

LaBO₃(B=Ni, Mn, Fe)/石墨烯复合薄膜的制备及光催化性能

胡 婕^{1,2}, 王丽娜¹, 马嘉华¹, 黄 浩²

- (1. 燕山大学 环境与化学工程学院 河北省应用化学重点实验室, 秦皇岛 066004;
2. 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

摘 要: 为提高纳米钙钛矿型氧化物薄膜的光催化性能, 应用改进的 Hummer 法制备出薄层石墨烯材料, 并采用溶胶-凝胶法结合旋转涂膜技术在玻璃上制备出石墨烯基 LaBO₃(B=Ni, Mn, Fe)复合薄膜。利用 XRD、FTIR、FESEM 和 TEM 对薄膜样品的结构、晶粒尺寸及微观形貌进行表征, 利用显微拉曼光谱仪测量制备出的石墨烯和薄膜样品在激光功率为 400 mW 时位于 100~3 000 cm⁻¹ 之内的拉曼光谱。将该复合薄膜作为光催化剂, 研究石墨烯用量、不同 B 位元素对该复合薄膜光催化活性的影响。结果表明: 复合薄膜的光催化活性显著优于纯钙钛矿薄膜的光催化活性; 当石墨烯悬浮液的浓度为 0.1 g/L, Ni 作为 B 位阳离子时, 该复合薄膜的光催化活性最好。

关键词: 钙钛矿; 石墨烯; 复合薄膜; 光催化

中图分类号: TG146.4; O643

文献标志码: A

Preparation and photocatalytic performance of LaBO₃(B=Ni, Mn, Fe)/graphene composite thin film

HU Jie^{1,2}, WANG Li-na¹, MA Jia-hua¹, HUANG Hao²

- (1. Hebei Key Laboratory of Applied Chemistry, College of Environment and Chemistry, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;
2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: In order to improve the photocatalytic properties of nano perovskite type oxide film, LaBO₃ (B=Ni, Mn, Fe)/graphene thin films were prepared by using sol-gel and spin coating method on glass substrate. The thin layer graphene materials were produced by the sol-gel method. The structure, grain size and morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectra, field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM). The Raman spectra of the samples were carried out by micro-Raman spectrometer in the range of 100~3 000 cm⁻¹ with the laser power of 400 mW. The photo-catalytic activity of thin films was studied when there were different graphene contents and B-site elements. The results show that, compared with pure perovskite films, LaBO₃ (B=Ni, Mn, Fe)/graphene thin films show better photo-catalysis. When the concentration of graphene suspension is 0.1 g/L using Ni as the B-site cation, it has the greatest photocatalytic activity.

Key words: perovskite; graphene; composite thin film; photocatalysis

印染废水是目前最难降解的工业废水之一, 由于其成分复杂, 传统上采用的吸附、絮凝及生物氧化等方法对染料废水的处理往往不能达到满意效果^[1]。随着科技的不断进步, 一些新的水污染处理技术开始显

露出其独特的效果, 光催化氧化技术就是其中一个典型的代表。大量的研究表明, 光催化氧化法能对印染废水中含有的直接染料、硫化染料、活性染料、酸性染料等组分起到很好的广谱去除作用^[2]。在光催化材

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(E2011203031); 河北省高等学校科学技术研究项目(QN20131026); 河北省科技支撑计划项目(13214411)

收稿日期: 2013-04-17; **修订日期:** 2013-10-23

通信作者: 黄 浩, 副研究员, 博士; 电话: 0335-8074631; E-mail: huanghao@ysu.edu.cn

料中, 钙钛矿型氧化物由于在可见光范围内表现出良好的光电化学性质以及可根据氧化物成矿机理成功制备出组分丰富多样、结构复杂多变的材料, 而引起普遍关注^[3-6]。

目前, 广泛研究的钙钛矿型光催化剂属于宽禁带的 n 型半导体化合物。半导体受光照激发, 产生光生电子-空穴对, 光生空穴易得到电子而具有强氧化性, 可用来分解水体中的有机污染物。但钙钛矿作为光催化剂存在的缺陷是: 1) 产生的光生电子和空穴很容易复合, 而使其催化降解效率降低; 2) 它的量子产率较低(约 4%), 因而阻碍了其进一步的应用。

石墨烯是一种新型的碳材料, 具有良好的导电性和化学稳定性, 因此, 将石墨烯与半导体材料复合后, 作为半导体纳米粒子的支撑材料, 能够起到电子传递通道的作用, 这使其可以成为良好的电子或空穴传递的多功能材料。所以, 利用石墨烯独特的电子传输特性降低光生载流子的复合, 从而提高半导体材料的光催化效率成为了一个研究热点^[7-8]。

目前, 石墨烯的制备方法主要有机械剥离法、外延晶体生长法、化学气相沉积法、氧化石墨的热膨胀法和还原法^[9-11]。而将石墨氧化成氧化石墨, 在超声条件下得到单层的氧化石墨烯溶液, 再通过化学还原, 已成为制备石墨烯的有效途径。氧化石墨最常用的方法是 Hummers 法^[12], 该方法是用无机强质子酸(如浓硫酸、发烟 HNO_3 或它们的混合物)处理原始石墨, 将强酸小分子插入石墨层间, 再用强氧化剂(如 KMnO_4 、 KClO_4 等)对其进行氧化。Hummers 氧化法的优点是方法简单、耗时短、安全性高、对环境的污染较小, 已成为制备氧化石墨的主要方法。在采用 Hummers 氧化法时, 由于氧化剂的浓度和氧化时间对石墨烯片的大小及厚度有较大影响^[13], 因此, 需对 Hummers 法加以改进, 通过延长低温(10~15 °C)反应时间以及在高温阶段连续加水将反应液温度控制在 100 °C 以内, 以利于深度氧化的石墨层间化合物发生水解, 从而生成氧化程度较高的氧化石墨, 改进的 Hummers 法能够有效地获得氧化石墨, 制得较高质量的纳米石墨烯片。

近年来, 利用钙钛矿氧化物粉体作光催化剂, 对有色有机物染料进行降解的光催化研究占多数^[14-16]。相对于粉体催化, 膜催化便于回收重复利用, 因此, 本文作者采用改进的 Hummer 法制备出薄层石墨烯材料, 应用溶胶-凝胶法结合旋转涂膜技术在玻璃基底上制备出了不同 B 位的石墨烯基 LaBO_3 薄膜, 将其用于光催化降解有机染料酸性红。

1 实验

1.1 样品的制备

本实验将切割好尺寸的玻璃片用体积比为 7:3 的 H_2SO_4 (98%)和 H_2O_2 (30%)混合液在 90 °C 下浸泡 1 h, 取出后用去离子水清洗干净并吹干。然后将其浸入 85 mmol/L 的 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)的乙醇溶液中 30 min, 取出后用乙醇清洗干净并吹干, 将该玻璃片干燥, 使 APTES 完全浓缩在玻璃表面。采用改进的 Hummer 法制备出薄层石墨烯(G)粉体^[13]。分别称取已制得的 0~20 mg 的石墨烯粉体加入 100 mL 去离子水中, 经超声 1 h 后分散制得稳定的悬浮液, 其浓度计为 0~0.2 g/L。按化学计量比称取 0.1 mol/L 的硝酸铜和硝酸锰(硝酸铁或硝酸镍)溶液各 20 mL 加入烧杯中, 依次加入络合剂柠檬酸、分散剂 OP-10, 粘合剂聚乙烯醇(PVA)和增塑剂聚乙二醇(PEG), 它们与硝酸盐的质量比依次为 2:1、9:1、9:1 和 8:1。然后将石墨烯悬浮液与之混合, 向混合溶液中滴加氨水, 调节其 pH 值为 9, 并在恒温水浴中静置 24 h, 从而获得均匀的复合溶胶。

将干净的玻璃片固定在旋涂仪上, 将配制好的复合溶胶滴加在玻璃片上, 以 1 500 r/min 的转速旋转涂膜, 室温放置使其自然风干后放入马弗炉中 350 °C 干燥 15 min。重复上述步骤, 共涂覆 4 层薄膜, 且最后一层在马弗炉中干燥 30 min。最后置于真空炉中 600 °C 焙烧 40 min, 将样品随炉体冷至室温后即得复合薄膜, 将该复合薄膜分别记为 $\text{LaBO}_3/x\text{G}(\text{B}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}; x$ 代表石墨烯晨浮液的浓度(g/L), 分别为 0、0.05、0.1、0.15 和 0.2)。

1.2 薄膜的表征

采用 OCA20 接触角测量仪测量了玻璃片处理前后的接触角; 使用 NanoZS 表面电位粒径仪分别测定了石墨烯粉体在 LaBO_3 初始溶胶中的电动电势 ζ 电势, 作为稳定悬浮液的判定依据; 应用 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪(Cu 靶)对制得的样品进行了物相分析; 采用日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜和 JEOL-2010 透射电子显微镜对样品的表面形貌及微观结构进行了观察; 利用 In-Via 显微拉曼光谱仪测量了制备出的石墨烯和薄膜样品, 激光功率为 400 mW, 波数范围是 100~3 000 cm^{-1} , 采用 EQ55+ FRA106 型傅立叶变换红外光谱仪测定了产物的结构。

将制备出的复合薄膜水平放置在 150 mL 的烧杯

中,烧杯中有浓度为 20 mg/L 的酸性红染料溶液 50 mL,涂膜的一面向上,溶液上方悬挂 250 W 高压汞灯,灯液距离为 20 cm,辅以机械搅拌,注意搅拌棒不与薄膜接触。每隔 0.5 h 取样一次,采用日本岛津 UV-2550 型紫外-可见分光光度计于染料的最大吸收波长处测其吸光度。

2 结果与讨论

在溶胶的制备过程中,当 pH 值为 9 时,将 100 mL 浓度为 0.2 g/L 的石墨烯悬浮液加入 LaBO_3 (B=Ni, Mn, Fe) 溶胶中后,测得其电动电势分别为 -33.5 mV、-32.7 mV 和 -31.2 mV。由于 $|\zeta| \geq 30$ mV 为稳定胶体的判定依据^[17],因此,可以推断石墨烯粉体在 LaBO_3 溶胶中是以悬浮的形态存在。采用改进的 Hummer 法制备出的石墨烯粉体其表面和边缘含有大量的羟基、羧基等亲水基团,这是由于氧化石墨烯的不完全还原造成的。因此,在碱性条件下分散时,羧基会电离出氢离子,使表面带负电,同时石墨烯表面的羟基与碱性条件下的 OH^- 生成水合阴离子,使石墨烯层产生较大的静电斥力,从而提高石墨烯的悬浮稳定性。

由于石墨烯粉体在溶胶的形成过程中始终悬浮存在,因此溶胶粒子可通过静电吸附作用被吸附在石墨烯片的表面,从而以石墨烯片为载体,在其表面生长。所以,涂膜时玻璃表面基团更多的是与石墨烯相结合。实验测得玻璃片处理前后的接触角分别为 53.8° 和 24.6°,表明将玻璃在涂膜前进行羟基化和氨基化的表面修饰可以显著地改善玻璃的亲水性能,使得溶液更好地附着于玻璃表面,从而便于薄膜材料在玻璃基底上的均匀铺展。另外,玻璃的良好亲水性能也使得含有大量亲水基团的石墨烯与玻璃之间存在较强的分子间作用力(即范德华力),从而避免在光催化实验中有薄膜脱落下来。

2.1 物相分析

图 1 所示为石墨烯氧化物、石墨烯、 LaMnO_3 薄膜和 LaMnO_3/G 复合薄膜的 XRD 谱。从图 2 中可以看出,石墨被氧化后,石墨(002)晶面的衍射峰非常弱,但在 2θ 约为 7.5° 附近出现很强的衍射峰,即氧化石墨(001)晶面的衍射峰,这说明石墨的晶型被破坏,晶面间距变宽。当氧化石墨被还原成石墨烯后,石墨烯在 2θ 约为 25° 附近出现衍射峰,这与石墨的衍射峰位置相近,但衍射峰变宽,强度减弱。这是由于还原后,石墨片层尺寸更加缩小,晶体结构的完整性下降,无

序度增加^[18]。 LaMnO_3/G 样品的 XRD 谱表现出了很多弥散的小峰,进一步证明石墨微晶排列较为无序并存在较多缺陷。对于该复合材料,在相应的衍射角度上,既有石墨烯的特征峰,有 LaMnO_3 的特征峰,且其峰形轮廓基本与纯 LaMnO_3 的相同。在 2θ 为 23.5°、32.5°、40.3°、47.3°、53.6°、57.8°、67.7° 和 78.3° 处出现的特征衍射峰分别对应于钙钛矿相中(110)、(200)、(202)、(220)、(400)、(222)、(312) 和 (330) 晶面(PDF33-0713),由谢乐公式计算出其垂直于(110)、(200)、(202)和(220) 4 个晶面方向的平均晶粒度分别为 22、22.6、24.6 和 15.4 nm; 在 $2\theta=25^\circ$ 附近处的特征峰则对应于石墨相中(002)晶面的衍射(PDF49-1717)。上述分析表明:制备出的 LaMnO_3/G 复合薄膜是具有两相结构的复合材料,两种晶相中钙钛矿为主晶相。即以石墨烯为载体,钙钛矿在其上形核并生长的一种复合材料。

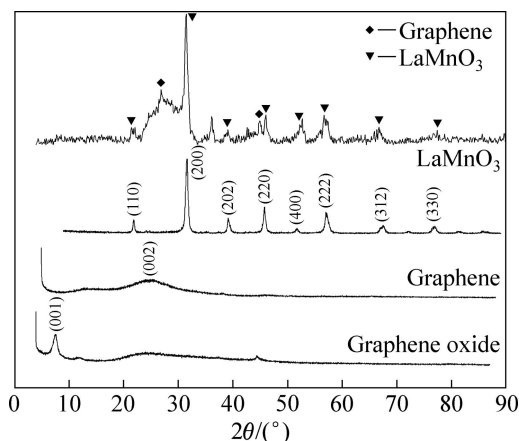


图 1 石墨烯氧化物、石墨烯、 LaMnO_3 薄膜和 $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ 复合薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of graphene oxide, graphene, LaMnO_3 thin film and $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ composite thin film

2.2 分子结构分析

拉曼光谱是碳材料分析与表征的最好工具之一。从图 2 中可以看出,石墨原样的拉曼光谱在 1 351 和 1 582 cm^{-1} 分别对应 D' 和 G' 模。其中 D' 模代表石墨布里渊区 K 点的 A_{1g} 声子模式,而 G' 模代表石墨布里渊区 Γ 点附近的 E_{2g} 声子模式^[19]。当采用改进的 Hummer 法制备石墨烯时,由于石墨被氧化,结构中一部分 sp^2 杂化碳原子转化成 sp^3 杂化结构,即石墨层中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键被破坏,因此会导致一个增强的 D' 频带,同时使 G' 峰变宽;氧化石墨被还原成石墨烯后,由于还原导致石墨烯表面缺陷增多,有序度进一步降低,同时片层上碳键的断裂也使得石墨烯片层的平面相对尺度减小,因此石墨烯制成后,图中其拉曼光谱变宽,且移

至 $1\,393$ 和 $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 处, 且 D' 模和 G' 模的强度比也发生了明显变化, 而 D 模和 G 模的相对强度与样品中石墨微晶尺寸的大小相关, 即 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 和石墨微晶平均尺寸成反比。

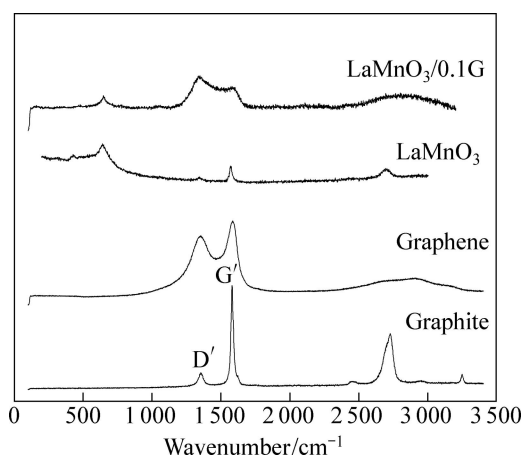


图2 石墨、石墨烯、 LaMnO_3 薄膜和 $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ 复合薄膜的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of graphite, graphene, LaMnO_3 thin film and $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ composite thin film

钙钛矿 LaMnO_3 的谱线中, 信号最强的拉曼频率在 640 、 $1\,620$ 和 $2\,780\text{ cm}^{-1}$ 附近。 $1\,620\text{ cm}^{-1}$ 附近的强吸收峰, 对应着 MnO_6 八面体的高频振动模式; 640 cm^{-1} 的吸收峰则是由于晶格振动产生的; $2\,880\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰。由 $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ 复合薄膜的拉曼谱线可以看出, 石墨烯的特征振动峰在谱线中完全呈现, 而 LaMnO_3 在 $1\,620$ 和 $2\,780\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰没有呈现。这是因为首先钙钛矿和石墨烯的两个特征振动峰在该位置处较接近, 因此谱线在此处重合; 其次与钙钛矿相比较, 石墨烯的拉曼光谱激发强度较高, 因此, 钙钛矿的特征振动峰被遮盖, 成为背景的一部分。在 640 cm^{-1} 附近, 由于石墨烯的背景噪声较平缓, 因此, 能观察到钙钛矿的 640 cm^{-1} 处的特征振动峰。

图3所示为石墨烯、 LaMnO_3 和 $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ 复合薄膜的红外光谱。从图3中可以看出, 在 LaMnO_3 的谱线中, 593 cm^{-1} 处有一很强的吸收峰, 对应着 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的伸缩振动。在 $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ 复合薄膜的谱线中, 作为本征谱线, 该吸收峰依然存在, 但峰形变宽。 $3\,446\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,388\text{ cm}^{-1}$ 则分别是 OH 的伸缩振动和变形振动吸收峰, 而石墨烯中 $\text{C}=\text{O}$ 双键的伸缩振动吸收峰出现在 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 附近, 且在 $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ 复合薄膜的谱线中也被观察到。通过与 LaMnO_3 比较, 在复合薄膜的谱线中, $1\,120\text{ cm}^{-1}$ 处出现了石墨烯的

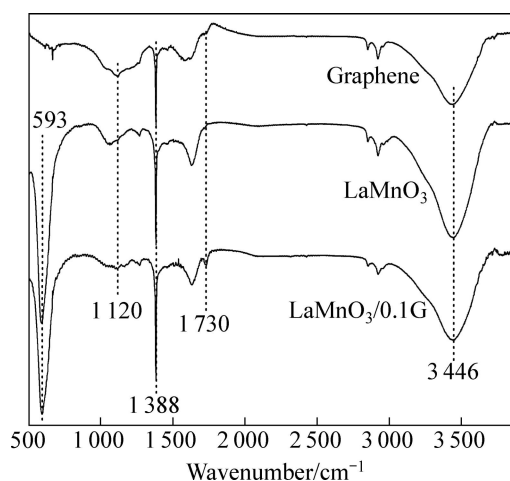


图3 石墨烯、 LaMnO_3 和 $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ 复合薄膜的红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of graphene, LaMnO_3 and $0.1\text{-LaMnO}_3/0.1\text{G}$ composite thin film

$\text{C}-\text{C}$ 骨架振动吸收峰, 导致其在 $1\,000\sim 1\,250\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰变宽。

2.3 表面形貌分析

图4所示为石墨烯、 LaMnO_3 薄膜和 $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ 复合材料薄膜的 SEM 像和 $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ 粉体的 HRTEM 像。从图4(a)中可以看出, 实验中采用改进的 Hummer 法制备出的石墨烯呈薄片状, 并具有波浪状的褶皱结构, 这是干燥过程中有部分石墨烯因范德华力重新聚合而导致的。从图4(b)可以看出, LaMnO_3 颗粒排列较致密, 其形貌和分布较均匀。由图4(c)和(d)可以看出, 钙钛矿粒子在石墨烯上分布均匀, 且 $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ 复合薄膜为多孔结构, 表面平整。由于后续煅烧时的破裂, 柠檬酸等有机添加剂分解产生的气体使得石墨烯破裂产生气孔, 因而复合薄膜呈现多孔结构。由图4(e)可以清楚地看出, 具有规则形状的 LaMnO_3 晶粒镶嵌在石墨烯上, 并表现出良好的分散性。由图4(f)的高分辨图像可以看出, LaMnO_3 纳米颗粒的晶面间距是 0.274 nm , 对应着钙钛矿结构的(200)晶面, 表明 LaMnO_3 粒子具有良好的结晶性。由于石墨烯较薄且其微晶排列无序, 所以在图4(f)中没有观察石墨烯的晶格。

采用 XP-2TM 型表面光度仪对薄膜的厚度进行测定。实验是在 0.39 mm 的长度内进行的, 取 17 个点, 测得该复合薄膜(4层)在此 17 个点的平均厚度为 $2.48\text{ }\mu\text{m}$ 左右(见图4(c)的插图)。此厚度适合于进一步

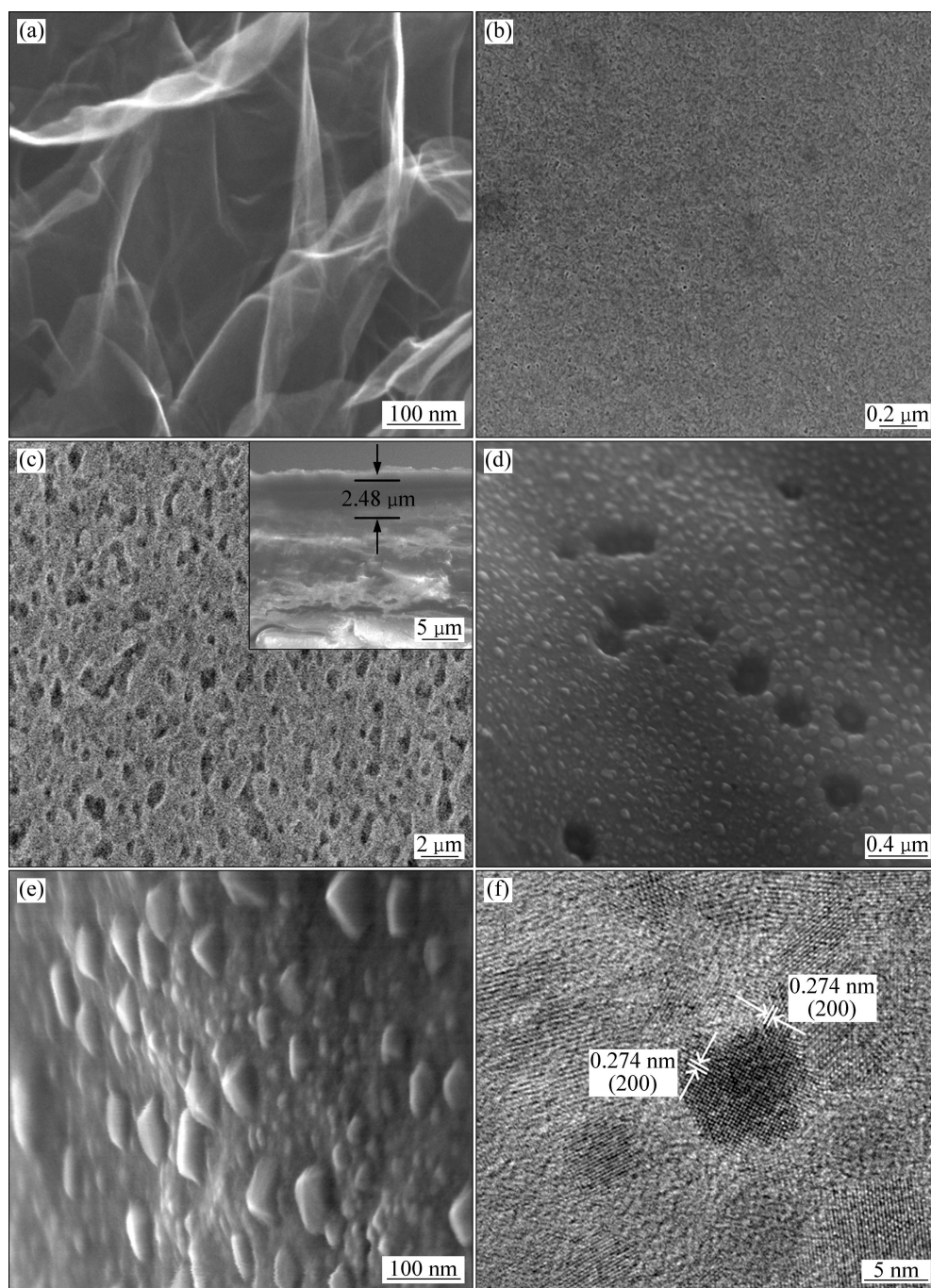


图 4 石墨烯、 LaMnO_3 薄膜和 $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ 复合材料薄膜的 SEM 像和 $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ 粉体的 HRTEM 照片

Fig. 4 SEM images of graphene (a), LaMnO_3 thin film (b) and $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ composite thin film ((c), (d)) and HRTEM of $\text{LaMnO}_3/0.1\text{G}$ powder ((e), (f))

的光催化降解实验。因为涂层过薄，对光的吸收弱，不能够充分利用光能；涂层过厚时，光不容易透过涂层，部分粉体起不到催化的作用，且过厚的涂层容易开裂，从基底上脱落。

2.4 薄膜的光催化性能

实验中测绘了分别浸入 LaNiO_3 薄膜和

$\text{LaNiO}_3/0.1\text{G}$ 复合薄膜后，染料酸性红溶液在紫外线高压汞灯光照不同时间后的紫外-可见光吸收光谱和其相应的 DRS 谱，并根据带隙公式绘制 $(Ah\nu)^2 - h\nu$ 曲线(见图 5)。

从图 5(a)可以看出，光照对染料有降解作用，无薄膜浸入时，光照 48 h 后，酸性红染料在 506.5 nm 处的吸收峰已由初始的 0.532 2 降为 0.474 3；浸入

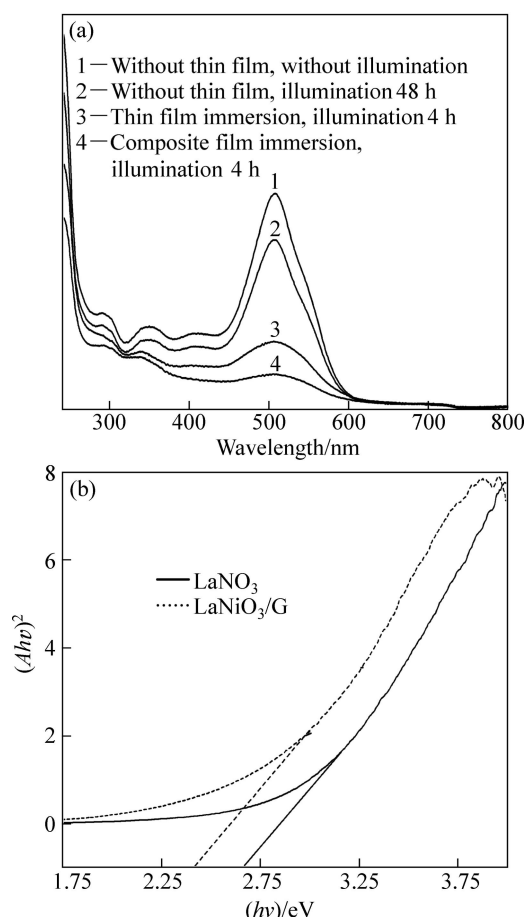


图 5 酸性红的紫外-可见吸收光谱和薄膜的 $(Ahv)^2-hv$ 曲线

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of acid red (a) and Tauc's plots of $(Ahv)^2-hv$ of films (b)

LaNiO_3 薄膜光照 4 h 后, 其吸收峰强度已明显减弱, 为 0.171 61, 表明其对染料有较好的光催化降解作用。同样条件下, LaNiO_3/G 复合薄膜浸入后, 发现薄膜的光催化性能得到了进一步提高, 与纯 LaNiO_3 薄膜相比, 曲线的吸收峰强度降低 50 %, 为 0.089 20。通过公式 $E_g=1240/\lambda$ 可计算出复合薄膜的带隙能为 2.41 eV, 相比 LaNiO_3 薄膜的 2.67 eV 减小了 0.26 eV, 表明 LaNiO_3/G 复合材料的吸收带发生了红移, 说明引入石墨烯能够有效地促进 LaNiO_3 对可见光的响应。

图 6 所示为 $\text{LaNiO}_3/x\text{G}$ 复合薄膜(x 为 0、0.05、0.1、0.15、和 0.2)在同样条件下光照降解酸性红染料 3 h 后的紫外-可见光谱。由图 6 中可以看出, 浸入 LaNiO_3 薄膜作为光催化剂光照 3 h 后, 染料的吸收峰强度已明显减弱, 由初始的 0.532 2 降为 0.233 7; 同样条件下, $\text{LaNiO}_3/0.05\text{G}$ 复合薄膜浸入后, 发现薄膜的光催化性能得到了进一步提高; 当 $\text{LaNiO}_3/0.1\text{G}$ 复合薄膜浸入并光照 3 h 后, 酸性红染料溶液在 506.5 nm 处的

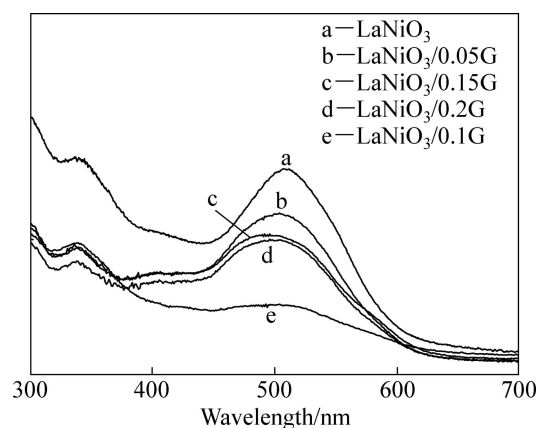


图 6 $\text{LaNiO}_3/x\text{G}$ 薄膜降解酸性红的紫外-可见光谱

Fig. 6 UV-Vis absorbance spectra of acid red degradation with $\text{LaNiO}_3/x\text{G}$ films

吸收峰已由初始的 0.532 2 降为 0.077 4。能谱(EDS)分析表明: 此条件下制备出的复合薄膜中石墨烯的含量约为 5.16 %。然而, 随着石墨烯用量的进一步增加, $\text{LaNiO}_3/0.15\text{G}$ 和 $\text{LaNiO}_3/0.2\text{G}$ 复合薄膜的光催化活性反而降低。

与钙钛矿薄膜相比, 钙钛矿/石墨烯复合薄膜的光催化活性大幅度提高主要有以下 3 个原因。

首先, 石墨烯和钙钛矿的协同效应全面提高了钙钛矿的光催化量子效率。由于石墨烯的电子迁移率和电导率极高, 因此适量的石墨烯与钙钛矿复合可有效改善钙钛矿的电子环境。在光激发下, 钙钛矿能形成电子-空穴对, 在表面与吸附在表面上的物质发生氧化还原反应。石墨烯由于其二维 π -共轭结构, 一直被作为很好的受体材料。在所制备的复合材料中, 受激发的电子能够从导带转移到石墨烯上。由于石墨烯还具有良好的导电性和二维平面结构, 可以实现电荷载体的快速运输和随后有效的电荷分离进而提高复合体系的光催化量子效率^[20]。但是当石墨烯过量时, 石墨烯又作为一种再复合中心, 促进光生电子-空穴对在石墨烯中重新复合, 因此实验中 $\text{LaNiO}_3/0.15\text{G}$ 和 $\text{LaNiO}_3/0.2\text{G}$ 复合薄膜的光催化活性反而降低了。

其次, 完美的织构性质对光催化剂活性的提高具有重要作用。钙钛矿颗粒与石墨烯的复合抑制了纳米粒子的聚集, 使钙钛矿颗粒都铺展在石墨烯片的表面, 一方面有利于对照射光的吸收, 另一方面显著提高了钙钛矿颗粒的比表面积, 较大的比表面积可以增加催化剂活性点的数量。由于石墨烯具有较大的比表面积, 其对污染物的吸附、富集等综合作用也可大大增加光催化效果。石墨烯和钙钛矿复合后, 形成的多孔薄膜

结构可以降低反应过程的传质阻力, 增大污染物分子与活性点的接触几率, 使污染物分子更容易接近活性点, 从而全面提高光催化剂的活性。

最后, 与石墨烯复合后, 钙钛矿薄膜的禁带宽度减小, 带隙能降低, 光响应范围扩大, 可产生更多的光生活性组分, 因此复合材料的光吸收能力进一步提高。

图 7 所示为在石墨烯悬浮液浓度为 0.1 g/L 时相同实验条件下制备出的 B 位分别为 Mn、Ni、Fe 的 LaBO_3/G 复合薄膜在同一光催化条件下对酸性红溶液进行光催化降解 2 h 后的紫外-可见光谱和薄膜的漫反射图谱。从图 7 中可以看出, 当石墨烯悬浮液浓度为 0.1 g/L 时, 制备出的 LaNiO_3/G 复合薄膜的光催化效果较好。

在钙钛矿型 ABO_3 化合物中, 过渡金属 B 离子在体相和表面的环境是不同的。体相的 B 离子同 6 个 O^{2-} 配位成键, 表面的 B 离子与 5 个 O^{2-} 形成不饱和配

位, 因此, 体相晶格氧易迁移至表面达到稳定的能量状态。氧迁移能随 B 离子半径的增加而减少, 而迁移能的大小直接影响复合氧化物的表面能量状态。迁移能越小, 氧越易迁移, 使得表面的 B 离子易形成 6 个配位的八面体稳定结构, 因此, 不易被激发而产生光催化活性。在 LaBO_3 中, B 离子半径由大到小顺序为 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} , 因此, 氧迁移能的变化趋势由小到大为 LaMnO_3/G 、 LaFeO_3/G 和 LaNiO_3/G , 与图 7(a) 中的光催化活性的变化趋势相吻合。对于系列 LaBO_3 , B 的 d 电子轨道构成导带。随着 d 电子数 N 的递增(由小到大依次为 Mn、Fe、Ni), 导带能级($3e_g$ 、 $2t_{2g}$)有效降低, 而作为价带的氧的 2p 轨道($1t_{1g}$ 、 $4t_{1u}$ 、 $1t_{2u}$ 、 $2e_g$ 、 $3a_{1g}$ 、 $3t_{1u}$ 、 $1t_{2g}$)的能级相对稳定, 故电子由价带跃迁至导带的 $|E_{2t_{2g}} - E_{1t_{1g}}|$ ($E_{2t_{2g}}$ 和 $E_{1t_{1g}}$ 分别代表导带 $2t_{2g}$ 和价 $1t_{1g}$ 的电子能量本征值)的差值减小。因此, 随着 B 离子 d 电子数的增加, 光催化降解的脱色率逐渐增大。由图 7(b)可以看出, 随着 B 离子 d 电子数 N 的递增, 复合薄膜对光的最大吸收峰明显红移, 表明光响应范围得以扩大。

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法结合旋转涂膜技术在玻璃基底上制备出了表面形貌较好、平均厚度为 2.48 μm 的 LaBO_3 (B=Ni, Mn, Fe)/石墨烯复合薄膜; 该复合薄膜是一种以石墨烯为载体, 钙钛矿粒子在其上形核生长且具有多孔结构的复合材料。

2) 与 LaBO_3 薄膜相比, $\text{LaBO}_3/\text{石墨烯}$ 复合薄膜具有较大的比表面积, 能够更好地吸附染料, 当石墨烯含量为 5.16% 时, 所制备的复合材料具有较好的光催化效果。这源于石墨烯和钙钛矿的协同作用能够有效地分离光生电子-空穴对, 提高光生电子和空穴的利用率, 并提供更多的反应活性点。

3) $\text{LaBO}_3/\text{石墨烯}$ 复合薄膜光催化活性的强弱主要和氧的迁移能及 B 离子的 d 电子数 N 有关。当 B 为 Ni 时, 复合薄膜的光催化效果最好。

REFERENCES

- [1] 王俊峰, 赵英武, 毛燕芳. 我国印染废水处理概况及研究进展[J]. 中国环保产业, 2012(4): 30-33.
WANG Jun-feng, ZHAO Ying-wu, MAO Yan-fang. Research progress of printing and dyeing wastewater treatment[J]. China Environmental Protection Industry, 2012(4): 30-33.
- [2] 王明晖, 聂晶, 李静. 光催化技术在水处理中的研究进

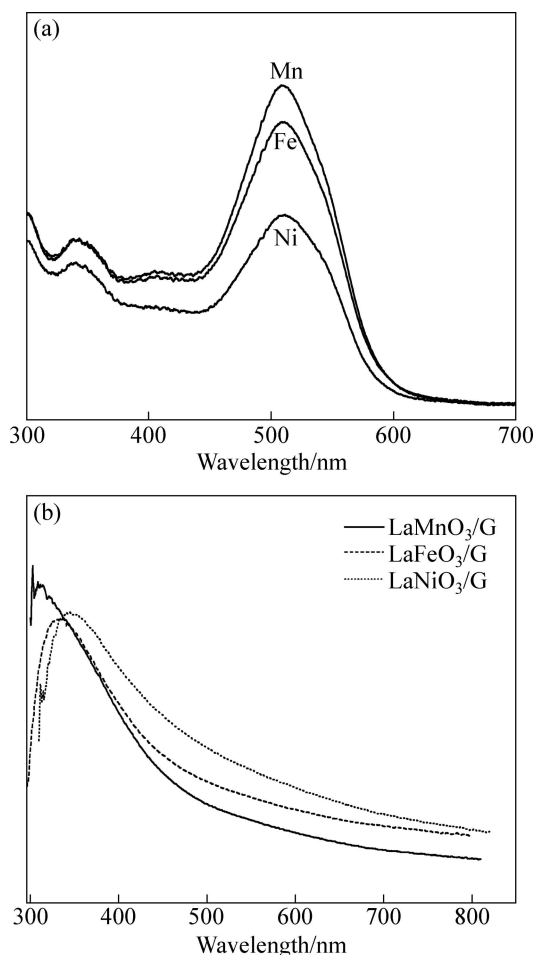


图 7 不同 B 位薄膜降解染料的紫外-可见光谱和薄膜的 DRS 谱

Fig. 7 UV-Vis absorbance spectra of acid red (a) and DRS spectra of films with different B-sites (b)

- 展[J]. 能源与环境, 2012(2): 51–57.
- WANG Ming-hui, NIE Jing, LI Jing. Research progress on photocatalytic technology in water treatment[J]. Energy and Environment, 2012(2): 51–57.
- [3] LI Yuan-yuan, YAO Shan-shan, WEN Wei, XUE Li-hong, YAN You-wei. Sol-gel combustion synthesis and visible-light-driven photocatalytic property of perovskite LaNiO_3 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 491: 560–564.
- [4] HUO Yu-ning, JIN Yi, ZHANG Ya. Citric acid assisted solvothermal synthesis of BiFeO_3 microspheres with high visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 331: 15–20.
- [5] ZHANG Hong-jie, CHEN Gang, LI Ying-xuan, TENG Yu-jie. Electronic structure and photocatalytic properties of copper-doped CaTiO_3 [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 2713–2716.
- [6] 王 彦, 胥学鹏. 钙钛矿 CaFeO_3 光催化降解大红染料废水性能的研究[J]. 环境保护科学, 2010, 36(3): 50–52.
- WANG Yan, XU Xue-peng. Study on photocatalytic degradation of dyes by perovskite-type CaFeO_3 [J]. Environmental Protection Science, 2010, 36(3): 50–52.
- [7] KIM K, ZHAO Yue, JANG H, LEE S, KIM J, AHN J, KIM P, CHOI J, HONG B. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. Nature, 2009, 457: 706–710.
- [8] ZHANG Hao, LÜ Xiao-jun, LI Yue-ming, WANG Ying, LI Jing-hong. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst[J]. ACS Nano, 2010, 4(1): 380–386.
- [9] NOVOSELOV K S, GEIM A K, FIRSOV A A, JIANG D, ZHANG Y, DUBONOS S V, GRIGORIEVA I V. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306: 666–669.
- [10] BERGER C, SONG Z M, LI Xue-bin, WU Xiao-song, BROWN N, NAUD C, MAYOU D, LI Tian-bo, HASS J, MARCHENKOV A N, CONRAD E H, FIRSTP N, HEER W A. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. Science, 2006, 312: 1191–1196.
- [11] 徐秀娟, 秦金贵, 李 振. 石墨烯研究进展[J]. 化学进展, 2009, 21(12): 2560–2567.
- XU Xiu-juan, QIN Jin-gui, LI Zhen. Research advances of graphene[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(12): 2560–2567.
- [12] HUMMER W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [13] 洪 菲, 周立群, 黄 莹, 宋荷娟, 王 婷, 罗辛茹, 伍 珍. 改进 Hummers 法化学合成石墨烯及其表征[J]. 化学与生物工程, 2012, 29(5): 31–33.
- HONG Fei, ZHOU Li-qun, HUANG Ying, SONG He-juan, WANG Ting, LUO Xin-ru, WU Zhen. Synthesis and characterization of graphene by improved humers method[J]. Chemistry and Bioengineering, 2012, 29(5): 31–33.
- [14] WANG Ning, KONG De, HE Hong-cai. Solvothermal synthesis of strontium titanate nanocrystallines from metatitanic acid and photocatalytic activities[J]. Powder Technology, 2011, 207: 470–473.
- [15] GOMATHI L, KRISHNAMURTHY G. TiO_2 - and BaTiO_3 -assisted photocatalytic degradation of selected chloroorganic compounds in aqueous medium: Correlation of reactivity/orientation effects of substituent groups of the pollutant molecule on the degradation rate[J]. J Phys Chem A, 2011, 115(4): 460–469.
- [16] LI Fa-tang, LIU Ying, LIU Rui-hong, SUN Zhi-min, ZHAO Di-shun, KOU Cheng-guang. Preparation of Ca-doped LaFeO_3 nanopowders in a reverse microemulsion and their visible light photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2010, 64: 223–225.
- [17] SOUZA N S, RODRIGUES A D, CARDOSO C A. Physical properties of nanofluid suspension of ferromagnetic graphite with high Zeta potential[J]. Physics Letters A, 2012, 376: 544–546.
- [18] PARK S, RUOFF R. Chemical methods for the production of graphenes[J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4(4): 217–224.
- [19] WU Zhong-shuai, REN Wen-cai, GAO Li-bo, LIU Bi-lu, JIANG Chuan-bin, CHENG Hui-ming. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers[J]. Carbon, 2009, 47(4): 493–499.
- [20] 王 昭, 毛 峰, 黄祥平, 黄应平, 冯笙琴, 易 佳, 张昌远, 刘 栓. $\text{TiO}_2/\text{石墨烯}$ 复合材料的制备及其光催化性能[J]. 材料科学与工程学报, 2011, 29(2): 267–282.
- WANG Zhao, MAO Feng, HUANG Xiang-ping, HUANG Ying-ping, FENG Sheng-qin, YI Jia, ZHANG Chang-yuan, LIU Shuan. Preparation and photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ composites[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2011, 29(2): 267–282.

(编辑 李艳红)