



(La, Sr)CoO₃ 薄膜的制备及其光催化特性研究

杨全富^a, 王树林^b, 蹇敦亮^b, 刘超^a, 李生娟^b, 李来强^a,
朱钰方^b, 李婷^b, 王海梦^b, 王刚^b, 孟晨^b, 王兆龙^b

(上海理工大学 a. 能源与动力工程学院, b. 材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘要: 为研究薄膜的光催化特性, 通过金属有机配合物前驱体热分解制备 (La, Sr)CoO₃ (LSCO) 薄膜, 采用热分析研究其热分解过程, 通过 X 射线衍射进行物相分析, 并制备 ZnO 纳米棒-单层 LSCO 薄膜复合结构, 进行降解甲基橙有机模拟污染物实验。结果表明, 在焙烧温度为 550 °C 时可以得到质量较好的 LSCO 薄膜, 且 LSCO 具有良好的结晶性; 光催化降解实验证明 LSCO 能提高 ZnO 纳米棒的光催化活性, 提高有机污染物的降解率。

关键词: 溶液沉积; 光催化; 降解

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2012)01-0043-03

Preparation and Photocatalytic Characterization of (La, Sr) CoO₃ Film

Yang Quanfu^a, Wang Shulin^b, Jian Dunliang^b,
Liu Chao^a, Li Shengjuan^b, Li Laiqiang^a, Zhu Yufang^b,
Li Ting^b, Wang Haimeng^b, Wang Gang^b,
Meng Chen^b, Wang Zhaolong^b

(a. School of Energy and Power Engineering, b. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: (La, Sr)CoO₃ (LSCO) composite film was prepared by pyrolysis of metal organic coordinate compound precursor for the purpose of the photocatalysis property research. The thermal decomposition processes were analyzed by thermogravimetry, XRD was used to analyze the phases. The composite film was prepared that LSCO was covered on the ZnO nanorod for the degradation of methyl orange simulated organic pollutants. The results showed that the preferable quality of LSCO film was prepared at 550 °C. The as-prepared LSCO film had good crystal structure according with the standard pattern. It also improved the photocatalytic activity of ZnO

nano-sized materials and increase degradation rates of organic pollutants.

Key words: pyrolysis; photocatalysis; degradation

钙钛矿复合氧化物具有独特的晶体结构, 尤其经掺杂后形成的晶体缺陷结构和性能, 被应用或可被应用在固体燃料电池、固体电解质、传感器、高温加热材料、固体电阻器及替代贵金属的氧化还原催化剂等诸多领域, 成为化学、物理、环境净化和材料等领域的研究热点^[1-3]。镧钴氧 ((La, Sr)CoO₃, 简称为 LSCO) 作为一种 ABO₃ 钙钛矿, 过渡元素 B 离子位于氧八面体结构的中心, 其 5 条简并轨道分裂为能量较高的 e_g 和能量较低的 t_{2g}。当 e_g、t_{2g} 上的电子处于不饱和状态时, 费米能级升高, 电子逸出功小, 容易被激发, 催化活性较高。在光催化剂 ABO₃ 钙钛矿存在的条件下, 在适当波长的光照射水溶性染料的悬浮液时, 光催化剂表面会产生电子-空穴对, 空穴进一步和水作用产生活性较强的羟基自由基·OH, 与吸附在催化剂表面的染料分子发生氧化还原反应, 将其降解为无机小分子。S. Anandana 等^[4]通过沉积法制备出 La 掺杂 ZnO 纳米粒子, 并指出 La 掺杂 ZnO 的颗粒大小明显小于纯 ZnO 纳米粒子, 利用制得的 La 掺杂 ZnO 降解农药久效磷, 研究不同的波长、溶液的 pH 值、La 的沉积量直接影响 La 掺杂 ZnO 的光催化活性, 并得出当 La 的沉积量为 0.8% (质量分数) 时, 能达到最佳的光催化活性和光电效应^[5]。La_xSr_{1-x}CoO₃ 作为 ABO₃ 钙钛矿型氧化物的一种, Co 作为 B 位元素, La 作为 A 位元素, 通过 Sr 部分替代 La 元素, 实现晶体结构的不对称性, 形成更多的氧空位和价态差异, 提高材料的氧化还原能力, 从而提高光催化活性。

本文中通过溶胶-凝胶法制备了 LSCO 纳米薄膜, 通过热重分析研究其质量与温度的关系, 利用 X 射线衍射法 (XRD) 对其进行晶体结构分析, 将其包覆在 ZnO 纳米棒的表面, 研究其光催化性能。

1 实验

1.1 LSCO 复合薄膜的制备

按元素物质的量比 $n(\text{La}):n(\text{Sr}):n(\text{Co})=0.9:0.1:1$

收稿日期: 2011-11-01。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 50575147, 51102166; 上海市教委资助项目, 编号: J50503, 12ZZ140; 上海市纳米专项资助项目, 编号: 1052nm02900; 上海市优秀青年基金项目, 编号: SLGL0029; 浦江人才计划项目, 编号: 11PJ1407300。

第一作者简介: 杨全富 (1986-), 男, 硕士研究生, 研究方向为微纳米材料。E-mail: quanfuyang@163.com。

通信作者: 蹇敦亮 (1979-), 男, 博士, 副教授, 材料方向为半导体纳米。E-mail: linfengjian@gmail.com。

称取硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。加入 20 mL 乙二醇乙醚, 60 °C 磁力搅拌 30 min, 然后超声分散 30 min, 最后加入 1 mL 二乙醇胺, 室温条件下磁力搅拌 30 min, 陈化 72 h^[6-7]。吸取制得的 LSCO 溶胶, 滴少量于干净的玻璃片上, 在 200 °C 下干燥 30 min, 刮下 LSCO 薄膜, 用于热重分析。

1.2 ZnO-LSCO 纳米复合材料的制备

ZnO 纳米棒采用自制样品^[8], 在其表面滴上 LSCO 前驱体溶胶, 使溶胶体均匀覆盖 ZnO 纳米棒, 连同滴加了 LSCO 前驱体溶胶的衬底放到箱式电阻炉中, 在 550 °C 温度下焙烧 1 h 后, 自然冷却得到 LSCO 薄膜和 ZnO-LSCO 纳米复合材料。

1.3 光催化实验

配制 200 mL 质量浓度为 2 mg/L 的甲基橙溶液。在配好的甲基橙模拟污染物溶液中, 加入附有 ZnO 纳米棒和 ZnO-LSCO 复合材料的 Si 片。在同等条件下反应, 并在同等时间间隔内取样, 离心分离, 取上层清溶液通过 Lambda750 型紫外-可见-近红外光谱仪测甲基橙的最大吸收量。

2 结果分析

2.1 热重分析

为了研究 LSCO 前驱物的热稳定性, 本文中采用了热重分析(TGA)分析技术。仪器参数: 最高温度为 800 °C, 升温速度为 20 °C/min, 试样质量 2~4 mg。

图 1 为 LSCO 前驱物的热重曲线。可以看出, 样品在 200 °C 处有一个失重过程, 主要是由于有机化键的热解造成; 250~340 °C 有一个短暂的恒重过程; 但在 345 °C 时, LSCO 材料又出现一个失重, 主要是因为金属有机配合物的热分解; 在 550 °C 时热分解完成, 趋于稳定。

2.2 X 射线衍射分析

采用 D/MAX-2550 型 X 射线衍射仪 (辐射源 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 线, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$) 进行物相分析。图 2 是

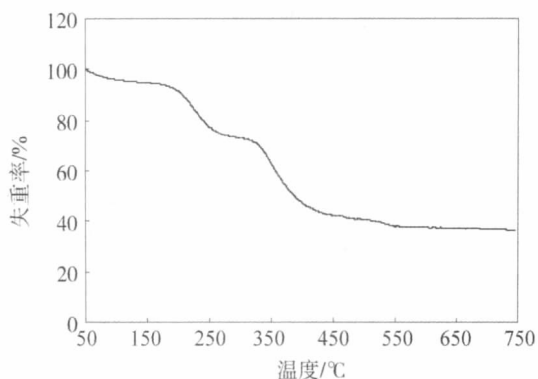


图 1 LSCO 前驱物的热重曲线

Fig.1 Thermo-gravimetric analysis of LSCO precursor

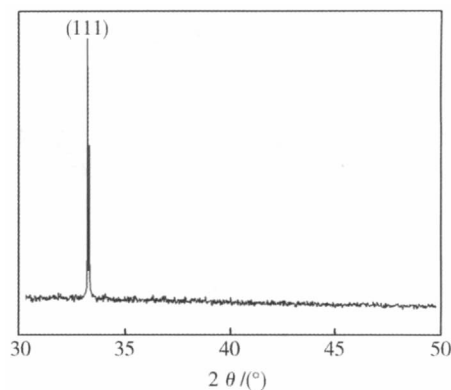


图 2 LSCO 薄膜的 X 射线衍射谱图

Fig.2 XRD pattern of LSCO film

LSCO 薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱图。可以看出, 在 33°附近呈现较强衍射峰, 与标准卡片 (PDF No.36-1392)对比, 是典型的 LSCO 结构(110)衍射峰。

2.3 光催化分析

以紫外灯为照射光源, 利用紫外-可见分光光度计测试甲基橙模拟污染物溶液的吸光度。随着时间的延长, ZnO 对甲基橙溶液的降解呈递减趋势, 溶液中的溶质将越来越少, 从而达到降解的目的。利用下面的公式计算样品的降解率,

$$\eta = [(A_0 - A_x) / A_0] \times 100\%$$

式中: A_0 为光照分解前甲基橙的吸光度; A_x 为光照分解后甲基橙溶液的吸光度。

图 3 为 ZnO 纳米棒及 ZnO-LSCO 复合材料对甲基橙溶液的降解率的比较。由图可知, 在相同时间点, ZnO 纳米棒表面加一层 LSCO 后的样品对甲基橙溶液的降解率比纯 ZnO 纳米棒的降解率大, 而且整个过程中随时间的延长, 所有液体样品中有机物的降解率或多或少呈递减趋势, 即溶液中溶质在减少, 溶液的浓度呈递减趋势。这是因为 LSCO 是一种活性很高的光催化剂, 对太阳光的吸收波长与可见光范围匹配, 因而光利用效率高, 因此 ZnO 纳米棒在经过一定的处理后 (即在其表面复合一层 LSCO) 可以提升其光催化反

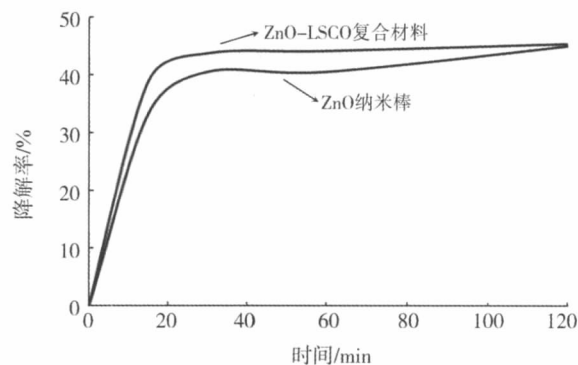


图 3 ZnO 纳米棒及 ZnO-LSCO 复合材料对甲基橙溶液的降解率

Fig.3 Degradation rate of methyl orange by ZnO nano-rods and ZnO-LSCO composite materials

(下转第 47 页)

合材料表面TiO₂形态相似,数量和粒径均未发生明显的变化,结合XRD分析可知这些纳米小颗粒为无定形TiO₂。

3 结论

本文中利用水解沉淀法制备了抗紫外性能较好的TiO₂-高岭土复合材料,并研究煅烧温度对复合材料抗紫外性能的影响,结合材料的XRD和SEM分析,得到以下结论:

1)无定形结构TiO₂已有很好的抗紫外性能,但其对短波长紫外线的屏蔽作用优于长波长紫外线;

2)在不同的紫外波长照射下,复合材料的透光度随煅烧温度的变化趋势相同,随着煅烧温度的升高,材料的抗紫外性能减弱;

3)SEM和XRD测试分析表明,材料表面均匀沉积了纳米TiO₂颗粒。未煅烧和低温煅烧的纳米TiO₂

颗粒以无定形结构存在,随着煅烧温度的升高出现了结晶完整的锐钛矿相,900℃煅烧时出现了少量的金红石相。

参考文献(References):

- [1] 朱冬梅,刘艳芳,刘云等. 纳米TiO₂的制备及其防紫外线性能研究[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2005, 20(3): 19-21
- [2] 王军,赵英涛. 纳米复合粉体对外墙涂料的改性研究[J]. 稀有金属, 2006, 30(6): 884-887
- [3] 姚超,张智宏,林西平,等. 纳米技术与纳米材料:防晒化妆品中的纳米氧化钛[J]. 日用化学工业, 2003, 33(5): 333-336
- [4] 黄云,龚天寿. 化妆品用纳米TiO₂的研究进展[J]. 浙江化工, 2002, 33(2): 13-15
- [5] 张青红,高濂,郭景坤. 四氯化钛水解法制备纳米氧化钛超细粉体[J]. 无机材料学报, 2000, 15(1): 21-25
- [6] JING L Q, XU Z L, SUN X J, et al. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles[J]. Appl Surf Sci, 2001, 180(3/4): 308-314

(上接第 44 页)

应中对污染物的降解率。

3 结论

本文中利用金属有机配合物前驱体热分解制备LSCO的薄膜材料,利用热重分析方法研究LSCO热分解特性,在550℃出现恒重。物相分析表明,所制备的LSCO具有良好的结晶特性。通过降解甲基橙的实验表明,LSCO能提高ZnO纳米材料的表面活性,从而提高其光催化效率。

致谢:感谢上海理工大学-PE公司创新基金、ZWICK创新基金,对本研究工作的资助。

参考文献(References):

- [1] 宋晓岚,黄学辉. 无机材料科学基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2006
- [2] 张立德. 纳米材料研究的新进展及在21世纪的战略地位[J]. 中国粉

体技术, 2000, 6(1): 1-5.

- [3] 杨秋华. 纳米钙钛矿型ABO₃复合氧化物的光催化氧化还原活性[D]. 天津:天津大学, 2002
- [4] ANANDANAS, VINUA, LOVELY K L P, et al. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 266(1/2): 149-157
- [5] 林生岭. 钙钛矿复合氧化物的制备、表征及其光电催化活性研究[D]. 南京:南京理工大学, 2005
- [6] JIAN Dunliang, GAO Puxian, CAI Wenjie, et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of ZnO/(La, Sr)CoO₃ composite nanorod arrays[J]. Journal of Material Chemistry, 2009, 19: 970
- [7] YANG Q F, WANG H F, WANG S L, et al. Preparation and photo-electrochemical performance research of ZnO nanorod arrays[J]. Nano-micro Letters, 2012, 25: 105
- [8] YANG Q F, WANG H F, JIAN D L, et al. Preparation and optical properties research of ZnO nanorod arrays[C]//CHEN Kangmin, YANG Junhe, WANG Yinmin. 2011 International Conference on Materials for Renewable Energy & Environment: Vol.02. Beijing: IEEE Press, 2011: 1464-1467