

聚乙二醇对 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 光催化剂制备与活性的影响

张 丽^{1,2,3}, 刘又年², 刘 焯¹, 阎建辉^{1,2,3}

(1. 湖南理工学院 化学化工学院, 岳阳 414006;

2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

3. 湖南理工学院 精细石油化工催化与分离湖南省重点实验室, 岳阳 414006)

摘 要: 以葡萄糖为模板、聚乙二醇(PEG-4000)为分散剂通过一步水热法所得前驱体, 经 600 °C 焙烧 4 h 得到 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 光催化剂, 并对样品进行 XRD、SEM、TEM、BET、TG/DTA 和 XPS 等表征分析。在模拟太阳光照射下, 以甲基橙溶液的光催化降解考察样品的光催化活性, 研究焙烧温度、添加 PEG-4000 对样品光催化活性的影响。结果表明: PEG-4000 的添加对产物的晶相和比表面积有一定影响; 当焙烧温度 600 °C, 加入 10%PEG-4000 到前驱体 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中时, 光催化活性最佳; 光照 60 min 后, 0.5 g/L 光催化剂用量对甲基橙的脱色率达 96.7%, 与未加 PEG-4000 的样品比较, 相同条件下对甲基橙的脱色率提高 6.5%。

关键词: $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 光催化剂; 聚乙二醇; 光催化降解; 甲基橙

中图分类号: O 644.1

文献标志码: A

Effects of polyethylene glycol on synthesis and photocatalytic property of $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ photocatalysts

ZHANG Li^{1,2,3}, LIU You-nian², LIU Ye¹, YAN Jian-hui^{1,2,3}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Hunan Province Key Laboratory of Catalysis and Separation of Speciality Petrochemicals,

Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, China)

Abstract: $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ photocatalysts were prepared via one-pot hydrothermal process using glucose as template and polyethylene glycol (PEG-4000) as dispersion agent after calcination at 600 °C for 4 h. The as-prepared samples were characterized by XRD, SEM, TEM, BET, TG/DTA and XPS. The effect of PEG-4000 on crystallite phase and BET was observed. The photocatalytic activities of the as-obtained samples were evaluated by the degradation of methyl orange (MO) solution under simulated sunlight irradiation. The effects of calcination temperature and addition of PEG-4000 on the photocatalytic activity were investigated. The results show that the highest photocatalytic degradation efficiency is observed when adding 10% (mass fraction) PEG-4000 into $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the starting materials and calcination temperature of 600 °C. The maximum photocatalytic decoloration rate of MO is 96.7% within 60 min at photocatalyst concentration of 0.5 g/L, which increases by 6.5% compared to that of the sample without PEG-4000 under the same conditions.

Key words: $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ photocatalyst; polyethylene glycol; photocatalytic degradation; methyl orange

$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有多种催化功能, 被广泛应用于氧化、加氢、尾气净化、吸附及 CO 和碳氢化合

物的燃烧等催化反应中^[1-2]。与贵金属(Pt、Au 和 Pd)相比, 这类催化剂价格低廉和低温活性较高, 具有很

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21271071); 国家自然科学基金青年基金资助项目(21306041); 湖南省高校创新平台开放基金项目(12K117)

收稿日期: 2012-11-21; 修订日期: 2013-10-24

通信作者: 阎建辉, 教授, 博士; 电话: 0730-8640436; E-mail: yanjh58@163.com

好的应用前景。但CuO/Al₂O₃(CuAl₂O₄)作为光催化剂的研究报道不多, GHERBI 等^[3]研究了具有异质结构的CuAl₂O₄/TiO₂能较好地光催化还原水溶液中Cr(VI)。MIWA 等^[4]研究了CuO/Al₂O₃/TiO₂复合纳米光催化剂的产氢性能,当TiO₂中分别掺入0.2%CuO和0.3%Al₂O₃(质量分数)时,其产氢量较佳。研究表明^[5],在高温下,当粉体粒度较小时,CuO和Al₂O₃容易发生固相反应,生成催化活性相对较低的CuAl₂O₄。如何提高CuO/Al₂O₃催化剂的活性和稳定性是CuO/Al₂O₃能有效作为光催化剂的关键。找出阻止或减缓CuO和Al₂O₃在高温下发生反应的方法,对提高CuO/Al₂O₃催化剂活性和稳定性具有一定的理论和实际意义。对此,人们进行了相关的研究,如在CuO/Al₂O₃催化剂中加入MoO₃^[6]和Co₃O₄^[7]等能有效地阻止CuAl₂O₄生成,从而维持高催化活性。通过添加Ca、Sr、La和Mg等助剂来改善样品分散度是有效阻止或减缓CuO和Al₂O₃在高温下发生反应的重要方法,可以显著提高催化剂的反应活性。考虑到亲水性表面活性剂聚乙二醇可吸附在纳米粒子表面,产生空间位阻效应,减少纳米粒子的碰撞和团聚,即可使纳米粒子均匀分散以阻止或减缓其在高温下的反应,同时又能有效增加粉体的比表面积。

受目前尖晶石型^[8]铝酸盐化合物和氧化铜^[9]作为新型光催化剂的启发,本文作者以葡萄糖为络合剂,硝酸铜和硝酸铝为原料,在表面活性剂PEG-4000作用下,采用一步水热法制备出CuO/Al₂O₃复合光催化剂。探讨表面活性剂在光催化剂制备过程中对CuO、Al₂O₃反应以及复合光催化剂组成对光催化活性的影响,并对其进行了XRD、TEM、BET和XPS等表征分析及光催化降解甲基橙活性测试。探讨PEG-4000的添加对产物的晶相和比表面积的影响及焙烧温度和添加PEG-4000等合成条件与光催化性能之间的关系。

1 实验

1.1 光催化剂制备

以 $n(\text{Cu})/n(\text{Al})=1:2$ 称取硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)分别溶于去离子水中配成溶液,充分混合后加入10%PEG-4000作为分散剂(加入量以CuO/Al₂O₃的质量来衡量),磁力搅拌待其完全溶解后,在剧烈搅拌下缓慢滴加25%氨水调节溶液的pH=8,然后加入与金属离子总量的摩尔比为1:1的葡萄糖溶液搅拌均匀后转入内衬聚四氟乙烯的反应釜中,于180℃水热温度下反应24h(实验最佳反应温度

和时间),离心分离沉淀物,并用去离子水和乙醇多次洗涤,真空干燥后将得到的前驱体粉末置于马弗炉中经不同温度焙烧4h即得系列光催化剂。同时,与不加PEG-4000其他相同条件下所得样品进行对比,实验过程的所有试剂均为分析纯,使用前未经过任何处理。

1.2 光催化剂表征

利用日本理学Rigaku D/max 2550 VB⁺ 18 kW 转靶X射线衍射测定仪(XRD)测定样品的晶相结构,分析条件:Cu靶,石墨片滤波,管电压为40kV,管电流为300mA,扫描范围 2θ 为10°~90°,扫描速度为10(°)/min。采用FEI公司的场发射Nova NanoSEM230和TecnaiG220型TEM观测样品的形貌及粒径。样品化学组成采用英国K-Alpha 1063型X射线光电子能谱(XPS, Mg-Ka射线作为激发光源)分析。采用美国康塔公司AUTOSORB-1MP型比表面分析仪测定样品的比表面积及孔结构大小。

1.3 光催化剂活性评价

以降解甲基橙溶液来评价催化剂的活性,降解实验在自制的二圆筒状石英光反应器中进行,采用150W氙灯(常州玉宇电光器件有限公司,波长200~900nm,紫外光能量小于总光能量的5%,未使用滤光片滤光)为光源,外部使用循环水和排气双重冷却系统。将0.3g光催化剂加入到装有600mL初始浓度为25mg/L的甲基橙水溶液的反应器中,在暗处搅拌吸附30min后,将氙灯垂直插入反应器中(灯外套有石英管),调节其高度,光强度为100mW/cm²,用气泵往溶液中通入空气,反应过程中持续磁力搅拌。反应开始后每隔10min取样,高速离心分离10min,用紫外-可见分光光度计在波长465nm处测定甲基橙的吸光度(A),再换算为相应浓度(c)。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1所示为添加10%PEG-4000和未加PEG-4000时获得的两种前驱体分别经不同温度焙烧后样品的XRD谱。由图1可知,两种前驱体在焙烧过程中,首先均生成过渡相CuO,然后再形成CuAl₂O₄。但两者形成CuAl₂O₄的温度及相同温度下样品的晶相存在差别。未加PEG-4000样品中(见图1(a)),经过600℃焙烧的XRD特征衍射峰显示CuO、Al₂O₃和CuAl₂O₄相,其中 $2\theta=35.5^\circ$ 和 38.7° 是CuO两

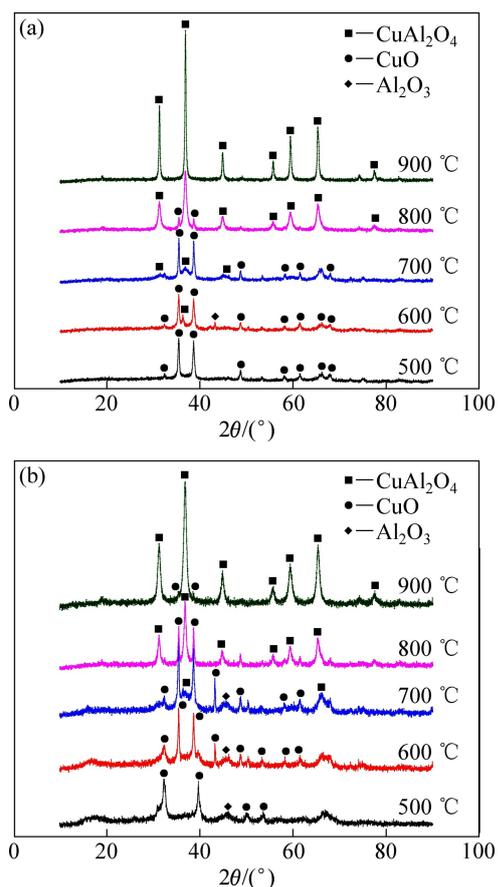


图1 不同温度下焙烧所得样品的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of samples calcined at different temperatures: (a) Without PEG-4000; (b) With 10% PEG-4000

处较强的特征峰,而 Al_2O_3 衍射峰较弱,主要在 $2\theta=45.7^\circ$ 有一衍射峰。经 700°C 和 800°C 焙烧的XRD谱特征衍射峰中除CuO外,主要为 CuAl_2O_4 相,而 900°C 焙烧得到的产物只有 CuAl_2O_4 相(JCPDS Card No.33-0448),CuO衍射峰已经消失,表明随着焙烧温度的升高,CuO与 Al_2O_3 发生反应形成 CuAl_2O_4 ,采用其他方法^[10]制备 CuAl_2O_4 也出现了类似的现象。高温焙烧虽有利于得到 CuAl_2O_4 相,但光催化效果并不随之提高^[11]。而添加PEG-4000的样品(见图1(b))中,当焙烧温度为 600°C 时,只有CuO相和 Al_2O_3 相,无 CuAl_2O_4 相出现,表明此时只形成 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合物。当焙烧温度升高到 700°C 时,开始出现少量 CuAl_2O_4 衍射峰,CuO衍射峰仍很强。但与图1(a)中不同的是,当焙烧温度升高到 800°C 和 900°C 时,虽然 CuAl_2O_4 衍射峰强度增大,同时CuO衍射峰仍然存在,表明PEG-4000可减缓CuO和 Al_2O_3 在高温下发生反应生成光催化活性相对较弱的尖晶石 CuAl_2O_4 的

过程。因为一方面PEG-4000的加入会使反应液的黏度增大,能有效地包裹铜源,从而增加了CuO与 Al_2O_3 高温下接触反应形成 CuAl_2O_4 的阻力;另一方面,铜离子在前驱体中以+2价形态存在,热处理时由于还原性气氛出现可能被还原为 Cu^+ ,进一步焙烧移除有机物后, Cu^+ 重新被氧化成 Cu^{2+} ,因而出现了CuO和 CuAl_2O_4 共存的情况。由光催化降解实验证明, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的光催化活性优于 $\text{CuO}/\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 的。因此,通过控制在 700°C 以下的低温焙烧和添加PEG-4000减缓CuO与 Al_2O_3 形成 CuAl_2O_4 的反应过程,从而有利于维持复合光催化剂高的光催化活性。

2.2 SEM和TEM分析

图2所示为添加10%PEG-4000和未加PEG-4000时获得的前驱体经 600°C 焙烧后所得产物的SEM和TEM像。由添加10%PEG-4000样品(见图2(a))的SEM可看出,样品粉体是由纳米级超细颗粒(一次颗粒)定向聚集形成的二次颗粒堆积而成,表面呈无规则的多孔状结构,洞口大小深浅不一。主要是由于在水热条件下葡萄糖脱水形成碳微球,然后通过焙烧过程去除碳微球和PEG-4000,产生的大量 CO_2 等气体挥发,最终导致产物形成比表面大、吸附性好的多孔结构。从催化角度而言,多孔表面有利于吸附和反应。图2(b)所示为未加PEG-4000样品的SEM照片,其多孔状结构与图2(a)较为相似,只是团聚现象更严重,形状也不规则。图2(c)所示为添加10%PEG-4000部分未聚集的一次颗粒TEM像。由图2(c)可知,多孔结构的颗粒主要由长短不一、棱角明显的片状(或棉花糖状) Al_2O_3 和圆球状CuO构成,前者光透过率高,后者透过率差,颗粒粒径为5~10 nm。

2.3 BET比表面积及孔结构分析

表1所列为未加PEG-4000和添加10%PEG-4000时获得的前驱体经 600°C 焙烧所得产物的比表面积和孔结构参数。由表1可知,添加10%PEG-4000所得样品的比表面积高达 $167.1\text{ m}^2/\text{g}$,相应的平均孔径和总孔容积分别为 18.8 nm 和 $0.78\text{ cm}^3/\text{g}$,均高于未加PEG-4000样品的。具有较大空间位阻和互溶性良好的PEG-4000可减轻产物的团聚现象,使颗粒粒径保持较小。同时,表面活性剂的分散作用和高温焙烧以气体形式的逸出使产物的微孔更多,孔径更大,其比表面积更大。同时,样品的比表面还与焙烧温度有关,高温焙烧会使样品颗粒团聚,粒径变大,产物的比表面积减小。因此,综合考虑,在实验范围内,选择添加10%PEG-4000,焙烧温度为 600°C 的

样品作为最佳样品。

图 3 所示为添加 10% PEG-4000 获得的前驱体经 600 °C 焙烧所得样品的 N₂ 吸附、脱附曲线和孔径分布图。由图 3(a) 的吸附-脱附曲线可以看出, 在 0.65 < p/p_0 < 1.0 的相对压力下, 出现了较为明显的滞后回线。根据 IUPAC 的规定, 此类曲线可归为第 IV 类型吸附平衡等温线^[12], 具有毛细管凝结现象, 表明样品中存在孔结构, 孔大小分布在介孔和大孔区域。PEG-4000

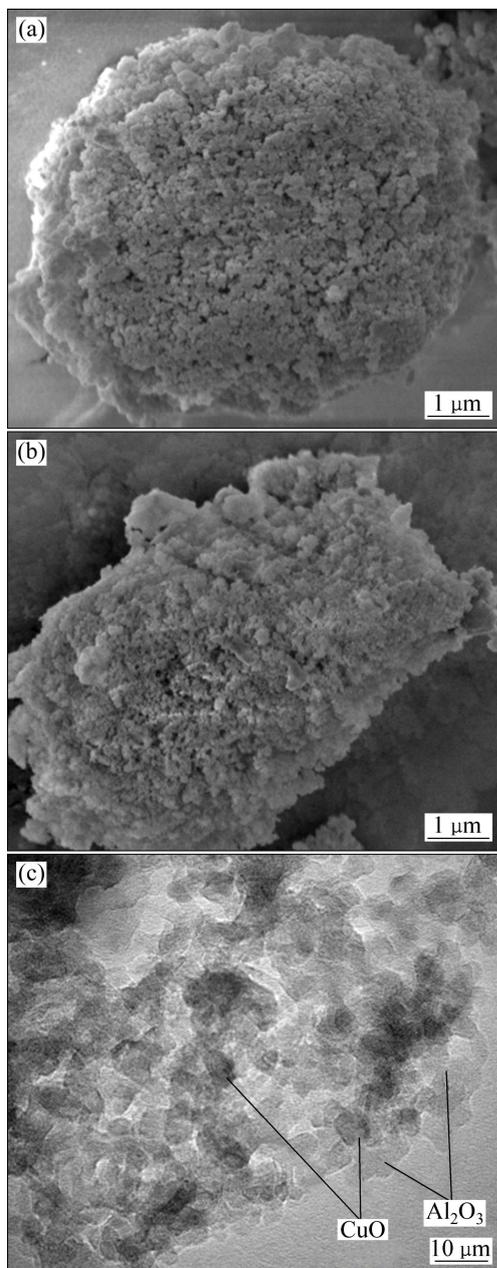


图 2 样品的 SEM 和 TEM 像

Fig. 2 SEM and TEM images of sample with different PEG-4000 contents: (a) SEM image, with 10% PEG-4000; (b) SEM image, without PEG-4000; (c) TEM image, with 10% PEG-4000

表 1 样品的比表面积和孔结构参数

Table 1 BET and pore-structure parameters of samples

Sample	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Adsorption average pore width/nm	Pore volume ¹⁾ / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
CuO/Al ₂ O ₃ (Without PEG-4000)	128.3	13.7	0.56
CuO/Al ₂ O ₃ (With 10% PEG-4000)	167.1	18.8	0.78

1) : $p_s/p_0=0.9918$.

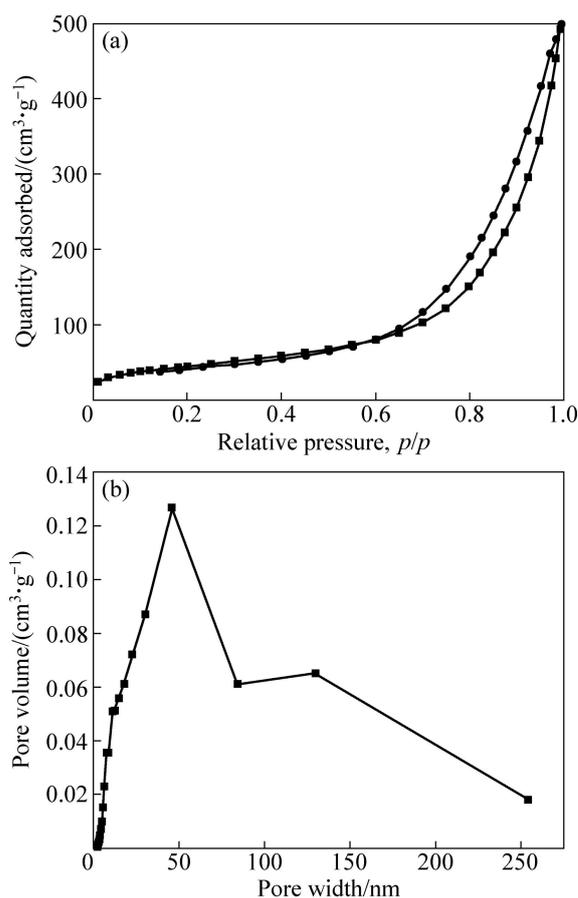


图 3 样品的 N₂ 吸附、脱附等温曲线和孔径分布图

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curve of samples: (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms; (b) Pore size distribution curve

的加入除了对样品晶相有影响外, 还可以发挥其造孔剂的作用。如果吸附和脱附等温线分离处在相对较低的压力 ($0.4 < p/p_0 < 0.8$) 范围内, 滞后环与初级粒子之间聚合形成的团聚孔有关, 孔径小。而在相对较高压力的 ($0.8 < p/p_0 < 1$) 范围内, 滞后环则是与次级粒子之间

聚合形成的孔有关,孔径大^[13]。由孔径分布曲线(见图3(b))可以看出,介孔部分的孔径大小并不均一,大部分介孔是初级纳米颗粒之间的堆积孔形成的。同时,由于在相对高压力区出现吸附线和脱附线不重复的滞后环,说明有大孔吸附情况^[14],平均孔径达18.8 nm,进一步证明PEG-4000的分散作用和造孔功能。因此,可以判断样品中的孔是由初级粒子和次级粒子之间共同聚合形成。

2.4 TG-DTA 分析

图4所示为添加10% PEG-4000获得前驱体样品的TG-DTA曲线。从图4中可知,第一个质量损失台阶(从80℃至120℃)的质量损失率约为15%,对应着DTA曲线上的一个吸热峰,代表颗粒表面吸附物质的去除,包括表面吸附水、吸附的乙醇以及表面羟基的去除。第二个质量损失过程(从120℃至260℃)的质量损失率约为2.5%,对应着DTA曲线上的一个持续的吸热过程,代表样品中结晶水的失去。第三个质量损失过程从260℃开始,该范围热量和质量变化较为均匀,代表葡萄糖、PEG-4000和硝酸根的分解、碳化以及氧化过程。此过程热量变化既有物质分解、碳化过程的吸热,又有有机物、碳元素氧化过程的放热,但整体是一个放热过程。持续到600℃后,TG曲线趋于平缓,说明有机物已经基本去除,DTA曲线呈缓慢上升的趋势,此后的变化代表晶粒的继续生长以及缓慢相变的开始。由于相变过程能量变化太小,很难在DTA曲线上体现出能量变化。此过程无质量损失,在800℃左右,TG曲线上没有出现质量损失台阶。800℃之后,TG曲线也无明显质量损失变化,曲线趋于平稳,说明CuAl₂O₄的形成过程无质量损失和太大的热量变化。

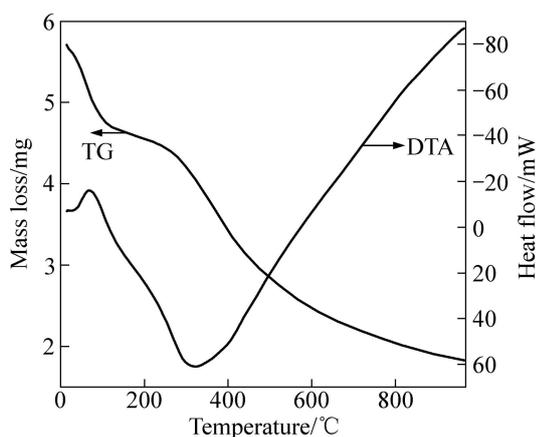


图4 样品前驱体的TG-DTA曲线

Fig. 4 TG-DTA curves of precursor samples

2.5 XPS 分析

图5(a)所示为600℃焙烧样品的XPS谱。从图5(a)中可以看出,样品中含有Cu、O、C和Al元素。其中C元素是来自仪器本身的碳化合物。其他3种元素的相对含量为Al 2p(44.03%)、Cu 2p(4.97%)和O 1s(51%)(摩尔分数),不符合CuO中各元素的比例,表明有其他氧化物存在。其中在530.6 eV处出现O 1s的峰,表明O元素是以O²⁻的形式存在。在74.5 eV处出现Al 2p峰,表明Al元素是以Al³⁺的形式存在。图5(b)所示为Cu 2p的XPS谱,在934.2和953.5 eV的谱峰分别归属于Cu 2p_{3/2}和Cu 2p_{1/2},对于结合能为953.5 eV处的主峰对应于终态3d¹⁰L, L为具有合适对称性的相邻O 2p轨道的空穴,它是Cu²⁺的标志。但对2价的Cu,在两主峰旁边出现了伴峰。根据文献[15],这个峰高通常是主峰Cu 2p_{3/2}峰高的50%~80%。因此,XRD和XPS分析都表明,600℃焙烧样品主要由CuO和Al₂O₃组成。

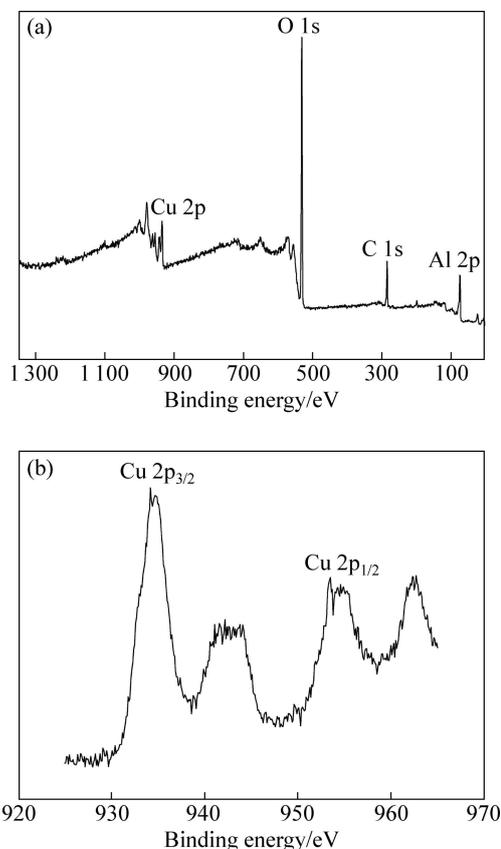


图5 样品的XPS谱

Fig. 5 XPS survey spectra of sample: (a) Full XPS spectrum; (b) Cu 2p spectrum

2.6 光催化活性评价

图6所示为添加10% PEG-4000和未加

PEG-4000 获得的前驱体分别经不同温度焙烧后的样品对甲基橙溶液降解效果。图 6(a)所示为未加 PEG-4000 所得样品对甲基橙溶液降解效果。由图 6(a)可知,在模拟太阳光下,当焙烧温度由 500 °C 增加到 600 °C 时,光催化活性明显增加。继续增加焙烧温度,其光催化活性反而降低。其中,600 °C 焙烧所得样品具有最佳的光催化活性,60 min 内,0.5 g/L 未加 PEG-4000 的样品对甲基橙的脱色率为 90.2%。一方面,当焙烧温度过低(500 °C),晶体发育不完整,光催化活性不高。而在 600 °C 下焙烧生成的晶体发育完整,晶粒尺寸较小,使其能发生光催化反应的有效面积较大,从而有较高的光催化活性。当焙烧温度升高到 700 °C 以上时,光催化活性降低,因为高温焙烧会引起样品的团聚现象,样品的粒径变大,比表面变小,使得光催化活性降低^[16-17]。另一方面,高温焙烧使样品的晶相也发生了变化,由图 1(a)可知,当焙烧温度为 600 °C 时,所得样品主要为 CuO/Al₂O₃ 复合物,同时含有少量 CuAl₂O₄。700 和 800 °C 样品主要为 CuO/CuAl₂O₄ 复合物,而 900 °C 焙烧得到的产物只有 CuAl₂O₄ 相,

表明随着焙烧温度的升高,CuO 与 Al₂O₃ 发生反应形成了 CuAl₂O₄。高温焙烧有利于得到 CuAl₂O₄ 相,其光催化效果相应降低^[11]。

图 6(b)所示为添加 10% PEG-4000 所得样品对甲基橙溶液降解效果。由图 6(b)可知,对于添加 PEG-4000 所得样品,其光催化活性变化趋势与未加 PEG-4000 样品基本一致。随着焙烧温度的增加,光催化活性先升高后降低,其原因类似于未添加 PEG-4000 所得样品的。但在相同焙烧温度下,添加 PEG-4000 所得样品光催化活性均高于未加 PEG-4000 样品的。600 °C 焙烧所得样品具有最佳的光催化活性,60 min 内,0.5 g/L 样品对甲基橙的脱色率为 96.7%,相比未加 PEG-4000 样品提高了 6.5%。一方面 PEG-4000 加入可减轻产物的团聚现象^[18],增大比表面积(见表 1),大比表面样品能够提供更多的活性位点供反应物分子吸附,从而提高光催化效率^[19-20]。同时,从图 1(b)的 XRD 谱可知,600 °C 焙烧的样品中只有 CuO 与 Al₂O₃ 衍射峰,而没有检测到活性相对较弱的尖晶石 CuAl₂O₄。700 °C 以后,开始出现 CuAl₂O₄ 相,因而,光催化活性有所降低。但焙烧温度升高至 900 °C 时,添加 PEG-4000 的样品对甲基橙的脱色率仍有 56.8%,而未加 PEG-4000 的样品对甲基橙的脱色率仅为 37.5%,归因于 900 °C 焙烧时,未加 PEG-4000 的样品中只有 CuAl₂O₄ 相,而添加 PEG-4000 的样品中 CuAl₂O₄ 与 CuO 并存,二者之间可形成纳米复合半导体,使 CuAl₂O₄ 产生的电子-空穴对被有效分离,从而表现出比未加 PEG-4000 更高的光催化效率。

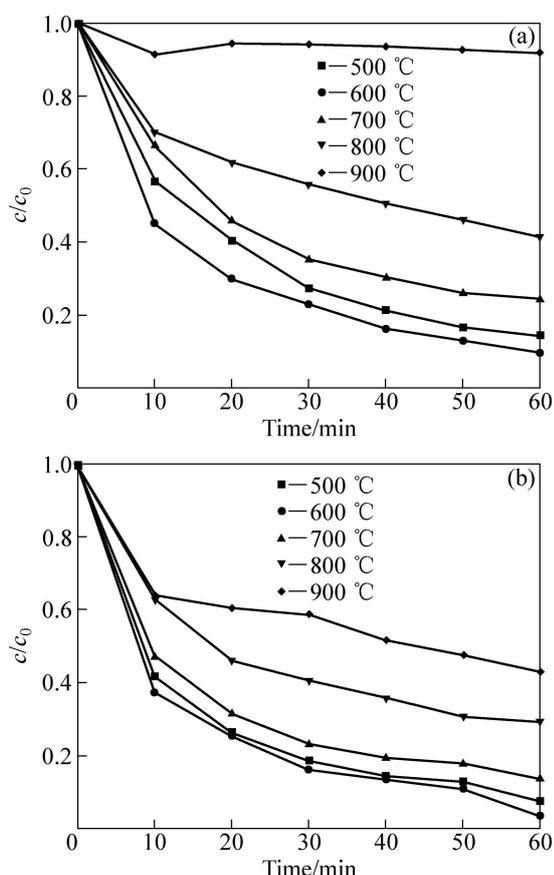


图 6 PEG-4000 和焙烧温度对甲基橙降解的影响

Fig. 6 Effects of PEG-4000 and calcination temperature on methyl orange degradation: (a) Without PEG-4000; (b) With 10% PEG-4000

3 结论

1) 以葡萄糖为模板,在 PEG-4000 的辅助作用下,一步水热法制得多孔状 CuO/Al₂O₃ 复合光催化剂,此光催化剂具有较高的比表面积和光催化活性。添加 10% PEG-4000 经 600 °C 焙烧 4 h 样品比表面积达 167.1 m²/g,孔体积为 0.78 cm³/g,明显高于未加 PEG-4000 样品的。

2) PEG-4000 和焙烧温度对样品晶型和光催化活性有较大影响。添加 10% PEG-4000 所得样品前驱体经 600 °C 焙烧 4 h 获得 CuO/Al₂O₃ 复合光催化剂,0.5 g/L 催化剂在 60 min 内对浓度为 25 mg/L 甲基橙的脱色率达 96.7%。PEG-4000 的存在抑制了 CuAl₂O₄ 的生成,有利于高温下保持样品的光催化活性。

REFERENCES

- [1] JIANG X Y, LOU L P, CHEN Y X, ZHENG X M. Effects of CuO/CeO₂ and CuO/gamma-Al₂O₃ catalysts on NO plus CO reaction[J]. *J Mole Catal A*, 2003, 197(1/2): 193–205.
- [2] 葛东来, 范迎菊, 尹 龙, 孙中溪. 连续在线原位 ATR-FTIR 技术测定介孔 CuAl₂O₄ 对黄药的吸附[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(2): 371–376.
GE Dong-lai, FAN Ying-ju, YIN Long, SUN Zhong-xi. Determination of the adsorption of xanthate on mesoporous CuAl₂O₄ using a continuous online in situ ATR-FTIR technology[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2013, 29(2): 371–376.
- [3] GHERBI R, NASRALLAH N, AMRANE A, MAACHIA R, TRARI M. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the new hetero-system CuAl₂O₄/TiO₂[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186: 1124–1130.
- [4] MIWA T, KANECO S, KATSUMATA H, SUZUKI T, OHTA K, VERMA S C. Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 6554–6560.
- [5] 方 萍, 谢云龙, 罗孟飞, 黄 炜. CuO/Al₂O₃ 催化剂高温固相反应的原位 XRD 和 Raman 研究[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(1): 102–105.
FANG Ping, XIE Yun-long, LUO Meng-fei, HUANG Wei. In-situ XRD and Raman spectroscopic study on the solid state reaction of CuO/Al₂O₃ catalysts at high temperature[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2005, 21(1): 102–105.
- [6] SHAHEEN W M. Thermal solid-solid interaction and catalytic properties of CuO/Al₂O₃ system treated with ZnO and MoO₃[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 385(1/2): 105–108.
- [7] DERAZ N A M. Surface and catalytic properties of Co₃O₄-doped CuO-Al₂O₃ catalysts[J]. *Colloids Surf A*, 2002, 207(1/3): 197–203.
- [8] 张 丽, 阎建辉, 周民杰, 杨亚辉, 刘又年. 高比表面空心球状 ZnO/ZnAl₂O₄ 复合光催化剂制备及活性[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(9): 1827–1834.
ZHANG Li, YAN Jian-hui, ZHOU Min-jie, YANG Ya-hui, LIU You-nian. Synthesis and photocatalytic property of hollow sphere-like ZnO/ZnAl₂O₄ composite photocatalysts with high specific surface area[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2012, 28(9): 1827–1834.
- [9] YAO M H, TANG Y G, ZHANG L, YAN J H. Photocatalytic activity of CuO towards HER in catalyst from oxalic acid solution under simulated sunlight irradiation[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(10): 1944–1949.
- [10] JACOB K T, ALCOOK C B. Thermodynamics of CuAlO₂ and CuAl₂O₄ and phase equilibria in the system Cu₂O-CuO-Al₂O₃[J]. *J Am Ceram Soc*, 1974, 58(5/6): 192–195.
- [11] SALAVATI-NIASARI M, DAVAR F, FARHADI M. Synthesis and characterization of spinel-type CuAl₂O₄ nanocrystalline by modified sol-gel method[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2009, 51: 48–52.
- [12] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W. IUPAC commission on colloid and surface chemistry including catalysis[J]. *Pure Appl Chem*, 1985, 57: 603–607.
- [13] YU J G, LIU S W, YU H G. Microstructures and photoactivity of mesoporous anatase hollow microspheres fabricated by fluoride-mediated self-transformation[J]. *J Catal*, 2007, 249: 59–66.
- [14] ZHANG Y, YU M H, ZHOU L. Organosilicon multilamellar vesicles with tunable number of layers and sponge-like walls via one surfactant templating[J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 6238–6243.
- [15] LI X L, ZHANG R F. Valences analysis of copper by XPS and X-ray induced auger spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1996, 16(13): 119–123.
- [16] XU J S, XUE D F, YAN C L. Chemical synthesis of NaTaO₃ powder at low temperature[J]. *Mater Lett*, 2005, 59: 2920–2922.
- [17] WANG X J, LI F T, HAO Y J, LIU S J, YANG M L. TiO₂/SBA-15 composites prepared using H₂TiO₃ by hydrothermal method and its photocatalytic activity[J]. *Mater Lett*, 2013, 99: 38–41.
- [18] SHEN S, HIDAJAT K YU L E. Simple hydrothermal synthesis of nanostructured and nanorod Zn-Al complex oxides as novel nanocatalysts[J]. *Adv Mater*, 2004, 16(6): 541–545.
- [19] LI F B, LI X Z, HOU M F. Enhanced photo-catalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, 285: 181–189.
- [20] YU J G, WANG W G, CHENG B, SU B L. Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders[J]. *Appl Catal B: Envir*, 2007, 69: 171–180.

(编辑 李艳红)