电子和空穴的运动状况、调整其分布状态或者改变的能带结构, 最终导致光催化活性发生改变。将不同类型、禁带宽度的两种光催化剂结合, 若能形成合适的异质结, 也有助于提高可见光催化产氢活性。

本章用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法分别合成了CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及CuFeCoO<sub>4</sub>(光催化剂组成的简写, 下同)光催化剂, 并进行了催化剂的改性, 探讨了不同钴取代铁的量、不同焙烧温度、不同类型的金属离子掺杂、不同的Y元素掺杂量、不同类型的卤素元素掺杂、不同浓度的Br元素掺杂、反应时间、CuFeCoO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>异质结的不同制备方法、CuFeCoO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>异质结中的不同n<sub>TiO<sub>2</sub></sub> : n<sub>CuFeCoO<sub>4</sub></sub>等因素对可见光催化产氢活性的影响。

#### 3.1 实验试剂和仪器

实验所用试剂、仪器列于表 3-1、表 3-2。

表 3-1 实验试剂

Table 3-1 Reagents of experiment

实验试剂	规格	生产厂家
硝酸铁	分析纯	广东汕头市西陇化工厂
硝酸铜	分析纯	上海山浦化工有限公司
硝酸钴	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
柠檬酸	分析纯	长沙安泰精细化工实业有限公司
硝酸钷	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
硝酸镍	分析纯	上海山浦化工有限公司
偏钒酸铵	分析纯	上海试一化学试剂有限公司
氟化铵	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化铵	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
溴化铵	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
草酸	分析纯	湖南化学试剂总厂

表 3-2 实验仪器

Table 3-2 Equipments of experiment

实验仪器	生产厂家	型号
分析天平	湘仪天平仪器厂	TG-328A
真空干燥箱	郑州长城科工贸有限公司	DZF-300
快速升温立式电炉	洛阳永泰实验电炉厂	KSS-1600 °C
集热式恒温搅拌器	郑州长城科工贸有限公司	DF-101S
循环水式多用真空泵	郑州长城科工贸有限公司	SHB-B <sub>95A</sub>
超声波清洗器	必能超声(上海)有限公司	B3200-T
磁力搅拌器	江苏金塘市金南仪器厂	CJJ78-1
高压汞灯(250W)	海宁市新光源照明有限责任公司	
氙灯(250W)	常州玉宇电光器件有限公司	
带石英套反应器	自制	

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 光催化剂的制备

$\text{CuCo}_2\text{O}_4$  光催化剂用柠檬辅助溶胶-凝胶法合成。将 0.005 mol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和 0.01

mol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶于 50 mL 去离子水中，随后在 80 °C 水浴中搅拌下将所得溶液中逐滴加入 100 mL 0.3 M 的柠檬酸溶液中得到透明溶胶，继续在 80 °C 水浴中加热得到溶胶，转入烘箱中，130 °C 下干燥 3 h 得到前驱物，最后在一定温度下煅烧 2 h，即得 CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 产物。CuCo<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 的制备方法同上，只是在原料的加入时同时加入适量的 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>。金属和非金属离子的掺杂也是在催化剂的制备中加入适量的金属和非金属离子原料。

CuFeCoO<sub>4</sub>/ TiO<sub>2</sub> 异质结的制备采用化学混合法与物理混合法两种方法。化学混合法中，是在 CuFeCoO<sub>4</sub> 的制备中加入一定量的 P25 TiO<sub>2</sub>；物理混合法是将制备好的 CuFeCoO<sub>4</sub> 与 P25 TiO<sub>2</sub> 混合，并充分研磨。

### 3.2.2 光催化剂的表征手段

#### 3.2.2.1 X射线衍射分析(XRD)

XRD 表征同第二章 2.2.2.2。

#### 3.2.2.2 比表面积测试

采用美国 micromeritics ASAP2400 吸附仪测定样品的比表面积。测定时，样品先于 300 °C 脱气 4h，脱气压力低于 0.1333 Pa。以氮气为吸附质，在 -196 °C 吸附，以氦气做载气，脱气条件：300 °C 及 6.67 Pa 残压，抽空 8 h。

#### 3.2.2.3 透射电子显微镜分析(TEM)

TEM 检测同第二章 2.2.2.3。

#### 3.2.2.4 紫外可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)

UV-Vis DRS 表征同第二章 2.2.2.4。

### 3.2.3 光催化剂的活性测定

光催化分解水实验在自制的三圆筒状石英光反应器中进行，并连接着气体收集装置，使用外循环水和内风双重冷却。内激发光源为 250 W 氙灯(常州玉宇电光器件有限公司，波长范围 200~1100 nm，主波长 400~700 nm，紫外光 <5%，未使用滤波片滤光)。称取 0.6 g 催化剂(1 g·L<sup>-1</sup>)经过超声处理后加到 600 mL 二次蒸馏水中，并加入草酸 0.03 mol (0.05 M)，一起转移到反应器中，然后通氮气排尽反应液中的氧气，反应过程中用电磁搅拌，保持悬浮状态。产生气体的量通过测量排出液体的体积来确定，用气相色谱(TCD, N<sub>2</sub> 作载气，使用沸石 NaX 柱子)检测生成的气体产物。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 光催化剂的表征结果

##### 3.3.1.1 XRD分析

图3-1是所制备的不同催化剂的XRD图。由图可知，这些催化剂的衍射峰宽度均较窄，强度也均较强，说明它们的结晶性均很好。将所得XRD图与标准卡片作对比可得，所制备的CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>分别与反尖晶石型CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 34-0425)和尖晶石型CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 01-1155)相当吻合。所合成的CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>无杂质峰出现，说明样品纯度很高；而所合成的CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>有CuO相的衍射峰出现，说明样品含有少量CuO杂质。所合成的CuCoFeO<sub>4</sub>的衍射峰中，出现CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>两者的衍射峰，且CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的峰强度较强，占主导部分，这说明所合成的CuCoFeO<sub>4</sub>主要由CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>所组成，且CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>占主导部分，催化剂晶体中Co<sup>3+</sup>较好地取代了Fe<sup>3+</sup>。

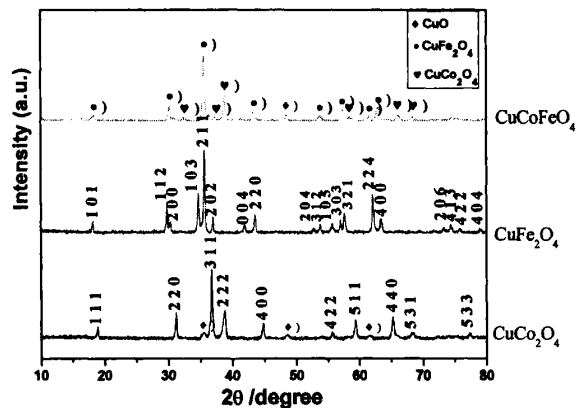


图 3-1 样品的 XRD 图谱

Fig 3-1 XRD patterns of the as-obtained photocatalysts calcined at 800 °C

图3-2为不同焙烧温度下所制备的CuCoFeO<sub>4</sub>催化剂的XRD图。由图可知，在600 °C以下所得CuCoFeO<sub>4</sub>催化剂的衍射峰很宽，且强度很小，这说明结晶性很差，基本上还是无定形的；而样品在600 °C加热后，衍射峰变窄并保持一定宽度，且强度较强，说明所得CuCoFeO<sub>4</sub>催化剂已具备良好的结晶性，且颗粒粒径较小；随着焙烧温度的进一步升高，衍射峰逐渐变窄，强度增强，相应地结晶性不断提高，但团聚现象变严重，颗粒粒径不断变大。根据Scherrer公式计算700 °C焙烧所得CuCoFeO<sub>4</sub>催化剂的一次平均粒径为75.4 nm。良好的结晶性和较小的颗粒粒径有利

于可见光催化产氢活性，因此，需要选取合适的焙烧温度。由图3-2知，合适的焙烧温度为 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

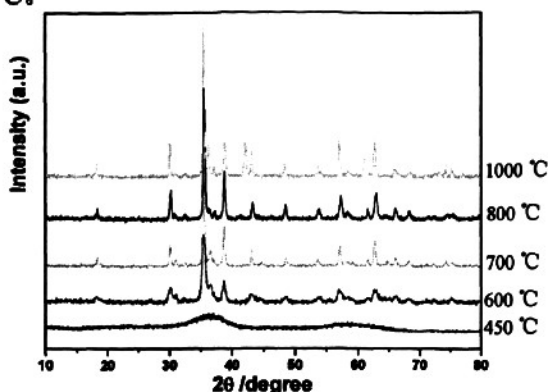


图3-2 不同焙烧温度所得  $\text{CuCoFeO}_4$  样品的 XRD 图谱

Fig 3-2 Evolution of XRD patterns of the as-obtained  $\text{CuCoFeO}_4$  sample as a function of calcination temperature

图3-3所示为不同掺 $\text{Y}^{3+}$ 量 $\text{CuCoFeO}_4$ 催化剂的XRD图。由图明显可以看出，所制备的 $\text{CuY}_{0.04}\text{CoFe}_{0.96}\text{O}_4$ 的XRD图谱几乎与不掺 $\text{Y}^{3+}$ 所制备的 $\text{CuCoFeO}_4$ 的完全一致，并无杂质相出现，说明 $\text{Y}^{3+}$ 较好地掺入 $\text{CuCoFeO}_4$ 的晶格中，而未引起 $\text{CuCoFeO}_4$ 晶格的变化；但是，当掺 $\text{Y}^{3+}$ 量达到一定值(图中为10%)后，样品的XRD图中出现了少量 $\text{FeYO}_3$ 的衍射峰，说明过多的掺 $\text{Y}^{3+}$ 量会引起 $\text{CuCoFeO}_4$ 的晶格出现缺陷、晶相稍微变化并出现杂质相。因此，需要选择合适的掺 $\text{Y}^{3+}$ 量，而不出现杂质相。本实验中，4%的掺 $\text{Y}^{3+}$ 量比较合适。

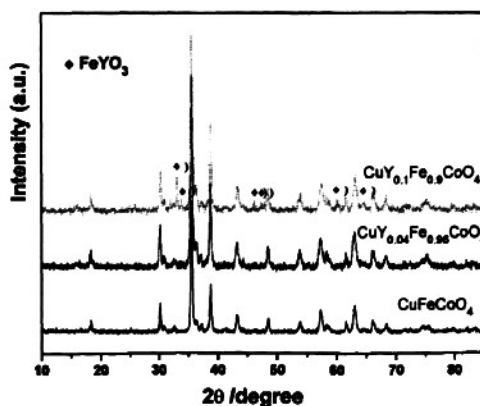


图3-3 不同掺 $\text{Y}^{3+}$ 量所得样品的 XRD 图谱

Fig 3-3 XRD patterns of the as-obtained  $\text{Y}^{3+}$  doped  $\text{CuCoFeO}_4$  sample calcined at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  with different  $\text{Y}^{3+}$  doping concentration

### 3.3.1.2 比表面积分析

表2-1为不同焙烧温度下所得 $\text{CuCoFeO}_4$ 光催化剂的比表面积结果。由表可知,在焙烧温度由450 °C升高到1000 °C的过程中,所得光催化剂的比表面积显著地减小,由 $36.9056 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 减小到  $0.1340 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。结果表明,焙烧会对样品产生烧结作用,焙烧温度的增加会引起样品粒径的增大和颗粒间的团聚。

表 2-1 不同焙烧温度下所得  $\text{CuCoFeO}_4$  光催化剂的比表面积

Tab. 2-1 The BET specific area values of the as-obtained  $\text{CuCoFeO}_4$  samples calcined at varies temperatures

Calcination temperature (°C)	450	600	800	900	1000
Specific surface area ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	36.9056	7.3125	2.1314	0.3510	0.1340

### 3.3.1.3 TEM分析

图3-4所示为柠檬酸辅助溶胶-凝胶法800 °C焙烧所得 $\text{CuY}_{0.04}\text{CoFe}_{0.96}\text{O}_4$ 光催化剂的TEM图。由图可以看出,所得 $\text{CuY}_{0.04}\text{CoFe}_{0.96}\text{O}_4$ 光催化剂由球状粒子组成,分布较均匀,粒径约为80nm,并有一定程度的团聚现象。

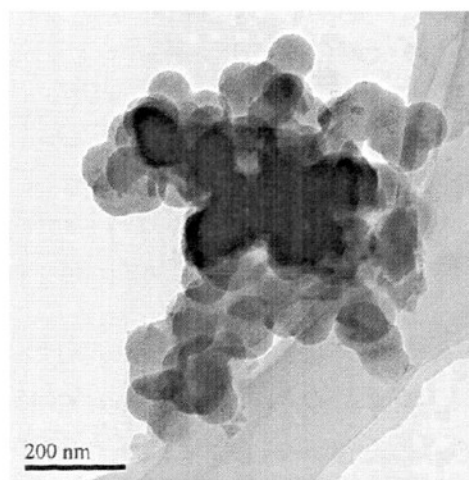


图 3-4  $\text{CuY}_{0.04}\text{CoFe}_{0.96}\text{O}_4$  光催化剂的 TEM 图

Fig 3-4 The TEM image of the as-obtained  $\text{CuY}_{0.04}\text{CoFe}_{0.96}\text{O}_4$  photocatalyst calcined at 800 °C

### 3.3.1.4 UV-Vis DRS分析

所得光催化剂的 UV-Vis DRS 如图 2-6 所示。实验中仍选择了商用  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa)作为对比。实验中所得的光催化剂均为黑色样品,均表现出很强的光吸收。为清晰起见,图中仅绘出所得  $\text{CuCoFeO}_4$  光催化剂的 UV-Vis DRS 曲线。由图可以



看出, 与  $\text{TiO}_2$  相比, 所得催化剂从紫外光区到可见光整个区域中均表现出很好的光吸收性能。较好光吸收性能有得于催化剂有效地吸收光子用于光激发产生光生电子和空穴。

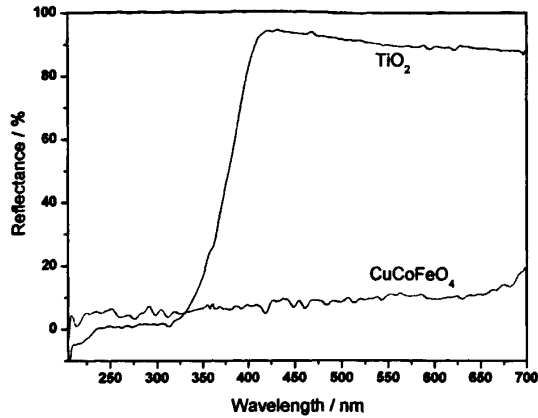


图 3-5 所得光催化剂的 UV-Vis DRS 图

Fig 3-5 The UV-Vis DRS of the as-prepared photocatalyst.

### 3.3.2 不同钴含量对产氢活性的影响

图3-6为800 °C焙烧所得 $\text{CuCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 光催化剂的可见光产氢活性图。由图3-6(a)可以看出,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ 及 $\text{CuCoFeO}_4$ 均表现出较好的可见光产氢活性, 且活性顺序为 $\text{CuFe}_2\text{O}_4 < \text{CuCo}_2\text{O}_4 < \text{CuCoFeO}_4$ 。由图3-6(b)可知,  $\text{CuCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 光催化剂中的x值由0增加到1的过程中, 可见光产氢活性不断提高, 并在1时达到最高值; 随后, x值由1增加到2的过程中, 可见光产氢活性慢慢下降。 $\text{CuCoFeO}_4$ 的平均产氢活性( $2.46 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )分别是 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的1.43和1.22倍。单独 $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ 的可见光催化产氢活性高于单独 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 的, 而 $\text{CuM}_2\text{O}_4$ 中的B侧由一定量的Fe和Co组成时, 产氢活性得到了较大的提高, 均优于单独的 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ 。Saadi等研究表明<sup>[73]</sup>, 对p型半导体而言, 平带电势( $V_{\text{fb}}$ )向阳极方向的移动有利于提高光催化产氢活性。而 $\text{CuM}_2\text{O}_4$ 中M的电负性对 $\text{CuM}_2\text{O}_4$ 的 $V_{\text{fb}}$ 非常重要, 当 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 中的 $\text{Fe}^{3+}$ 被电负性更强的 $\text{Co}^{3+}$ 部分取代时, 有利于 $V_{\text{fb}}$ 向阳极方向的移动, 从而有助于产氢活性的提高。

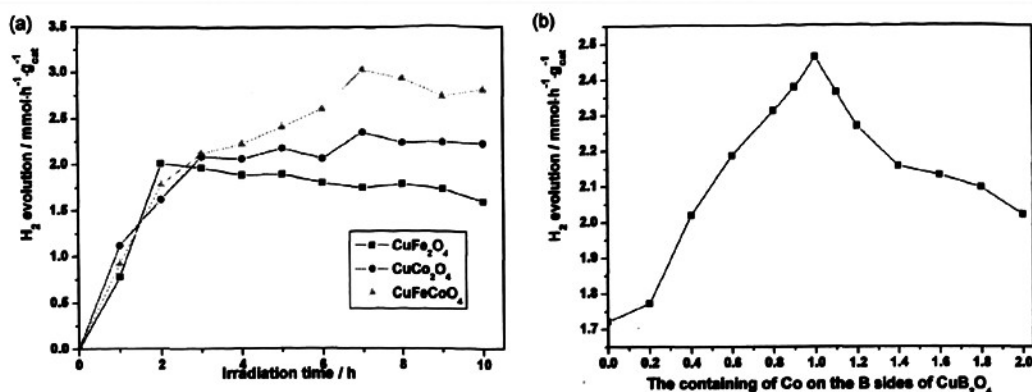
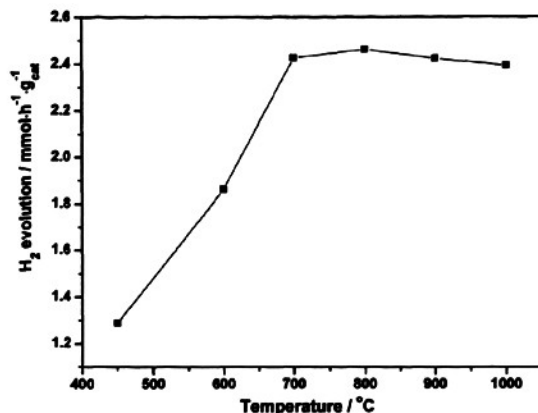


图3-6 钴取代铁的含量对产氢活性的影响

Fig 3-6 The amount of H<sub>2</sub> generated as a function of Fe substitution by Co

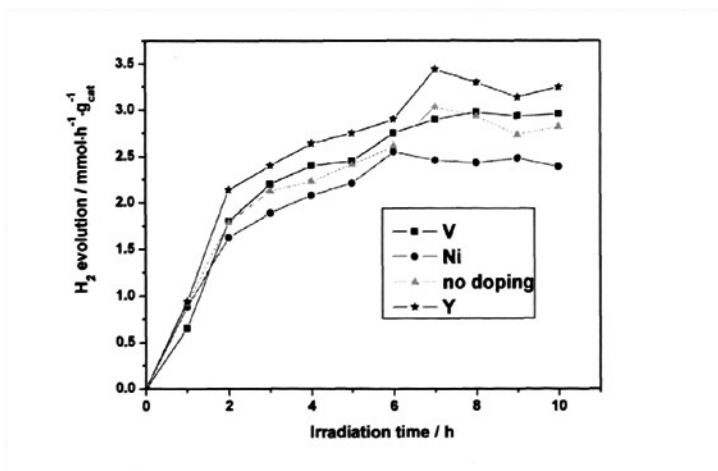
### 3.3.3 不同焙烧温度对产氢活性的影响

柠檬酸辅助溶胶-凝胶法所得的 $\text{CuCoFeO}_4$ 可见光产氢活性随焙烧温度的变化如图3-7所示。由图可以看出，焙烧温度由 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $\text{CuCoFeO}_4$ 的可见光产氢活性显著地增强，并在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最佳值( $2.46\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )；随后，产氢活性随着焙烧温度的升高而略有下降。焙烧温度的选择会影响催化剂的结晶性及形貌，而较好的结晶性及较小的粒径的催化剂颗粒可为光生电子和空穴提供较短的迁移距离，减小它们复合的机率，使得电荷分离效果好，光生空穴和光生电子绝对值均增大，有利于光催化剂的可见光产氢活性<sup>[85,86]</sup>。由XRD结果可知，较低焙烧温度下，催化剂的结晶性较差，基本上是无定形的，光催化产氢活性较差；较高的焙烧温度有利于 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 晶体的形成并具有良好的结晶性，同时催化剂颗粒也较小，活性比表面积较高，这保证了其具有较好的光催化活性；而过高的焙烧温度又会引起颗粒的团聚使粒径变大，活性比表面积下降，导致光催化产氢活性下降。后面各实验均取焙烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

图3-7 焙烧温度对CuCoFeO<sub>4</sub>光催化剂可见光产氢活性的影响Fig 3-7 Effect of the calcination temperature on the H<sub>2</sub> evolution activity over the as-obtained CuCoFeO<sub>4</sub> photocatalyst

### 3.3.4 不同掺杂金属离子对产氢活性的影响

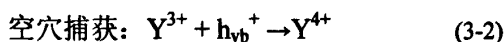
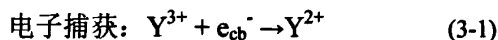
分别对CuCoFeO<sub>4</sub>中的Fe用5%的Y、V及Ni进行取代，所得催化剂的可见光产氢活性如图3-8所示。由图可知，CuCoFeO<sub>4</sub>在掺Ni后，产氢活性反而有所下降；掺V后，产氢活性基本上保持不变；掺Y后，产氢活性有了一定的提高。因此，在这三种掺杂金属离子中，宜选择Y作为掺杂元素。

图3-8 金属离子掺杂类型对CuCoFeO<sub>4</sub>光催化剂可见光产氢活性的影响Fig 3-8 Effect of the doped metal ions type on the H<sub>2</sub> evolution activity over the as-obtained CuCoFeO<sub>4</sub> photocatalyst

### 3.3.5 Y<sup>3+</sup>掺杂量对产氢活性的影响

CuY<sub>y</sub>CoFe<sub>1-y</sub>O<sub>4</sub>光催化剂中Y含量的多少会影响产氢活性。Y<sup>3+</sup>掺杂浓度对产氢活性的影响如图3-9所示。图中，Y的掺杂均在一定程度上对产氢活性有所提高，并在4%得到最佳产氢活性；在掺杂量为4%之前，Y掺杂浓度的增加能较好地提高产氢活性，而在高于4%后，Y掺杂浓度的增加却不仅没继续提高产氢活性，反而使其略有下降。由图可得到最优化Y掺杂浓度为4%，此时的产氢活性(2.77 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>)比未掺杂时(2.46 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>)高约12%。

稀土金属元素掺杂改性是种有效的提高催化剂光催化产氢活性的方法<sup>[87]</sup>。在较低Y掺杂浓度时，Y<sup>3+</sup>较好地掺入CuCoFeO<sub>4</sub>的晶格中，而未引起CuCoFeO<sub>4</sub>晶格的变化，掺杂的Y<sup>3+</sup>有助于阻止光生电子-空穴对的复合：



这种方式使得更多的光生电子-空穴对分开，提高了光生电子的寿命，并用于还原分解水产氢，从而提高了光催化产氢活性。但是，当掺Y<sup>3+</sup>量达到一定值后，催化剂会产生晶格缺陷，出现FeYO<sub>3</sub>杂质相(可由XRD图看出)，这样一定量掺杂的Y并未用于阻止光生电子-空穴对的复合，而是作为惰性组分存在，影响了光催化剂的产氢活性。

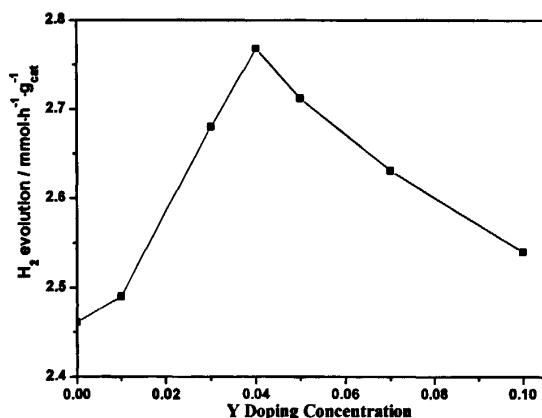


图3-9 Y<sup>3+</sup>掺杂浓度对CuCoFeO<sub>4</sub>光催化剂可见光产氢活性的影响

Fig 3-9 The H<sub>2</sub> evolution activity of the as-obtained CuY<sub>y</sub>CoFe<sub>1-y</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts as a function of Y<sup>3+</sup> doping concentration.

### 3.3.6 不同卤素掺杂对产氢活性的影响

分别对CuCoFeO<sub>4</sub>掺杂5%(相对于Fe)的F、Cl及Br，所得催化剂的可见光产氢

活性如图3-10所示。由图可知,  $\text{CuCoFeO}_4$ 在掺Cl和Br后, 产氢活性基本上没有提高, 掺Br后产氢活性反而略有下降; 掺F后, 产氢活性有了一定的提高。这可能是由于Cl<sup>-</sup>和Br<sup>-</sup>的半径比较大, 不能较好地进行掺杂; 而F<sup>-</sup>半径较小, 能较好地进行掺杂。因此, 在这三种掺杂金属离子中, 宜选择F作为掺杂元素。

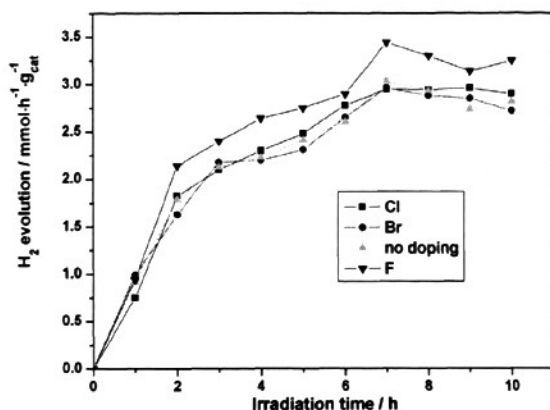


图3-10 卤素掺杂类型对 $\text{CuCoFeO}_4$ 光催化剂可见光产氢活性的影响

Fig 3-10 Effect of the doped halogen ions type on the  $\text{H}_2$  evolution activity over the as-obtained  $\text{CuCoFeO}_4$  photocatalyst

### 3.3.7 F掺杂量对产氢活性的影响

我们研究了F掺杂量对产氢活性的影响, 如图3-11所示。图中, Y的掺杂均在一定程度上对产氢活性有所提高, 并在7%左右得到最佳产氢活性, 产氢活性( $2.68 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )比未掺杂时( $2.46 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )提高约9%。一定量F掺杂对产氢活性的提高可能是因为F不仅可以取代O, 还可以进入催化剂晶格中, 使得表面酸度的加强, 生成的氧空位、活性位增多, 从而使得产氢活性有所提高<sup>[88]</sup>。

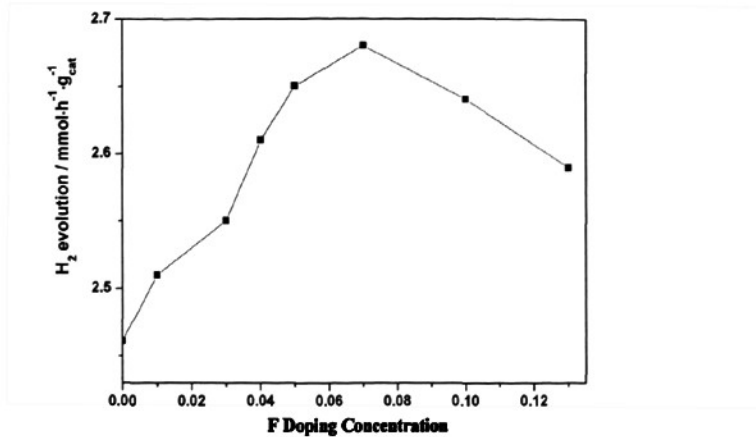


图3-11 F掺杂浓度对 $\text{CuCoFeO}_4$ 光催化剂可见光产氢活性的影响

Fig.3-11 The  $\text{H}_2$  evolution activity of the as-obtained  $\text{CuCoFeO}_4$  photocatalysts as a function of F doping concentration.

### 3.3.8 反应时间对产氢活性的影响

一种好的光催化剂不仅要有较高的产氢活性，而且催化剂本身也就很稳定而不分解。为此，我们考察了光照反应时间对产氢活性的影响及光催化剂的稳定性，如图 3-12 所示。反应进行了四个循环，共计 40 h。由图可知，产氢量随着光照时间的增加而稳定增加，光催化剂在重复光照 40 h 后并无明显的降解，产氢活性没有明显的下降，因此，所得  $\text{CuY}_{0.04}\text{CoFe}_{0.96}\text{O}_4$  是种稳定的可见光催化产氢催化剂。

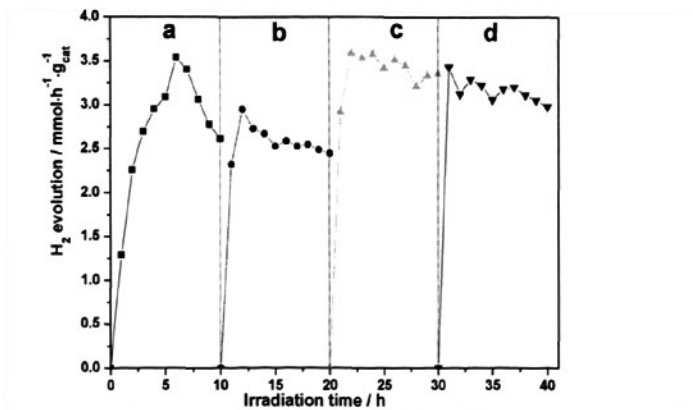


图 3-12 产氢活性的稳定性

Fig.3-12 Durability of the as-obtained  $\text{CuY}_{0.04}\text{CoFe}_{0.96}\text{O}_4$  photocatalyst

### 3.3.9 CuCoFeO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 的产氢活性

我们分别用化学混合法和物理混合法制备了CuCoFeO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>，其产氢活性如图3-13所示。图3-13(a)为化学混合法和物理混合法所得CuCoFeO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> ( $n_{\text{TiO}_2} : n_{\text{CuCoFeO}_4} = 1$ )及CuCoFeO<sub>4</sub>的产氢活性图，由图可知，以化学混合法和物理混合法将CuCoFeO<sub>4</sub>和TiO<sub>2</sub>复合后，产氢活性均明显下降了，其中化学混合法引起产氢活性的下降更严重。图3-13(b)为物理混合法所得CuCoFeO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>在不同 $n_{\text{TiO}_2} : n_{\text{CuCoFeO}_4}$ 下的产氢活性图。图中，随着 $n_{\text{TiO}_2} : n_{\text{CuCoFeO}_4}$ 的增大，产氢活性一直呈明显下降趋势。上述结果表明，CuCoFeO<sub>4</sub>与TiO<sub>2</sub>复合不能形成有效的p-n异质结，无论是化学混合法还是物理混合法，CuCoFeO<sub>4</sub>与TiO<sub>2</sub>均只是简单的混合，在光催化反应时只体现各自的性能。化学混合法所得CuCoFeO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>的产氢活性低于物理混合法的可能是因为P25 TiO<sub>2</sub>晶型的转变。实验所用原料P25 TiO<sub>2</sub>是锐钛矿型与金红石型的混合物，其中锐钛矿型占主要部分。在800 °C焙烧后，锐钛矿型基本上全部转化为金红石型。据文献报导<sup>[89]</sup>，锐钛矿型与金红石型混合且锐钛矿型占主导的TiO<sub>2</sub>的光催化活性较好，因此，化学混合法所得CuCoFeO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>的产氢活性低于物理混合法的。所得CuCoFeO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>随着 $n_{\text{TiO}_2} : n_{\text{CuCoFeO}_4}$ 的增大，产氢活性一直呈明显下降趋势，这是因为混合物中，主要活性成分CuCoFeO<sub>4</sub>的浓度随着 $n_{\text{TiO}_2} : n_{\text{CuCoFeO}_4}$ 的增大而减小。

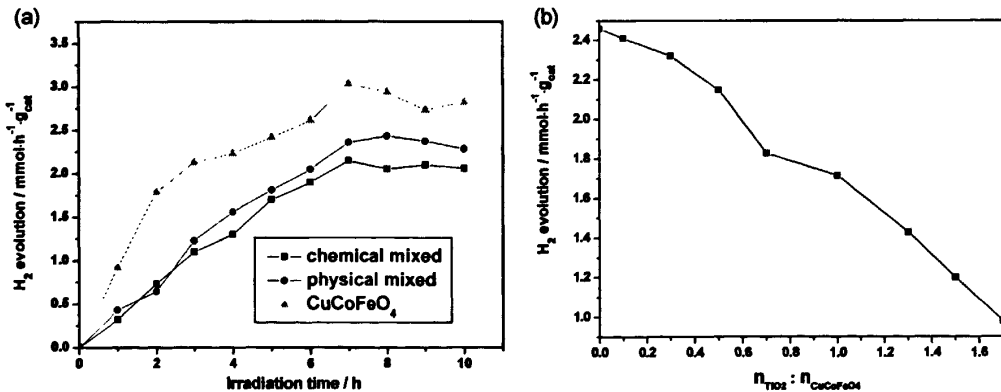


图 3-13 CuCoFeO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> 的产氢活性

Fig 3-13 The H<sub>2</sub> evolution activity of the as-obtained CuCoFeO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>

## 3.4 本章小结

(1) 用柠檬辅助溶胶-凝胶法合成的 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 CuCoFeO<sub>4</sub> 均表现出较好的可见光产氢活性，且活性顺序为 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> < CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> < CuCoFeO<sub>4</sub>。所得 CuCo<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 光催化剂的可见光产氢活性受钴含量的影响，钴的引入有利于提高

产氢活性，且当  $x=1$  时得到最佳值。所得 CuCoFeO<sub>4</sub> 光催化剂的可见光产氢活性还受焙烧温度的影响，实验得最优化焙烧温度为 800 °C，此条件下的平均产氢活性为  $2.46 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。

(2) CuCoFeO<sub>4</sub> 中的 Fe 分别用 Y、V 及 Ni 进行取代，可见光产氢活性在掺 Ni 后有所下降，掺 V 后基本上保持不变，掺 Y 后有了一定的提高。CuY<sub>y</sub>CoFe<sub>1-y</sub>O<sub>4</sub> 光催化剂中 Y 的含量影响产氢活性，最佳 Y 掺杂浓度为 4%，此时的产氢活性( $2.77 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )比未掺杂时( $2.46 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) 高约 12%。适量的 Y<sup>3+</sup>掺杂有助于光生电子-空穴对的分开，提高了光催化产氢活性。

(3) 分别对 CuCoFeO<sub>4</sub> 掺杂 F、Cl 及 Br，可见光产氢活性在掺 Cl 和 Br 后基本上没有提高，掺 F 后有了一定的提高。最佳的 F 掺杂浓度约为 7%，产氢活性( $2.68 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )比未掺杂时( $2.46 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )提高约 9%。一定量 F 掺杂对产氢活性的提高可能是因为 F 不仅可以取代 O，还可以进入催化剂晶格中，使得表面酸度的加强，生成的氧空位、活性位增多，从而使得产氢活性有所提高。

(4) 分别用化学混合法和物理混合法制备了 CuCoFeO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>。以化学混合法和物理混合法将 CuCoFeO<sub>4</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 复合后，产氢活性均明显下降了，其中化学混合法引起产氢活性的下降更严重。这可能是因为，CuCoFeO<sub>4</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 复合不能形成有效的 p-n 异质结，无论是化学混合法还是物理混合法，CuCoFeO<sub>4</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 均只是简单的混合，在光催化反应时只体现各自的性能。随着  $n_{\text{TiO}_2} : n_{\text{CuCoFeO}_4}$  的增大，混合物中主要活性成分 CuCoFeO<sub>4</sub> 的浓度不断减小，使得产氢活性不断下降。



## 第四章 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的制备及其光催化产氢活性

尖晶石型  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  是种性能优良的催化剂, 被广泛用于氧化、加氢、脱氢、脱氢环化、有机物的降解、污染物处理及推进剂燃烧催化剂等<sup>[71,72,90-92]</sup>。然而, 用于可见光催化分解水产氢的报导却很少。因此, 研究尖晶石型  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  的可见光产氢活性具有积极意义。

尖晶石型  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  是种 p 型半导体, 其禁带宽度为 1.4 eV 左右, 对可见光吸收较好; 而 n 型半导体  $\text{TiO}_2$  由于其禁带宽度为 3.2 eV 左右, 对可见光不存在吸收, 但其具有较高的光催化活性。若能综合两类光催化材料的优劣, 将其复合设计为 p-n 型异质结复合半导体催化剂, 使两者的优势得到充分利用, 特别是若能有效地抑制光生电子-空穴的复合, 则将有效地提高可见光产氢活性。

本章用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法分别合成了  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , 并用化学复合法及物理复法将其与现有的 P25  $\text{TiO}_2$  及 sol-gel 合成  $\text{TiO}_2$  复合形成 p-n 型  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结催化剂, 考察了不同复合方法、不同  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$ 、不同催化剂浓度、不同焙烧温度、不同草酸浓度、不同掺 Y 量及不同 Ag 负载量等因素对可见光催化产氢活性的影响, 并探讨了  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结催化剂的作用机理。

### 4.1 实验试剂和仪器

实验所用试剂列于表 4-1, 实验所用仪器同第二章 2.1 节。

表 4-1 实验试剂

Table 4-1 Reagents of experiment

实验试剂	规格	生产厂家
硝酸铬	分析纯	长沙安泰精细化工实业有限公司
硝酸铜	分析纯	上海山浦化工有限公司
+6 柠檬酸	分析纯	长沙安泰精细化工实业有限公司
硝酸钪	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
钛酸丁酯	化学纯	锡市民丰试剂厂
P25 $\text{TiO}_2$	分析纯	Degussa 公司 (德国)
硝酸银	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	分析纯	长沙安泰精细化工实业公司
无水甲醇	分析纯	上海振兴化工一厂
无水乙酸	分析纯	上海三浦化工有限公司
草酸	分析纯	湖南化学试剂总厂

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 光催化剂的制备

#### 4.2.1.1 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 的制备

$\text{CuCr}_2\text{O}_4$  光催化剂用柠檬辅助溶胶-凝胶法合成。将 0.005 mol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和 0.01 mol  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  溶于 50 mL 去离子水中, 随后在 80 °C 水浴中搅拌下将所得溶液中逐滴加入 100 ml 0.3 M 的柠檬酸溶液中得到透明溶胶, 继续在 80 °C 水浴中加热得到溶胶, 转入烘箱中, 130 °C 下干燥 3 h 得到前驱物, 最后在一定温度下煅烧 2h, 即得  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  产物。Y 的掺杂是在催化剂的制备中加入适量的硝酸钪。

#### 4.2.1.2 $\text{TiO}_2$ 的制备

用 sol-gel 法合成  $\text{TiO}_2$ 。室温下将 10 mL  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  于剧烈搅拌下加入到 20 mL 无水乙醇中, 得到均匀淡黄色透明的溶液 A, 将 6 mL 二次蒸馏水和 30 mL 无水乙醇配成的溶液于剧烈搅拌下缓慢滴加 3 mL 的无水乙酸, 得到溶液 B。在剧烈搅拌下将 A 缓慢逐滴加入到 B 中, 搅拌直至形成凝胶为止, 静置陈化, 在一定温度下煅烧 1 h 即可得  $\text{TiO}_2$ 。

#### 4.2.1.3 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的制备

分别用化学复合法及物理复合法将  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  与现有的 P25  $\text{TiO}_2$  及 sol-gel 合成  $\text{TiO}_2$  复合形成 p-n 型  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结催化剂。

化学复合法: (1) 在  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  的制备中加入现有的 P25  $\text{TiO}_2$ 。(2) 在用 sol-gel 法合成  $\text{TiO}_2$  时加入制备好的  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 。

物理复合法: 将制备好的  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  与现有的 P25  $\text{TiO}_2$  及 sol-gel 合成好的  $\text{TiO}_2$  混合研磨。

#### 4.2.1.4 Ag 负载 Y 掺杂 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的制备

采用浸渍-氢还原法制备不同含量 Ag 金属负载的催化剂, 取不同浓度的硝酸银溶液, 然后称取相应量的 Y 掺杂  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  粉末置于其中, 超声分散, 搅拌使之混合均匀, 浸渍 24 h, 水浴干燥。而后将粉末样品在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  下加热 1h, 即得 Ag 负载 Y 掺杂  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 。

### 4.2.2 光催化剂的表征手段

光催化剂表征同第二章 2.2.2。

### 4.2.3 光催化剂的活性测定

光催化剂的模拟太阳光产氢活性测定方法同第二章 2.2.3。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 光催化剂的表征结果

#### 4.3.1.1 XRD 分析

图 4-1 为所制备不同催化剂的 XRD 图。由图可知, 所有催化剂的衍射峰均强度较强、宽度较宽, 说明它们的结晶性较好, 并具有较小的颗粒尺寸。P25  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图中, 锐钛矿相(JCPDS 21-1272)和金红石相(JCPDS 21-1276)衍射峰均出现了, 且其中锐钛矿相衍射峰占主要部分, 说明 P25  $\text{TiO}_2$  是锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  和金红石相  $\text{TiO}_2$  两者的混合物, 且锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  占主导, 这与所购 P25  $\text{TiO}_2$  的产品说明相一致。将所合成  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  的 XRD 图与标准卡片相对照, 表明其与尖晶石型  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (JCPDS 87-0432)相吻合, 其中, 检测到有少量的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cu}_2\text{O}$  杂质相存在。 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  复合物的 XRD 图的衍射峰由  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{TiO}_2$  两者的衍射峰所组成, 并无新相出现, 说明两者复合效果较好, 未引起各自体相结构的变化。然而,  $\text{TiO}_2$  的衍射峰强度出现了一定的减弱, 说明复合引起了  $\text{TiO}_2$  结晶性的下降。

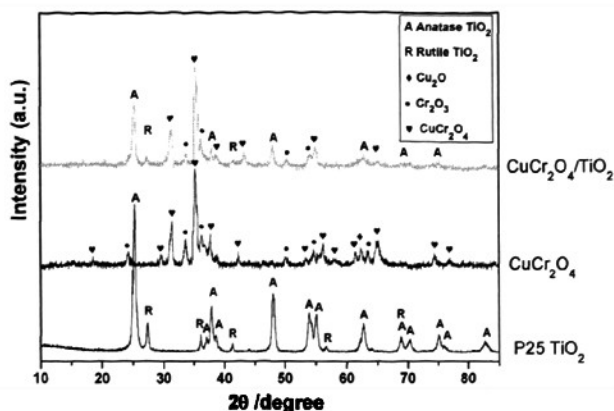
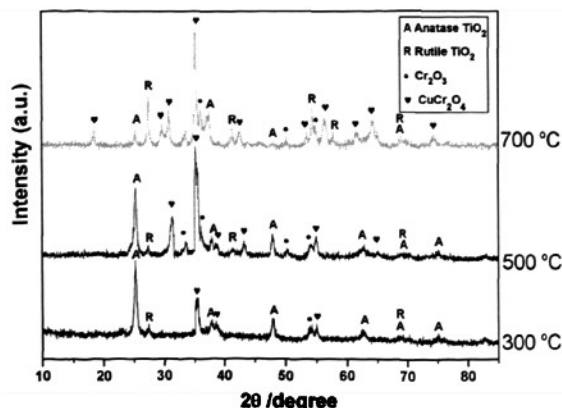


图 4-1 不同催化剂的 XRD 图

Fig 4-1 XRD patterns of the as-obtained photocatalysts

图 4-2 所示为所得  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  ( $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2} = 0.7$ ) 复合物在不同焙烧温度下的 XRD 图。由图可知, 在较低焙烧温度(300 °C)下, 复合物的衍射峰中主要是锐钛矿相和金红石相  $\text{TiO}_2$  的衍射峰, 而  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  衍射峰较弱。说明较低焙烧温度下  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  的结晶性较差。随着焙烧温度的提高,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  的结晶性不断增强, 在 500 °C 时已表现出较好的结晶性, 且颗粒尺寸也较小。另一方面,  $\text{TiO}_2$  的衍射峰随焙烧温度的升高也呈现出明显的变化。较低焙烧温度下(500 °C 以下)复合物中  $\text{TiO}_2$  的衍射峰以锐钛矿相衍射峰占主要部分, 而随着焙烧温度的提高, 锐钛矿相衍射峰慢慢减弱, 金红石相衍射峰慢慢增强,  $\text{TiO}_2$  的晶型由锐钛矿相向金红石相(A→R) 转变。在较高焙烧温度(700 °C)时,  $\text{TiO}_2$  的主要组分发生转变, 已由金红石相占主导。

图 4-2 不同焙烧温度下  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  复合催化剂的 XRD 图Fig 4-2 Evolution of XRD patterns of the as-obtained  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  composite as a function of calcination temperature

### 4.3.1.2 TEM 分析

图 4-3 所示为所得催化剂的 TEM 图。从图 4-3(a)中可以看到所制备的复合催化剂形貌不规则，粒子直径不均匀，颗粒较大的为  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ，在其表面为颗粒较细的  $\text{TiO}_2$  所包覆，形成一个类似核-壳的结构。对比图 4-3(a)和(b)可以看出，负载 Ag 与未负载的复合催化剂相比，其表面形貌基本相似，说明负载 Ag 后并未引起复合催化剂结构和形貌的改变。在图 4-3(b)并没有看到 Ag 颗粒，主要是由于其含量较低、颗粒较小的缘故。

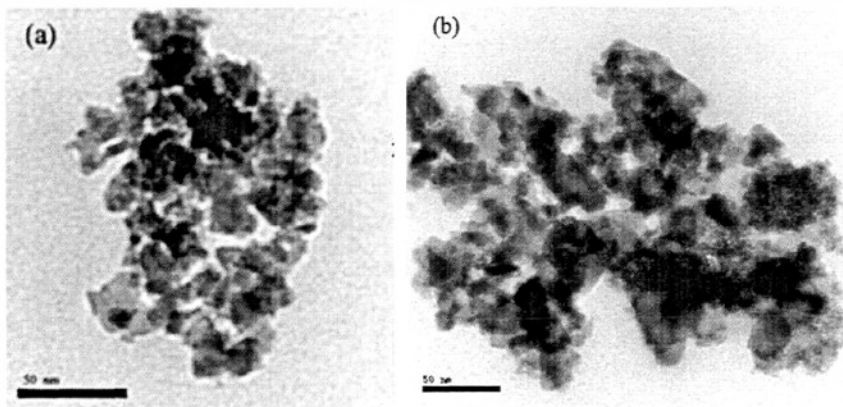


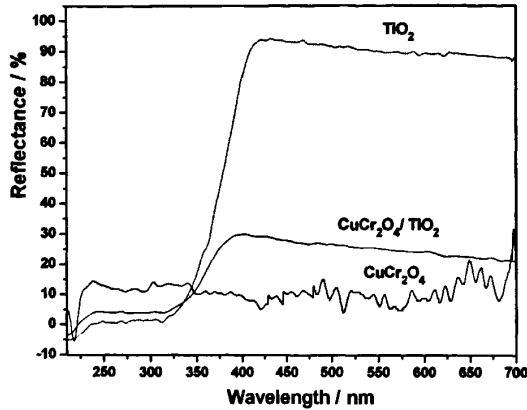
图 4-3  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  光催化剂的 TEM 图

(a)  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{Ag}/\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Fig 4-3 The TEM images of the as-obtained photocatalysts: (a)  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  ( $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2} = 0.7$ ), and (b)  $\text{Ag}/\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

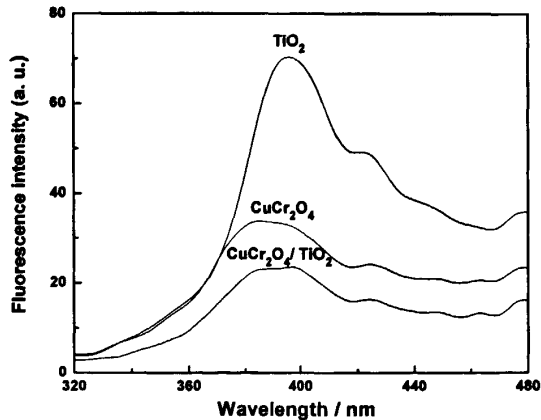
### 4.3.1.3 UV-Vis DRS 分析

为了考察催化剂的光吸收能力，我们测试了 P25  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  及  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  ( $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2} = 0.7$ ) 所得光催化剂的紫外可见吸收光谱。图 4-5 为样品的 UV-Vis DRS 光谱分析图，从图中可以看出样品在紫外光范围内的吸收强度相当，而在可见光范围内的吸收则存在明显的差异。在 400~700 nm 可见光范围内，P25  $\text{TiO}_2$  反射率接近 100%，这说明其对可见光基本上没有吸收； $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  反射率很低，几乎只有 10% 左右，这说明其对可见光吸收较强。 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  复合催化剂与  $\text{TiO}_2$  相比在可见光区反射率均有明显降低，这说明对可见光的吸收较 P25  $\text{TiO}_2$  明显增大，其吸收光性能得到改善，光催化活性得到提高。

图 4-5  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  光催化剂的 UV-Vis DRS 图Fig 4-5 The UV-Vis DRS of the as-prepared  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  photocatalyst

#### 4.3.1.4 FS 分析

图4-6是所得光催化剂的荧光发射光谱，由图可以看出， $\text{TiO}_2$ 的荧光光谱强度相对较高，说明光生电子-空穴易复合； $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 的荧光强度相对较低，说明光生电子-空穴复合相对较少； $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  ( $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2} = 0.7$ )复合催化剂比 $\text{TiO}_2$ 的荧光光谱强度有较大幅度的降低，说明 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 与 $\text{TiO}_2$ 复合形成异质结结构，从前面我们知道，该异质结结构由于其特殊的能带结构和载流子输送特性，在光催化反应中成为光生电子和空穴的转移通道，很大程度上促进催化剂上光生载流子的有效分离，减少了其复合。

图 4-6  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  光催化剂的 FS 图Fig 4-6 Fluorescence spectra of the as-prepared  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  photocatalysts

### 4.3.2 不同复合方法对 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 产氢活性的影响

分别用化学复合法及物理复合法将  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  与现有的 P25  $\text{TiO}_2$  及 sol-gel 合成  $\text{TiO}_2$  复合形成 p-n 型  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结催化剂, 其产氢活性如图 4-7 所示(图中, Ph 表示物理复合法; Ch 表示化学复合法)。由图可知,  $\text{TiO}_2$  的可见光产氢活性很低, 仅有微量的  $\text{H}_2$  产生。表现出一定的可见光产氢活性, 平均产氢速率为  $178 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。不同的复合方法及不同的  $\text{TiO}_2$  均对  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结催化剂的可见光催化产氢活性有影响。由图可知, 无论是使用 P25  $\text{TiO}_2$  还是 sol-gel 合成  $\text{TiO}_2$ , 化学复合法所得复合光催化剂的可见光催化产氢活性均强于物理复合法的, 这说明化学复合法比物理复合法更能有效地形成 p-n 型  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结, 较好地形成光生电子和空穴的转移通道, 促进催化剂上光生载流子的有效分离, 减少了其复合, 从而有利于提高产氢活性。而另一方面, 无论是使用化学复合法还是物理复合法, 使用 P25  $\text{TiO}_2$  形成的  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结催化剂的可见光催化产氢活性均强于使用 sol-gel 合成  $\text{TiO}_2$  的。这可能是由于 P25  $\text{TiO}_2$  在形貌及颗粒尺寸上优于 sol-gel 合成的  $\text{TiO}_2$ , 规则并具有较小颗粒尺寸的圆形粒子有利于形成 p-n 型  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结, 较好地形成光生电子和空穴的转移通道 [93]。

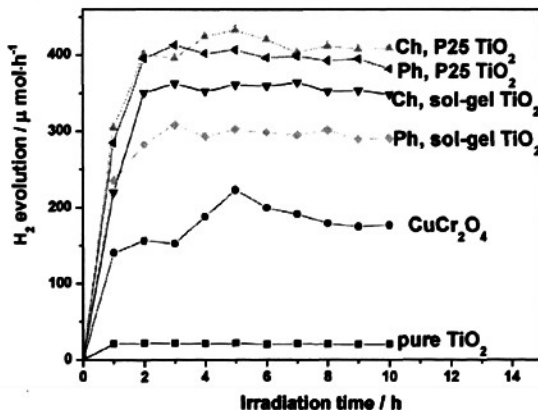


图 4-7 不同复合方法对所得  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  产氢活性的影响

Fig 4-7 Effect of composite preparation methods on the  $\text{H}_2$  evolution activity over the as-obtained  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  photocatalyst

### 4.3.3 不同 $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$ 对 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 产氢活性的影响

所得 p-n 型  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结催化剂的可见光催化产氢活性随不同  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$  的变化如图 4-8 所示。由图可知, 异质结催化剂的可见光催化产氢活性首先随着  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$  的增加而提高, 并在  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2} = 0.7$  时达到最佳

值( $401\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ), 随后产氢活性随着  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$  的增加而开始下降。结果表明适量的  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{TiO}_2$  耦合有利于产氢活性的提高。这可能是由于, 无论是过小还是过大的  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$  中, 在形成一定量的  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结后, 还有过剩的  $\text{TiO}_2$  或  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  不能被充分利用来形成异质结, 这些过量的  $\text{TiO}_2$  或  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  仅表现出各自的催化活性。而适量的  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{TiO}_2$  耦合能充分利用以形成  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结, 在光催化反应中形成良好的光生电子和空穴的转移通道, 较大程度促进催化剂上光生载流子的有效分离, 减少了其复合<sup>[94]</sup>。根据上述结果, 后面各实验中均选取  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2} = 0.7$ 。

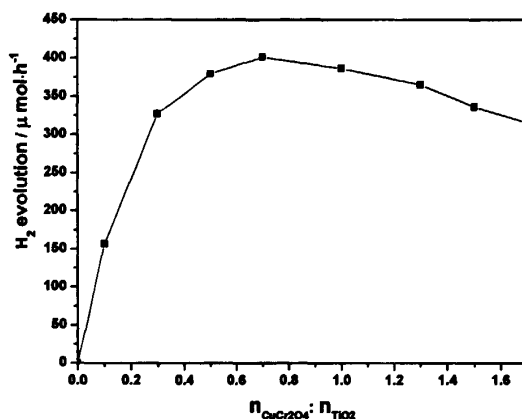


图 4-8 不同  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$  对所得  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  产氢活性的影响

Fig 4-8 Effect of different  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$  on the  $\text{H}_2$  evolution activity over the as-obtained  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  photocatalyst

#### 4.3.4 不同焙烧温度对 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 产氢活性的影响

图 4-9 所示为不同焙烧温度对所得  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结可见光催化产氢活性的影响。由图可知, 在焙烧温度由 200 升高到 500 °C 时, 产氢活性明显提高, 并在 500 °C 时达到最高值( $401\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ); 随后, 焙烧温度的继续升高使产氢活性慢慢下降。良好的结晶性及颗粒尺寸对催化剂的活性很重要<sup>[86]</sup>。如 XRD 图(图 4-2)所示, 在较低焙烧温度下,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  的结晶性较差; 在较适宜的焙烧温度(500 °C)下,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  有较好的结晶性和颗粒尺寸; 在较高的焙烧温度下,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  的结晶性进一步提高, 但颗粒的团聚现象导致催化剂的有效比表面积下降, 不利于光催化活性。另一方面,  $\text{TiO}_2$  的晶型也会影响光催化产氢活性<sup>[89,95]</sup>。图 4-2 表明, 较低焙烧温度时  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结中  $\text{TiO}_2$  以锐钛矿相为主; 而随着焙烧温度的提高,  $\text{TiO}_2$  的晶型由锐钛矿相向金红石相(A→R)转变, 在较高焙烧温度时,  $\text{TiO}_2$  的主要组分发生转变, 已由金红石相占主导。一般而言, 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$



的光催化活性大于金红石型  $\text{TiO}_2$ ，其原因在于：(1) 金红石型  $\text{TiO}_2$  有较小的禁带宽度(锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的  $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ，金红石型  $\text{TiO}_2$  的  $E_g = 3.0 \text{ eV}$ )，其较正的导带阻碍了氧气的还原反应；(2) 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  晶格中含有较多的缺陷和位错，从而产生较多的氧空位来捕获电子，而金红石型是  $\text{TiO}_2$  最稳定的晶型结构形式，具有较好的晶化态，缺陷少，光生电子-空穴容易复合，催化活性受到一定影响；(3) 金红石型  $\text{TiO}_2$  光催化活性低，还可能与高温处理过程中粒子大量烧结引起表面积急剧下降有关。有文献表明<sup>[96]</sup>，单一锐钛矿型和金红石型的光催化活性均较差，而锐钛矿型占主要部分的混晶(锐钛矿型与金红石型质量比为 7 : 3)有更高的催化活性。一定比例的混晶由于两种结构混杂增大了半导体氧化物晶格内的缺陷浓度而显示更强的光活性。另外，由于两种晶型  $\text{TiO}_2$  费米能级不同，在两相界面间能产生 Schottky 势垒，可促进电子和空穴的转移、分离并迁移到催化剂表面。由于两相接触紧密，使得这种粒子内部的电子-空穴的分离效率较高，从而提高了光催化活性。

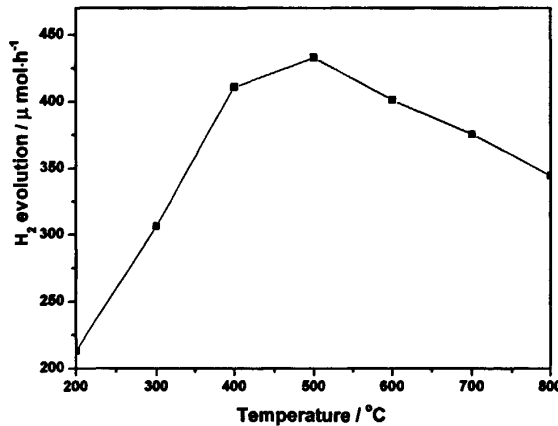


图 4-9 不同焙烧温度对所得  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  产氢活性的影响

Fig 4-9 Effect of the calcination temperature on the  $\text{H}_2$  evolution activity over the as-obtained  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  heterojunction

#### 4.3.5 不同催化剂浓度对 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 产氢活性的影响

图 4-10 所示为不同催化剂浓度对所得  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  产氢活性的影响。随着催化剂浓度的增加，产氢活性提高较明显，并在  $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时达到最高值( $449 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ )；随后，产氢活性随催化剂浓度的增加而有所下降。催化剂浓度的增加可提供更多的粒子用于吸收光子、产生光生电子-空穴，提高产氢活性。但是，反应器中，过量的催化剂粒子又会起过滤器的作用，阻碍入射光在器中的穿透；另外，过量的催化剂粒子又会导致活化的粒子与未活化的粒子相撞失活的机率

[93,94]。

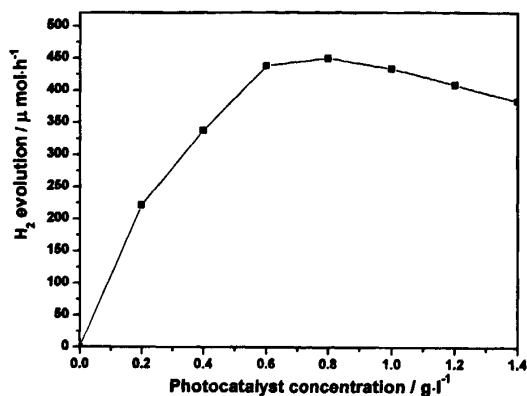


图 4-10 不同催化剂浓度对所得  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  产氢活性的影响

Fig 4-10 Effect of photocatalyst concentration on the  $\text{H}_2$  evolution activity over the as-obtained  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  heterojunction

#### 4.3.6 不同草酸浓度对 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 产氢活性的影响

$\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  产氢活性受初始草酸浓度  $C_0$  的影响如图 4-11 所示。未加入草酸时，仅有微量的氢气产生；而加入一定量的草酸后，产氢量明显增加。说明草酸对于  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  的光催化产氢来说是种有效的牺牲剂。产氢活性随着初始草酸浓度的增加而提高，并在  $C_0 = 0.17 \text{ M}$  以后基本达到稳定。产氢活性受初始草酸浓度  $C_0$  的影响符合 Langmuir 等温线，表明草酸的降解是发生在吸附状态下 [19]。

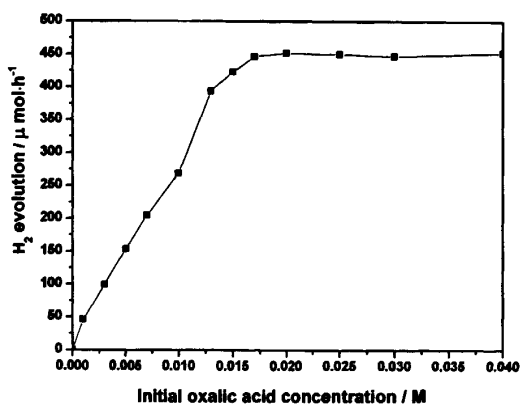


图 4-11 不同初始草酸浓度对所得  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  产氢活性的影响

Fig 4-11 Effect of initial oxalic acid concentration on the  $\text{H}_2$  evolution activity over the as-obtained  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  heterojunction

### 4.3.7 不同掺Y量对CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>产氢活性的影响

掺杂一定量的Y对CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>的产氢活性有少量的提高, 掺Y量与产氢活性的关系如图4-12所示。掺Y量在7%(相对Cr)左右得到最佳产氢活性(471 μmol·h<sup>-1</sup>), 比未掺杂Y时的(449 μmol·h<sup>-1</sup>)提高了约5%。适量的Y掺杂浓度时, Y<sup>3+</sup>较好地掺入CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的晶格中, 有助于阻止光生电子-空穴对的复合, 使得更多的光生电子-空穴对分开, 提高了光催化产氢活性。同时, 化学复合法中, 将P25 TiO<sub>2</sub>加入含Y<sup>3+</sup>的溶液中, 也会使一定量的Y掺杂在TiO<sub>2</sub>的表面, 有助于光生电子-空穴对分开, 改善TiO<sub>2</sub>的活性<sup>[5]</sup>。但是, 过量的反而会作为光生电子-空穴的复合中心, 促进光生电子-空穴对的复合, 使光催化剂的产氢活性降低。

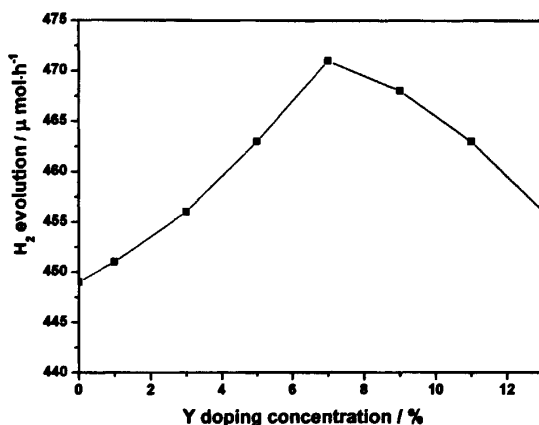


图 4-12 不同掺Y量对所得CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>产氢活性的影响

Fig 4-12 Effect of Y doping concentration on the H<sub>2</sub> evolution activity over the as-obtained CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction

### 4.3.7 不同Ag负载量对CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>产氢活性的影响

图4-13所示为不同Ag负载量对Y掺杂CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(掺Y量7%)产氢活性的影响。从图中可以看出, 随着Ag负载量的增加, 其产氢活性增加, 但增加到一定程度反而下降, 在1.3wt%负载量时达到最佳值。这可以解释为, 在一定浓度范围内, 载Ag含量增高, 可提供更多的活性点, 捕获光生电子, 减少电子-空穴的复合, 使催化剂的光生载流子复合率降低, 催化活性提高。低Ag负载量时, 表面上负载的Ag粒子数较少, 这样活性点也较少, 促使光生电荷分离的效果不强, 故产氢速率较低。但当Ag负载量过高时, 过多的Ag粒反而成为光生电子-空穴的复合中心, 同时由于Ag粒子对光的散射作用增大, 使复合催化剂的光吸收降低, 并降低草酸在复合催化剂表面的吸附, 最终降低催化剂光催化的活性。另外, 过

量的金属Ag颗粒覆盖在催化剂表面而对其产生屏蔽作用,影响其对光子的吸收;大量的贵金属Ag颗粒很可能会进一步沉积,主要是Ag粒的长大,使分散较好的Ag颗粒聚集,活性点反而减少,光生电荷分离效果变差,致使光催化活性降低[97,98]。

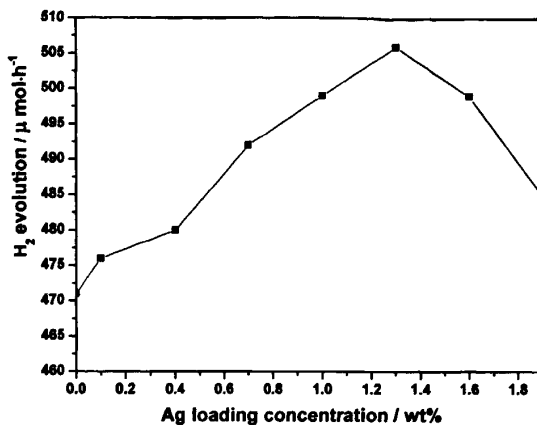


图 4-13 不同 Ag 负载量对所得 Y 掺杂 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 产氢活性的影响

Fig 4-13 Effect of Ag loading content on the H<sub>2</sub> evolution activity over the as-obtained Y doped CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction

#### 4.3.8 光催化剂的光催化机理

图 4-14 所示为 Ag 负载 Y 掺杂 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结复合光催化剂可能的反应机理模型图。由图可知,当 p 型半导体 Y 掺杂 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 n 型半导体 TiO<sub>2</sub> 复合后形成 p-n 异质结,使两者费米能级差异将造成能带的弯曲。当模拟太阳光照射到掺杂 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面时,在半导体的价带上的电子将激发至导带,分别在价带、导带上产生空穴和电子:  $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + (h\nu) \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4 (e^-, h^+)$ 。光生空穴和电子将通过 p-n 结发生转移,受异质结 Schottky 势垒电场的作用, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 价带上空穴将很容易的转移到 TiO<sub>2</sub> 的价带。同时, TiO<sub>2</sub> 也能被能量较高的光子激发,由于 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的导带电位比 TiO<sub>2</sub> 的电位更负,可见光激发 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 所产生的导带电子通过 p-n 结转移到 TiO<sub>2</sub> 导带上,使 TiO<sub>2</sub> 半导体一侧有过剩的电子,促进了光生电子和空穴分离,以达到提高产氢效率的目的。但受异质结的影响,这些产生的光生电子和空穴也会很快复合,同时,富集于异质结两边的光生电荷形成的电势,能阻碍光生电荷的产生,因而光催化反应的效率不会很高。当异质结复合光催化剂进一步负载贵金属 Ag 后,由于 Ag 颗粒以原子的状态存在于复合催化剂上,在复合催化剂表面的微小 Ag 簇对光生电荷的转移起了一个重要的促进作用。由于 Ag 的功函数 ( $\Phi_m$ ) 高于 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 TiO<sub>2</sub> 的功函数 ( $\Phi_s$ ), CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 TiO<sub>2</sub>

上的电子将不断地向沉积金属迁移；同时，两者接触后半导体的能带也将弯向表面生成损耗层，在 Ag-催化剂的界面上形成能俘获电子的浅俘获阱 Schottky 能垒。因此，复合光催化剂受光照激发后，分布在其上的微小 Ag 簇成为富余电子的良好捕获阱和集聚中心，集聚复合半导体上的大部分电子，和吸附在催化剂表面上的  $\text{H}^+$  发生反应产生  $\text{H}_2$ 。促进了 p-n 结处光生电荷和空穴的分离、转移并有效降低了异质结的电势差，延长载流子寿命，抑制复合，从而提高光催化反应的量子效率。

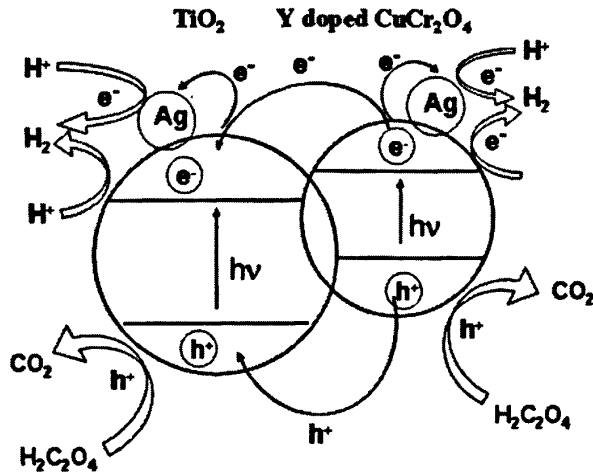


图 4-14 Ag 负载  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  可能的的光催化产氢模型

Fig 4-14 Possible model of photocatalytic hydrogen generation

#### 4.4 本章小结

(1) 分别用化学复合法及物理复合法将  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  与现有的 P25  $\text{TiO}_2$  及 sol-gel 合成  $\text{TiO}_2$  复合形成了 p-n 型  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结催化剂。其产氢活性化学复合法所得复合光催化剂的强于物理复合法的，使用 P25  $\text{TiO}_2$  的强于使用 sol-gel 合成  $\text{TiO}_2$  的。并以化学复合法及 P25  $\text{TiO}_2$  合成  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结催化剂的产氢活性最好。

(2)  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$ 、焙烧温度及催化剂浓度对  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结的可见光产氢活性均有影响。适量的  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{TiO}_2$  耦合能充分利用以形成  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结，在光催化反应中形成良好的光生电子和空穴的转移通道，促进催化剂上光生载流子的有效分离，减少其复合，提高产氢活性；适宜的焙烧温度下， $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  有较好的结晶性和颗粒尺寸， $\text{TiO}_2$  的晶型也为锐钛矿相占主要部分的混晶，有利于光催化产氢活性；适宜的催化剂浓度可提供较多的粒子用于吸收光子、产生光生电子-空穴，提高产氢活性，又不会阻碍入射光在器中的穿透，从而得到较好

的产氢活性。最佳的  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$ 、焙烧温度及催化剂浓度分别为 0.7、500 °C 及  $0.80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，此条件下的产氢活性为  $449 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

(3) 适量的 Y 掺杂及 Ag 负载均较好地  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结的可见光产氢活性。适量的 Y 掺杂浓度时， $\text{Y}^{3+}$  较好地掺入  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  的晶格中，有助于阻止光生电子-空穴对的复合，使得更多的光生电子-空穴对分开，提高了光催化产氢活性；适量的 Ag 负载量可提供充足的活性点，捕获光生电子，减少电子-空穴的复合，使催化剂的光生载流子复合率降低，提高催化活性提高。最佳的 Y 掺杂量及 Ag 负载量分别为 7%(相对 Cr)及 1.3wt%，此条件下的产氢活性为  $506 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

## 第五章 结论

本文分别制备了 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuFeCoO}_4$ 及 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂,并对其进行了金属离子掺杂、卤离子掺杂及贵金属Ag负载等改性。在模拟太阳光下,对所合成的光催化剂的光解水产氢性能进行了考察。

(1) 应用固相法、共沉淀法及柠檬酸辅助溶胶-凝胶法合成的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂,均具有良好的可见光催化产氢活性(固相法:  $0.67 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ; 共沉淀法:  $0.80 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ; 溶胶-凝胶法:  $1.03 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )。当以溶胶-凝胶法为合成方法、草酸为牺牲剂、初始草酸浓度为  $0.05 \text{ M}$ 、光催化剂浓度为  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  及焙烧温度为  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  时,得到最佳产氢活性为  $1.72 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  光催化剂在重复光照  $40 \text{ h}$  后无明显的降解,产氢活性比较稳定。

(2) 应用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法合成了  $\text{CuCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  光催化剂,考察了钴含量及焙烧温度对可见光产氢活性影响,发现当  $x=1$  及焙烧温度为  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  时得到最佳产氢活性为  $2.46 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。产氢实验结果还表明,适量地掺 Y 和掺 F 能够在催化剂中形成缺陷,促进光生电子-空穴的分开,提高  $\text{CuCoFeO}_4$  的产氢活性。最佳 Y 掺杂浓度和掺 F 浓度分别为  $4\%$  和  $7\%$ ,此时的最佳产氢活性( $2.77 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )比未掺杂时( $2.46 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )提高了  $12\%$ 。

(3) 应用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法合成了 p-n 型  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结催化剂,并考察了  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$ 、焙烧温度及催化剂浓度等对  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结的可见光产氢活性的影响。研究表明,最佳的  $n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} : n_{\text{TiO}_2}$ 、焙烧温度及催化剂浓度分别为  $0.7$ 、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$  及  $0.80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,此条件下的产氢活性为  $449 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。研究还表明,适量的 Y 掺杂及 Ag 负载均能较好地改善上述条件下所得  $70 \text{ mol}\%\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结的可见光产氢活性。最佳的 Y 掺杂量及 Ag 负载量分别为  $7\%$ (相对 Cr)及  $1.3\text{wt}\%$ ,此条件下的产氢活性为  $506 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。同时还探讨了 Ag 负载 Y 掺杂  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  异质结复合光催化剂可能的光催化机理。

目前,催化光解水的机理尚不清楚,光催化剂的探索还只停留在“经验”尝试阶段,缺乏可靠的理论指导。因此,需加强机理方面的研究,使新型高效光解水催化材料的制备取得质的突破。

## 参考文献

- [1] Evangelos T, Stathis D P. The impact of carbon sequestration on the production cost of electricity and hydrogen from coal and natural-gas technologies in Europe in the medium term[J]. *Energy*, 2005, 30 (14): 2672~2689
- [2] Momirlan M, Veziroglu T. Recent directions of world hydrogen production[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 1999, 3 (2~3): 219~231
- [3] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. *J Photochem Photobiology C: Photochem Rev*, 2000, 1 (1): 1~2
- [4] Brenda J, Michael C M, Anshuman K. Hydrogen: the energy source for the 21st century[J]. *Technovation*, 2005, 25 (6):569~585
- [5] Ni M, Leung M K H, Leung D Y C, et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using  $\text{TiO}_2$  for hydrogen production[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2007, 11 (3): 401~425
- [6] Bamwenda G R, Tsubota S, Nakamura T, et al. Photoassisted hydrogen production from a waterethanol solution: a comparison of activities of Au- $\text{TiO}_2$  and Pt- $\text{TiO}_2$ [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1995, 89 (2): 177~189
- [7] Gurunathan K, Maruthamuthu P, Sastri V C. Photocatalytic hydrogen production by dye-sensitized Pt- $\text{SnO}_2$  and Pt- $\text{SnO}_2$ - $\text{RuO}_2$  in aqueous methyl viologen solution[J]. *Int J Hydrogen Energy* 1997;22 (1):57~62
- [8] Lee S G, Lee S W, Lee H I. Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing  $\text{CN}^-$  as a hole scavenger[J]. *Appl Catal A: Gen* 2001, 207 (1): 173~181
- [9] Li Y X, Lu G X, Li S B. Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(5): 843~850
- [10] Kida T, Guan G Q, Yamada N, et al. Hydrogen production from sewage sludge solubilized in hot-compressed water using photocatalyst under light irradiation[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, 29 (3): 269~274
- [11] Wu N L, Lee M S. Enhanced  $\text{TiO}_2$  photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution[J]. *Mater Lett*, 2004;29 (15):1601~1605
- [12] Nada A A, Barakat M H, Hamed H A, et al. Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified  $\text{TiO}_2$  photocatalysts[J]. *Int J*



- Hydrogen Energy, 2005, 30 (7): 687~691
- [13]Peng S Q, Li Y X, Jiang F Y, et al. Effect of  $\text{Be}^{2+}$  doping  $\text{TiO}_2$  on its photocatalytic activity[J]. Chem Phys Lett, 2004, 398 (1~3): 235~239
- [14]Kawai T, Sakata T. Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1980, 24 (15): 694~695
- [15]Kawai T, Sakata T. Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process[J]. Nature, 1980, 286: 474~476
- [16]Hashimoto K, Sakata T. Photocatalytic reactions of hydrocarbons and fossil fuels with water-hydrogen production and oxidation[J]. J Phys Chem, 1984, 88 (10): 4083~4088
- [17]Sakata T, Kawai T. Photocatalytic hydrogen production from water by the decomposition of Poly-vinylchloride[J]. Chem Lett, 1981, 10(1): 81~84
- [18]靳治良, 吕功煊. 光催化分解水制氢研究进展[J]. 分子催化, 2004, 18 (4): 310~320
- [19]Li Y X, Lu G X, Li S B. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized  $\text{TiO}_2$  [J]. Appl Catal A-Gen, 2001, 214: 179~185
- [20]Kobayakawa K, Murakami K, Sato Y. Visible-light active N-doped  $\text{TiO}_2$  prepared by heating of titanium hydroxide and urea [J]. Int J Photochem Photobiol A: Chem, 2004, 170: 177~179.
- [21]Chen S Z, Zhang P Y, Zhuang D M, et al. Investigation of nitrogen doped  $\text{TiO}_2$  photocatalytic films prepared by reactive magnetron sputtering[J]. Catal Commun 2004, 5: 677~680
- [22]Torres G R, Lindgren T, Lu J, et al. Photoelectrochemical study of nitrogen-doped titanium dioxide for water oxidation[J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 5995~6003
- [23]Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293 (5528): 269~271
- [24]Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, et al. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping[J]. Appl Phys Lett, 2002, 81 (3): 454~456
- [25]Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, et al. Preparation of S-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, 265: 115~121
- [26]Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Photocatalytic activity of S-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst visible light[J]. Chem Lett, 2003, 32 (4): 364~365

- [27] Khan S U M, Al-shahry M, Ingler Jr W B. Efficient Photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>[J]. *Science*, 2002, 297: 2243~2245
- [28] Wang J S, Yin S, Zhang Q W, et al. Mechanochemical synthesis of SrTi<sub>3-x</sub>F<sub>x</sub> with high visible light photocatalytic activities for nitrogen monoxide destruction[J]. *Mater Chem*, 2003, 13 (9): 2348~2352
- [29] Hattori A, Hieoki T. High photocatalytic activity of F-doped TiO<sub>2</sub> film on glass[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2001, 22: 47~52
- [30] Yu J C, Yu J G, Ho W K, et al. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders[J]. *Chem Mater*, 2002, 14 (9): 3808~3816
- [31] 陈恒, 龙明策, 徐俊. 可见光响应的氯掺杂 TiO<sub>2</sub> 的制备、表征及其光催化活性[J]. *催化学报*, 2006, 27 (10): 890~894
- [32] Luo H, Takata T, Lee Y, et al. Photocatalytic activity enhancing for by co-doping with bromine and chlorine[J]. *Chem Mater*, 2004, 16 (5): 846~849
- [33] 文晨, 孙柳, 张纪梅. 碘掺杂对纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂光催化活性的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27 (12): 2408~2410
- [34] 赵秀峰, 张志红, 孟宪锋. B 掺杂 TiO<sub>2</sub>/AC 光催化剂的制备及活性[J]. *分子催化*, 2003, 17 (4): 292~296
- [35] Moon S C, Mametsuka H, Tabata S. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO<sub>2</sub> and B/TiO<sub>2</sub>[J]. *Catal Today*, 2000, 58 (2~3): 125~132
- [36] 阎建辉, 刘强, 朱政兵. 掺硼纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备及其光催化降解二甲酚橙的性能[J]. *湖南理工学院学报(自然科学版)*, 2006, 19 (4): 51~57
- [37] Wilke K, Breuer H D. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1999, 121 (1): 49~53
- [38] 高远, 徐安武, 祝静艳. RE/TiO<sub>2</sub> 用于 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>光催化氧化的研究[J]. *催化学报*, 2001, 22 (1): 53~56
- [39] Zhang J Z. Interfacial charge carrier dynamics of colloidal semiconductor nanoparticles[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104 (31): 7239~7253
- [40] Kang M G, Han H E, Kim K J. Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO<sub>2</sub>[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1999, 125 (1~3): 119~125
- [41] Serpone N, Texier I, Emeline A V, et al. Post-irradiation effect and reductive dechlorination of chlorophenols at oxygen-free TiO<sub>2</sub>/water interfaces in the presence

- of prominent hole scavengers[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2000, 136 (3): 145~152
- [42] Rhoderick E H, Williams R H. *Metal-Semiconductor Contacts*[M], Oxford University Press, New York, 1988
- [43] 潘飞, 张玉梅, 庄毅. 原位掺杂 Al/Si 纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的制备及其光催化性能[J]. *纳米技术与精密工程*, 2005, 3 (3): 173~176
- [44] 郭新斌, 乔庆东. 太阳能光解水制氢催化剂研究进展[J]. *化工进展*, 2006, 25 (7): 729~732
- [45] 周雪锋, 刘畅, 何明. 改性 TiO<sub>2</sub> 可见光催化分解水制氢研究进展[J]. *石油化工*, 2004, 33 (12): 1191~1197
- [46] Sathish M, Viswanathan B, Viswanath R P. Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2006, 31: 891~895
- [47] Li D, Haneda H, Ohashi N, et al. Synthesis of nanosized nitrogen-containing MO<sub>x</sub>-ZnO (M = W, V, Fe) composite powders by spray pyrolysis and their visible-light-driven photocatalysis in gas phase acetaldehyde decomposition[J]. *Catal Today*, 2004, 93~95: 895~901
- [48] Gondal M A, Hameed A, Yamani Z H, et al. Production of hydrogen and oxygen by water splitting using laser induced photo-catalysis over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Appl Catal A: General*, 2004, 268: 159~167
- [49] Hameed A, Gondal M A, Yamani Z H. Effect of transition metal doping on photocatalytic activity of WO<sub>3</sub> for water splitting under laser illumination: role of 3d-orbitals[J]. *Catal Commun*, 2004, 5: 715~719
- [50] Wu L L, Wu Y S, Shi Y C. Synthesis of ZnO nanorods and their optical absorption in visible-light region[J]. *Rare Metals*, 2006, 25: 68~73
- [51] Chen X Y, Yu T, Fan X X, et al. Enhanced activity of mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for photocatalytic hydrogen production[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 8500~8504
- [52] Kim H G, Hwang D W, Kim J, et al. Highly donor-doped (110) layered perovskite materials as novel photocatalysts for overall water splitting[J]. *Chem. Commun*, 1999, 12: 1077~1081
- [53] Hwang D W, Kim H G, Lee J S, et al. Photocatalytic hydrogen production from water over M-doped La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Cr, Fe) under visible light irradiation ( $[\lambda] > 420 \text{ nm}$ )[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 2093~2097
- [54] Kim H G, Hwang D W, Bae S W, et al. Photocatalytic water splitting over

- La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> synthesized by the polymerizable complex method[J]. Catal. Lett, 2003, 91: 193~197
- [55]Hwang D W, Kim H G, Jang J S, et al. Photocatalytic decomposition of water-methanol solution over metal-doped layered perovskites under visible light irradiation[J]. Catal. Today, 2004, 93: 845~849
- [56]Heondo J, Taehwan K, Dongsik K. Hydrogen production by the photocatalytic overall water splitting on NiO/Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Effect of preparation method[J]. Int J Hydrogen Energy, 2006, 31: 1142~1146
- [57]Gurunathan K, Baeg J O, Lee S M, et al. Visible light assisted highly efficient hydrogen production from H<sub>2</sub>S decomposition by CuGaO<sub>2</sub> and CuGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>2</sub> delafossite oxides bearing nanostructured co-catalysts[J]. Catal Commun, 2008, 9: 395~402
- [58]Bessekhouad Y, Trari M, Doumerc J P. CuMnO<sub>2</sub>, a novel hydrogen photoevolution catalyst[J]. Int J Hydrogen Energy, 2003, 28: 43~48
- [59]Younsi M, Aider A, Bouguelia A, et al. Visible light-induced hydrogen over CuFeO<sub>2</sub> via S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> oxidation[J]. Solar Energy, 2005, 78: 574~580
- [60]Bessekhouad Y, Trari M. Photocatalytic hydrogen production from suspension of spinel powders AMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(A = Cu and Zn)[J]. Int J Hydrogen Energy 2002, 27: 357~362
- [61]Wang D F, Zou Z G, Ye J H. A new spinel-type photocatalyst BaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for H<sub>2</sub> evolution under UV and visible light irradiation[J]. Chem Phys Lett, 2003, 373: 191~196
- [62]宋丽英. 纳米级铁酸盐的制备研究[D]. 河北师范大学, 2000: 11~13
- [63]聂荣佳. 铁酸盐的制备及用于两步热化学循环分解水制氢的初步研究[D]. 鞍山科技大学, 2006: 36~42
- [64]Jiang J Z, Goya G F, Rechenberg H R. Magnetic properties of nanostructured CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. J Phys Condens Matter, 1999, 11: 4063~4068
- [65]杨玉霞, 徐贤伦, 孙鲲鹏. CuFeO<sub>x</sub> 催化剂上乙醇催化燃烧[J]. 天然气化工, 2005, 30: 1~5
- [66]Zhang G S, Qu J H, Liu H J, et al. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration[J]. Chemosphere, 2007, 68: 1058~1066
- [67]Bomio M, lavela P, Tirado J L. Electrochemical evaluation of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples obtained by sol-gel methods used as anodes in lithium batteries[J]. J Solid State

Electrochem, 2007, 12: 729~737

[68] Sharma Y, Sharma N, Rao S G V, et al. Lithium recycling behaviour of nano-phase-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as anode for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2007, 173: 495~501

[69] Sun Z P, Liu L, Jia D Z, et al. Simple synthesis of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as gas-sensing materials[J]. Sensors Actuators B, 2007, 125: 144~148

[70] Kameoka S, Tanabe T, Tsai A P. Spinel CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: a precursor for copper catalyst with high thermal stability and activity[J]. Catal Lett, 2005, 100: 89~93

[71] Prasad R. Highly active copper chromite catalyst produced by thermal decomposition of ammoniac copper oxalate chromate[J]. Mater Lett, 2005, 59 (29/30): 3945~3949

[72] Roy S, Ghose J. Synthese and studies on some copper chromite spinel oxide composites[J]. Mater Research Bull, 1999, 34 (7): 1179~1186

[73] Saadi S, Bouguelia A, Trari M. Photoassisted hydrogen evolution over spinel CuM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Al, Cr, Mn, Fe, and Co)[J]. Renew Energ, 2006, 31: 2245~2256

[74] Valdes-Solis T, Marban G, Fuertes A B. Nanosized catalysts for the production of hydrogen by methanol steam reforming[J]. Catal Today, 2006, 116: 354~360

[75] Kawamoto A M, Pardini L C, Rezende L C. Synthesis of copper chromite catalyst[J]. Aerospace Sci Technol, 2004, 8 (7): 591~598

[76] Slevan R K, Augustin C O, Berchmans L J. Combustion synthesis of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. Mater Res Bull, 2003, 38: 41~54

[77] Pandya P B, Joshi H H, Kulkarni R G. Magnetic and structural properties of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by the co-precipitation method[J]. J Mater Sci Lett, 1991, 10: 474~478

[78] Tao S W, Gao F, Liu X Q, et al. Preparation and gas-sensing properties of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at reduced temperature[J]. Mater. Sci. Eng. B, 2000, 77: 172-176

[79] Li W, Cheng H. Synthesis and characterization of Cu-Cr-O nanocomposites[J]. J Cent South Univ Technol, 2007, 14 (3): 291~295

[80] Yokoyama M, Nakamura A, Sato T. Jahn-Teller effect in ultrafine copper ferrite particles[J]. Magn Soc Jpn, 1998, 22 (Suppl. S1): 243~248

[81] Teraoka Y, Kagawa S. Simultaneous catalytic removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot particulates[J]. in Catal Surv Jpn, 1998, 2: 155~159

[82] Li F B, Li X Z. Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment[J]. Appl Catal A: Gen, 2002, 228 (1~2): 15~27

- [83] Sreethawong T, Puangpetch T, Chavadej S. Quantifying influence of operational parameters on photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over Pt-loaded nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> prepared by single-step sol-gel process with surfactant template[J]. *J of Power Sources*, 2007, 165: 861~869
- [84] Draganic Z D, Kosanic M M, Nenadovic M T. Competition studies of the hydroxyl radical reactions in some  $\gamma$ -ray irradiated aqueous solutions at different pH values[J]. *J Phys Chem*, 1967, 71 (8): 2390~2395
- [85] 桑丽霞, 刘宇, 李群伟, 等. 纳米钙钛矿型复合氧化物 LaFeO<sub>3</sub> 光催化分解水制氢[J]. *中国稀土学报*, 2006, 24: 42~45
- [86] Li D, Haneda H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis[J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 129~137
- [87] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. The preparation characterization and their photocatalytic activities of rare-earth oped TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *J Catal*, 2002, 207: 151~155
- [88] 唐玉朝, 黄显怀, 俞汉青. 非金属掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的机理[J]. *化学进展*, 2007, 19(2/3): 225-233
- [89] Bickley I B, Gonzaler C T, Lees J S. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts[J]. *J Solid State Chem*, 1991, 92: 178~190
- [90] Rajesh H, Ozkan U S. Complete oxidation of ethanol, acetalde-hyde, and ethanol/methanol mixtures over copper oxide and copper-chromium oxide catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32: 1622~1630
- [91] Yurieva T M. Mechanisms for activation of hydrogen and hydrogenation of acetone to isopropanol and of carbon oxides to methanol over copper-containing oxide catalysts[J]. *Catal Today*, 1999, 51: 457~467
- [92] Armstrong R W, Baschung B, Booth D W. Enhanced propellant combustion with nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2003, 3 (2): 253~255
- [93] 钟顺和, 王杰慧, 康庆华. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 表面复合物的制备与表征[J]. *石油化工*, 1993, 22 (5): 307~312
- [94] Brahim R, Bessekhoud Y, Bouguelia A, et al. CuAlO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction applied to visible light H<sub>2</sub> production[J]. *J Photochem Photobio A: Chem*, 2007, 186: 242~247
- [95] Tanaka K, Capule M F V, Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action[J]. *Chem Phys Lett*, 1991, 187 (1~2): 73~76
- [96] 崔玉民. 影响纳米材料 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的因素[J]. *稀有金属*, 2006, 30 (1):

107~113

[97]张青红, 高濂. 高度分散的 Pt/TiO<sub>2</sub> 的制备及光催化活性[J]. 化学学报, 2005, 63 (1): 65~70

[98]刘守新, 曲振平, 韩秀文, 等. Ag 担载对 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的影响[J]. 催化学报, 2004, 25 (2): 133~137

## 致谢

本论文得以顺利完成，得益于指导老师的悉心指导和实验室同学的热心帮助。我在此向他们表示最真挚的感谢。

首先感谢的是导师唐有根、阎建辉两位教授。从论文选题到实验的每一步进展无不浸透着导师的心血。导师治学严谨，人格高尚，真诚正直，是我学习的榜样和楷模。在此，怀着深深的敬意，谨向导师致以最真挚的谢意！

感谢一直以来在我成长路上关心、支持和帮助我的亲人和朋友们，你们每一个鼓励的眼神，每一个谅解的笑容，都是我不断前进的动力！

感谢化学电源所老师和湖南理工学院的指导和帮助，感谢中南大学测试中心的周桂芝和长沙理工大学的吴道新老师在 XRD 检测和紫外可见漫反射检测上给予的指导和帮助。

感谢实验室的师兄、师姐、师弟及师妹的帮助，以及同学们三年来在学习和生活方面给予的帮助和支持。

最后，衷心感谢各位评委在百忙之中抽出宝贵时间评阅本文。

杨海华  
2009.04.



## 攻读硕士学位期间发表的论文

- [1] Haihua Yang, Jianhui Yan, Zhouguang Lu, Yougen Tang. Photocatalytic activity evaluation of tetragonal  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles for the  $\text{H}_2$  evolution under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, 2009, 476: 724~728
- [2] Jianhui Yan, Haihua Yang, Yougen Tang, Zhouguang Lu, Shuqin Zheng, Maohai Yao, Yong Han. Synthesis and photocatalytic activity of  $\text{CuY}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4\text{-CuCo}_2\text{O}_4$  nanocomposites for  $\text{H}_2$  evolution under visible light irradiation. **Renewable Energy**, 2009, DOI: 10.1016/j.renene.2009.02.017
- [3] Jianhui Yan, Haihua Yang, Yougen Tang, Zhouguang Lu, Suli Guo, Yali Dai, Yong Han, Maohai Yao.  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  heterojunction for photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution under simulated sunlight irradiation. **Solar Energy**, 2009 (Accepted after Revised)
- [4] Haihua Yang, Hua Cheng, Yougen Tang, Zhouguang Lu. Photoluminescence Enhancement of  $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Nanophosphors via  $\text{Li}^+$  Doping, **Journal of the American Ceramic Society**, 2009 (Accepted)
- [5] 阎建辉, 杨海华, 郑淑琴, 唐有根. 纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的制备及其可见光催化产氢活性研究. **分子催化**, 2008, 22(增刊): 335~336
- [6] WANG Fang-Bbin, ZHU Yi-Rong, TANG You-Gen, YAN Jian-Hui, YANG Hai-Hua. Photocatalytic Hydrogen Generation of Pt Loaded  $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$  Heterojunction Composite under Simulated Sunlight Irradiation, **International Journal of Hydrogen Energy**, 2009 (Accepted after Revised)
- [7] 阎建辉, 朱裔荣, 唐有根, 杨海华.  $\text{Pt/SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$  复合催化剂的制备及模拟太阳光催化产氢活性研究. **无机化学学报**, 2008, 24(5): 791~796
- [8] 阎建辉, 张丽, 朱裔荣, 唐有根, 杨海华.  $\text{NiO}(\text{CoO})/\text{N-SrTiO}_3$  异质结型复合光催化剂的制备及模拟太阳光催化产氢. **无机材料学报** (已接受)
- [9] LI Min-shan(李民善), TANG You-gen(唐有根), WANG Jia-li(王佳力), YANG Hai-hua(杨海华), WAN Wei-hua(万伟华). Effect of photocatalyst on performance of  $\text{LaNi}_5$  hydrogen storage alloy electrodes. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 2007, 17: s954~s958