

文章编号: 0253-2409(2013)06-0741-07

## 简单浸渍法制备纳米 CuO/TiO<sub>2</sub> 及其光催化剂活性

王保伟, 孙启梅, 李艳平, 刘思含

(天津大学化工学院 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要:** 以 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 和 P25 为前躯体, 通过简单浸渍法制备了 CuO/TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 利用 N<sub>2</sub> 物理吸附、XRD、TEM、UV-vis 漫反射光谱分析了催化剂的结构特性。研究了 Cu 组分的负载量、催化剂在反应液中的分散量、催化剂焙烧温度、反应液中甲醇浓度对 CuO/TiO<sub>2</sub> 光催化反应产氢活性的影响, 并考察了催化剂的稳定性, 提出了该体系光催化反应的机理。结果表明, Cu 的适宜负载量为 2.0% ~ 7.5% (质量分数), 在 Cu 质量分数 2.0%、催化剂焙烧温度 350 °C、甲醇的体积浓度为 10%、催化剂分散量为 1.0 g/L 时, 产氢活性可达到 1 022 μmol/(h·g), 并且该催化剂具有较好的稳定性。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; CuO; 光催化; 氢气; 可见光

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

### Photocatalytic activity of nano-CuO/TiO<sub>2</sub> composites prepared by a simple impregnated method

WANG Bao-wei, SUN Qi-mei, LI Yan-ping, LIU Si-han

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of the Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** CuO/TiO<sub>2</sub> composites were prepared by a simple impregnated method with Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O and P25 as precursors. The characteristic of photocatalysts were analyzed by N<sub>2</sub>-physisorption, XRD, TEM, UV-vis DRS spectra. In this paper, the effects of Cu content, the scattered catalyst amount, calcination temperature of the photocatalyst and methanol concentration for the photocatalytic activity of CuO/TiO<sub>2</sub> composites were studied. We also investigated the stability of the catalyst and proposed a mechanism of the photocatalytic process. The results suggested that the appropriate content of Cu component in CuO/TiO<sub>2</sub> is 2.0% ~ 7.5% and hydrogen production rate can reach 1 022 μmol/(h·g) at 2.0% of Cu content, 10% of methanol concentration, 350 °C of calcination temperature and 1.0 g/L of scattered catalyst amount. It was also demonstrated that CuO/TiO<sub>2</sub> photocatalyst had a stable activity for H<sub>2</sub> evolution.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>; CuO; photocatalyst; hydrogen; visible light

化石燃料的短缺及其燃烧引起的严重污染促使人们不断开发可再生的清洁能源。氢气作为潜在的可再生能源, 成为替代化石燃料的最佳选择之一。而利用太阳能光催化分解水制氢也成为解决当前能源和环境问题的最佳途径。

自 Fujishima 等<sup>[1]</sup>用 TiO<sub>2</sub> 单晶电极实现光催化分解水以来, 光催化分解水制氢便受到各国科学家的广泛关注。世界各国学者也致力于光催化剂的研究, 文献<sup>[2]</sup>对可见光催化水解制氢催化剂进行了评述, 指出 TiO<sub>2</sub> 是廉价、无毒、化学与光化学性能稳定且具有较长使用寿命的光催化剂。但 TiO<sub>2</sub> 内光生电子和空穴复合的几率大且其带隙较宽仅能吸收占自然光 4% 的紫外光, 为了使它对光的吸收范围能够红移并降低光生电子和空穴的复合几率, 对其进行修饰以降低带隙是目前进行的主要工作。当今对 TiO<sub>2</sub> 进行修饰的主要方法有添加给电子物质<sup>[3,4]</sup>、

贵金属沉积<sup>[5,6]</sup>、阴、阳离子掺杂及共掺杂<sup>[7~10]</sup>、复合半导体<sup>[11]</sup>、石墨烯杂 TiO<sub>2</sub><sup>[12,13]</sup> 及 TiO<sub>2</sub> 的纳米化<sup>[14,15]</sup> 等。贵金属负载的 TiO<sub>2</sub> 光催化性能已得到了较好的效果, 但经济性及实际应用性相对较差。采用相对复杂的方法可制备具有较好光催化活性的 TiO<sub>2</sub> 类催化剂<sup>[9,14~16]</sup>, 但其制备工艺复杂, 不适于规模化生产。而用简单的制备方法制得 Cu 组分掺杂的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 即可表现出较高的光催化活性。Xu 等<sup>[6]</sup>分别用溶胶凝胶法、浸渍法、化学还原法、光化学沉积法制得 Cu 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 催化剂, 在所制备的催化剂上 Cu 组分都具有较好的分散性, 且光吸收边缘相对于 P25 均有所红移, 其产氢量为 9 ~ 20 mmol/(g·h)。Yu 等<sup>[17]</sup>利用传统的湿浸渍法制备了 CuO 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 催化剂, 结果表明, CuO 组分并没有插入到 TiO<sub>2</sub> 的晶格中, 仅分布在 TiO<sub>2</sub>

的表面且 Cu 在  $\text{TiO}_2$  中以  $\text{CuO}$  的形式存在,当  $\text{CuO}$  的质量分数为 1.3% 时催化剂产氢效率最高为  $2.061 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,在 365 nm 处的光量子效率为 13.4%。Montini 等<sup>[18]</sup>分别用溶胶-凝胶(SG)和沉淀法制备了纳米结构的  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  光催化剂,结果表明,溶胶凝胶法制得的催化剂中 Cu 具有更好的分散性,对比发现以  $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-SG}$  为催化剂时,乙醇作牺牲剂比甘油具有更好的产氢活性。Li 等<sup>[19]</sup>以浸渍-还原法制得了壳核结构的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$  纳米管(NTAs),由于表面  $\text{Cu}_2\text{O}$  与 Cu 的等离子体效应使得  $\text{TiO}_2$  NTAs 的吸收扩展至 400 ~ 700 nm,且  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$  的光催化产氢活性为  $\text{TiO}_2$  NTAs 的 12 倍。本实验采用铜的氧化物来修饰  $\text{TiO}_2$ ,通过简单浸渍法将铜组分分散到  $\text{TiO}_2$  上,然后对其光催化性能进行研究,并讨论了不同实验条件对其光催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 光催化剂 $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ 的制备

采用浸渍法制得不同  $\text{CuO}$  负载量的  $\text{TiO}_2$  催化剂。具体操作如下,将一定量的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  加入 15 mL 的去离子水中,搅拌溶解后加入 5.0 g  $\text{TiO}_2$  形成泥浆,然后将其放在超声波清洗器中超声,再在磁力搅拌器上搅拌得到均相的泥浆后放在恒温水浴锅中蒸干后,在烘箱中  $120^\circ\text{C}$  干燥 12 h,最后将其放在马弗炉中进行焙烧。

### 1.2 光催化剂 $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ 的表征

$\text{CuO}/\text{TiO}_2$  分别经过以下仪器的表征或测试: $\text{N}_2$  物理吸附 (TriStar-3000, Micromeritics) 测催化剂的比表面积和孔分布; XRD (Rigaku D/MAX 2500V/PC X-射线衍射,  $\text{Cu K}\alpha$  作入射光线,衍射角  $10^\circ \sim 90^\circ$ ) 测催化剂中存在的晶体结构和催化剂的组成; TEM (Tecnai G2 F20 (FEI)) 表征催化剂表面样品的形态; UV-vis 漫反射光谱 (DRS, Jasco UV-3600 spectrometer) 测量催化剂在 200 ~ 800 nm 波长处对光的吸收能力。

### 1.3 催化剂光催化性能的评价

光催化反应在内置式的反应器(500 mL)中进行,用 500 W 的管式氙灯为光源,为保持恒温反应,在反应器与氙灯间有石英玻璃夹套,通循环冷却水带走氙灯照射产生的热量。将一定量粉末状的  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  分散到 450 mL 水甲醇混合液(甲醇体积浓度 10%)中,催化剂分散量为 1 g/L。反应混合物体系经超声处理 20 min 后加入反应器中,反应器底

部有磁力搅拌器,保持反应过程中催化剂在反应液中处于悬浮状态。光照前向反应器中持续通入  $\text{N}_2$  (30 min 左右)左右以除去反应液中的空气。反应产生的气体通过 SP-2100A 气相色谱分析,用 pH 计(雷磁, PHS-25)测量反应液的 pH 值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ 的结构特性

图 1 为不同铜含量催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可知,在铜组分含量较低时, XRD 谱图中未检测到其存在,当铜的含量较高(质量分数约大于等于 5.0%)时,在  $35.50^\circ$  和  $38.73^\circ$  处出现的两个峰表明了  $\text{Cu}^{2+}$  的存在,且随着铜组分含量的增加,峰强度不断增大。但未检测到其他铜的相关峰,这表明催化剂中铜主要以  $\text{CuO}$  的形式存在。这与 Xu 等<sup>[20]</sup>利用浸渍法制备的  $\text{CuO}-\text{TiO}_2$  中铜的存在方式一致。将浸渍法所得的催化剂与 P25 的 XRD 谱图相比较发现, P25 的峰型及峰位置都未发生改变,这表明,铜组分的加入并未改变 P25 的晶体形态及结构。

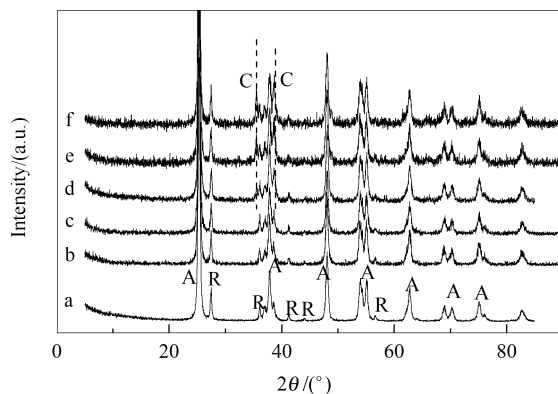


图 1 不同铜含量的  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  催化剂的 XRD 谱图  
Figure 1 XRD patterns of  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  with variation of Cu content

a ~ f: 0, 1.0%, 2.0%, 5.0%, 7.5% and 9.0%  
A: anatase; R: rutile; C:  $\text{CuO}$

图 2 为  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  催化剂的 TEM 及 HRTEM 图。由图 2 可以看出, Cu 组分较为均匀地分布在  $\text{TiO}_2$  表面上,且在其表面发生部分聚集。由图 2 (c) 知,在  $d=0.352$  及  $0.252$  nm 处分别对应于锐钛矿及黑铜矿,这与 XRD 中所检测到的晶相结构相一致。

图 3 为质量分数 7.5% 的  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  催化剂  $\text{N}_2$  吸附脱附及催化剂中的孔分布,其他组分的催化剂与此催化剂具有相类似的孔结构。由图 3 可知,此催化剂的孔主要为介孔,且孔均分布在  $2.0 \sim$

3.0 nm及 20 ~ 50 nm 处。同时,表 1 为不同铜含量的 CuO/TiO<sub>2</sub> 催化剂的比表面积、孔径及孔体积大小,由表 1 可知,随着铜组分含量的增多催化剂的比

表面积逐渐减小,且铜组分的添加使得 P25 的孔径及孔体积均有所增大,这可能是由于 CuO 的负载使得 TiO<sub>2</sub> 粒子间的空隙变大。

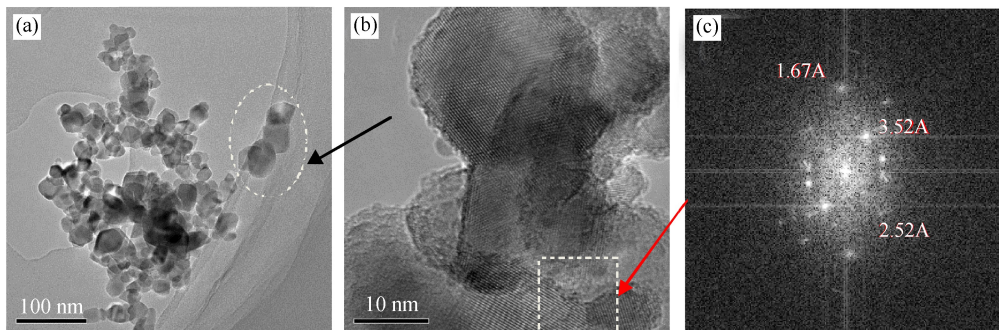


图 2 质量分数 7.5% 的 CuO/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 TEM 照片

Figure 2 TEM image of 7.5% -CuO/TiO<sub>2</sub>

(a): TEM; (b): HRTEM; (c): digital diffraction patterns (DDP) of the particles in squares

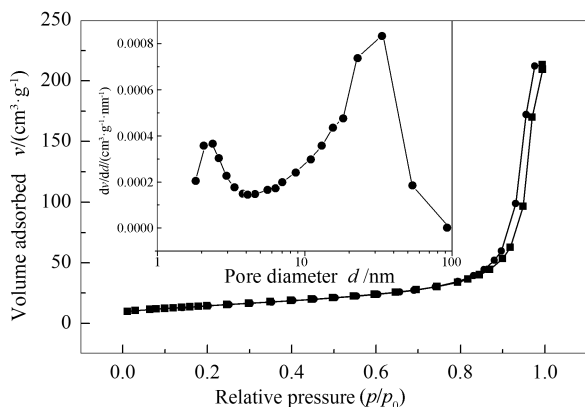


图 3 质量分数 7.5% 的 CuO/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线和孔分布曲线

Figure 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore-size distribution curves (inset) of 7.5% CuO/TiO<sub>2</sub> composite

表 1 不同铜含量的 CuO/TiO<sub>2</sub> 催化剂的比表面积、孔径及孔体积

Table 1 Specific surface area, pore diameter and pore volume of the TiO<sub>2</sub> with various content of Cu components

w / %	A <sub>BET</sub> / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> / nm	v <sub>g</sub> / (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )
0	54.3	14.3	0.194
1.0	51.7	26.7	0.375
2.0	51.4	22.2	0.331
5.0	47.9	23.7	0.309
7.5	45.7	21.1	0.251
9.0	45.0	25.2	0.284

图 4 为不同铜组分含量的 CuO/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 UV-vis 漫反射光谱图。由图 4 可知,所有催化剂粉体在 300 ~ 350 nm 处都具有很强的吸收峰,这主要是由于 TiO<sub>2</sub> 的存在,而当在 TiO<sub>2</sub> 上负载 Cu 组分

后,催化剂在 400 ~ 800 nm 处出现了较大的吸收且对光的吸收发生红移,这可归因于 Cu 组分在可见光区有较强的吸收峰,且随着铜组分含量的增大,催化剂对光的吸收能力逐渐增强。这主要是由于 CuO 的掺杂使得催化剂固有带隙减小、对光的捕获能力增强、光生电子空穴的分离能力增大,从而增强了催化剂的产氢活性。

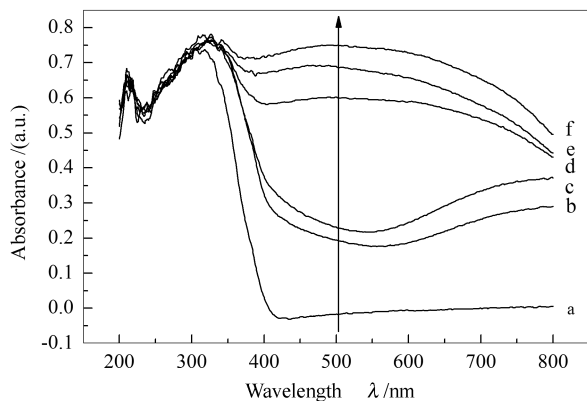


图 4 不同质量分数的铜负载的 TiO<sub>2</sub> 催化剂的 UV-vis DRS 谱图

Figure 4 UV-vis DRS spectra of TiO<sub>2</sub> photocatalyst with various Cu contents

a: pure P25; b: 1.0-CuO/TiO<sub>2</sub>; c: 2.0-CuO/TiO<sub>2</sub>; d: 5.0-CuO/TiO<sub>2</sub>; e: 7.5-CuO/TiO<sub>2</sub>; f: 9.0-CuO/TiO<sub>2</sub>

## 2.2 铜组分负载量对 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的影响

图 5 为不同 CuO 负载量的 TiO<sub>2</sub> 催化剂的产氢速率。由图 5 可以看出,随着 Cu 质量分数的增加, CuO/TiO<sub>2</sub> 催化剂的产氢活性迅速增大,但当 Cu 的质量分数大于等于 2.0% 时,继续增大 Cu 的负载量催化剂的产氢活性没有太大的变化直到 Cu 负载量



大于7.5%时其产氢活性才开始下降,即当铜负载量大于7.5%之后继续增加铜的含量其产氢活性会不断地降低。在铜负载量较低时,随着铜含量的增加,CuO/TiO<sub>2</sub>催化剂的光催化活性迅速增大,这表明Cu的负载使得TiO<sub>2</sub>对可见光的吸收能力增强,降低了TiO<sub>2</sub>的带隙,提高了TiO<sub>2</sub>的光催化性能。而当铜负载量过多时其产氢活性反而降低,其活性下降的原因可能是CuO负载量的增加使得TiO<sub>2</sub>的不透明度及对光的分散性增强,从而使辐射光透过反应悬浮液的数量迅速下降;同时过量的CuO也部分覆盖了TiO<sub>2</sub>表面的活性位,根据Bowker模型<sup>[21]</sup>,产氢的活性位可能位于TiO<sub>2</sub>上CuO的外围周边,在高负载量时,负载粒子的聚积使得总的周边长收缩,从而使催化剂活性降低;CuO在TiO<sub>2</sub>表面的聚集使得催化剂粒径急剧增大,催化剂颗粒粒径的增大也降低了催化剂的光催化活性。Gombac等<sup>[22]</sup>也提到,铜组分在TiO<sub>2</sub>表面的高度分散性及Cu组分与TiO<sub>2</sub>的表面接触情况对TiO<sub>2</sub>光催化活性的提高都有着重要的影响。

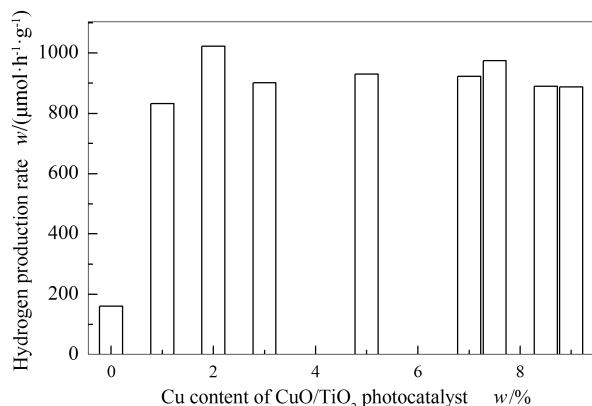


图5 不同CuO负载量的TiO<sub>2</sub>催化剂的产氢速率

Figure 5 Effect of Cu content in CuO/TiO<sub>2</sub> photocatalysts on H<sub>2</sub> generation rate

calcination temperature; 350 °C; scattered catalyst amount; 1 g/L; methanol concentration; 10%

### 2.3 焙烧温度对催化剂光催化性能的影响

不同焙烧温度对催化剂光催化活性的影响见表2。由表2可知,当催化剂在干燥后未焙烧时,催化剂的产氢活性很低,仅为350 °C焙烧时产氢活性的13%左右,当催化剂的焙烧温度为550、650 °C时,其产氢活性分别为350 °C焙烧时的60.9%和4.4%。产生这种结果的主要原因是,120 °C干燥时CuO/TiO<sub>2</sub>处于无定形状态,随着焙烧温度的增加,CuO/TiO<sub>2</sub>逐渐形成晶体,在300 °C时催化剂完全结晶<sup>[23]</sup>,焙烧温度继续增加使得催化剂的表面粒子聚

积,比表面积减小,CuO与TiO<sub>2</sub>之间的接触变弱,从而使得TiO<sub>2</sub>与CuO之间电子的传导能力变弱,TiO<sub>2</sub>表面电子-空穴结合的几率变大,同时,TiO<sub>2</sub>中锐钛矿的比例降低,这些因素都使其光催化活性降低,因此,催化剂的最佳焙烧温度在350 °C。

表2 不同焙烧温度下质量分数7.5%的CuO/TiO<sub>2</sub>催化剂的比表面积、孔径、孔体积及其产氢活性

Table 2 Specific surface area, pore diameter and pore volume of the 7.5% CuO/TiO<sub>2</sub> with various calcination temperature and H<sub>2</sub> generation rate

<i>t</i> / °C	<i>A</i> <sub>BET</sub> / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	<i>d</i> <sub>p</sub> / nm	<i>v</i> <sub>g</sub> / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	<i>w</i> <sub>H<sub>2</sub></sub> / (μmol·h <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
120	40.0	26.1	0.303	117
350	45.7	21.1	0.251	887
450	40.8	24.7	0.269	823
550	19.9	35.6	0.149	540
650	3.69	62.3	0.031	39.2

a; reaction condition: Cu content; 7.5%, scattered catalyst amount; 1 g/L; methanol concentration; 10%

### 2.4 反应液中甲醇的含量对光催化活性的影响

图6为质量分数7.5%的CuO/TiO<sub>2</sub>催化剂在不同甲醇含量反应体系中的产氢速率。

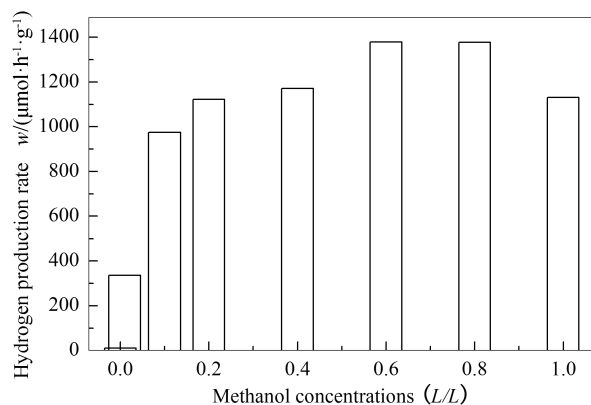


图6 反应液中不同甲醇含量对应的产氢速率

Figure 6 Effect of methanol concentration on H<sub>2</sub> generation rate

Cu content; 7.5%; calcination temperature; 350 °C; scattered catalyst amount; 1 g/L

由图6可知,在无甲醇时催化剂在水中的产氢速率很小,但只要加入很少量的甲醇其产氢活性就会立刻增加,且随着甲醇含量的增加产氢速率会迅速的增大,这主要是由于甲醇吸附到催化剂表面,作为电子供体,抑制了光催化剂表面电子与空穴的结合,使得电子能更有效地还原催化剂表面吸附的氢离子或水,从而使其产氢活性增大。该反应体系也可能存在合适的甲醇含量范围(甲醇体积分数为

60% ~ 80%), 过量的甲醇可能阻止 H<sup>+</sup> 在催化剂表面的吸附, 从而使得单位时间内 H<sup>+</sup> 与电子接触的几率降低, 进而产氢活性降低<sup>[24]</sup>。通过比较甲醇体积分数为 80% 和 100% 时光催化体系的产氢速率, 可以看出, 水在整个反应过程中也起到了消耗表面空穴即牺牲剂的作用<sup>[20]</sup>, 这也许是甲醇体积分数在 100% 时, 光催化体系的产氢活性会有所降低的原因。由图 6 还可以看出, 在甲醇体积分数为 10% 时, 该催化体系的产氢活性即有很大的提高, 继续增大甲醇含量, 体系光催化产氢速率变化不大, 同时从实际应用的角度来看, 甲醇浓度不会太高, 因此, 选择甲醇的体积分数为 10% 来研究。

## 2.5 不同光催化剂分散量对光催化性能的影响

催化剂分散量对反应体系产氢活性的影响见图 7。由图 7 可知, 随着催化剂分散量的增加, 反应体系的光催化产氢速率逐渐增加, 当分散量增加至一定值后继续增加其含量反而使得产氢速率降低, 故反应体系存在一个适宜的催化剂分散量 (0.6 ~ 1.0 g/L)。当催化剂分散量较小时, 光催化产氢的活性位数目及催化剂能吸收的光能都较少, 随催化剂分散量的增加, 催化产氢的活性位数目增多, 吸收的光能增多, 但超过一定的分散量后, 催化剂对光的反射增强, 抑制了催化剂对入射光的吸收, 使产氢活性降低。

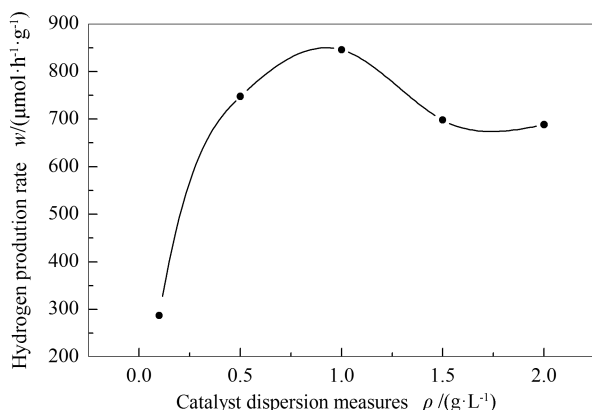


图 7 不同光催化剂分散量对反应体系产氢速率的影响

Figure 7 Effect of scattered catalyst amount on H<sub>2</sub> generation rate

Cu content: 7.5%; calcination temperature: 350 °C;  
methanol concentration: 10%

## 2.6 催化剂光催化的稳定性

催化剂的光催化活性随着反应时间的延长产氢速率的变化见图 8。由图 8 可知, 在无光照射时产氢速率几乎为零, 这表明了光照是光催化反应进行的一个必要条件。而在光照条件下, 反应刚开始时

产氢速率偏低, 这是由于牺牲剂及 H<sup>+</sup> 在催化剂表面都存在吸附-脱附稳定的过程, 在反应进行 1 h 后产氢速率基本稳定在 710 μmol/(g·h) 左右, 在反应 15 h 后产氢速率为初始时的 74.4%。反应前后的 pH 值测定显示溶液的 pH 值由 6.12 降低至 5.31, 这表明在整个反应过程中甲醇不断被氧化, 式 (1) ~ (3) 是 Chen 等<sup>[25]</sup> 提出的有关甲醇完全氧化的过程。但反应 17 h 后仍未检测到 CO<sub>2</sub>, 表明此时的甲醇并未完全氧化。

反应 15 h 后向反应液中加入 10 mL 的甲醇, 其产氢活性并没有提高, 这表明在整个反应过程中甲醇的消耗量很少, 对反应活性的影响也不是很大, 故反应活性降低的主要原因可能是由于催化剂表面上副产物的积累<sup>[23]</sup>、铜组分的流失、铜组分化学状态的变化<sup>[20]</sup>等一系列因素的影响。

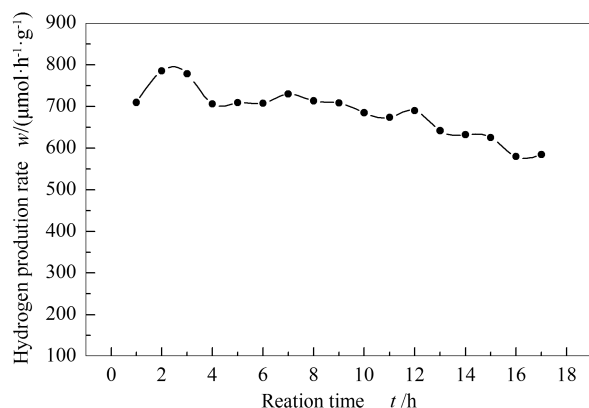


图 8 随着反应时间的进行反应体系的催化产氢速率  
Figure 8 Time course of H<sub>2</sub> evolution rate for 17 h irradiation  
Cu content: 7.5%; scattered catalyst amount: 1 g/L;  
methanol concentration: 10%;  
calcination temperature: 350 °C

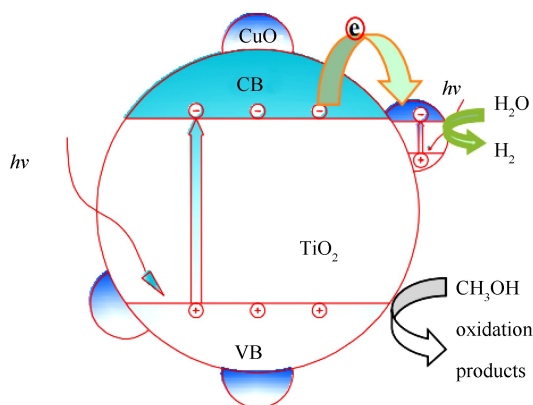
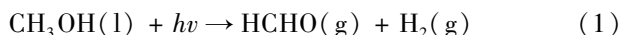
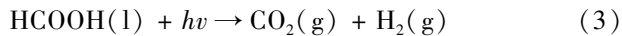
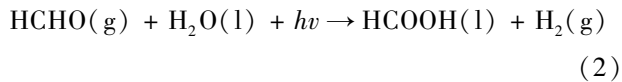


图 9 光催化反应机理示意图

Figure 9 Proposed mechanism for the enhanced photocatalytic activity of CuO/TiO<sub>2</sub>





## 2.7 催化剂 CuO/TiO<sub>2</sub> 的光催化机理

CuO/TiO<sub>2</sub> 光催化剂在甲醇存在的水溶液中光催化分解水的机理示意图见图9,由图9可知,光照时,TiO<sub>2</sub> 上的价带电子被激发跃迁到导带,由于CuO的导带比TiO<sub>2</sub> 的导带位低,被激发的电子能很快地转移至CuO的导带上,电子在CuO导带上的累积使其费米能级升高,形成了高还原态的CuO/TiO<sub>2</sub>,从而有利于将吸附在CuO表面的水或H<sup>+</sup>还原为H<sub>2</sub><sup>[26]</sup>,同时CuO导带的负移也有利于电子在TiO<sub>2</sub>与CuO粒子间的转移<sup>[27]</sup>,减少TiO<sub>2</sub>内

光生电子-空穴结合的几率,使得TiO<sub>2</sub>催化剂的带隙减小,从而增加了催化剂在UV-vis漫反射光谱中吸收边缘的红移。而在TiO<sub>2</sub>价带上的空穴也极易将吸附在催化剂表面的甲醇氧化为相应的氧化产物。这就有效地促进催化剂表面电子和空穴的分离,提高了光催化的效率。

## 3 结论

采用湿浸渍法可以制备具有良好光催化水分解制氢活性的纳米CuO/TiO<sub>2</sub>催化剂。结果表明,Cu组分负载量为2.0%(质量分数)、催化剂焙烧温度350℃、甲醇的体积分数为10%、催化剂分散量为1g/L时,产氢活性可达到1022 μmol/(h·g),并且该催化剂具有较好的稳定性。

## 参考文献

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**: 37-38.
- [2] 王保伟, 孙启梅. 可见光催化水解制氢催化剂研究进展[J]. *化学通报*, 2012, **75**(12): 1059-1068.  
(WANG Bao-wei, SUN Qi-mei. An overview of photocatalyst for water splitting producing hydrogen under visible-light irradiation[J]. *Chemistry Bulletin*, 2012, **75**(12): 1059-1068.)
- [3] WU Y Q, LU G X. The role of Cu(I) species for photocatalytic hydrogen generation over CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>[J]. *Catal Lett*, 2009, **133**(1): 97-105.
- [4] 彭绍琴, 刘雄鹰, 李越湘. 伊红-Y 敏化硫掺杂 TiO<sub>2</sub> 的制备及可见光光解水制氢性能[J]. *南昌大学学报*, 2008, **32**(5): 462-465.  
(PENG Shao-qin, LIU Xiong-ying, LI Yue-xiang. Preparation of sulfur-doped TiO<sub>2</sub> sensitized by Eosin Y and performance of photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. *Journal of Nanchang University*, 2008, **32**(5): 462-465.)
- [5] ICHIHASHI Y C, YAMAGUCHI M. Photodecomposition of water with methane over titanium oxide photocatalysts modified with metal[J]. *Res Chem Intermed*, 2010, **36**(5): 463-472.
- [6] XU S P, NG J W. Fabrication and comparison of highly efficient Cu incorporated TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen generation from water[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**(11): 5254-5261.
- [7] CHOI W Y, TEMIN A, HOFFMANN M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. *J Phys Chem*, 1994, **98**(51): 13669-13679.
- [8] LALITH K, REDDY J K. Continuous hydrogen production activity over finely dispersed Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> catalysts from methanol: Water mixtures under solar irradiation: A structure-activity correlation[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**(9): 3991-4001.
- [9] 陈孝云, 陆东芳, 黄锦锋, 卢燕凤, 郑建强. 离子液体-水混合介质中合成 N、F 共掺杂宽光谱响应多孔 TiO<sub>2</sub> 光催化剂及性能[J]. *物理化学学报*, 2012, **28**(1): 161-169.  
(CHEN Xiao-yun, LU Dong-fang, HUANG Jin-feng, LU Yan-feng, ZHENG Jian-qiang. Preparation and properties of N-F co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with wide range light response and multipore structure from ionic liquid-water mixture solvent[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, **28**(1): 161-169.)
- [10] SONG K X, ZHOU J H, BAO J C, FENG Y Y. Photocatalytic activity of (copper, nitrogen)-codoped titanium dioxide nanoparticles[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, **91**(4): 1369-1373.
- [11] 董源, 蒋淇, 杨开, 彭祥, 黄铁骑, 马紫峰, 上官文峰. 微波法制备 CdS-TiO<sub>2</sub>NT 复合催化剂及其在可见光下分解水制氢的性能[J]. *高校化学工程学报*, 2010, **24**(3): 416-421.  
(DONG Yuan, JIANG Qi, YANG Kai, PENG Xiang, HAUNG Tie-qi, SHANG GUAN Wen-feng. Preparation of CdS-TiO<sub>2</sub>NT composite catalysts by microwave irradiation method and its photocatalytic performance of splitting water to H<sub>2</sub> under visible light[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2010, **24**(3): 416-421.)
- [12] ZHANG X Y, SUN Y J. A green and facile synthesis of TiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, **37**(1): 811-815.
- [13] ZHANG X Y, LI H P, CUI X L, LIN Y H. Graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting[J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**(14): 2801-2806.
- [14] XU S P, DU A J H. Highly efficient CuO incorporated TiO<sub>2</sub> nanotube photocatalyst for hydrogen production from water[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**(11): 6560-6568.
- [15] XU S P, NG J W, DU A J H, LIU J C, SUN D D L. Highly efficient TiO<sub>2</sub> nanotube photocatalyst for simultaneous hydrogen production and copper removal from water[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**(11): 6538-6545.
- [16] ZHAO P J, WU R, HOU J, CHANG A M, GUAN F, ZHANG B. One-step hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of ultrafine Cu-nanodot-modified TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, **28**(8): 1971-1977.
- [17] YU J G, HAI Y. Photocatalytic hydrogen production over CuO-modified titania[J]. *Colloid Interface Sci*, 2011, **357**(1): 223-228.

- [18] MONTINI T, GOMBAC V, SOREDELLI L, DELGADO J, CHEN X W, ADAMI G, FORNASIERO P. Nanostructured Cu/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production from ethanol and glycerol aqueous solutions[J]. Chem Cat Chem, 2011, 3(3): 574-577.
- [19] LI Z H, LIU J W, WANG D J, GAO Y, SHEN J. Cu<sub>2</sub>O/Cu/TiO<sub>2</sub> nanotube ohmic heterojunction arrays with enhanced photocatalytic hydrogen production activity[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(8): 6431-6437.
- [20] XU S P, SUN D D L. Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO<sub>2</sub> with deposited CuO[J]. Int J Hydrogen Energy, 2009, 34(15): 6096-6104.
- [21] BOWKER M, JAMES D, STONE P, BENNETT R, PERKINS N, MILLARD L, GREAVES J, DICKINSON A. Catalysis at the metal-support interface: Exemplified by the photocatalytic reforming of methanol on Pd/TiO<sub>2</sub>[J]. J Catal, 2003, 217(2): 427-433.
- [22] GOMBAC V, SOREDELLI L. CuO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production from ethanol and glycerol solutions[J]. J Phys Chem A, 2010, 114(11): 3916-3925.
- [23] BANDARA J, UDAWATTA C P K. Highly stable CuO incorporated TiO<sub>2</sub> catalyst for photocatalytic hydrogen production from H<sub>2</sub>O[J]. Photochem Photobiol Sci, 2005, 4(11): 857-861.
- [24] SREETHAWONG T, PUANGPETCH T, CHAVADEJ S, YOSHIKAWA 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 Power Sources, 2007, 165(2): 861-869.
- [25] CHEN J, OLLIS D F, RULKENS W H, BRUNING H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO<sub>2</sub> and metallized TiO<sub>2</sub> suspensions. Part (II): Photocatalytic mechanism[J]. Water Res, 1999, 33: 669-676.
- [26] YOONG L S, CHONG F K. Development of copper-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen production under visible light[J]. Energy, 2009, 34(10): 1652-1661.
- [27] JIN Z L, ZHANG X J, LI Y X, LI S B, LU G X. 5.1% Apparent quantum efficiency for stable hydrogen generation over eosin-sensitized CuO/TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light irradiation[J]. Catal Commun, 2007, 8(8): 1267-1273.

## 《燃料化学学报》征稿简则

《燃料化学学报》是由中国科学院主管、中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办。刊载国内外燃料化学基础研究及其相关领域的最新研究成果和进展,涵盖煤炭、石油、油页岩、天然气、生物质,以及与此相关的环境保护和应用催化等方面的内容。

### 栏目设置

- 研究论文** 报道学术价值显著、实验数据完整的研究成果,全文一般不超过 6000 字;
- 研究快报** 迅速报道学术价值显著的最新进展,全文一般不超过 4000 字;
- 研究简报** 报道研究工作中的部分或阶段性的研究成果,全文一般不超过 4000 字;
- 综合评述** 一般为预约稿(不超过 8000 字)。

### 投 稿

1. 本刊热忱欢迎国内外学者投稿,中英文稿件均可,请登陆本刊网站(<http://rlhxxb.sxicc.ac.cn>)注册投稿;
2. 来稿请邮寄单位推荐信,说明文稿无泄密和一稿多投等内容。

### 稿件及出版

- (1) 审理结果一般在 3 个月内通知作者,对不宜采用的稿件会尽快通知。不刊用的稿件恕不退还;
- (2) 刊出的稿件通知作者交论文发表费和审稿费。期刊印出后酌致稿酬,并赠期刊 2 份和分装本 10 份;
- (3) 从 2000 年起本刊已入编中国学术期刊光盘版、网络版,均不再另外通知和另付稿酬。凡不愿加入者,请投稿时说明。

### 联系方式:

通讯地址: 山西省太原市桃园南路 27 号《燃料化学学报》编辑部 邮编: 030001  
联系电话: 0351- 2025214 4066044 传真: 0351- 2025214  
E-mail: rlhx@sxicc.ac.cn