

## Zn 掺杂 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合空心球的制备及光催化性能

李小艳<sup>1,2</sup>, 阎建辉<sup>1,2</sup>, 张 丽<sup>1,2</sup>, 周民杰<sup>2</sup>, 刘又年<sup>1</sup>

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 湖南理工学院 化学化工学院, 岳阳 414006)

**摘 要:** 以葡萄糖为模板, 硝酸锌、硝酸铜和硝酸铝为原料, 采用水热法制备高比表面 Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合空心球。采用 XRD、SEM、HRTEM、BET、DRS 和 PL 等手段对样品进行表征, 结果表明: 在 600℃ 下焙烧的 Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合物呈空心球状, 球体直径约为 2 μm, 比表面积高达 214.97 m<sup>2</sup>/g。引入 Zn 有助于提高样品对紫外和可见光的吸收能力, 减少光生电子空穴对的复合, 光催化活性显著提高。在模拟太阳光照下, 以甲基橙溶液为目标降解物, 考察样品的焙烧温度和 Zn 加入量对光催化活性的影响。当 Zn 加入量为 0.5wt%, 焙烧温度为 600℃ 时, 样品的光催化活性最佳。光照 60 min, 0.5 g/L 光催化剂用量对 25 mg/L 甲基橙溶液的脱色率高达 97%。

**关 键 词:** Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 空心球; 水热法; 光催化; 降解

中图分类号: O614 文献标识码: A

## Preparation and Photocatalytic Properties of Hollow Spheres-like Zn-doped CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite Photocatalysts

LI Xiao-Yan<sup>1,2</sup>, YAN Jian-Hui<sup>1,2</sup>, ZHANG Li<sup>1,2</sup>, ZHOU Ming-Jie<sup>2</sup>, LIU You-Nian<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, China)

**Abstract:** Zn-doped CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite hollow spheres with high specific surface area were synthesized by hydrothermal method, using glucose as template and Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O as raw materials. The samples were characterized by XRD, SEM, HRTEM, BET, DRS and PL spectra. The results showed that Zn-doped CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites possessed hollow microspheres shape with specific surface area up to 214.97 m<sup>2</sup>/g and diameter of about 2 μm after calcined at 600℃. The Zn doped photocatalysts exhibited enhanced absorption intensity, decreased electron-hole recombination. Further photocatalytic activities of the samples were greatly increased. The influences of calcination temperature and Zn doping content on photocatalytic activities of the samples were investigated by measuring the degradation rate of methyl orange (MO) under simulated sunlight irradiation. The sample doped with 0.5wt% Zn which was calcined at 600℃ showed the highest efficiency. Under visible light irradiation for 60 min, the decolorizing efficiency of 25 mg/L MO by 0.5 g/L photocatalyst reached 97%.

**Key words:** Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; hollow sphere; hydrothermal process; photocatalysis; degradation

尖晶石型复合物是一类重要的功能材料, 具有熔点高、硬度高、热稳定性好和耐腐蚀性等特点, 在催化、陶瓷、染料和传感等领域具有广泛应用<sup>[1-3]</sup>。而尖晶石结构的CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 制备简单, 无毒, 原材料

丰富, 禁带宽度小(1.92 eV), 无光腐蚀, 在紫外和可见光下具有一定的光催化活性, 是一种具有潜在应用价值的光催化剂。目前国内外对于CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 光催化性能的研究比较少, Naderi等<sup>[4]</sup>以柠檬酸溶胶-

收稿日期: 2014-01-06; 收到修改稿日期: 2014-03-14

基金项目: 国家自然科学基金(21276285; 21271071) National Natural Science Foundation of China (21276285; 21271071)

作者简介: 李小艳(1989-), 女, 硕士研究生. E-mail: yuyicaocao@163.com

通讯作者: 刘又年, 教授. E-mail: liuyounian@csu.edu.cn; 阎建辉, 教授. E-mail: yanjh58@163.com

凝胶法制备 $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  纳米颗粒, 研究合成条件对光催化性能的影响; Edrisi等<sup>[5]</sup>采用均相沉淀法制备 $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , 并探究 $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  的最佳制备条件; Liang等<sup>[6]</sup>研究铜原料、煅烧温度对 $\text{NH}_3\text{-SCO}$ 反应的影响。近年来, 金属掺杂和半导体复合成为光催化领域的研究热点。相比单一的半导体结构, 金属掺杂能在接近导价带位置产生深(或浅)的杂质能级, 提高宽带隙半导体在可见光范围的响应<sup>[7]</sup>。而复合光催化剂能形成过渡带隙, 降低带隙能, 抑制光生电子-空穴对的复合, 延长光生载流子寿命, 提高光催化活性<sup>[8-11]</sup>。本工作采用Cu、Al、Zn的硝酸盐作为原料, 以葡萄糖为模板, 制备出空心球状的Zn-CuO/ $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  复合光催化剂。以光催化降解甲基橙来评价其光催化活性, 研究煅烧温度和Zn加入量对样品结构和光催化性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 光催化剂的制备

**Zn 微球的制备:** 15 g 葡萄糖、4.48 g 硝酸锌分别溶于 120 mL 蒸馏水, 在剧烈搅拌下缓慢滴加 25% 的氨水, 调至 pH 为 6, 继续搅拌 10 min, 转入 200 mL 的聚四氟乙烯高压反应釜中, 180℃ 下保温 24 h, 得到黑色沉淀物并进行抽滤, 用去离子水和乙醇多次洗涤, 真空干燥后即得微球。

**Zn-CuO/ $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  空心球的制备:** 称取一定量的 Zn 微球分散于 100 mL 去离子水中, 加入 1.208 g 硝酸铜、3.75 g 硝酸铝、0.09 g PEG(聚乙二醇), 超声 30 min, 在搅拌过程中缓慢滴加 25% 的氨水调至 pH 为 8, 超声 30 min, 然后在室温下搅拌 5 h, 将产物进行抽滤, 沉淀物用去离子水和乙醇多次洗涤, 真空干燥得到的前驱体研磨成粉末, 置于马弗炉中经不同温度煅烧 4 h, 即得不同质量百分比的 Zn-CuO/ $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  复合光催化剂, 记为 A% Zn-CuO/ $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 。

### 1.2 光催化剂的表征

采用日本理学 Rigaku D/max 2550 VB/PC X 射线衍射仪(Cu  $K\alpha$  线, 管压 40 kV, 管流 300 mA, 扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ\sim 90^\circ$ , 扫描速度为  $10.00^\circ/\text{min}$ )对催化剂的晶相结构进行分析。采用场发射 Nova NanoSEM230 型扫描电子显微镜和 Tecnai G20ST 型高分辨率电子显微镜对样品形貌和结构进行分析。采用 BET 比表面测试(ASAP2020, 美国麦克仪器公司)测定样品的比表面积及孔结构大小。采用日立 U-3010 紫外可见分光光度计进行紫外-可见漫反射

光谱(DRS)分析样品光吸收性能。用 EQCM LS-55 荧光分光光度计分析样品的光致发光图谱。

### 1.3 光催化性能的测定

在自制的二圆筒状石英光反应器中进行降解实验, 采用 150 W 氙灯为光源, 外部使用外循环水和排气双重冷却系统。在 500 mL、25 mg/L 的甲基橙溶液中, 加入 0.25 g 光催化剂, 在密闭的暗室搅拌吸附 10 min 后, 打开氙灯, 每隔 10 min 取样, 高速离心分离取其上层清液, 用紫外-可见分光光度计在波长 465 nm 处测定甲基橙的吸光度(A), 换算为相关浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为 0.5wt% Zn 加入量的样品分别在 500、600、700、800、900℃ 煅烧 4 h 后的 XRD 图谱。由图 1 可知, 随着煅烧温度的升高, 产物由过渡相 CuO 向  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  发生转变。500℃ 煅烧, 产物主要为 CuO, 样品峰与标准图谱中 CuO 相(JCPDS 78-0428)匹配, 其中  $2\theta=35.49^\circ$ 、 $38.96^\circ$  处的衍射峰分别对应于 CuO 相的(002)、(200)晶面。600~700℃ 煅烧, 产物由 CuO 和  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  两相组成。煅烧温度继续上升, CuO 相基本消失, 晶形完整, 晶体结晶度高, 样品峰与标准图谱中  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  相(JCPDS 78-1605)匹配, 其中  $2\theta=31.29^\circ$ 、 $36.87^\circ$ 、 $44.86^\circ$ 、 $55.69^\circ$ 、 $59.42^\circ$ 、 $65.29^\circ$  分别对应于  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  相的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面。

图 2 为煅烧温度为 600℃, 不同 Zn 加入量样品的 XRD 图谱。由图 2 可知, Zn 的引入并没有破坏样品原有的晶体结构, 产物中除了大量 CuO 外, 还存在少量的  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 。图 1 和图 2 中均未出现 ZnO 的特

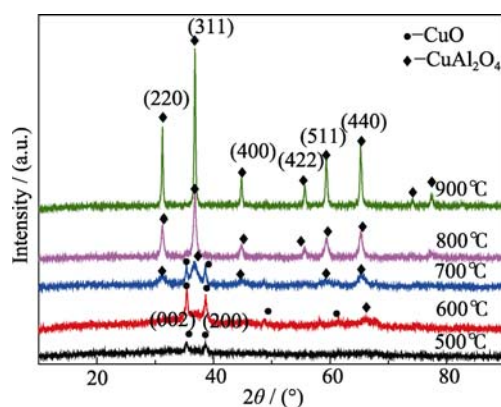


图 1 不同温度煅烧 0.5wt% Zn-CuO/ $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of 0.5wt% Zn-CuO/ $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  samples calcined at different temperatures

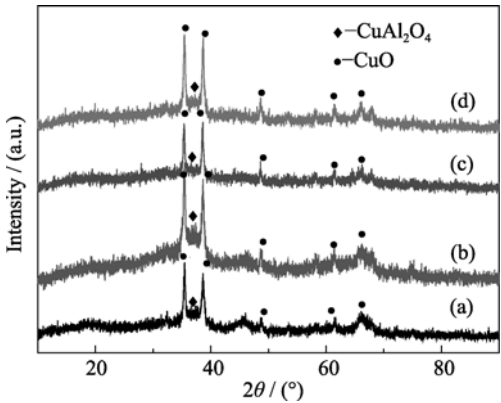


图 2 600℃煅烧 Zn 掺杂 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of Zn-doped CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples calcined at 600℃  
(a) 0wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (b) 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (c) 1wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (d) 2wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

征衍射峰, 可能是因为少量掺杂的 Zn 已高度分散于晶格中, 使 ZnO 含量低于 XRD 检测下限。为了检测样品中是否含有 Zn 元素以及元素掺杂均匀性问题, 对 1wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的两个区域分别进行 EDS 元素含量分析, 其数据结果列于表 1。由表 1 可知, 样品中除了 Cu、Al 和 O 主要元素外, 还含有原子比为 0.38% 的 Zn 元素, 对应的质量比为 0.94%, 且两区域内各元素原子、质量百分比都比较接近, 表明 Zn 元素掺杂成功, 并且样品中各元素分布较均匀。

2.2 形貌分析

图 3 为不同样品的 SEM 和 HRTEM 照片。由图 3(a, b)可知, Zn 微球表面光滑, 球径主要分布在 7~8 μm, 球量多而均匀。图 3(a)插图为 Zn 微球的 EDS 分析, 结果显示, Zn 微球主要由 C、O 以及少量的 Zn 元素组成(其中 Au 元素是由样品喷金处理而引入的)。图 3(c)为 Zn 微球在 500℃下煅烧所得样品的 SEM 照片, 由图可知, 微球煅烧后得到 ZnO 球体, 表明微球中含有 Zn 元素, 这与图 3(a)分析结果一致。图 3(d, e)为 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 SEM 照片, 由图可知, 空心球表面粗糙, 内部存在明显的中空结构, 反应过程中由于柯肯达尔效应<sup>[12-13]</sup>, 产物的直径减少到 2 μm 左右。空心球的球壁由许多小颗

粒组合而成, 小颗粒的尺寸大约在 30 nm。图 3(f)为 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 HRTEM 照片, 由图可知, CuO 和 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 之间存在清晰的异质结结构, 表明样品由 CuO 和 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合而成, 这与 XRD 的检验结果相吻合。CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的  $d_{(311)}$ 、 $d_{(220)}$  值分别为 0.2541、0.2865 nm, 而未掺杂 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的  $d_{(311)}$ 、 $d_{(220)}$  值分别为 2.4360、2.8560 nm。可见, Zn 掺杂 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的晶面间距增大, 这是由于 Zn<sup>2+</sup>(0.074 nm)进入四面体部分代替 Cu<sup>2+</sup>(0.072 nm)而引起。

2.3 BET 比表面积及孔结构分析

当煅烧温度为 600℃时, 不同 Zn 加入量样品的比表面积和孔结构参数列于表 2。由表 2 可知, 随着 Zn 加入量的增加, 样品比表面积和孔体积先增大后减小, 说明少量引入 Zn 可以促进 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的分散, 当 Zn 加入量为 0.5 wt% 时, 产物的比表面积和孔体积最大, 分别为 214.97 m<sup>2</sup>/g 和 0.71 cm<sup>3</sup>/g。图 4 为 Zn 掺杂 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线及孔径分布图。根据 BDDT 分类, 图 4(A)吸附等温线属于 IV 类、H<sub>2</sub> 滞后环, 表明 Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合空心球上存在孔结构<sup>[14-15]</sup>。曲线 a、b、c、d 在低压和相对较高压力(0.8< $p/p_0$ <1.0)范围内均具有一定的吸附性, 可见滞后环不仅与初级粒子之间聚合形成的小孔有关, 也与次级粒子之间聚合形成的大孔有关<sup>[16-18]</sup>。这一点可以通过图 3(d, e)证实。随着 Zn 加入量的增大, 孔径的大小发生明显变化, 当 Zn 加入量为 0.5wt% 时, 曲线 b 的平均孔径为 9.2 nm, 高于其他加入量的孔径, 这可能与复合空心球的中空内部结构有关。

2.4 UV-Vis DRS 分析

图 5 为 Zn 掺杂 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品在 600℃煅烧下的紫外-可见漫反射光谱, 由图可以看出, 当 Zn 加入量为 0.5wt% 时, 样品的光吸收性能最大, 掺杂后的样品在紫外和可见光范围内的光吸收能力大大增加, 并伴随着紫外可见吸收边带的红移, 这可能是由于 Zn 掺杂引入了杂质能级, 使得带隙能降低, 因而可见光利用率高。此外, 随着 Zn 加入量的增大, 样品颜色由抹茶绿-墨绿-灰绿发生变化。CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品在 400~800 nm 处也具有一定的吸收能力, 表明 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 本身具有一定的可见光吸收性能。根据公式  $E_g=1240/\lambda_g$  可以估算产物的禁带宽度,  $E_g$  表示能带宽度(单位: eV),  $\lambda_g$  表示半导体材料吸收边界延长线与横轴交点处的波长值(单位: nm)。如图 5 所示, 可以估算 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合物的禁带宽度为 1.55 eV, 小于 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1.92 eV) 的禁带宽度。

表 1 1wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 EDS 分析结果  
Table 1 EDS analyses of 1wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples

Element	Area 1		Area 2	
	wt%	at%	wt%	at%
O	32.00	52.78	30.99	51.06
Al	33.76	33.01	36.15	35.32
Cu	33.30	13.83	32.03	13.29
Zn	0.94	0.38	0.83	0.34

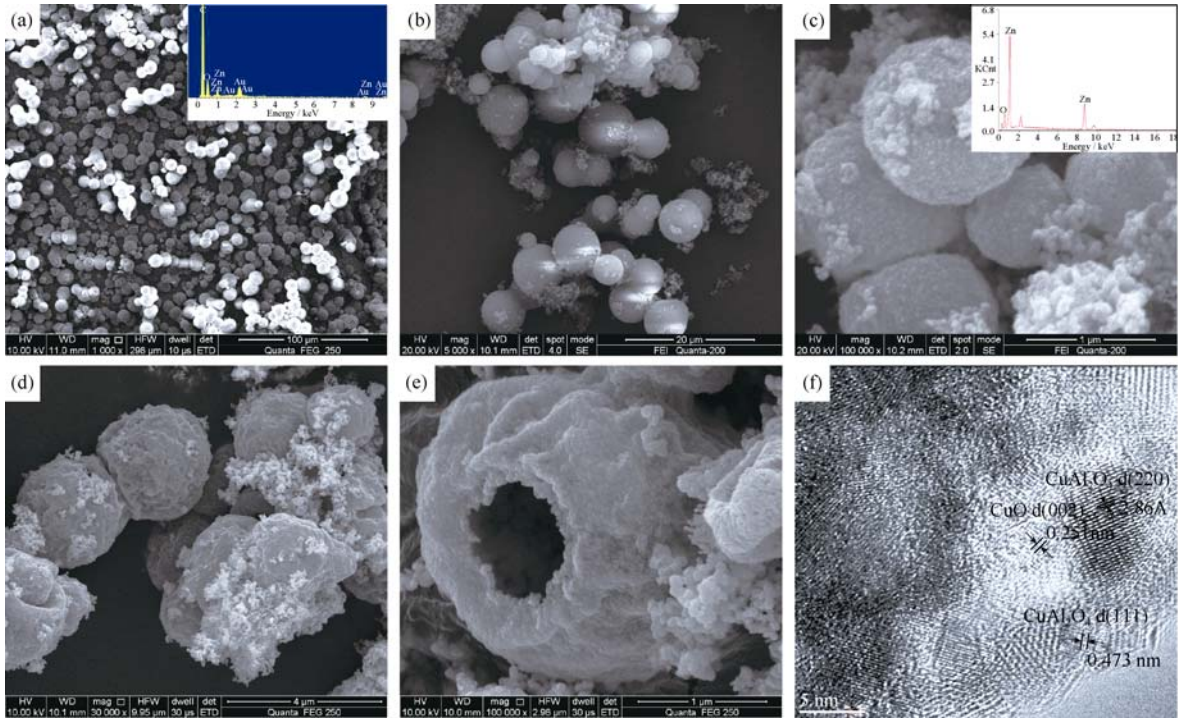


图 3 Zn 微球(a, b), 500℃煅烧 Zn 微球(c)和 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品(d, e)的 SEM 照片, 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品(f)的 HRTEM 照片

Fig. 3 SEM images of Zn microspheres (a, b), Zn microspheres calcined at 500℃(c), 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples (d, e) and HRTEM images of 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples (f)

表 2 Zn 掺杂 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的物理性质  
Table 2 Physical property of Zn-doped CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Adsorption average pore width / nm	Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
0.3wt% Zn-CuO/CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	208.25	7.7	0.59
0.5wt% Zn-CuO/CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	214.97	9.2	0.71
1wt% Zn-CuO/CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	182.92	7.0	0.45
2wt% Zn-CuO/CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	171.42	6.5	0.37

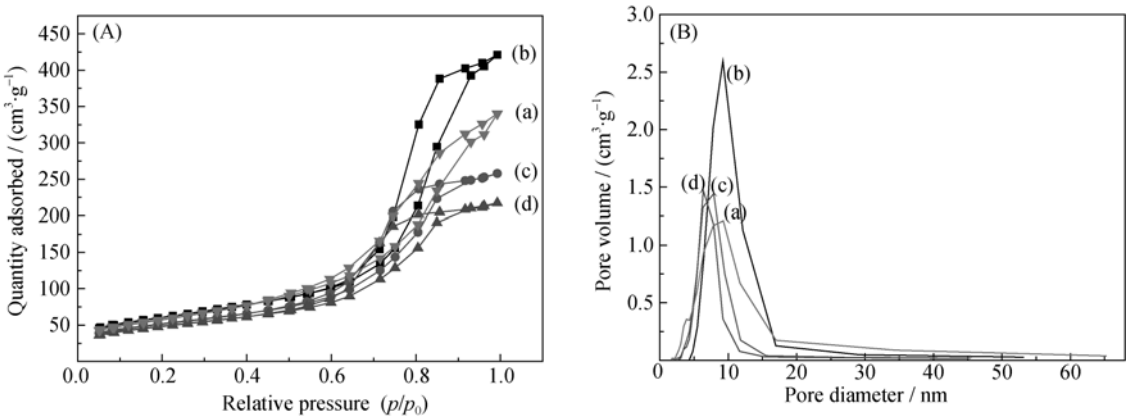


图 4 Zn 掺杂 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的(a)N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和(b)孔径分布图

Fig. 4 (A) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and (B) pore size distribution curves of Zn-doped CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples (a) 0wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (b) 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (c) 1wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (d) 2wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

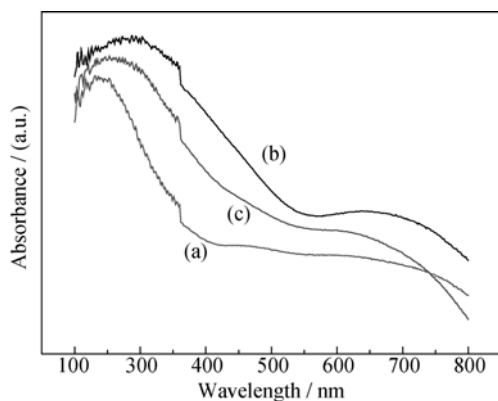
图 5 Zn 掺杂 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 UV-Vis DRS 图谱

Fig. 5 UV-Vis DRS spectra of Zn-doped CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples (a) 0wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (b) 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (c) 1wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcined at 600 °C

## 2.5 PL 光谱分析

图 6 为 0wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 PL 图谱, 激发波长为 233 nm。通常光致发光光谱是由光生电子空穴对的复合而产生<sup>[19]</sup>。从图 6 可以看出, 引入 Zn 并没有引发新的发光现象, 掺杂 Zn 后, CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 光谱强度明显减弱, 表明 Zn 掺杂可以抑制电子和空穴的复合。因此在光催化降解中 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 有可能会表现出更好的光催化活性。

## 2.6 光催化活性的评价

### 2.6.1 煅烧温度的影响

图 7 为经 500、600、700、800、900 °C 煅烧后 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品对甲基橙溶液的降解效果。由图 7 可知, 煅烧温度由 500 °C 升高到 600 °C, 光催化活性显著增强, 600 °C 煅烧样品的光催化活性最高, 继续升高煅烧温度, 样品的光催化活性反而降低。由 XRD 图谱(图 1)可知, 500 °C 煅烧, 样品中只有 CuO 相生成, 衍射峰弥散, 晶体发育不完整。随着

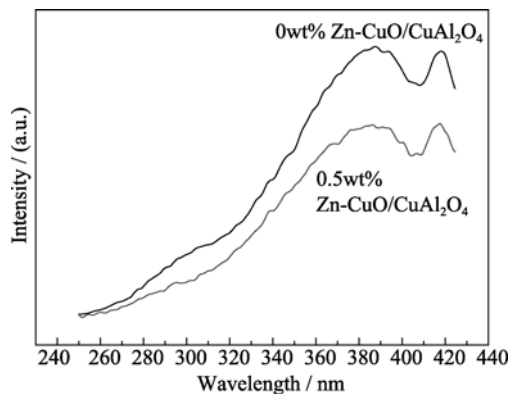
图 6 0wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的光致发光图谱

Fig. 6 PL spectra of 0wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples

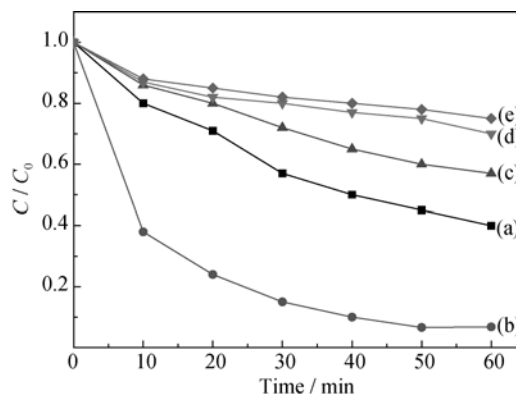
图 7 煅烧温度对 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品降解甲基橙的影响

Fig. 7 Effect of calcination temperatures on methyl orange degradation of 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C

煅烧温度的升高, 产物的组成成分和粒径大小均发生很大变化, CuO 相衍射峰逐渐减小, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相衍射峰逐渐增大, 在 600、700 °C 煅烧产物为 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合物。继续升高温度, CuO 相消失, 产物主要为 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 并且晶粒尺寸增大, 光催化活性减小。样品经 600 °C 煅烧的活性最高, 此时达到最佳 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合比例。

### 2.6.2 Zn 加入量的影响

图 8 为经 600 °C 煅烧后不同 Zn 加入量的样品对甲基橙溶液的降解效果。0wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、0.3wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、1wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、2wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品对应的降解率依次为 78%、90%、97%、76%、60%。随着 Zn 加入量的增加, 样品的光催化活性先增大后减小。这是由于随着 Zn 加入量的增加, 样品所对应的比表面积先增大后减小, 当 Zn 加入量为

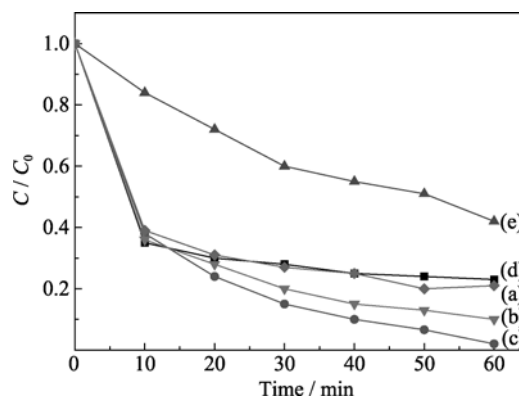
图 8 Zn 加入量对 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品降解甲基橙的影响

Fig. 8 Effect of Zn doped content on methyl orange degradation of Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples

(a) 0wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (b) 0.3wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (c) 0.5wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (d) 1wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (e) 2wt% Zn-CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcined at 600 °C

0.5wt%时,样品的比表面积和孔体积最大。比表面积越大,提供的活性位点越多,更有利于反应物的吸附和内部电荷的转移,因而催化效果越好<sup>[20-21]</sup>。

### 3 结论

1) 煅烧温度对样品的晶体结构有较大影响。随着温度的升高, CuO 相衍射峰逐渐减小, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相衍射峰逐渐增强, 600~700℃煅烧产物为 CuO 和 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合物, 煅烧温度继续升高, 产物主要为 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相。

2) 引入 Zn 不改变样品原有的晶体结构, 随着 Zn 加入量的增加, 样品的比表面积先增大后减小, 当 Zn 加入量为 0.5wt%时, 样品比表面积最大, 为 214.97 cm<sup>2</sup>/g; Zn 掺杂 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品在紫外和可见光区域的光吸收性能显著提高, 光致发光强度减弱, 表明光生电子-空穴对复合几率降低, 因而光催化活性有所提高。

3) 当煅烧温度为 600℃, Zn 加入量为 0.5wt%时, 样品的光催化活性最高, 在模拟太阳光下照射 60 min, 0.5 g/L 催化剂用量对浓度为 25 mg/L 的甲基橙溶液的脱色率达到 97%。

### 参考文献:

- [1] LI F H, LIN H, LI J F, *et al.* Influence of LiF on the infrared transmissivity of magnesia alumina spinel transparent ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(4)**: 417–421.
- [2] TORKIAN L, AMINI M M, BAHRAMI Z. Synthesis of nano crystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powder by microwave assisted combustion. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(5)**: 550–554.
- [3] BAYAL N, JEEVANANDAM P. Synthesis of metal aluminate nanoparticles by Sol-Gel method and studies on their reactivity. *J. Alloys Compd.*, 2012, **516**: 27–32.
- [4] NADERI M, SHAMIRIAN A, EDRISI M. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanoparticles CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by pechini method using taguchi statistical design. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2011, **58(2)**: 557–563.
- [5] EDRISI M, TAJIK S, SOLEYMANI M. Synthesis of CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by mixed chelates thermolysis and homogeneous precipitation using solubility difference reactions; taguchi optimization and photocatalytic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, **24(10)**: 3914–3920.
- [6] LIANG C X, LI X Y, QU Z P, *et al.* The role of copper species on Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NH<sub>3</sub>-SCO reaction. *Applied Surface Science*, 2012, **258(8)**: 3738–3743.
- [7] SHANG H X, TIAN Y, WANG X T, *et al.* Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution from glycerol solution over Bi<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(12)**: 1283–1288.
- [8] YIN J, ZANG Y S, YUE C, *et al.* Ag nanoparticle/ZnO hollow nanosphere arrays: large scale synthesis and surface plasmon resonance effect induced Raman scattering enhancement. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22(16)**: 7902–7909.
- [9] ZHAO G, LIU S W, LU Q F. Synthesis of TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanofibers with electrospinning technique for photocatalytic methyl blue degradation. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2013, **66(3)**: 406–412.
- [10] LI Z Q, CHEN X T, XUE Z L. Microwave-assisted synthesis and photocatalytic properties of flower-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite. *J. Colloid Interface sci.*, 2013, **394**: 69–77.
- [11] TIAN G H, CHEN Y J, MENG X Y, *et al.* Hierarchical composite of Ag/AgBr nanoparticles supported on Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> hollow spheres for enhanced visible-light photocatalytic performance. *Chem-PlusChem*, 2013, **78(1)**: 117–123.
- [12] BAO Y, YANG Y Q, MA J Z. Research progress of hollow structural materials prepared via templating method. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(5)**: 459–468.
- [13] ZHAO B, LIN L, CHEN C, *et al.* Research progress on crystal growth mechanism of titania/titanate nano-powder materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(7)**: 683–690.
- [14] MENG H X, WANG B B, LIU S, *et al.* Hydrothermal preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/Fe-TiO<sub>2</sub> composite catalysts. *Ceram. Int.*, 2013, **39(5)**: 5785–5793.
- [15] YIN B, WANG J T, XU W, *et al.* Preparation of TiO<sub>2</sub>/mesoporous carbon composites and their photocatalytic performance for methyl orange degradation. *New Carbon Materials*, 2013, **28(1)**: 47–54.
- [16] ZHANG L, YAN J H, ZHOU M J, *et al.* Fabrication and photocatalytic properties of spheres-in-spheres ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite hollow microspheres. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **268**: 237–245.
- [17] ZHANG L, YAN J H, ZHOU M J, *et al.* Preparation and photocatalytic property of hollow sphere-like ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite photocatalysts with high specific surface area. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **28(9)**: 1827–1834.
- [18] LV K, YU J, DENG K, *et al.* Synergistic effects of hollow structure and surface fluorination on the photocatalytic activity of titania. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **173(1)**: 539–543.
- [19] ZHANG Y J, XU Y, LI T, *et al.* Preparation of ternary Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-TiO<sub>2</sub> composites for the photocatalytic production of hydrogen. *Particuology*, 2012, **10(1)**: 46–50.
- [20] DONG F, SUN Y J, FU M, *et al.* Room temperature synthesis and highly enhanced visible light photocatalytic activity of porous BiOI/BiOCl composites nanoplates microflowers. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **219**: 26–34.
- [21] LEE S S, BAI H W, LIU Z Y, *et al.* Novel-structured electrospun TiO<sub>2</sub>/CuO composite nanofibers for high efficient photocatalytic cogeneration of clean water and energy from dye wastewater. *Water Research*, 2013, **47(12)**: 4059–4073.