

文章编号: 1001-3555(2024)01-0071-10

LaCoO₃ 钙钛矿型催化剂的制备及其光催化降解酸性品红和碱性品红的研究

王潇潇¹, 郭世龙¹, 牛紫嫣², 张业祥¹, 芦兴程¹, 田雁¹, 李一衡¹, 胡馨雨¹, 武兆虹¹,
刘振民¹, 卫贤贤³, 张懿莹^{1*}

(1. 太原科技大学 化学工程与技术学院 煤矸石高值利用山西省重点实验室, 山西 太原 030024; 2. 天津药明康德
新药开发有限公司, 天津 300457; 3. 太原科技大学 环境与资源学院, 山西 太原 030024)

摘要: 以硝酸钴、硝酸铜及柠檬酸为原料, 在水热体系中采用水热合成法合成一系列的钙钛矿型催化剂 LaCoO₃, 考察当焙烧温度不同时, 所合成催化剂的物化性质和降解酸性品红和碱性品红的光催化性能, 并分析了催化剂降解品红的降解机理. 实验结果表明, 采用水热合成法能够成功合成出钙钛矿型催化剂 LaCoO₃, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的颗粒尺寸逐渐增大, 结晶度则呈现先升高后降低的趋势. 与此同时, 比表面积、孔径和孔体积则逐渐减小. 另外通过光催化降解品红来测试催化剂的光催化性能, 结果表明 LaCoO₃ 对酸性品红和碱性品红都具有很好的光催化活性, 但对酸性品红的降解率高于碱性品红, 这可能与不同品红的结构或者溶液的酸碱性有关.

关键词: 钙钛矿催化剂; 光催化; 品红; 降解机理

中图分类号: O64.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.01.009

品红作为印染工业中应用广泛的一种染料, 主要分为酸性品红和碱性品红两种, 均属于三苯甲烷类染料, 因为它们的结构中均存在高共轭苯环, 所以对生物体能够产生强抑制作用, 因此该物质一旦排入水中会对环境产生危害. 目前有很多种方法去除品红染料, 最普遍的方法是吸附法、超声法、光催化法、光电催化法、芬顿法、微波法和生物降解法等^[1-10]. 朱振华等^[1]以橘皮为基质, 采用氢氧化钠对其进行改性, 考察了改性后橘皮对水中碱性品红的吸附性能, 结果表明, 改性后橘皮对碱性品红的吸附率达到 87.32%, 比改性前吸附率提高了 54.66%. 崔义慧等^[6]采用溶胶-凝胶法制备出 Cu-SiO₂ 催化材料, 以碱性品红为目标物, 进行微波催化降解实验, 实验结

果表明, 在最佳实验条件下, 降解率高达 95%. 曹菊林等^[9]使用 3-氨基三三甲氧基硅烷对 MCM-41 进行了氨基功能化修饰, 并将其作为吸附剂来去除染料废水中的酸性品红, 研究结果表明, 经氨基改性的 MCM-41 对酸性品红具有良好的吸附效果, 可以作为一种新型高效的吸附剂使用. 为提高生物炭对染料废水的去除效果, 赵文得等^[10]使用向日葵秸秆为原料, H₃PO₄ 为活化剂, 通过一步活化法制备了生物炭, 进一步使用初始浸渍法制备铁基生物炭催化剂, 并考察其在催化湿式过氧化氢氧化实验中对酸性品红的去除效果, 结果表明比表面积越大负载铁的量越多, 催化氧化性能越高.

近年来, 光催化降解法已成为当下备受关注的

收稿日期: 2023-08-30; 修回日期: 2023-12-01.

基金项目: 山西省基础研究计划 (青年科学研究项目)(202103021223294, 201901D211584); 山西省基础研究计划 (面上项目)(202203021211203); 山西省重点研发计划项目 (201903D121025); 山西省重点研发计划 (能源与节能环保领域) 项目 (202102090301026); 山西省研究生优秀创新项目 (2022Y707); 山西省高等学校大学生创新创业训练计划项目 (20230684, 20230685, 20230686) (Basic Research Program of Shanxi Province (Youth Scientific Research Project)(202103021223294, 201901D211584); Basic Research Program of Shanxi Province (General Project) (202203021211203); Key Research and Development Program of Shanxi Province (201903D121025); Key Research and Development Program of Shanxi Province (Energy and Energy-conservation and Environmental Protection)(202102090301026); Excellent Innovation Project for Postgraduate Students of Shanxi Province (2022Y707); Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students in Shanxi Province (20230684, 20230685, 20230686)).

作者简介: 王潇潇 (1982-), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为多相催化, E-mail: xxwang@tyust.edu.cn (Wang Xiao-xiao (1982-), female, PhD, associate professor, master supervisor, mainly engaged in research of heterogeneous catalysis, E-mail: xxwang@tyust.edu.cn).

* 通信联系人, E-mail: 1914709786@qq.com.

废水处理方法之一^[11-20]。该法主要是在催化剂的作用下,通过光能和化学能产生的高活性自由基促使有机物降解为简单无机离子的过程。光催化降解反应所需要的催化剂包括 SnO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3 和 Fe_3O_4 等。在这些光催化剂粉体中, TiO_2 稳定、无毒,并且价格便宜,可以通过回收而实现再次利用,不会对人体造成伤害,所以得到了广泛的研究及应用。然而,许多学者已经对 TiO_2 光催化剂进行了深入的研究,但是目前还是存在的很多的问题,例如 TiO_2 只能对紫外光响应,不能高效的利用太阳能等。故而,为了弥补这一缺陷,我们需要进一步去探究能够更大程度的利用太阳光且具有较高的催化效率的光催化剂。

钙钛矿型复合氧化物催化剂(分子通式: ABO_3),最早被发现存在于钙钛矿石中的钛酸钙(CaTiO_3)化合物中^[21-23]。这种氧化物分子中的 A 位阳离子通常是一些稀土或碱土类金属,与 12 个氧原子形成最密立方堆积,对结构起稳定和支撑作用;而 B 位离子通常是一些过渡金属,其离子半径相对较小。B 位离子位于一个立方密堆积中的八面体结构的中心,并与 6 个氧原子配位,离子化合价的变化可以决定钙钛矿结构材料的多种性质。一些合适的其他金属离子通常可以代替晶体的 A 位和 B 位,且适合 A、B 位的金属元素有丰富的种类,从而可以合成各种不同种类的钙钛矿,而且不会对所合成物质的晶体结构造成一定程度的改变。这种复合材料具备优良的性能及广泛的用途,可以激发光的波长与可见光匹配,弥补了 TiO_2 的缺陷。不仅能够实现利用太阳光分解水制得氢气和氧气,而且对不同结构类型的复杂有机物均有不同程度的催化降解作用,在解决环境污染方面扮演者重要的角色。

我们主要考察采用水热合成法^[24-27]制备的钙钛矿型催化剂 LaCoO_3 的物化性质。同时,在模拟太阳光照射下,考察催化剂光催化降解酸性品红和碱性品红的催化效果。此外,我们还探究了催化剂的降解机理,以提高催化剂的光催化性能。

1 实验部分

1.1 LaCoO_3 催化剂的制备

采用水热法合成 LaCoO_3 催化剂。首先取 80 mL 的去离子水于烧杯中,按照 $n(\text{La}^{3+}):n(\text{Co}^{3+}):n(\text{柠檬酸})=1:1:1$ 的比例,准确称取硝酸镧、硝酸钴及柠檬酸,然后将它们溶于去离子水中。接下来将

混合物置于磁力搅拌器上,同时用氨水调节溶液的 pH 值为 8.5~9.0,以使金属离子完全沉淀。1 h 后将混合物倒入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在电热式鼓风干燥箱中 150 °C 反应 20 h 后,采用离心机滤除上清液,并用去离子水洗涤 3 次,乙醇溶液洗涤 2 次。最后在电热式鼓风干燥箱中 120 °C 烘干粉体,研磨后的粉体在马弗炉中分别于 550、650、750、850 °C 温度下焙烧 2 h,得到纳米粉体 LaCoO_3 样品。按照焙烧温度不同,我们将合成的 LaCoO_3 催化剂分别命名为 LC-550、LC-650、LC-750 和 LC-850。

1.2 物性测试与表征

样品的晶体结构由 X 射线衍射仪(XRD)测定, $\text{Cu K}\alpha$ 光源($\lambda=0.154 \text{ nm}$);通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征样品的形貌和微观结构;使用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征样品所含基团;运用物理吸附仪(N_2 -adsorption desorption)测试样品的比表面积及孔径分布;样品的能谱分析在 X 射线光电子能谱仪(XPS)上进行分析;采用带有超导磁体和液氮温控系统的磁学测量系统(MPMS, MPMS3)进行磁性检测;样品的还原表征在全自动程序升温化学吸附仪(H_2 -TPR)上完成。

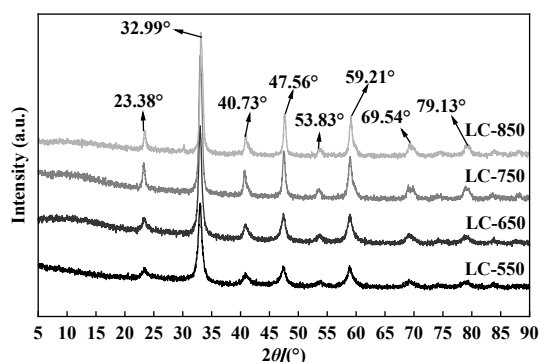
1.3 LaCoO_3 催化剂光催化性能研究

样品的光催化性能由光降解酸性品红和碱性品红来评价,光源为 PLS-SXE300/300UV 氙灯光源系统。具体的操作步骤如下:将 100 mg 催化剂分散于 100 mL 的酸性或碱性品红溶液($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)中。光照射前,反应体系在黑暗条件下搅拌 40 min 达到吸附平衡。随后在氙灯照射下光催化反应 1 h,在反应期间每隔 10 min 从体系中取 2 mL 混合液,离心分离出催化剂后在 UV-2550 型紫外可见分光光度计上对剩余液体测定在 543 nm 处的吸光度。光催化降解的降解率由公式 $D(\%)=[(C_0-C)/C_0]\times 100\%$ 计算得到,其中 C_0 是目标降解物的初始浓度, C 为光照射期间目标降解物的浓度。

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射分析(XRD)

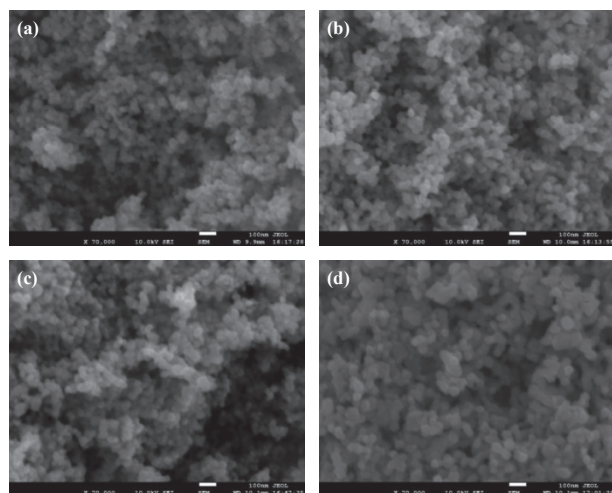
利用 XRD 表征对制备的样品进行物相及组成分析,图 1 为所合成催化剂的 XRD 谱图,从参考文献可知^[28],所合成的催化剂均呈现出钙钛矿型催化剂 LaCoO_3 的特征衍射峰,分别为 23.38°、32.99°、40.73°、47.56°、53.83°、59.21°、69.54°和 79.13°,另外

图1 所合成 LaCoO₃ 催化剂的 XRD 谱图Fig.1 XRD patterns of synthesized LaCoO₃ catalysts

从图中还可以看出, 谱图中无其它杂峰存在, 且随着焙烧温度的升高, 4 种催化剂的衍射峰先增大后减小, LC-750 具有最强的衍射峰, 说明其结晶度最好.

2.2 扫描电镜分析 (SEM)

通过扫描电镜 (SEM) 可以探究 LaCoO₃ 样品的形貌和微观结构, 图 2 为催化剂 LC-550、LC-650、LC-750、LC-850 的扫描电镜图 (标尺 100 nm). 从图中可看出, 催化剂的颗粒均在 20~40 nm 之间均匀分布, 且随着焙烧温度的逐渐升高, 颗粒的平均尺寸逐渐增大, 并且颗粒间出现了一定程度的团聚现象.

图2 所合成 LaCoO₃ 催化剂 LC-550(a), LC-650(b), LC-750(c), LC-850(d) 的 SEM 图 (标尺 100 nm)Fig.2 SEM images of synthesized LaCoO₃ LC-550(a), LC-650(b), LC-750(c), LC-850(d) catalysts (scale 100 nm)

2.3 透射电镜分析 (TEM)

图 3 为 LC-750 催化剂的 TEM 图, 从在图中可以看出, 所合成催化剂的颗粒尺寸在 10~40 nm 范围内, 大部分晶界清晰可见, 但是部分颗粒之间出现

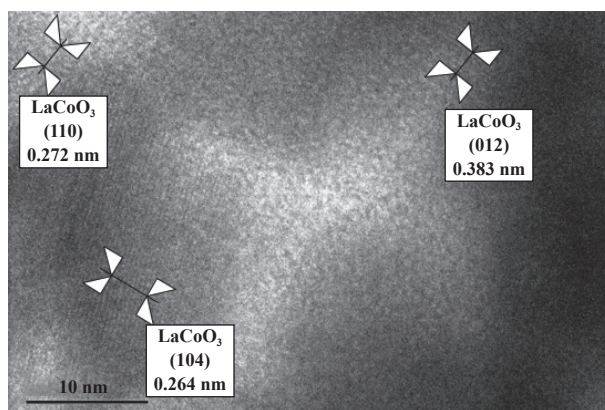


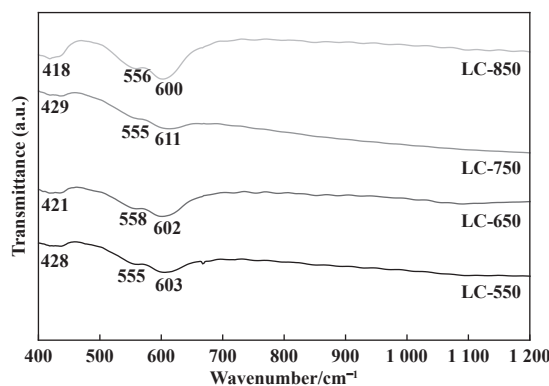
图3 LC-750 的 TEM 图

Fig.3 TEM image of LC-750

了团聚现象. 从图中还可以看到规则完整的晶格条纹, 晶格条纹对应的晶面间距分别为 0.264、0.272 和 0.383 nm, 这表明所合成 LaCoO₃ 催化剂的结晶程度良好.

2.4 红外光谱分析 (FT-IR)

所合成 LaCoO₃ 催化剂的红外光谱图如图 4 可见, 其主要吸收峰的归属见表 1. 由图 4 可见, 不同焙烧温度下 LaCoO₃ 的红外光谱图中出现钴酸镧结构中 O—Co—O 的弯曲振动峰 (421 cm⁻¹ 左右)^[29], 钙钛矿结构中 Co—O 的伸缩振动峰 (556 cm⁻¹ 左右) 还有归属于纯的钙钛矿物相中 Co—O 的伸缩振动峰 (600~611 cm⁻¹)^[30]. 根据以上结果, 我们可以得出结论所合成的催化剂均属于钙钛矿型 LaCoO₃ 结构, 这与 XRD 的表征结果一致.

图4 所合成 LaCoO₃ 催化剂的红外光谱图Fig.4 Infrared spectrogram of synthesized LaCoO₃ catalysts

2.5 N₂ 吸脱附分析 (N₂-adsorption-desorption)

表 2 为所合成 LaCoO₃ 催化剂的孔结构参数, 根据表 2 所示的数据, 可以观察到 LC-550 具有较高的比表面积、孔体积及孔径, 且随着焙烧温度的

表 1 所合成 LaCoO_3 催化剂的红外光谱图归属分析
Table 1 Infrared spectra attribution analysis of synthesized

LaCoO ₃ catalysts		
Catalysts	Wavenumber/cm ⁻¹	Ascription
LC-550	428	O—Co—O
	555	Co—O
	603	Co—O
LC-650	421	O—Co—O
	558	Co—O
	602	Co—O
LC-750	429	O—Co—O
	555	Co—O
	611	Co—O
LC-850	418	O—Co—O
	556	Co—O
	600	Co—O

表 2 所合成 LaCoO_3 催化剂的孔结构参数
Table 2 Pore structure parameters of synthesized LaCoO₃ catalysts

Catalysts	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$
LC-550	30.84	0.24	31.08
LC-650	23.77	0.11	18.53
LC-750	20.10	0.076	15.19
LC-850	17.13	0.079	18.48

升高, 所合成 LaCoO_3 催化剂的比表面积逐渐减小。相比较而言, 所合成催化剂的比表面积均较小, 这可能与络合剂柠檬酸有关, 其在焙烧过程中释放的大量能量使孔隙坍塌^[31], 从而使比表面积变小。

通过氮气吸-脱附表征所得的吸脱附曲线由图 5

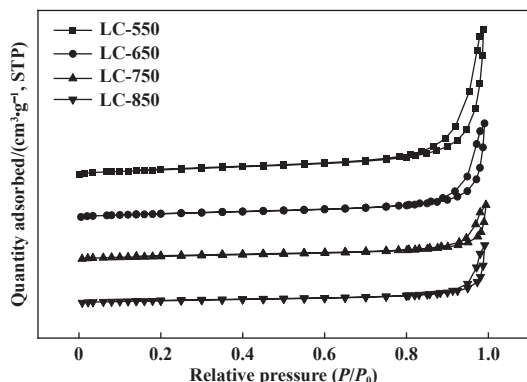


图 5 所合成 LaCoO_3 催化剂的吸脱附曲线

Fig.5 Adsorption desorption curves of synthesized LaCoO₃ catalysts

可见, 由图可见, 所有催化剂在 0.1~0.2 范围内均出现回滞环, 属于 IUPAC 第 IV 型等温线, 这表明在相对较高的压力区域, 回滞环并没有出现吸附饱和的现象。另外, 从表 2 和图 5 可知, 所有催化剂的孔径都在 2~50 nm 之间, 这表明所合成的催化剂都具有片状颗粒结构或狭缝结构的介孔。4 种催化剂的吸附体积随着焙烧温度的增加而减少, 说明这 4 种催化剂的比表面积逐渐减小。

2.6 X 射线电子能谱分析 (XPS)

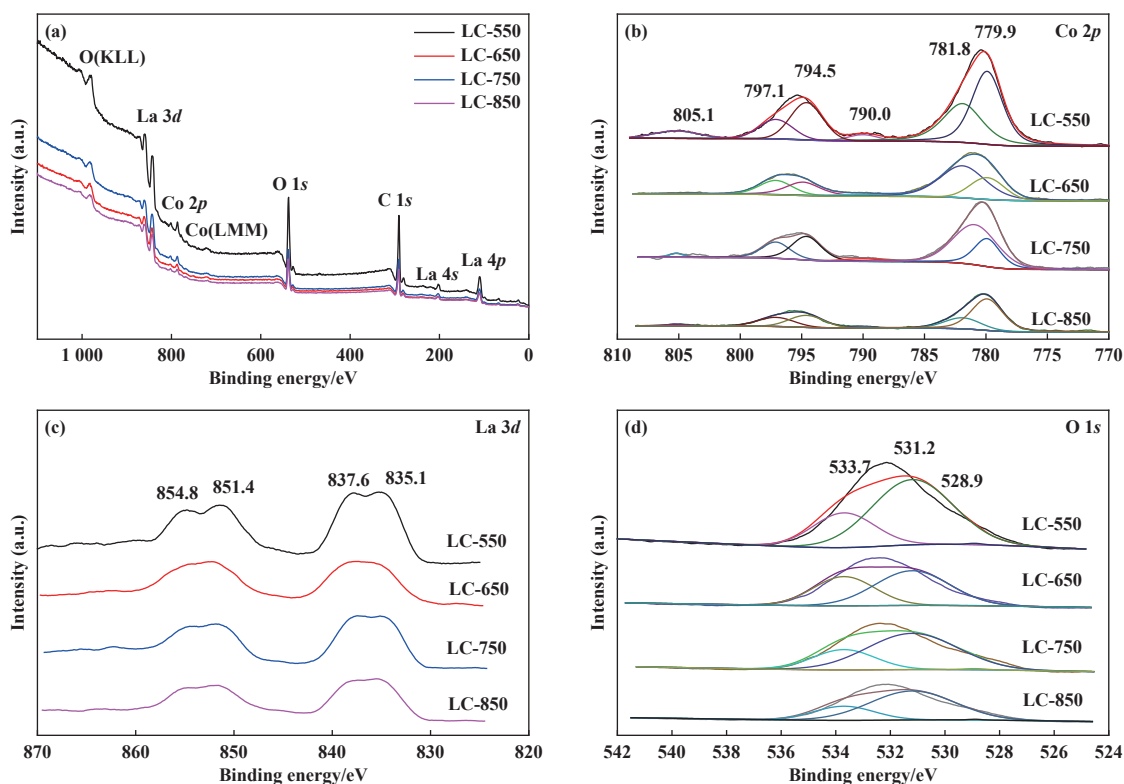
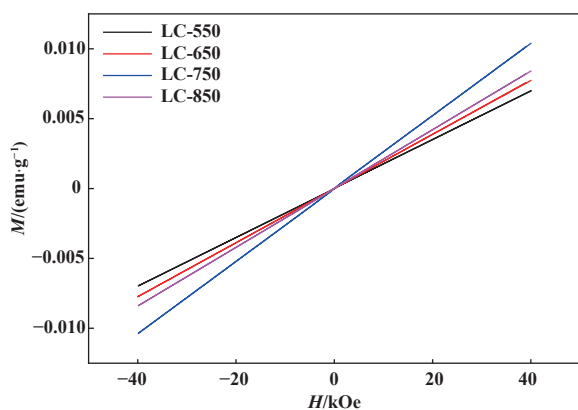
采用 XPS 技术分析了制备样品的表面化学成分和元素化学状态, 图 6 为所合成催化剂的 XPS 谱图。由图 6(a) XPS 全谱图可知, 所合成的催化剂中均含有 La、Co、O 和 C 4 种元素。从图 6(b) Co 2p 的 XPS 谱图可以看出, 共拟合了位于 779.9、781.8、790.0、794.5、797.1 和 805.1 eV 的 6 个峰, 其中位于 790.0 和 805.1 eV 的峰可分别归属于 Co^{2+} 物种的卫星峰和 Co_3O_4 中的 Co 物种的卫星峰^[32-33]。图 6(c) 为 La 3d 的 XPS 谱图, 从图中可以看出, La 3d_{5/2} 处的峰和 La 3d_{3/2} 处的峰已分裂为两个组分, 这是因为在电离的过程中, 电子从氧价带被转移到 La 4f 空轨道中去的结果^[34]。图 6(d) O 1s 的 XPS 谱图表明, 位于 528.9、531.2 及 533.7 eV 处的 3 个峰可分别归属于晶格氧, 氧空位上的氧和表面的氧。此外, 图 6 证实了所有的 La 都以 La^{3+} 的形式存在^[35], 由于其具有稳定的氧化态, 因此作为活性位点参与氧化还原反应。

2.7 磁学测量系统分析 (MPMS)

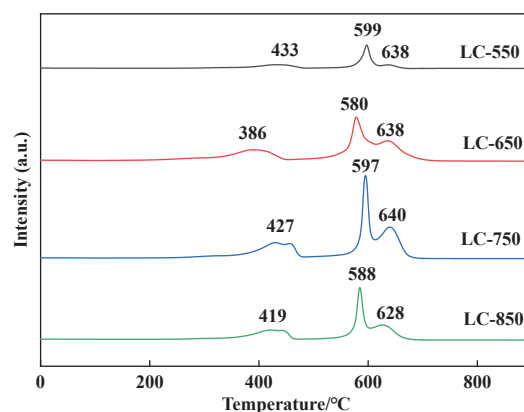
图 7 给出了 4 种不同焙烧温度下的 LaCoO_3 粉体的磁学性能的影响。4 种催化剂含有的元素中, La 和 Co 均是磁性金属元素, 其 $M-H$ 曲线表现出非常强的线性特征。 LaCoO_3 粉体表现出较强的顺磁性, 且随着焙烧温度的升高, 在相同磁场强度下, 顺磁性逐渐加强, 750 °C 时达到最高, 850 °C 时反而出现了下降, 但是比 650 °C 时的顺磁性高, 说明 LaCoO_3 粉的顺磁性并不是随焙烧温度的升高而线性增加的。分析表明, 催化剂粉末颗粒越小, 越容易磁化, 顺磁性越强, 颗粒间的磁相互作用越大。因此, 在磁力的作用下, 颗粒会有规律的团聚, 这与 SEM 分析结果一致。磁性对催化剂的回收在工业生产中起着重要作用, 高效的催化剂有助于实现催化剂的重复利用。

2.8 H_2 程序升温还原分析 (H_2 -TPR)

图 8 为所合成催化剂的 H_2 -TPR 谱图, 由图可

图 6 所合成 LaCoO₃ 催化剂的 XPS 分析能谱图Fig.6 XPS analysis energy spectra of synthesized LaCoO₃ catalysts图 7 所合成 LaCoO₃ 催化剂的 MPMS 图Fig.7 MPMS diagrams of synthesized LaCoO₃ catalysts

见, 所合成的催化剂均出现两个还原阶段, 分别是 Co^{3+} 被还原为 Co^{2+} (350~450 °C) 和 Co^{2+} 被还原为 Co^0 (550~650 °C), 反应方程式为 $\text{LaCoO}_{2.5} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + \frac{1}{2} \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. 另外从图 8 还可以看出, LC-650 的还原温度最低 (386 °C), 因此其还原性最强, 同时 LC-750 的稳定性最好^[36-37]. 另外从图中还可以看出, LC-750 的氢气还原峰面积最大, 因此可以推断催化剂 LC-750 参与反应的活性氧数量较多. 根据之前的电镜分析, 不同焙烧温度下得到的粉体

图 8 所合成 LaCoO₃ 催化剂的 H₂-TPR 图Fig.8 H₂-TPR spectra of the synthesized LaCoO₃ catalysts

样品颗粒尺寸大小相差不大, 分布均匀. 但 XRD 结果显示在 750 °C 焙烧时测得催化剂的结晶度最大, 因此我们推测可能是由于不同催化剂的结晶度不同导致.

2.9 催化剂的光催化性能分析

2.9.1 光催化降解酸性品红的结果

图 9(a) 是在 4 种不同焙烧温度下制备的 LaCoO₃ 光催化剂对酸性品红的可见光催化反应降解率. 从 4 条降解率曲线可以看出, 1 h 后酸性品红

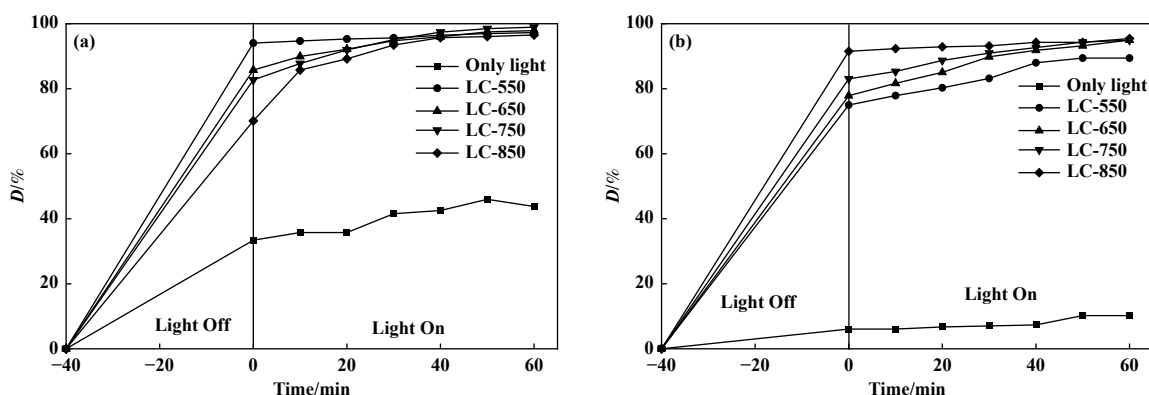


图 9 所合成样品光催化降解酸性 (a) 和碱性 (b) 品红的降解率

Fig.9 Degradation rate of LaCoO_3 catalysts synthesized for photocatalytic degradation of acid (a) and basic (b) fuchsin

的降解率整体上差异不大, 甚至几乎降解完全. 在 4 种光催化剂中, LC-750 对酸性品红的光催化活性最好, 在 20 °C 下可见光照射下酸性品红的降解率达到 98.94%, 几乎达到完全降解; 而 LC-850 的光催化活性最差, 降解率为 96.52%. 催化剂 LC-550 和 LC-650 光照 1 h 后酸性品红的降解率介于 LC-750 和 LC-850, 分别是 97.28% 和 97.87%. 通过与 XRD 等表征结果比较发现, 焙烧温度为 550 和 650 °C 时得到的催化剂的颗粒尺寸大小差异不大, 分布较为均匀, 但从 XRD 结果显示, 焙烧温度为 650 °C 时的结晶度比 550 °C 时的结晶度更好, 因而 650 °C 时合成催化剂的光催化性能比较好. 当焙烧温度升高至 750 °C 时, 颗粒平均尺寸增大, 晶体结晶度升高, 缺陷减少, 光催化性能达到最佳. 而 850 °C 时得到的催化剂的结晶度降低, 比表面积变小, 颗粒尺寸增大, 由于催化剂粉体的结晶度、比表面积和颗粒形貌是影响光催化性能的重要因素, 因此 850 °C 时得到的催化剂对酸性品红溶液的降解率降低. 此外, 根据 H_2 -TPR 分析结果, LC-750 表现出最佳的稳定性, LC-750 产生的氢气还原峰的峰面积最大. 因此, 我们可以推断在降解反应过程中, LC-750 参与反应的活性氧的量最多, 这也可能是 LC-750 具有较好降解率的原因.

2.9.2 光催化降解碱性品红的结果

如图 9(b) 是 4 种 LaCoO_3 光催化降解碱性品红的降解率曲线, 4 种光催化剂中, 温度为 550 °C 下制备的 LaCoO_3 在 20 °C 下可见光照射下对碱性品红的降解效果最差, 降解率为 89.42%, 而在焙烧温度为 650、750、850 °C 下制备的 LaCoO_3 对碱性品红的降解率相差不大, 分别为 94.98%、94.92% 和 95.43%. 通过 XRD 分析得出, 焙烧温度为 550 °C 下

制备的催化剂具有最弱的衍射峰, 说明其结晶度最差, 而其他温度下制备的催化剂结晶度较高, 因此认为结晶度差的催化剂不利于碱性品红的降解. 同时, 从 N_2 吸脱附分析得出, 具有高比表面积、高孔径的催化剂并不能增强其光催化活性, 反而会对光催化反应起到抑制作用.

另外, 为了验证在可见光照射下酸性品红和碱性品红是否会自行降解, 我们在保持其他条件不变的情况下, 不加入光催化剂进行降解反应. 根据实验结果, 酸性品红和碱性品红在没有光催化剂的条件下的降解率分别为 43.77% 和 10.22%, 因此我们可以认为用水热法制备的 LaCoO_3 催化剂对酸性品红和碱性品红均具有很好的光催化活性, 能有效地降解酸性品红和碱性品红溶液. 同时, 从图 9 还可以看出, 在相同条件下, LaCoO_3 对酸性品红的降解率高于碱性品红, 这可能与结构或溶液的酸碱性有关. 总体而言, LaCoO_3 对酸性品红和碱性品红都表现出良好的光催化性能.

2.10 催化剂的重复使用率

将反应后的 LC-750 催化剂经离心回收后置于烧杯中, 加入无水乙醇, 并在超声中超声处理 30 min. 随后分别用无水乙醇和去离子水洗涤数次, 最好将离心后的催化剂放入烘箱中烘干, 以备继续催化反应使用. 在相同条件下, 取 0.1 g LC-750 催化剂于 100 mL 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸性品红 (碱性品红) 溶液中, 图 10 为催化剂回收 5 次降解酸性品红 (碱性品红) 的降解率, 从图中可以看出, 将经过处理的反应后的催化剂对酸性品红和碱性品红进行降解, 结果表明降解率均在 80% 以上, 说明催化剂的重复使用率较强, 稳定性较高, 具有良好的应用前景.

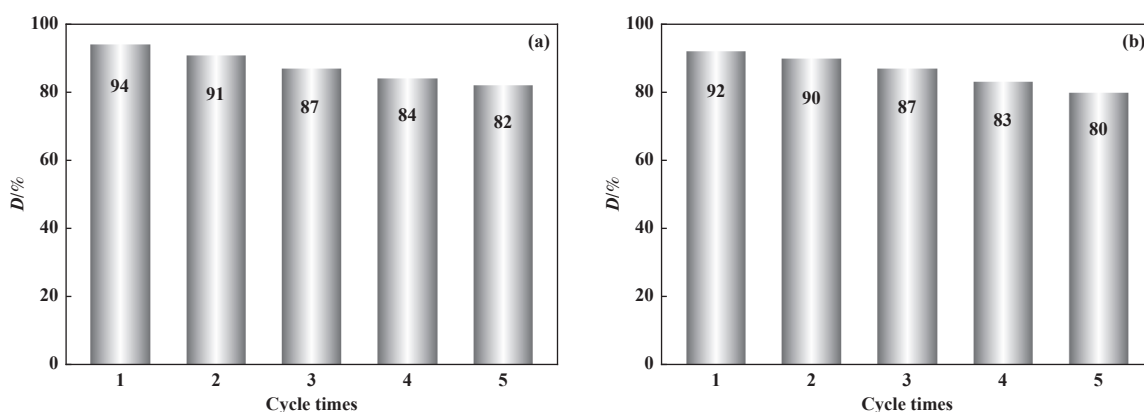


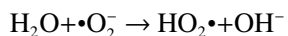
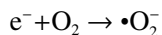
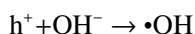
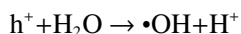
图10 LCO-750 重复5次循环实验的酸性(a)和-碱性(b)品红降解率

Fig.10 The degradation rate of acid (a) and basic (b) fuchsin over LCO-750 catalyst for 5 cycle times

2.11 光催化机理研究

在可见光下, 钙钛矿型光催化剂具有催化作用. 当太阳光照射 LaCoO₃ 催化剂时, 它会吸收高于带宽的光子能量, 这会导致内部低能量区域的电子被激发到导带, 从而形成光生电子 (e⁻), 同时相应的会产生光生空穴 (h⁺). 这些光生电子和光生空穴会与空气中的水分及氧分子反应, 形成具有强氧化能力的活性官能团. 此外, 溶解氧还会与一部分电子反应, 生成超氧自由基 (•O₂⁻), 而水分子和光生空穴则生成羟基自由基 (•OH)^[38-39], 起到催化作用.

其机理如下:



在光生电子和光生空穴的共同作用下, 将吸附在表面的氧转化为高活性的 HO•和 HO₂•等自由基. 在催化剂和光能的作用下, 这些自由基与光生电子和光生空穴一起与品红发生氧化还原反应, 品红溶液发生降解, 通过紫外分光光度计检测, 发现随着反应时间的进行, 吸收峰强度不断减弱, 表明品红分子中的-NH₂ 基团遭到破坏, 而且在降解过程中没有发现新的吸收峰出现^[40]. 通过3条降解途径, 品红最终被降解为二氧化碳、水和一些无机小分子, 实现了光催化降解品红污染物的作用.

3 结论

我们采用水热合成法制备了4种不同焙烧温度

下的钙钛矿型光催化剂, 通过系列表征, 我们成功合成出纯相 LaCoO₃ 钙钛矿结构. 经研究发现, 随着焙烧温度的升高, 催化剂 LaCoO₃ 的尺寸逐渐增大, 结晶度先升高后降低, 同时表面形貌出现聚集现象. 同时, 样品的比表面积、孔径和孔体积逐渐减小. 在750℃时, LaCoO₃ 表现出最高的顺磁性, 且参与反应的活性氧种类比其他催化剂多, 稳定性也优于其他催化剂.

在可见光下, 我们测试了催化剂 LaCoO₃ 对酸性品红和碱性品红的光催化降解效果. 结果显示, 催化剂 LaCoO₃ 对两种品红都表现出良好的光催化活性, 但对不同品红溶液的降解率有所差异, 其中酸性品红的降解率高于碱性品红. 这可能与不同品红的结构或者溶液的酸碱性有关.

通过光催化机理研究, 我们推断光生电子和光生空穴将吸附在表面的氧转化为高活性的 HO•和 HO₂•等自由基. 然后与光生电子和光生空穴一起与品红发生氧化还原反应, 最终将品红降解为二氧化碳、水和一些无机小分子, 达到降解的最终目的.

参考文献:

- [1] Zhu Zhen-hua(朱振华), Li Xiao-min(李小敏), Zhang Yi(张 艺), *et al.* Adsorption of modified orange peel to basic fuchsin in the water(改性橘皮对水中碱性品红的吸附)[J]. *Jiangsu Agric Sci*(江苏农业科学), 2015, 43(5): 334-336.
- [2] Hou Qin-qin(侯芹芹), Jiang Yuan-ru(江元汝), Wang Wei(王 玮), *et al.* Study on preparation of strontium titanate nanopowders and ultrasonic degradation effect toward basic fuchsin wastewater(纳米钛酸锶的制备及超声降解碱性品红废水研究)[J]. *Mater Rep* (材料导

- 报), 2014, **28**(10): 38–40.
- [3] Zhang Yi-bing(张一兵), Xiao Duo-duo(肖朵朵), Jiang Lei(江雷). Preparation of Fe^{3+} -doped anatase TiO_2 powders and their visible light photocatalytic degradation of basic fuchsin(掺 Fe^{3+} - Al_2O_3 粉末的制备及其可见光催化降解碱性品红)[J]. *Chin J Spectro Lab* (光谱实验室), 2011, **28**(4): 1667–1671.
- [4] Fang Jian-zhang(方建章), Li Hao(李浩). Degradation of basic violet by photo-electrochemical catalytic oxidation(光电催化结合氧化降解碱性品红的研究)[J]. *Environ Chem* (环境化学), 2005, **24**(2): 200–204.
- [5] Zeng-Fei-hu(曾飞虎), Zhang Qing-hai(张青海), Lin Ji-hui(林继辉), et al. Catalytic degradation of fuchsin with $\text{FeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{FeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 催化降解碱性品红的研究)[J]. *Appl Chem Indus* (应用化工), 2014, **43**(10): 1930–1934.
- [6] Cui Yi-hui(崔义慧), Zhang Ying-yue(张漾月), Niu Yi-zhu(牛佚竹), et al. Study on catalytic degradation of arylmethane dyes by Cu-SiO_2 (Cu-SiO_2 催化降解芳甲烷类染料的研究)[J]. *Liaoning Chem Indus* (辽宁化工), 2014, **43**(12): 1494–1496.
- [7] Wang Ji-ai(王纪爱), Qiao Min(乔敏), Yu Shan(余珊), et al. Process of the pathways and mechanisms of triphenylmethane dyes's biodegradation by bacteria(三苯甲烷类染料脱色细菌降解途径及其机制研究进展)[J]. *J Yunnan Univ* (云南大学学报), 2014, **36**(2): 281–289.
- [8] Li Hong(李红), Wang Jun(王君), Liu Zhen-rong(刘振荣), et al. A study on sonocatalytic degradation of acid fuchsin in the presence of TiO_2 in solution and a comparison between nanometric anatase and ordinary rutile TiO_2 catalysts(二氧化钛催化超声降解酸性品红溶液及纳米锐钛矿型与普通金红石型二氧化钛催化性能的比较)[J]. *Dyest Color* (染料与染色), 2004, **41**(5): 306–308.
- [9] Cao Ju-lin(曹菊林), Yao Yong(姚勇), Song Ji-shuang(宋纪双), et al. Adsorption of Anionic Dye Acid Fuchsin by Amino Modified MCM-41(氨基改性 MCM-41 对阴离子染料酸性品红的吸附研究)[J]. *Sichuan Environ* (四川环境), 2021, **40**(4): 19–25.
- [10] Zhao Wen-de(赵文得), Chen Li-ping(陈丽萍), Jiao Yan(焦燕). Treatment of acidic fuchsin dye wastewater by CWPO process with iron-based biochar(铁基生物炭 CWPO 法处理酸性品红染料废水)[J]. *Chem Eng(China)* (化学工程), 2022, **50**(7): 1–5.
- [11] Wang Yan(王艳), Zhang Xiao-chao(张小超), Zhao Li-jun(赵丽军), et al. First principles calculations on electronic structures and optical absorption properties of non-metal doped BiOCl (采用第一性原理研究非金属掺杂 BiOCl 电子结构和光吸收性质)[J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 2014, **35**(12): 2624–2631.
- [12] Lu H Q, Yao J F. Recent advances in liquid-phase heterogeneous photocatalysis for organic synthesis by selective oxidation[J]. *Curr Org Chem*, 2014, **18**(10): 1365–1372.
- [13] Zhang Hao-yu(张灏煜), Guo Ji-wei(郭纪伟), Gong Jian-ren(宫建仁), et al. Study on the electronic structure modulation and photocatalytic performance of bismuth oxychloride photocatalysts(氯化铋催化剂的电子结构调控及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2022, **36**(5): 433–445.
- [14] Duo Jia(多佳), Yao Guo-dong(姚国栋), Wang Ying-ji(王英霁), et al. Effects on the photo-degradation of norfloxacin using modified Au-TiO_2 (改性 Au-TiO_2 光降解废水中诺氟沙星的影响)[J]. *Chem Indus Eng Prog* (化工进展), 2023, **42**(2): 624–630.
- [15] Wang Y, Shi Z Q, Fan C M, et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of BiOBr catalyst[J]. *J Solid State Chem*, 2013, **199**: 224–229.
- [16] Ge Jian-hua(葛建华), Zhang Wan(张万), Ding Xiu-long(丁修龙), et al. Preparation of S doped BiOBr photocatalyst and its nitrogen fixation performance(S 掺杂 BiOBr 的制备及其光催化固氮性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2022, **36**(3): 245–252.
- [17] Lu H Q, Zhao B B, Zhang D, et al. Room temperature aqueous solution synthesis of pinacol(C_6) by photocatalytic C–C coupling of isopropanol[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2013, **272**: 1–5.
- [18] Lu H Q, Zhao B B, Pan R L, et al. Safe and facile hydrogenation of commercial Degussa P25 at room temperature with enhanced photocatalytic activity[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**: 1128–1132.
- [19] Wang Yan-xin(王彦欣), Liu Ya-jing(刘亚靖), Tao Ran(陶然), et al. Preparation and photocatalytic properties of K/Cl doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (K/Cl 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2022, **36**(6): 561–570.
- [20] Zhang Ming-tai(张铭泰), Yu Shao-bin(余少彬), Li Xi-cheng(李希成), et al. Research progress of new composite nanomaterials for photocatalytic degradation in dye wastewater(新型复合纳米材料用于光催化降解染料废水的研究进展)[J]. *J Mater Eng* (材料工程), 2022, **50**(7): 59–68.

- [21] Wang Yong-gang(王永刚). Hydrothermal synthesis, characterization, and performance research of perovskite oxide nanomaterials(钙钛矿氧化物纳米结构的水热合成、表征及性能研究)[D]. Hangzhou(杭州): Zhejiang University(浙江大学), 2009.
- [22] Li Min(李敏). Research on the hydrothermal synthesis and properties of perovskite-type iron-based composite oxides(钙钛矿型铁基复合氧化物的水热合成与性质研究)[D]. Changchun(长春): Jilin University(吉林大学), 2011.
- [23] Yu Li(余丽). Preparation, characterization, and property study of perovskite-type composite oxides(钙钛矿型复合氧化物的制备、表征及性质研究)[D]. Hefei(合肥): Anhui University(安徽大学), 2011.
- [24] Jia Hai-xia(贾海霞). Preparation and characteristic rare earth double perovskite Co-catalysts and its photocatalytic degradation of phenol(稀土双钙钛矿型钴系催化剂的制备及其光催化降解苯酚性能研究)[D]. Hohhot(呼和浩特): Inner Mongolia University(内蒙古大学), 2011.
- [25] Sun Yan(孙艳), Hu Rui-sheng(胡瑞生), Ma Lan(马岚), *et al.* Preparation of La₂MnTiO₆ and La₂FeTiO₆ and comparison of phenol photodegradation reaction properties (La₂MnTiO₆ 和 La₂FeTiO₆ 的制备及苯酚光降解反应性能比较)[C]. Chengdu(成都): the 6th national conference on environmental catalysis and eco-materials(第六届全国环境催化与环境材料学术会议), 2010.
- [26] Niu Zi-yan(牛紫嫣), Guo Shi-long(郭世龙), Qiao Feng-rui(乔枫瑞), *et al.* Preparation of LaCoO₃ perovskite catalyst and its application in photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride(LaCoO₃ 钙钛矿型催化剂的制备及其光催化降解盐酸四环素的研究)[J]. *Mod Chem Indus* (现代化工), 2023, **43**(3): 163–170.
- [27] Niu Zi-yan(牛紫嫣), Liang Jia-xiong(梁佳雄), Li Wei(李薇), *et al.* Preparation of perovskite type catalyst LaCoO₃ and its photocatalytic degradation of acid red B(钙钛矿型催化剂 LaCoO₃ 的制备及其光催化降解酸性红 B 的研究)[J]. *J Funct Mater* (功能材料), 2022, **53**(2): 2101–2106.
- [28] Yang Li-ping(杨丽萍). Synthesis of perovskite-type composite oxide and study of its photocatalytic properties(钙钛矿型复合氧化物的合成与光催化性能研究)[D]. Taiyuan(太原): Shanxi University(山西大学), 2010.
- [29] Tang C W, Wang C B, Chien S H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS[J]. *Thermochimica Acta*, 2008, **473**: 68–73.
- [30] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part A: Theory and applications in inorganic chemistry(6th ed.) [M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, INC. publication, 2009.
- [31] Xiao Xiu-zhen(肖秀珍), Lu Guan-zhong(卢冠忠), Mao Dong-sen(毛东森). Fabrication of LaCoO₃ catalyst and its catalytic activities for methane catalytic combustion (LaCoO₃ 催化剂的制备及其在甲烷催化燃烧反应中的催化活性)[J]. *J Technol*(应用技术学报), 2014, **14**(1): 1–5.
- [32] Jia Li-shan(贾立山), Qin Yong-ning(秦永宁), Ma Zhi(马智), *et al.* XPS study on sulfurization process of LaCoO₃ in the presence of oxygen(氧存在下钙钛矿 LaCoO₃ 硫化过程的 XPS 研究)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2004, **25**(1): 19–22.
- [33] Jin Z H, Hu R, Wang H, *et al.* One-step impregnation method to prepare direct Z-scheme LaCoO₃/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for phenol degradation under visible light[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **491**: 432–442.
- [34] Kucharczyk B, Tylus W. Effect of Pd or Ag additive on the activity and stability of monolithic LaCoO₃ perovskites for catalytic combustion of methane[J]. *Catal Today*, 2004, **90**: 121–126.
- [35] Dudric R, Vladescu A, Rednic V, *et al.* XPS study on La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}Co_xO₃ compounds[J]. *J Mol Struct*, 2014, **1073**: 66–70.
- [36] Wang Shan(王珊). Preparation and structural analysis of LaCoO₃ perovskite CO and NO elimination(LaCoO₃ 钙钛矿制备过程分析及催化 CO 和 NO 消除性能)[D]. Shenyang(沈阳): Shenyang Normal University(沈阳师范大学), 2019.
- [37] Gao Xiang(高祥). Study on synthesis and properties of perovskite-type LaCoO₃ nanotubes(钙钛矿型 LaCoO₃ 纳米管制备方法及性能研究)[D]. Tianjin(天津): Tianjin University(天津大学), 2012.
- [38] Li Hui-liang(李会亮). Preparation of perovskite-type composite metal oxides and performance study of photocatalytic reduction of CO₂ to organic esters (钙钛矿型复合金属氧化物制备及光催化还原 CO₂ 为有机酯的性能研究) [D]. Tianjin(天津): Tianjin University(天津大学), 2012.
- [39] Wen B, Wang X H, Lu J, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of AgI-SnO₂ nano-composites[J].

Mater Res Bull, 2013, **48**: 1806–1810.

- [40] Wu Dan(吴丹). Study on photocatalytic reaction properties of $\text{LaNiB}_{1-x}\text{O}_3$ ($\text{B}=\text{Fe}, \text{Mn}$) perovskite ($\text{LaNi}_x\text{-}$

B_{1-x}O_3 ($\text{B}=\text{Fe}, \text{Mn}$)(钙钛矿用于光催化反应性能研究)[D]. Yinchuan(银川): Ningxia University(宁夏大学), 2019.

Preparation of LaCoO_3 Perovskite Catalyst and its Photocatalytic Degradation of Acid Fuchsin and Basic Fuchsin

WANG Xiao-xiao¹, GUO Shi-long¹, NIU Zi-Yan², ZHANG Ye-xiang¹, LU Xing-cheng¹,
TIAN Yan¹, LI Yi-heng¹, HU Xin-yu¹, WU Zhao-hong¹, LIU Zhen-min¹,
WEI Xian-xian³, ZHANG Yi-ying^{1*}

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Shanxi Key Laboratory of High Value Utilization of Coal Gangue, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Wuxi AppTec(Tianjin) Co., Ltd., Tianjin 300457, China; 3. School of Environment and Resources, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: LaCoO_3 perovskite catalysts with different roasting temperatures are synthesized through hydrothermal method by using cobalt nitrate, lanthanum nitrate and citric acid as raw materials. When the roasting temperature is different, the physicochemical properties of the catalysts and the photocatalytic degradation reaction of acid fuchsin and basic fuchsin over the catalysts have investigated, and the photocatalytic degradation mechanism is also explored. The experimental results shows that LaCoO_3 perovskite catalysts could be synthesized using hydrothermal method, and with the increase of roasting temperature, the particle sizes of LaCoO_3 catalysts increase, the crystallinity of catalysts increase and decrease after a period of time, but specific surface area, pore diameter and pore volume decrease. The photocatalytic performances of LaCoO_3 perovskite catalysts have been evaluated by photocatalytic degradation of fuchsin and the experimental results show that LaCoO_3 perovskite catalysts exhibit excellent photocatalytic activity for both acid fuchsin and basic fuchsin, but the degradation rate of acid fuchsin was higher than that of basic fuchsin, which may have to do with the structure, the acidity and basicity of acid fuchsin and basic fuchsin.

Key words: perovskite catalysts; photocatalytic; fuchsin; degradation mechanism