

纳米晶 CuAl_2O_4 的合成、表征及光催化性能研究

骆凡¹, 吴季怀¹, 林建明¹, 胡东红², 杨媛媛¹, 张云霞¹

(1. 华侨大学材料物理化学研究所, 福建泉州 362021; 2. 泉州师范学院, 福建泉州 362000)

摘要: 本文通过有机物前驱体法制备尖晶石型 CuAl_2O_4 纳米晶, 利用 TG-DTA、XRD、TEM、UV-VIS 等分析手段表征了前驱体和 CuAl_2O_4 粉体。结果表明, CuAl_2O_4 在热处理中出现了 CuO 中间相, 经 900℃ 焙烧得到单相 CuAl_2O_4 。800℃ 的 CuAl_2O_4 的禁带宽度为 1.92 eV, 颗粒直径在 20~40 nm, 具有最佳的光催化活性: 在紫外光辐照 2 h 对甲基橙的降解率为 99%, 在可见光和太阳光下也具有较高的活性。

关键词: 催化化学; 铝酸铜; 有机物前驱体法; 尖晶石

中图分类号: TQ032 文献标识码: A 文章编号: 1673-7180(2008)04-0263-5

Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanocrystalline CuAl_2O_4

LUO Fan¹, WU Jihuai¹, LIN Jianming¹, HU Donghong², YANG Yuanyuan¹, ZHANG Yunxia¹

(1. Institute for Materials Physical Chemistry of Huaqiao University, Quanzhou, Fujian 362021;

2. Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000)

Abstract: Spinel-type CuAl_2O_4 nanocrystalline was prepared by organic precursor method in this paper. The precursor and CuAl_2O_4 powder was characterized by TG-DTA, XRD, TEM, UV-VIS, etc. The result suggested that an intermediate-phase CuO appeared in the system of CuAl_2O_4 during the heat treatment and disappeared at 900℃. The band gap of CuAl_2O_4 obtained at 800℃ is 1.92 eV and its particle diameter ranges from 20 to 40 nm. The sample had the highest photocatalytic activity: the efficiency of methyl orange photodegradation can reach 99% after ultraviolet illumination for 2 h and it also has high photocatalytic activity under visible light and sunshine.

Key words: catalysis chemistry; CuAl_2O_4 ; organic precursor method; spinel

尖晶石型复合氧化物(AB_2O_4)作为一类重要的无机功能材料,具有熔点高、热稳定性好、硬度高、耐腐蚀等特点,在陶瓷、电子、航空等领域均有广泛的应用。近年来,许多学者研究发现尖晶石氧化物也可用作光催化材料。李新勇等^[1,2]研究发现

ZnFe_2O_4 是一种化学稳定性好、光电转化效率高的尖晶石型光催化剂; Bessekhoud 等^[3]发现 p 型半导体 AMn_2O_4 (A=Cu, Zn)在可见光下能够光解水释放 H_2 ; Tang 等^[4]采用高温固相法制备的 CaIn_2O_4 在 $\lambda > 420$ nm 的可见光照射下,对浓度为

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20060385001)

作者简介: 骆凡 (1982-), 男, 硕士研究生

通信联系人: 吴季怀, 教授, jhwu@hqu.edu.cn

47.8 $\mu\text{mol/L}$ 的亚甲基蓝的脱色率接近 100%。尖晶石型化合物由于其禁带宽度小, 稳定性好, 是一类具有潜在应用价值的光催化剂。

关于尖晶石的制备方法很多, 按反应介质可分为固相法、液相法和气相法。传统方法是高温煅烧混合氧化物, 由于存在温度高、效率低、产物颗粒大等问题而未得到广泛使用。近几年来发展了许多合成尖晶石粉体的湿化学方法, 如共沉淀法^[5-7]、金属醇盐的 Sol-Gel 法^[8-9]、水热法^[10]、有机物前驱体法^[11,12]等。其中有机物前驱体法(又称化学络合法)被认为是合成纳米材料的有效方法, 具有能在原子级水平均匀混合、化学计量易控制等优点^[13-14]。

本文以价格低廉的硝酸盐和三乙醇胺为原料, 采用有机物前驱体法合成尖晶石型 CuAl_2O_4 粉体, 对其结构和光催化活性进行研究。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料均为分析纯, 包括硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 上海振欣公司), 硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 上海国药公司), 三乙醇胺($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, 上海国药公司), 硝酸(HNO_3 , 上海国药公司)和甲基橙($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{SNa}$, 上海试剂三厂)。

1.2 样品制备和表征

将摩尔比 1:2 的硝酸铜和硝酸铝溶于水, 搅拌下加入三乙醇胺(三乙醇胺和金属离子的摩尔比为 3:1)。混合均匀, 加酸调节至溶液透明并加热到 225 $^{\circ}\text{C}$ 。溶液蒸发沸腾转化为褐色膨胀的粘稠胶体, 同时产生大量棕色气体, 最后留下疏松的黑灰色粉末(前驱体, precursor)。将前驱体研细, 放入马弗炉中焙烧 2 h, 冷却得 CuAl_2O_4 粉体。

用 SDT 2960 Simultaneous 热分析仪(美国 TA 公司)在 N_2 气氛下对前驱体粉末进行 TG-DTA 分析, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 采用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 公司, Cu 靶, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, 管压 40 kV, 管流 40 mA)分析粉体物相结构; 用 JEM-2010 透射电子显微镜(日本电子 JEOL)进行样品形貌表征; 用 Shimadzu UV-3100 型分光光度计(日本岛津株式会社)分别以 BaSO_4 和蒸馏水为参比测定 CuAl_2O_4 的紫外-可见漫反射光谱和甲基橙溶液的吸光度; 用 LG10-2.4A 高速离心机(北京医用离心机厂)分离光催化反应液。

浓度较低时, 在波长 460 nm 有最大吸光度的甲

基橙溶液的脱色率可用朗伯-比尔定律来计算:

$$D = 1 - \frac{E}{E_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: D 为染料在反应中的脱色率, E_0 为染料在一定波长处的最大吸光度, E 为光照一定时间后染料在该波长处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的热重-差热分析

图 1 所示为 CuAl_2O_4 前驱体在 N_2 气氛下的 TG-DTA 图。从图中可知, 前驱体的质量损失主要包括 3 个过程: 第 1 阶段的质量损失可能是吸附水的脱除, 对应在 DTA 曲线上出现了吸热峰; 第 2 阶段质量损失发生在 300 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$, 在 DTA 曲线表现为宽泛的放热峰, 主要是金属-三乙醇胺形成的络合物和硝酸根的氧化分解; 第 3 阶段质量损失在 600 $^{\circ}\text{C}$ ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ 之间。当反应完全后, 粉末的质量损失程度减小, TG 曲线趋于平稳, DTA 曲线上无明显吸/放热现象。其中 841 $^{\circ}\text{C}$ 的小放热峰表明可能有新相生成。

整个热分解过程产生了大量的气体, 如 CO 、 CO_2 、 NO_2 和水蒸气, 反映在 TG 曲线中约有 60% 的质量损失。

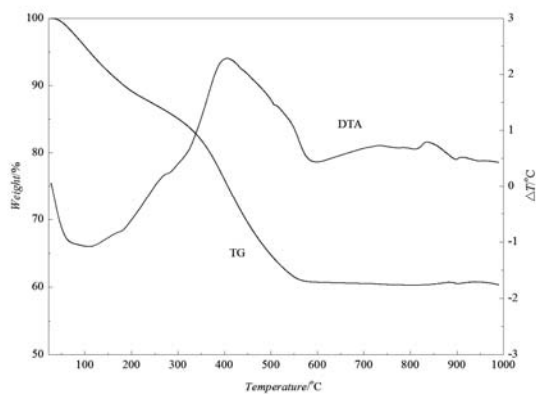


图 1 CuAl_2O_4 前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of CuAl_2O_4 precursor

2.2 物相分析

图 2 所示为 CuAl_2O_4 前驱体及产物的 XRD 谱。由图可知, 800 $^{\circ}\text{C}$ 已有 CuAl_2O_4 晶相形成, 900 $^{\circ}\text{C}$ 产物的晶化峰根据 JCPDS(33-0448)归属, 全部来源于 CuAl_2O_4 晶相。

从图上可以看出, 焙烧产物中不仅有 CuAl_2O_4 , 而且出现了 CuO ($2\theta=35.5^{\circ}$ 和 38.7° 是 CuO 两处较强

的特征峰), 直到 900°C 才形成单一 CuAl₂O₄ 晶相。采用其它制备方法^[7]也出现 CuO 中间相的现象。结合 TG-DTA 图, 这可能是反应中 Cu²⁺被三乙醇胺络合, 焙烧时还原为 Cu⁺; 在移除有机物后, Cu⁺被氧化成 Cu²⁺出现 CuO 和 CuAl₂O₄ 共存的情形; 反应继续进行, CuO 相消失, XRD 谱显示出单相的 CuAl₂O₄。

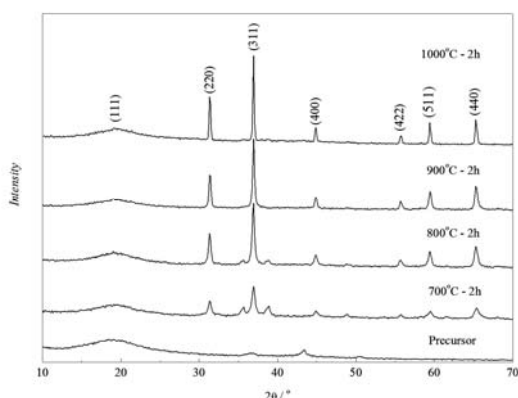


图 2 不同温度下焙烧 2 h 的 CuAl₂O₄ 的 XRD 谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of CuAl₂O₄ powders calcined at different temperatures for 2 h

对于粉体的某一粒晶粒而言, 衍射 hkl 的面间距 d_{hkl} 和晶面层数 N 的乘积就是晶粒在垂直于此晶面方向上的粒径 D_{hkl} 。因此根据 Scherrer 公式^[15]可得 CuAl₂O₄ 粒径:

$$D_{hkl} = Nd_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2)$$

式中, λ 为 X 射线的波长, θ 为衍射 hkl 的布拉格角, β_{hkl} 为衍射线变宽时衍射 hkl 的半峰宽 (FWHM)。

表 1 不同焙烧温度的 CuAl₂O₄ 平均晶粒尺寸

Tab. 1 The average crystallite size of CuAl₂O₄ powders calcined at different temperatures

Temperature/°C	D/nm
700	12.4
800	17.7
900	25.5
1000	38.6

表 1 所列为根据 CuAl₂O₄ 的 XRD 谱中 d_{220} 、 d_{311} 、 d_{511} 和 d_{440} 的半峰宽计算平均后得到的粒径。由表可知,

CuAl₂O₄ 晶粒在 700 ~ 900°C 缓慢生长, 升至 1000°C 时显著增大。

2.3 光催化活性

光催化实验在一个三层同心圆柱状的反应器中进行。反应器分为 3 部分: 光源 (高压汞灯或金属卤化物灯) 垂直置于内部上方; 汞灯外为石英冷阱, 内径为 10 cm, 内通冷却水使反应器内维持常温; 最外层是玻璃制的反应池, 内径 12.5 cm, 池中放置染料和催化剂。

在 50 mL 浓度为 10 mg/L 甲基橙水溶液中加入 0.1 g CuAl₂O₄ 粉末, 搅拌并在光源下辐照 2 h。每隔一定时间取出反应液, 静置并离心后取上层清液, 利用分光光度计测定降解率, 作为评判 CuAl₂O₄ 的光催化活性的依据。

(1) 热处理温度的影响

图 3 所示为不同温度的 CuAl₂O₄ 在 GGU-100W 紫外高压汞灯 (上海亚明灯泡厂) 下辐照 2 h 的光催化效果。由图可知, 800°C 的 CuAl₂O₄ 光催化活性最高, 甲基橙的脱色率达 99%。之后催化活性随温度的升高而逐渐下降。这主要是因为温度的升高使 CuAl₂O₄ 晶体逐渐完善, CuAl₂O₄ 的含量越来越多, 因而产物的光催化活性越来越高; 但温度过高又会造成催化剂烧结, 使晶体局部增长过快, 晶粒变大, 导致光催化性能下降。

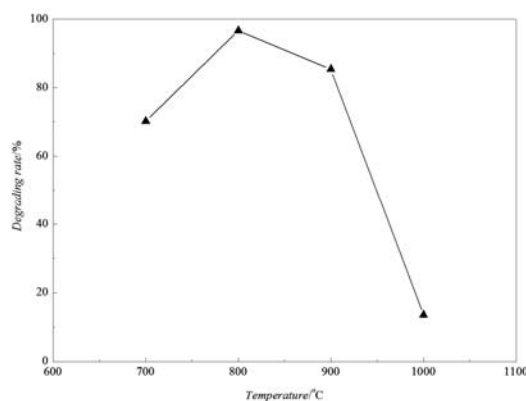


图 3 不同焙烧温度对 CuAl₂O₄ 光催化降解甲基橙的影响
Fig. 3 Effect of CuAl₂O₄ calcined at different temperatures on photodegradation of methyl orange

(2) 不同光源的影响

同时研究了 CuAl₂O₄ 在不同光源下的光催化活性。固定甲基橙的浓度、体积和催化剂的用量, 将反应器分别在 GGU-100W 紫外高压汞灯 (UV Hg Lamp, 上

海亚明灯泡厂)、400 W 金属卤化物灯 (Metal Halide Lamp, 常州市武进金陵灯具厂) 和太阳光下 (Sunshine, 8 月份福建泉州 13:00 ~ 15:00) 辐照 2 h, 定时取样, 静置、离心和测定 (见图 4)。

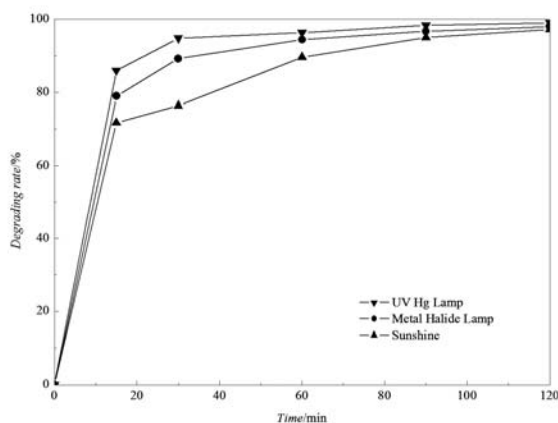


图 4 不同光源对 800°C 焙烧的 CuAl_2O_4 降解甲基橙的影响

Fig. 4 Effect of different light sources on photodegradation of methyl orange by CuAl_2O_4 powders calcined at 800°C

从图 4 可知, 在紫外光下 CuAl_2O_4 对甲基橙的脱色率最高; 当光源为 400 W 金属卤化物灯和太阳光时, 2 h 的降解率分别为 98% 和 97.2%。这表明 CuAl_2O_4 在可见光下具有较高的催化活性, 可达到在太阳光下降解甲基橙的目的。

2.4 形貌分析

图 5 所示为 800°C 焙烧 2 h 的 CuAl_2O_4 的 TEM。可以看出, CuAl_2O_4 颗粒呈不规则片状, 粒径为 20 ~ 40 nm, 可能存在轻度团聚而呈雾状。这与表 1 所列计算得到粒径并不一致。这是因为利用半峰宽计算得到的是晶粒的大小, 忽略团聚现象, 而电镜观察的结果则与晶粒是否团聚密切相关。

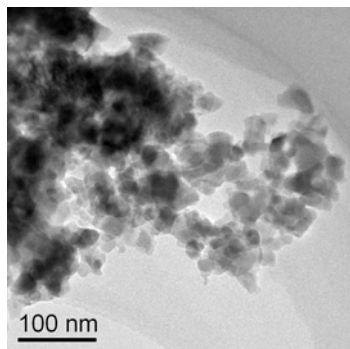


图 5 800°C 焙烧的 CuAl_2O_4 的 TEM 图片

Fig. 5 TEM image of CuAl_2O_4 powder calcined at 800°C

2.5 漫反射光谱

研究材料的紫外-可见漫反射光谱可以获得其光响应特性。根据 Kubelka-Munk 函数^[16]以及波长与能量的关系:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad (3)$$

$$E_g = hc / \lambda = 1240 / \lambda \quad (4)$$

式中, R 是实验得到的反射率, h 为 Planck 常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), c 为光速 ($2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)。

在图中作出 $F(R)^2$ 与光子能量的关系后, 由直线外推法沿带边波长外延至 x 轴 (能量) 上一点得到 CuAl_2O_4 的禁带宽度 (图 6)。由图可知, 800°C 的 CuAl_2O_4 的禁带宽度仅有 1.92 eV, 这与 CuAl_2O_4 对可见光和太阳光响应良好和具有高活性的结果是吻合的。

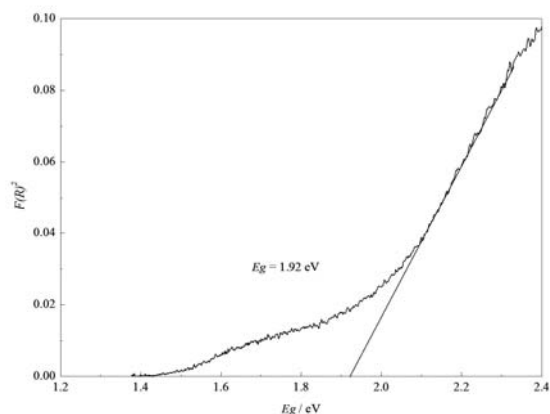


图 6 800°C 焙烧的 CuAl_2O_4 的漫反射光谱

Fig. 6 Diffuse reflection ultraviolet-visible spectra of CuAl_2O_4 calcined at 800°C

3 结论

本文以有机物前驱体法制备了 CuAl_2O_4 光催化剂, 利用 TG-DTA、XRD、TEM、UV-VIS 等分析手段对 CuAl_2O_4 的晶相组成、形貌特性和光催化活性进行表征。结果表明, 前驱体在 800°C 焙烧 2 h 得到 CuAl_2O_4 晶相, 产生的中间相 CuO 在 900°C 完全消失。800°C 焙烧的 CuAl_2O_4 的禁带宽度为 1.92 eV, 颗粒直径在 20 ~ 40 nm, 具有最佳的光催化活性: 经紫外光辐照 2 h 对甲基橙的降解率达 99%, 在可见光和太阳光下也具有较高活性。

[参考文献](References)

- [1] 李新勇, 李树本, 吕功煊. 纳米尺寸铁酸锌半导体光催化的表征及催化性能研究[J]. 分子催化, 1996, 10(3): 187 ~ 193.

- LI Xinyong, LI Shuben, LÜ Gongxuan. Characterization of nanometer-size $ZnFe_2O_4$ semiconductor catalyst and their catalytic activity study[J]. Journal of molecular catalysis(China), 1996, 10(3): 187~193. (in Chinese)
- [2] 李纪连, 李新勇, 李文钊. 铁酸锌纳米半导体电极制备及其光电化学性质研究[J]. 南昌大学学报(理科版), 1997, 21(1): 58~62.
- LI Jilian, LI Xinyong, LI Wenzhao. Preparation and photo electrochemical properties of $ZnFe_2O_4$ nano semiconductor electrode[J]. Journal of Nanchang university(natural science), 1997, 21(1): 58~62. (in Chinese).
- [3] Bessekhoud Y, Trari M. Photocatalytic hydrogen production from suspension of spinel powders AMn_2O_4 (A= Cu and Zn)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(4): 357~362.
- [4] Tang J, Zou Z, Yin J, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue on $CaIn_2O_4$ under visible light irradiation[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 382(1-2): 175~179.
- [5] 马亚鲁. 化学共沉淀法制备镁铝尖晶石粉末的研究[J]. 无机盐工业, 1998, 30(1): 3~4.
- MA Yalu. The preparation of $MgAl_2O_4$ powder by chemical co-precipitation method[J]. Inorganic chemicals industry, 1998, 30(1): 3~4. (in Chinese)
- [6] Li J, Ikegami T, Lee J, et al. Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(2): 139~148.
- [7] 隋小涛, 于乔, 姜妍彦, 等. 纳米 $CuAl_2O_4$ 粉体的合成工艺条件及其表征[J]. 传感技术学报, 2006, 19(5): 2351~2353.
- SUI Xiaotao, YU Qiao, JIANG Yanyan, et al. Characterization and condition of synthesizing $CuAl_2O_4$ nanoparticles[J]. Chinese journal of sensors and actuators, 2006, 19(5): 2351~2353. (in Chinese).
- [8] Shlono T, Shiono K, Miyimoto K. Synthesis and characterization of $MgAl_2O_4$ spinel precursor from a heterogeneous alkoxide solution containing fine MgO powder[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(1): 235~237.
- [9] Julien P, Mireille R, Serge V. Influence of the sol-gel synthesis on the formation of spinel $MgAl_2O_4$ [J]. Materials Research Bulletin, 1998, 33(11): 1717~1724.
- [10] Wrzyszc J, Zawadzki M, Trawczynski J, et al. Some catalytic properties of hydrothermally synthesised zinc aluminate spinel[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 210(1-2): 263~269.
- [11] Montouillout V, Massiot D, Douy A, et al. Characterization of $MgAl_2O_4$ precursor powders prepared by aqueous route: spinel compounds: structure and properties relations[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(12): 3299~3304.
- [12] 罗红玉, 田熙科, 杨超, 等. 尖晶石型 $CoAl_2O_4$ 纳米粉体的合成及表征[J]. 地球科学 - 中国地质大学学报, 2005, 30(2): 191~194.
- LUO Hongyu, TIAN Xike, YANG Chao, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline $CoAl_2O_4$ spinel powders[J]. Earth science - Journal of China university of geosciences, 2005, 30(2): 191~194. (in Chinese)
- [13] 赵九蓬, 强亮生, 张蕾. 有机凝胶法制备 $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ 铁电薄膜及其电性能研究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(1): 144~150.
- ZHAO JiuPeng, QIANG Liangsheng, ZHANG Lei. Preparation of SBN thin films by the organic gel method and the electrical properties[J]. Journal of inorganic materials, 2005, 20(1): 144~150. (in Chinese)
- [14] 颜旭, 李世梁, 韩相华, 等. 钴铁氧体复合纳米颗粒的制备及其磁性[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2006, 42(1): 72~73.
- YAN Xu, LI Shiliang, HAN Xianghua, et al. Fabrication and magnetic properties of cobalt ferrite composite nanoparticles[J]. Journal of Lanzhou university(natural science), 2006, 42(1): 72~73. (in Chinese)
- [15] Tomita A, Sato T, Tanaka K, et al. Luminescence channels of manganese-doped spinel[J]. Journal of Luminescence, 2004, 109(1): 19~24.
- [16] Kubelka P, Munk F. An article on optics of paint layers[J]. Z tech Physik, 1931, 12(5): 593~595.