

液相燃烧法合成CuCrO₂及其与WO₃复合后的光催化产氢性能

刘先平, 王桂贇, 宁利娜, 王延吉

(河北工业大学化工学院, 绿色化工与高效节能河北省重点实验室, 天津 300130)

摘要: 以硝酸铬和硝酸铜为原料兼氧化剂, 甘氨酸、乙二醇和尿素为还原剂, 采用液相燃烧法合成CuCrO₂, 并将其与n型半导体物质WO₃复合后得到的(CuCrO₂-WO₃)复合催化剂用于光催化产氢实验。通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜、紫外可见漫反射光谱(UV-vis DR)及光催化活性测试, 考察了燃烧剂类型和用量对合成CuCrO₂的物相组成、微观形貌、吸光性能和光催化性能的影响。结果表明: 采用甘氨酸为燃烧剂, 且甘氨酸与金属离子的摩尔比为1.4:1的条件下制备的CuCrO₂较优, 其粒径较小, 分散均匀; 其(CuCrO₂-WO₃)复合催化剂光催化产氢活性较高。探讨了燃烧法合成CuCrO₂时物质的转化过程。XRD分析表明, 硝酸盐与燃料经剧烈燃烧反应主要得到小颗粒的Cu₂O和Cr₂O₃, 后经固相反应制得较为理想的CuCrO₂晶体颗粒。

关键词: 亚铬酸铜; 三氧化钨; 液相燃烧; 光催化; 氢气;

中图分类号: O643 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2015)01-

网络出版时间: 网络出版地址:

Synthesis of CuCrO₂ by Solution Combustion Reaction Method and Photocatalytic Hydrogen Property of CuCrO₂ composite with WO₃

LIU Xianping, WANG Guiyun, NING Lina, WANG Yanji

(College of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Hebei Provincial Key Laboratory of Green Chemical Technology & High Efficient Energy Saving, Tianjin 300130, China)

Abstract: Delafossite (*i.e.*, CuCrO₂) was synthesized via a solution combustion reaction method using Cr(NO₃)₃ and Cu(NO₃)₂ as raw materials and oxidant, and glycine, urea and glycol as a combustion agent, respectively. The CuCrO₂-WO₃ composite photocatalyst was prepared with CuCrO₂ and WO₃ compound. The effects of combustion agent type and amount on the phase composition, morphology and light absorption property of the as-synthesized products were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy, ultraviolet visible diffuse reflectance and photocatalytic test. The results show that CuCrO₂ synthesized has smaller uniform particles, and CuCrO₂-WO₃ composite photocatalyst has a good photocatalytic property when glycine used is a combustion agent and the ratio of glycine and metal ions is 1.4:1. The formation process of the CuCrO₂ was analyzed. It is indicated that Cu₂O and Cr₂O₃ are produced after nitrate and fuel combustion reaction. The single phase and good crystal perfection of CuCrO₂ can be formed after calcination.

Key words: Copper chromite; Tungsten trioxide; solution combustion; photocatalysis; hydrogen

自从Kawazoe首先证明CuAlO₂的p型导电性和透明性能, 并提出了价带化学修饰理论以来^[1], 一系列铜铁硫结构的物质, 如CuCrO₂、CuYO₂、CuGaO₂、CuLnO₂、CuLaO₂、CuFeO₂等被开发和研究^[2-7]。其中的CuCrO₂具有较好的电磁性能^[8]、反铁磁特性^[9]、高温热电特性^[10]以及臭氧气敏特性^[11], 而受到较广泛地关

收稿日期: 2014-05-10。 修订日期: 2014-08-17。
基金项目: 国家自然科学基金项目(21076058); 河北省自然科学基金项目(B2014202004) 资助。
第一作者: 刘先平(1986-), 女, 硕士研究生。
通信作者: 王桂贇(1964-), 女, 博士, 教授。

Received date: 2014-05-10. Revised date: 2014-08-17.
First author: LIU Xianping (1986-), female, Master candidate
E-mail: lxp0383@126.com
Communications author: WANG Guiyun(1964-), female, Ph.D., Professor
E-mail: wgy1964@hebut.edu.cn

注。近年来, CuCrO_2 又作为光催化剂被开发利用, 包括光催化分解水产氢^[12]、去除二价的金属离子^[13]、消除 NO_3^- ^[14]、降解 HCrO_4^{2-} ^[15] 等。 CuCrO_2 作为光催化剂, 具有较好的稳定性, Saadi 等^[12] 的研究表明, 以 CuCrO_2 为催化剂在牺牲剂 Na_2S 存在下可光催化分解水放氢, 并且在反应几个周期后, 活性没有降低。Ketir 等^[14] 以 CuCrO_2 为催化剂进行光催化还原 NO_3^- 实验, 反应持续了 6 个月, 催化效率几乎没变。另外, CuCrO_2 有较强地耐酸碱性能, 在 1mol/L 的 KOH 溶液中, 六个月腐蚀速率仅为 $8 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。并且对 HClO_4 溶液和王水也具有很好的耐腐蚀性。

作为一个具有潜在应用价值的物质, CuCrO_2 的合成方法一直受到人们关注。其合成的难点是保证 Cu 为 +1 价, 在合成过程中引入的有机物会将 Cu(I) 还原为单质 Cu , 在焙烧过程中存在的 O_2 会将 Cu(I) 氧化为 +2 价。因此, 要合成理想结晶的该物质, 需要严格的控制化学成分的比例、热处理温度、热处理时间和热处理气氛^[16]。有多种合成 CuCrO_2 的方法, 如 Amami 等^[17] 用固相法合成了 CuCrO_2 , 以 Cu_2O 和 Cr_2O_3 为原料在 1000°C 焙烧 12h, 经粉碎, 再于 1200°C 空气气氛中焙烧 100h 得到 CuCrO_2 粉末。固相法虽然合成方法简单且未引入其它杂质, 但存在反应速率慢、反应不容易完全、合成的样品粒度通常较大的缺点。Znou 等^[18] 以 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 Cu_2O 为原料, 在加入 NaOH 的 Cu_2O 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中采用水热法合成了 CuCrO_2 粉末, 合成产物为层状的薄片结构、粒径尺寸较小的纯相的 CuCrO_2 。Ketir 等^[14] 以 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 CuO 为原料, 用硝酸盐分解法合成了比表面积较大的纯相 CuCrO_2 。前述方法均为制备 CuCrO_2 粉末的方法, 虽然都能合成晶型完备的 CuCrO_2 , 但存在条件控制严格、工艺复杂、反应时间较长等缺点。另外, 常见的薄膜制备技术也同样应用于制备透明 CuCrO_2 薄膜, 如射频磁控溅射沉积^[19-20]、脉冲激光沉积^[21]、化学气相沉积^[22] 等。但设备要求高、工艺复杂, 并且需要较高的衬底温度以提高薄膜的结晶性能。

液相燃烧合成法^[23] 所用的合成原料能够在液相下混合均匀, 并且通过液相化合物间的低温燃烧引发特殊氧化还原反应, 在操作过程中具有工艺简单、合成温度低等优点。本实验以 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料(其中的硝酸根兼做氧化剂), 以甘氨酸、尿素、乙二醇为燃烧剂, 经液相燃烧法合成 CuCrO_2 。考察燃烧剂种类、用量对样品性能的影响, 并探讨该法制备 CuCrO_2 的原料转化路径。

前期研究表明, CuCrO_2 单独使用时没有光催化产氢活性, 因此本实验将合成出的 p 型半导体物质 CuCrO_2 与 n 型半导体物质 WO_3 复合形成 p-n 复合型光催化剂, 而后应用于光催化分解水产氢的实验, 以此来考察 CuCrO_2 的光催化活性。

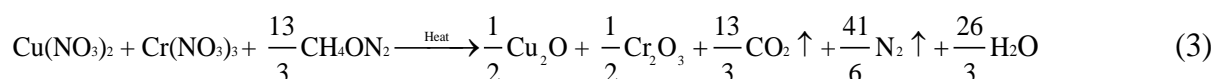
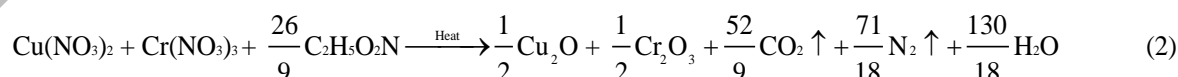
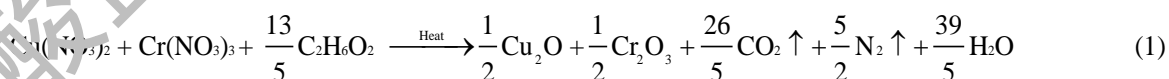
1 实 验

1.1 催化剂的制备

原料为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 WO_3 , 燃烧剂为甘氨酸、乙二醇和尿素, 且均为分析纯, 购自天津科密欧化学试剂有限公司。

1.1.1 液相燃烧法合成 CuCrO_2

分别采用乙二醇、甘氨酸和尿素为燃烧剂合成样品。假定燃烧反应过程中释放的气体为 N_2 、 CO_2 和 H_2O , 则以乙二醇、甘氨酸和尿素为燃料时, 燃烧过程中发生的反应分别为反应式 (1)、(2) 和 (3)。各燃烧剂的基本用量通过反应式确定, 分别为乙二醇/金属离子摩尔比为 1.3, 甘氨酸/金属离子摩尔比 1.4, 尿素/金属离子摩尔比为 2.2。



合成步骤如下：按照样品的化学计量比分别称取一定量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和对应量的乙二醇或甘氨酸、尿素，溶解于适量的去离子水中，在 90°C 水浴中加热搅拌浓缩。待溶液略粘稠后，转移至电炉上加热，溶液燃烧得黑色粉末前驱体。此前驱体粉末在 N_2 气氛中 800°C 焙烧3h， 1000°C 焙烧3h得到 CuCrO_2 粉末样品。

1.1.2 CuCrO_2 - WO_3 的制备

采用钨酸直接分解法制备 WO_3 ^[24]。用市售钨酸，在烘箱中于 120°C 干燥6h，再于 700°C 空气气氛中焙烧3h，即得黄色 WO_3 粉末。

采用机械研磨并经热处理的方法制备 CuCrO_2 - WO_3 复合催化剂。将物质的量比为1:1的 CuCrO_2 与 WO_3 放入玛瑙研钵中，加入适量的无水乙醇进行充分研磨混合，然后将研磨好的粉体在 120°C 烘箱中预处理6h，接着在空气气氛下经 450°C 热处理3.5h，制得 CuCrO_2 - WO_3 复合催化剂。

1.2 催化剂的表征

利用德国Bruker公司的D8 FOCUS型X射线衍射仪分析样品的晶相组成， Cu K_α 射线，扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用Lambda 750型UV/Vis/NIR分光光度计测量样品的紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱，波长为250~750 nm。采用日本Hitachi公司的S-4800型冷场扫描电子显微镜观察样品的形貌及分散情况。采用美国PE公司的PHI-1600型X射线光电子能谱仪对催化剂进行X射线光电子能谱(XPS)分析， Al K_α 射线为激发源，以污染C(1s)电子结合能284.8 eV进行所测元素电子结合能的校正。

1.3 催化剂的活性评价

采用北京泊菲莱科技有限公司生产的SHB-III型光催化测试系统对催化剂样品进行光催化活性测试。将0.05 g 催化剂分散于装有400 mL 去离子水的石英玻璃反应器内，搅拌均匀后与系统连接起来。在搅拌状态下反复进行数次抽真空、充氩气操作，以去除系统中氧气、氮气及其它气体。然后充入氩气到 -0.08 MPa (表压)，在一定的光源外部照射下反应1h，光源距反应器外延6cm。反应结束后，采用SP-2100型气相色谱仪分析检测反应生成的氢气的量，热导池检测，填充柱装填的为5A分子筛。实验过程中采用两种光源，250W 高压汞灯和300W 氙灯，氙灯为光源时，反应液中加入0.01mol甘油。

2 结果与讨论

2.1 不同的燃烧剂合成 CuCrO_2

不同类型的有机物燃烧剂会对合成产物的晶相、形貌及物理化学性质有影响。燃烧反应的原理是反应产生强大的气流冲击力使小液滴迅速分散，与此同时巨大的能量使水分快速蒸发，非挥发成分凝结、团聚并反应形成晶粒。燃烧剂不同，燃烧的程度及速度不同，产生的火焰温度和气流冲击力也不同，会影响晶粒的生长过程。本实验选择乙二醇、甘氨酸和尿素为燃烧剂，燃烧剂的用量按反应式(1)~(3)确定，分别为：乙二醇/金属离子摩尔比为1.3，甘氨酸/金属离子摩尔比为1.4，尿素/金属离子摩尔比为2.0。

观察发现 在燃烧反应中，3种燃烧剂的燃烧现象不同。以尿素为燃烧剂，燃烧前驱体溶液沸腾时间较短，发生自蔓延燃烧，燃烧不剧烈，合成的粉末较致密；以乙二醇为燃烧剂，前驱体溶液沸腾不连续，但燃烧反应剧烈并有黑烟，得到蓬松的粉体；而以甘氨酸为燃烧剂，前驱体溶液沸腾持续时间长，燃烧反应瞬间产生且伴有大量的浓烟，发出蓝紫色的火焰，得到的粉末非常疏松。

对3种燃烧剂合成的 CuCrO_2 样品进行X射线衍射(XRD)分析，见图1。由图1可知，采用不同的燃烧剂均制备出了斜方系铜铁矿结构的 CuCrO_2 ，且峰位与JCPDS卡标准值(JCPDS 39-0247)完全符合，没有杂相存在。其中以乙二醇为燃烧剂合成 CuCrO_2 的衍射峰强度较弱，说明其结晶完整度相对较差。

为了进一步考察采用燃烧法合成 CuCrO_2 的纯度，对其进行了XPS表征分析。分析结果显示， $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 在 CuCrO_2 中的结合能约为932.3eV，与文献[25]给出的 CuCrO_2 中 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 的结合能932.3 eV一致。再次验证制得的 CuCrO_2 为纯度较高样品，不存在其它价态的含铜杂质。

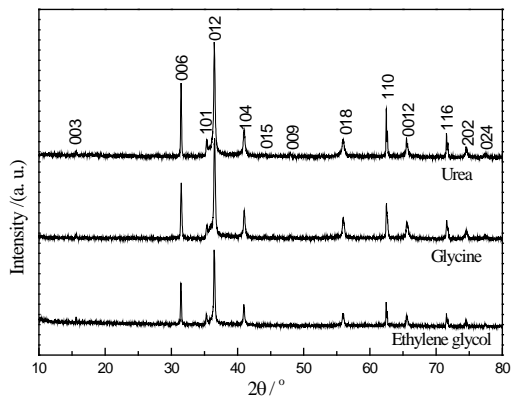
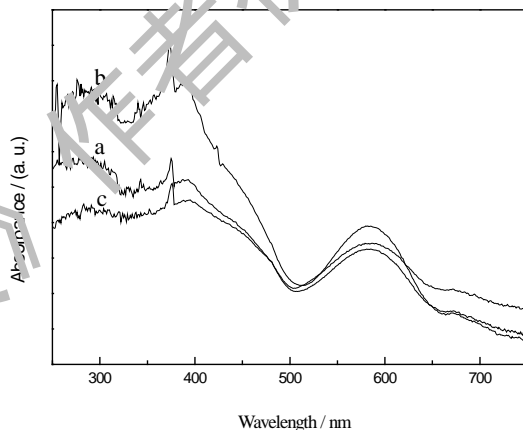


图 1 用不同燃烧剂制备的CuCrO₂的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of CuCrO₂ prepared by different combustion agent

图 2 为 3 种燃烧剂合成的CuCrO₂样品的UV-Vis DR吸收光谱。从图 2 可以看出, 3 种燃烧剂合成的CuCrO₂在 580nm的可见光波段和 370nm左右的紫外光波段均有吸收峰, 以甘氨酸为燃烧剂合成的CuCrO₂紫外光波段吸光强度明显要高于乙二醇和尿素为燃烧剂合成的CuCrO₂。另外, 以甘氨酸为燃烧剂合成CuCrO₂的样品在 400~500nm之间表现出明显的阶跃特征, 吸收边更为陡直, 表明样品的结晶完整性能较好。

一般来说, 样品的紫外吸收与粒径有关, 细颗粒具有比粗颗粒物系更高的表面能, 对紫外光的吸收更强。样品对光的吸收效果还与分散程度有关, 分散越好越有利于紫外吸收, 相反团聚严重不利于光的吸收^[26]。从图2可以推测以甘氨酸为燃烧剂合成的粉末较细且分散效果较好。



(a) Ethylene glycol; (b) Glycin; (c) Urea

图 2 用不同燃烧剂制备的CuCrO₂的UV-Vis DR吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis DR absorption spectra of CuCrO₂ samples prepared by different combustion agent

图3为3种燃烧剂合成的CuCrO₂样品扫描电子显微镜(SEM)照片。从图3可以看出, 3种燃烧剂制得样品的晶体形貌显著不同。以乙二醇为燃料合成的粉体呈片状结构, 颗粒大小分布很不均匀, 大的达到了2 μ m, 小的0.2 μ m(见图3a); 以甘氨酸为燃料合成的粉体粒径最小, 且分布较均匀, 粒径在0.4 μ m左右(见图3b); 以尿素为燃料合成的 CuCrO₂粉体晶粒形貌较为规则, 粒径较乙二醇有所减小, 但分布也不是很均匀, 粒径在0.2~1 μ m之间(见图3c)。可见, 在本实验范围内, 甘氨酸是较为理想的燃烧剂。

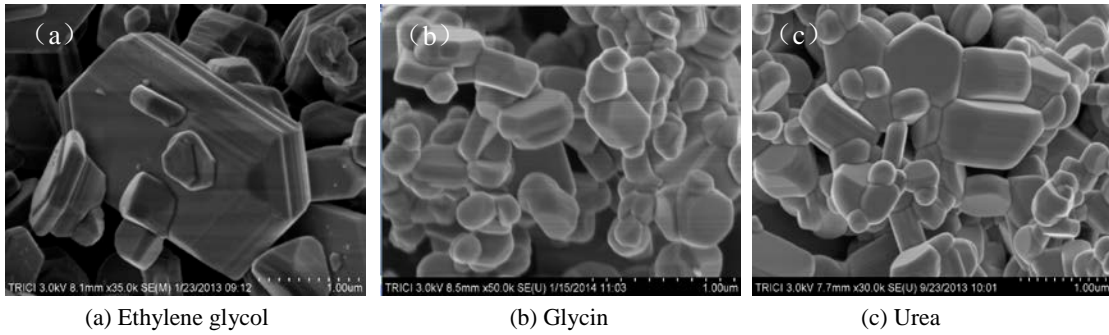


图3 用不同燃烧剂合成的CuCrO₂样品的SEM照片

Fig. 3 SEM photographs of CuCrO₂ samples prepared by different combustion agent

为了考察用不同燃烧剂合成的CuCrO₂的光催化性能，分别将不同燃烧剂合成的CuCrO₂与WO₃复合，制得复合型光催化剂CuCrO₂-WO₃，考察了复合催化剂的光催化产氢活性，结果见图4。图4结果显示，以甘氨酸为燃烧剂制得CuCrO₂，制成复合催化剂之后，无论以高压汞灯为光源，还是以氙灯为光源，其光催化产氢活性均优于用另外两种燃烧剂制得的样品。其中以高压汞灯为光源的效果更加明显，所得复合催化剂1h内产生氢气77.4μmol，而用乙二醇和尿素制得样品的产氢量分别为49.5μmol和42.2μmol。这应该源自于甘氨酸为燃料合成的CuCrO₂有较小的粒径和较强的吸光强度，能够提供较多的反应活性位和充分地利用吸收光。另外，较小的粒径缩短光激发载流子的迁移距离，有效地抑制光生电子和空穴从催化剂体内扩散到表面的过程中的复合的几率，进一步提高催化活性^[27]。综上所述，最终确定以甘氨酸为燃烧剂合成CuCrO₂。

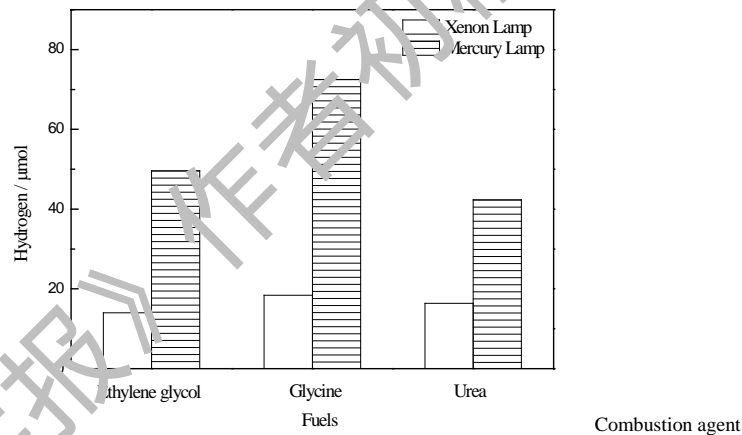


图4 不同燃烧剂制得CuCrO₂与WO₃复合后的光催化产氢活性

Fig. 4 Photocatalytic activity of CuCrO₂ prepared by using different combustion agents and WO₃ composite after Photocatalytic experiment conditions: the catalysts are 0.05g CuCrO₂-WO₃ which is calcined at 450°C for 3.5 h with n(CuCrO₂):n(WO₃)=1:1, light source is mercury lamp of 250W and xenon lamp of 300W; Reaction time is 1h, the same below.

2.2 燃烧剂的用量对合成CuCrO₂的影响

燃烧法合成CuCrO₂，燃烧剂作为还原剂，硝酸根作为氧化剂，燃烧过程发生强烈的氧化还原反应。燃烧剂/金属离子的摩尔比(F/M)不同，燃烧剧烈程度和放出热量不同。形成CuCrO₂前驱体的速度可能会不同，合成的样品性能也会有差别。考察了以甘氨酸为燃烧剂时，甘氨酸与金属离子的摩尔比(G/M比)对CuCrO₂的晶相、形貌及光催化产氢性能的影响，选择G/M比为0.8、1.4和2.0时制备了CuCrO₂样品。图5为不同G/M比下制得CuCrO₂样品的XRD谱。

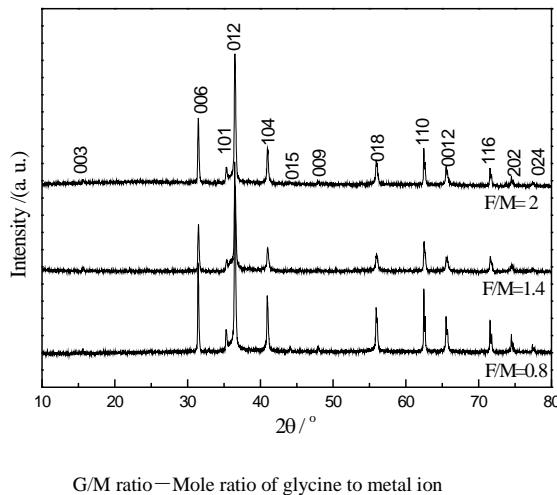
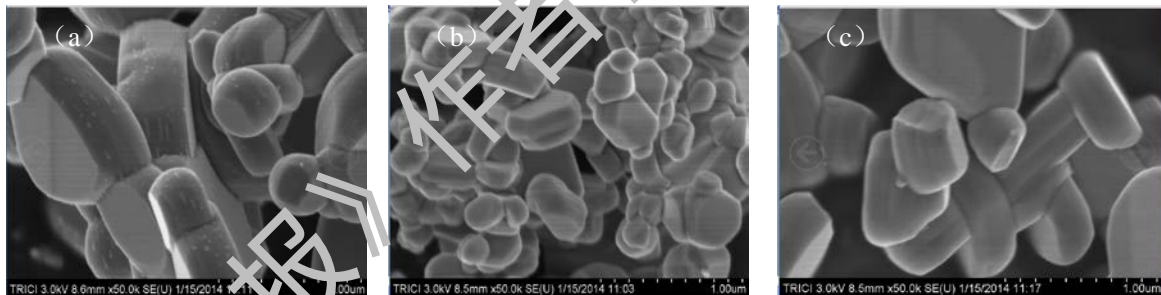


图5 甘氨酸为燃烧剂不同G/M比下合成的CuCrO₂的XRD谱

Fig.5 XRD patterns of CuCrO₂ prepared at different G/M ratios using glycine as combustion agents

从图5可以看出，燃烧剂与金属离子摩尔比对产物晶相有一定的影响，其中G/M比为1.4时制得样品的衍射峰强度较低，而在G/M比为0.8和2.0时，衍射峰强度都较高，这可能是由于合成的颗粒变大所致。

图6为以甘氨酸为燃烧剂不同的G/M比下合成的CuCrO₂样品的SEM照片。从图6可以看出，燃烧剂的加入量过小或过大对CuCrO₂的粒度及分散度影响都较大，实验中G/M比最佳值为1.4。这可能是当燃料较少时，瞬时能量太小，燃烧反应受到阻碍，未产生太多的气体，不能使颗粒均匀的分散。而当燃料多时，瞬时放出的热量较高，会引起颗粒的团聚和烧结，同样会导致粒径变大。当G/M比为1.4，加入燃烧剂量较为适宜，能够使催化剂颗粒分散均匀，同时又不至于因放热量过高而产生烧结。



(a) G/M ratio = 0.8

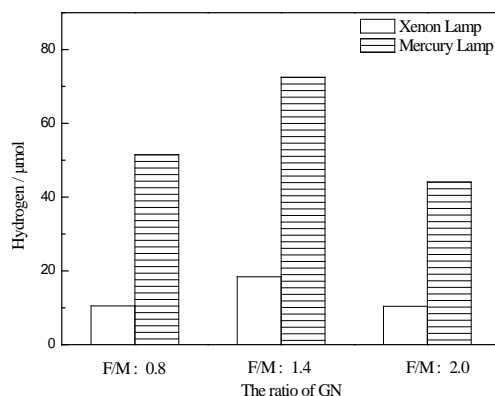
(b) G/M ratio = 1.4

(c) G/M ratio = 2.0

图6 甘氨酸为燃烧剂不同G/M比下合成CuCrO₂的SEM照片

Fig. 6 SEM photographs of CuCrO₂ prepared at different G/M ratios using glycine as combustion agent

分别将不同G/M比合成的CuCrO₂与WO₃复合，制得复合型光催化剂CuCrO₂-WO₃。对复合催化剂进行光催化产氢实验，结果见图7。图7结果显示，G/M比为1.4时制得CuCrO₂的光催化活性最优，其在高压汞灯照射下1h光催化产氢77.4μmol，而F/M为0.8时的产氢量为51.8μmol，F/M为2.0时的产氢量为44.3μmol。究其原因，同样源于在这一配比下合成的CuCrO₂有较小的粒径和较均匀的分散情况，最终确定出燃料量G/M比为1.4。



G/M ratio =

$\text{CuCrO}_2\text{-WO}_3$ composite

图7 甘氨酸为燃烧剂不同G/M比下合成的CuCrO₂与WO₃复合的光催化产氢活性

Fig. 7 Photocatalytic activity of CuCrO₂ prepared at different G/M ratios using glycine as combustion agent and WO₃ composite after

2.3 CuCrO₂的形成过程

对以甘氨酸为燃烧剂，G/M比为1.4的情况下燃烧制得的前驱体，800℃焙烧后的样品以及经1000℃焙烧得到的样品分别进行XRD分析，结果见图8。从图8可以看出，前驱体粉末中只含有Cu₂O和Cr₂O₃两种晶相物质，未发现其它杂质存在，表明在燃烧形成前驱体的过程中物质主要按反应式(2)进行。经800℃焙烧后的样品中只含有CuCrO₂的晶相物质，表明Cu₂O和Cr₂O₃发生固相反应生成CuCrO₂即按反应式(4)反应。只是此时其衍射峰不够尖锐，峰高较低，而再经1000℃焙烧后CuCrO₂衍射峰尖锐、峰高较高，表明晶体生长的更加完整。

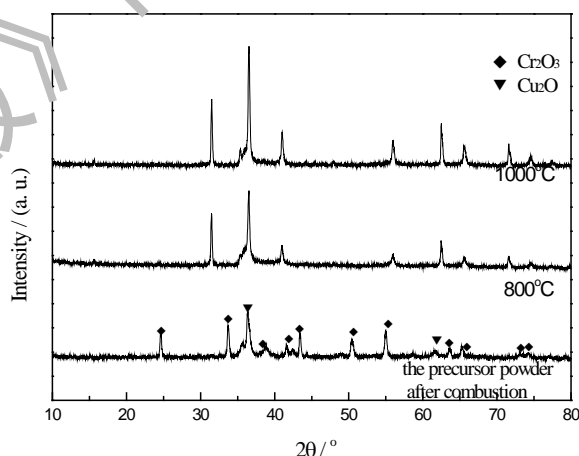
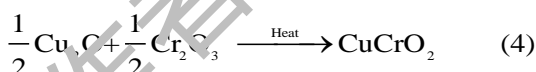


图8 G/M比为1.4情况下制备的CuCrO₂前驱体和经不同温度焙烧样品的XRD谱

Fig. 8 XRD patterns of the precursor prepared at G/M ratio of 1.4 and samples calcined at different temperatures

适当的燃烧剂及适宜的燃烧剂用量，使在燃烧过程中形成了对后续合成CuCrO₂有利的物质Cu₂O。同时，燃烧得到的小颗粒Cu₂O和Cr₂O₃，由于表面没有钝化，具有更好的反应活性，使最终制得较为理想的

CuCrO₂晶体颗粒。

2.4 CuCrO₂-WO₃的XRD分析

在制备复合催化剂CuCrO₂-WO₃时,样品在空气气氛下经450℃热处理3.5h。为了考察热处理过程对两者晶型的影响,对以甘氨酸为燃烧剂且在最优的G/M比为1.4下的制得的CuCrO₂,与WO₃复合后的CuCrO₂-WO₃样品进行了XRD分析,结果见图9。

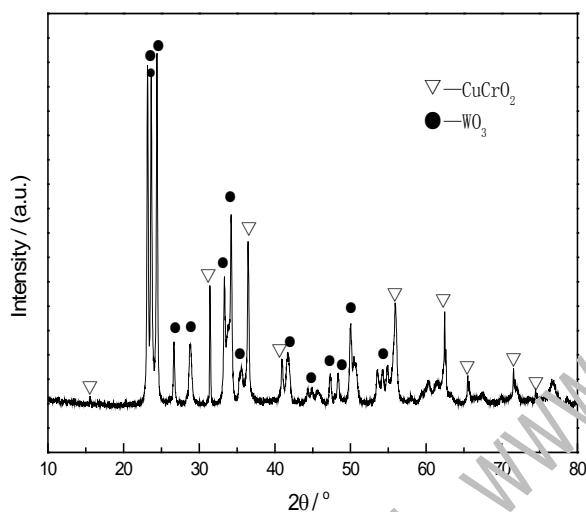


图9 CuCrO₂-WO₃复合催化剂的XRD谱

Fig.9 XRD pattern of composite photocatalyst CuCrO₂-WO₃

从图9中可以看出,复合体中只有单斜晶系的WO₃和斜方晶系的CuCrO₂的衍射峰,表明在复合催化剂的形成过程中,CuCrO₂与WO₃晶型均没有受到破坏,即制备出了CuCrO₂-WO₃复合型催化剂。

3 结论

本论文以Cr(NO₃)₃·9H₂O和Cu(NO₃)₂·3H₂O为原料兼氧化剂,甘氨酸、乙二醇和尿素为燃烧剂,燃烧法合成了CuCrO₂。研究表明,在本实验范围内,甘氨酸是较为理想的燃烧剂。另证实甘氨酸/金属离子摩尔比为1.4较为适宜,在该条件下合成的CuCrO₂粒径较小且分散均匀,并且在高压汞灯和氙灯下的光催化产氢活性较高。通过研究原料转化过程表明,液体燃烧后生成了Cu₂O和Cr₂O₃,后续的焙烧过程使二者转化成了CuCrO₂。

参考文献:

- [1] HILGOSKI K, MASAHIRO Y, HIROYUKI H. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂ [J]. Nature, 1997, 389(6660): 939-942.
- [2] CHEN F W, YANG Y C, YEH A C, et al. Antibacterial property of CuCrO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering deposition [J]. Vacuum, 2013, 87: 174-177.
- [3] MOUNSI M, SAADI S, BOUGUELIA A, et al. Synthesis and characterization of oxygen-rich delafossite CuYO_{2+x}— Application H₂-photo production [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2007, 91(12): 1102-1109.
- [4] GURUNATHAN K, BAEG J O, LEE S M, et al. Visible light assisted highly efficient hydrogen production from H₂S decomposition by CuCaO₂ and CuCr_{1-x}In_xO₂ delafossite oxides bearing nanostructured co-catalysts [J]. Catal Commun, 2008, 9: 395-402.
- [5] KATO S, SATO H, OGASAWARA M, et al. Oxygen storage capacity of delafossite-type CuLnO₂ (Ln=La, Y) and their stability under oxidative/ reductive atmosphere [J]. Solid State Sci, 2012, 14(1): 177-181.
- [6] SAADI S, BOUGUELIA A, DERBAL A, et al. Hydrogen photoproduction over new catalyst CuLaO₂ [J]. J Photochem Photobiol

- A: Chem, 2007, 187(1): 97–104.
- [7] DERBAL A, OMEIRI S, BOUGUELIA A, et al. Characterization of new heterosystem CuFeO₂/SnO₂ application to visible-light induced hydrogen evolution[J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33(16): 4274-4282.
- [8] POIENAR M, HARDY V, KUNDAYS K, et al. Revisiting the properties of delafossite CuCrO₂: A single crystal study [J]. J Solid States Chem, 2012, 185: 56-61.
- [9] MAIGNAN A, MARTIN C, FRSEARD R, et al. On the strong impact of doping in the triangular antiferromagnet CuCrO₂[J]. Solid State Commun, 2009, 149 (23/24): 962-967.
- [10] HYASHI K, SATO K, NOZAKI T, et al. Effect of doping on thermoelectric properties of delafossite type oxide CuCrO₂ [J]. Jpn J Appl Phys, 2008, 47(1): 59–63.
- [11] ZHOU S, FANG X D, DENG Z H, et al. Room temperature ozone sensing properties of p-type CuCrO₂ nanocrystals[J]. Sens Actuators, 2009, 143(1): 119-123.
- [12] SAADI S, BOUGUELIA A, TRARI M. Photocatalytic hydrogen evolution over CuCrO₂[J]. Sol Energy, 2006, 80(3): 272-280.
- [13] KETIR W, BOUGUELIA A, TRARI M. Photocatalytic removal of M²⁺(=Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ and Ag⁺) over new catalyst CuCrO₂[J]. J Hazard Mater, 2008, 158(2/3): 257-263.
- [14] KETIR W, BOUGUELIA A, TRARI M. NO₃⁻ removal with a new delafossite CuCrO₂ photocatalyst [J]. Desalination, 2009, 244(1/3): 144-152.
- [15] KETIR W, REKHILA G, TRARI M. et al. Preparation, characterization and application of CuCrO₂/ZnO photocatalysts for the reduction of Cr(VI) [J]. J Env Sci, 2012, 24(12): 2173-2179.
- [16] YU R S, WU C M. Characteristics of p-type transparent conductive CuCrO₂ thin films. [J]. Appl Surf Sci, 2013, 282: 92-97.
- [17] AMAMI M, COLIN C V, STROBEL P, et al. Al-doping effect on the structural and physical properties of delafossite-type oxide CuCrO₂ [J]. Physica B, 2011, 406(11): 2182-2185
- [18] ZHOU S, FANG X D, DENG Z H, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of CuCrO₂ laminar nanocrystals[J]. J Cryst Growth, 2008, 310(24): 575-5379.
- [19] DONG G B, ZHANG M, ZHAO X P, et al. Improving the electrical conductivity thin film by N doping [J]. Appl Surf Sci, 2009(256): 4121-4124.
- [20] CHIU T W, YANG Y C, YEH A C, et al. Antibacterial property of CuCrO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering deposition [J]. Vacuum, 2013, 87: 174-177.
- [21] CHIU T W, TONOOKA K, KIKUCHI N. Fabrication of transparent CuCrO₂:Mg/ZnO p-n junctions prepared by pulsed laser deposition on glass substrate[J]. Vacuum, 2009, 83: 614-617.
- [22] MAHAPATRA S, SHIVASHANKAR S A. Low-pressure metal-organic CVD of transparent and p-type conducting CuCrO₂ thin films with high conductivity [J]. Indian Chem Vap J, 2003, 9(5): 238-240.
- [23] 杨志平, 杨勇, 刘冲, 等. 燃烧法合成CaAl₂O₄:Eu³⁺,Nd³⁺长余辉材料[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(12): 1520-1523.
YANG Zhiping, YANG Yong, LIU Chong, et al. J Chin Ceram Soc, 2004, 32(12): 1520-1523.
- [24] 刘宗园, 王桂赞, 刘先平, 等. CuCrO₂的合成及其复合催化剂的光催化性能[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(12): 38-42.
LIU Zongyuan, WANG Guiyun, LIU Xianping, et al. J combustion agent Chem Technol (in Chinese), 2013, 41(12): 38-42.
- [25] 王建祺, 吴文辉, 冯大明. 电子能谱学(XPS/AES/UPS)引论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1992: 519
- [26] 邹文, 郝维昌, 信心, 等. 不同晶型Bi₂O₃可见光光催化降解罗丹明B的研究[J]. 无机化学学报, 2009, 25(11): 1971-1976.
ZOU Wen, HAO Weichang, XIN Xin, et al. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2009, 25(11): 1971-1976.
- [27] 李静, 夏志国, 王乐, 等. 不同制备方法对BiOCl材料的形貌、结构与光催化性能的影响研究[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(6): 688-693.
LI Jing, XIA Zhiguo, WANG Le, et al. J Chin Soc Rare Earths(in Chinese), 2011, 29(6): 688-693.