2011 年 6 月 Jun. 2011

制备方法对 SrTiO、可见光光催化活性的影响

潘烈群¹, 卢晗锋², 殷 操¹, 俞 河¹, 黄海凤^{1*}

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院,浙江杭州 310014;2. 浙江工业大学化学工程与材料科学学院 绿 色化学合成技术国家重点实验室培育基地,浙江杭州310014)

摘要:采用分步沉积法、溶胶-凝胶法和共沉淀法分别制备了 SrTi-F,SrTi-S 和 SrTi-C 三种 SrTiO, 复合氧化物,XRD,UV-Vis,BET,SEM,TEM 和 EDX 对样品进行了表征 ,并考察了 SrTiO₃ 降解亚甲基蓝的可见光光催化活性。结果表明 ,SrTi-S 和 SrTi-C 样品表现为纯钙钛矿晶相 ,SrTi-F 样品除钙钛矿晶相外还掺杂有少量的 Sr₂TiO₄ 杂晶相。光催化活性测试表明 ,SrTi-F 表现出最高的活性 ,其一级反应速率常数是商用 P25 样 品的 4.6 倍。杂晶相 Sr₂TiO₄ 的存在有利于 SrTiO₃ 复合氧化物光生电子和空穴的传导,可提高催化剂光催化活性。

关键词: SrTiO₃; 可见光; 亚甲基蓝; 光催化; 稀土

中图分类号: 0643.32 文献标识码: A 文章编号: 1000-4343(2011)03-0284-06

ABO。钙钛矿结构稀土复合氧化物是一类性能 优异、应用广泛的新型功能材料,具有稳定的晶体 结构、独特的电磁性能以及很好的氧化还原、氢 解、异构化、光催化等活性。人们对其磁性、电导 性及催化性能做了较为深入的研究^[12]。光催化是 钙钛矿催化剂当前的研究热点,已报道钙钛矿光 催化剂有 SrTiO₃, CaTiO₃, ATiO₃(A = Na, K, Li) ^[3~5],以及层状钙钛矿稀土复合氧化物 K₂La₂Ti₃O₁₀等^[6,7] 其中 SrTiO₃ 是一种最具有应用 前景的光催化材料。

 $SrTiO_3$ 作为光催化剂在分解水制氢 $[^{8-11}]$ 、光 降解有机污染物^[12~15]和光化学电池^[16,17]等方面 的应用是目前国内外研究热点。但对 SrTiO, 的研 究主要集中在离子掺杂^[18,19]、贵金属沉积^[9,20]和 多种氧化物复合^[10,11]等改性上,并且SrTiO₃光催 化剂的合成条件各不相同,无法在统一的标准下 进行比较。而制备方法的不同会直接影响 SrTiO₃ 氧化物的晶相、表面性质和晶粒大小等,从而影响 光生电子和空穴的复合概率和光催化活性。因此, 研究 SrTiO₃ 制备方法有助于加深理解钙钛矿类复 合氧化物光催化作用机理,制备出具有较高可见 光活性的催化剂。本文采用分步沉积法、溶胶-凝 胶法和共沉淀法三种不同方法制备钙钛矿型 SrTiO, 催化剂, 以亚甲基蓝为降解对象, 考察催化剂 的光催化活性,探讨制备方法对 SrTiO,复合氧化 物结构和光催化性能的影响。

实 验 1

1.1 SrTiO, 催化剂制备

1.1.1 分步沉积法 将6.8 ml 钛酸四丁酯分散 于 20 ml 无水乙醇,搅拌并缓慢滴加去离子水使钛 酸四丁酯水解,得到钛凝胶过滤,并与预先溶解了 4.2281 g 硝酸锶的 20 ml 溶液混合,60 ℃旋转蒸 干, 放入 110 ℃干燥箱干燥 12 h, 研磨后置干马弗 炉中400 ℃预烧4h,然后于700 ℃焙烧4h,得到 SrTi-F 样品。

1.1.2 溶胶-凝胶法 取 6.8 ml 钛酸四丁酯溶 于 20 ml 无水乙醇中, 配得钛酸四丁酯醇溶液(溶 液 A); 将 4.2281 g 硝酸锶溶于 20 ml 水中, 配得 硝酸锶溶液(溶液 B);称取 6.073 g 草酸溶于 40 ml 水中,配得草酸溶液(溶液 C);配置 5%的 PEG-4000 水溶液 20 ml(溶液 D)。将溶液 A 以 1 滴/秒 的速度缓慢滴入剧烈搅拌的溶液 B 中,待混合均匀 后向溶液中滴加溶液 C, 直至混合液的pH = 1.0, 加 入溶液 D,将此前驱物于常温陈化4h,过滤后经 去离子水反复洗涤3次,放入110℃干燥12h,研

收稿日期: 2010-12-02; 修订日期: 2011-01-24

基金项目:浙江省教育厅资助项目 (20070312)

作者简介: 潘烈群 (1985 –), 女, 硕士研究生: 研究方向: 水污染控制 1992-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

通讯联系人(E-mail: hhf66@ zjut.edu.cn)

磨后置于马弗炉中 400 ℃ 预烧 4 h,然后于700 ℃ 焙烧 4 h,得到 SrTi-S 样品。

1.1.3 共沉淀法 称取 4.2281 g 硝酸锶溶于 20 ml 水中,加入 6.8 ml 钛酸四丁酯,有淡黄色凝 固颗粒产生,然后用氨水调节 pH 到 8.0,60 ℃旋 转蒸干于 110 ℃干燥箱中干燥 12 h,研磨后放入马 弗炉中焙烧,400 ℃预烧 4 h,700 ℃焙烧 4 h,得 到 SrTi-C 样品。

1.2 催化剂表征

XRD 采用 ARL SCINTAG X´TRA 型 X 射线衍 射仪分析样品的物相, Ni 滤波,辐射源为 Cu Kα, 电压为 45 kV,电流为 40 mA,扫描范围 2 θ = 10° ~ 80°。紫外-可见光漫反射吸收光谱由 Shimadzu UV-2500 光谱仪测试,以 BaSO₄ 为参比。BET 比表面 积用 Micromeritics ASAP 2010C 型吸附仪测定,样 品测定前经 250 ℃脱气处理 4 h。采用 Philips XL-30 扫描电子显微镜进行 SEM 观察,扫描前进行喷 金处理。样品的微观形貌在透射电子显微镜(JE-OLJEM-200CX, 160 kV)上测定。

1.3 光催化降解反应

光催化降解反应在自制的圆柱形耐热玻璃反应 器中进行,整个反应在暗箱中进行,排除外界光源 的干扰,如图1所示。反应器中心为镝灯(400 W), 置于2 mol·L⁻¹的亚硝酸钠溶液中。亚硝酸钠溶液作 为滤波片将光源散发出的400 nm 以下的光阻隔,得 到可见光。夹层通循环水控制反应温度,反应保持 在25℃。最外面为1000 ml 的高型烧杯,催化剂和 模拟染料废水(亚甲基蓝溶液)注入其中,磁力搅拌 使催化剂与溶液充分混合。实验采用亚甲基蓝作为



图 1 光催化反应装置图

降解对象。将 500 ml 浓度为 10 mg·L⁻¹的亚甲基蓝 水溶液注入自制的套层玻璃反应器中,催化剂用 量为 2.0 g·L⁻¹。在磁力搅拌下,暗吸附 20 min,打 开镝灯(400 W),光稳定 10 min 后,开始计光照反 应时间,每隔一定的时间取样,用紫外-可见分光 光度计(UV-759S,上海精密科学仪器有限公司)在 650 nm 处测其吸光度的变化,由此计算亚甲基蓝 的脱色率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

不同方法制备的 SrTiO₃ 催化剂 XRD 如图 2 所 示。参照 PDF 卡号 86-0179 可知, SrTi-S 和 SrTi-C 为纯钙钛矿晶相,而 SrTi-F 则同时含有少量 Sr_2TiO_4 晶相(PDF 卡号 39-1471)。在分步沉积制 备过程中,钛酸四丁酯水解形成氢氧化钛的凝胶, 硝酸锶通过旋蒸方式沉积于氢氧化钛颗粒表面, 高温焙烧后硝酸锶和钛凝胶发生分解, Sr 和 Ti 相 互作用形成了内核为钙钛矿晶相的 SrTiO₃ 物质, 外部则形成了 Sr 更为丰富的 Sr₂TiO₄ 晶相结构,得 到核壳结构的 SrTiO₃ 复合氧化物。而溶胶-凝胶和 共沉淀法的制备过程中 Ti 和 Sr 均为同步生成凝胶 或沉淀物,且相对摩尔比例相同,得到了单一钙钛 矿晶相的 SrTiO₃ 复合氧化物。

表1给出了三种样品的BET数据,比表面积 由小到大的顺序为:SrTi-C < SrTi-F < SrTi-S,比表 面积最大的是SrTi-S样品,溶胶-凝胶法制备过程



(C) 1Fig4120 more than a photoental y is a serie of the photoe

表1 样品晶粒大小及比表面积

286

Table 1 Crystallite size and surface area of samples

Samples	BET surface	Crystallite	Particle size
	area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	size/nm	SEM/nm
SrTi-F	4.0	24.4	87
SrTi-S	21.2	31.5	115
SrTi-C	1.1	30.0	154

中用无水乙醇作为溶剂,可以控制水解程度,加入 聚乙二醇(PEG) 起到稳定溶胶以及避免粒子在煅 烧过程中出现烧结的作用^[21]。而分步沉积法和共 沉淀法制备过程中水解过程迅速完成,水解速度 无法控制,从而导致生成颗粒物间容易团聚,比表 面积小。

图 3 为 SrTiO₃ 催化剂的 SEM 表征,由图可知, 不同制备方法所获得的样品颗粒的大小和均匀性 都有明显的差异。SrTi-F 样品颗粒分布最均匀,团 聚最小。SrTi-S和 SrTi-C样品则分布不均匀,颗粒 均出现明显团聚现象,大部分在3 µm 以上,这与 XRD 的结果是一致的。SrTi-S 样品呈片状,表面粗 糙,有规则的团聚成簇,SrTi-C样品颗粒极不均 匀,团聚成不规则块状。从制备过程看,SrTi-F样 品由于生成了硝酸锶包覆的氢氧化钛凝胶,从而 使表面羟基不易暴露在外面,在热处理过程中,氢 氧化钛直接和硝酸锶发生反应生成 Sr-Ti-O 复合氧 化物 ,而不与周边氢氧化物颗粒相互反应 ,从而遏 制了颗粒的增大。而 SrTi-S 和 SrTi-C 由于在制备 过程中同时生成 Sr 和 Ti 的沉淀物,沉淀物表面暴 露较多的羟基,在热处理过程中,颗粒之间易发生 团聚,形成具有较大尺寸的二次颗粒。

图4 所示 SrTiO₃ 样品的紫外-可见漫反射光

谱。由图4 可知,三种方法制备的 SrTiO,光催化剂 均在 390 nm 光波长左右发生吸收,表明 SrTiO,对 可见光吸收较弱。与 SrTi-F 样品相比, SrTi-S 和 Sr-Ti-C 样品的吸收波长均发生了红移,对可见光吸 收能力增加,尤其是 SrTi-C 样品的红移最为明显, 这表明样品中具有完整的钙钛矿结构更有利于对 可见光的吸收。因此,钙钛矿型稀十复合氧化物具 有完整的钙钛矿结构对可见光吸收有利。

2.2 光催化降解实验

图 5 和表 2 给出了在可见光照射下各样品的 光催化降解亚甲基蓝活性,并以商用光催化剂 Degussa-P25 为参考标准。可以看出, SrTi-F 表现出了 最高的光催化活性,其一级反应速率常数达到 0.0319 min⁻¹, 是商用 P25 样品(0.0069 min⁻¹)的 4.6 倍。而用溶胶-凝胶法制备的 SrTi-S 和共沉淀 法制备的 SrTi-C 光催化活性与 P25 样品相当。

从 UV-Vis 漫反射光谱的表征看, SrTi-F 样品 并没有表现出最强的可见光吸收能力,但是其光 催化活性最佳。这可能是 SrTi-S 和 SrTi-C 样品的 吸收光谱虽然有红移,产生的光生电子数较多,但 由于电子与空穴容易复合,导致光催化活性较低。 但是, SrTi-F 样品 Sr, TiO4 杂晶相存在使催化剂产 生混晶效应^[21],结晶过程中在 SrTiO₃表面形成 Sr,TiO₄ 晶相,通过 Sr,TiO₄ 晶相有效提高 SrTiO₃ 中电子和空穴的分离效率,光催化活性高。

一般来说,钙钛矿型稀土复合氧化物光催化 剂具有较小的晶粒及较大的比表面积,对光催化 反应有利。而从 BET 表征结果看, SrTi-S 样品具有 最大的比表面积 ,是 SrTi-F 样品的 5 倍多 ,但其一 级反应速率常数仅为 SrTi-F 样品的 1/5.5。这可能 是 SrTi-F 样品中表面掺杂少量的 Sr,TiO, 杂晶相,



图 3 3种不同方法制备的 SrTiO, 催化剂的 SEM 像

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House Alternational Electronic Publishing House Alternational its reserved. http://www.cnki.net (a) SrTi-F; (b) SrTi-S; (c) SrTi-C



图 4 不同方法制备的 SrTiO₃ 的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflection spectra of SrTiO₃ catalysts prepared by different methods









P25: commercial TiO₂ from Degussa Company; c_0 : initial methylene blue concentration (10 mg·L⁻¹)

表2 样品光催化降解亚甲基蓝一级反应速率数据

 Table 2
 Photocatalytic activities of the samples for the photodegradation of methylene blue

Samples	k/ min ⁻¹	Initial reaction	Surface	Initial area
		rate/	area/	rate/(μ mol•
		$(\mu mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1})$	$(m^2 \cdot g^{-1})$	L^{-1} •min $^{-1}$ •m $^{-2}$)
P25	0.0069	0.1845	51	0.0036
SrTi-F	0.0319	0.8532	4.0	0.2133
SrTi-S	0.0058	0.1551	21.2	0.0073
SrTi-C	0.0053	0.1417	1.1	0.1288

由文献 [22]可知,有电子掺杂的 $Sr_2 TiO_4$ 具有良好

很快转移到 Sr_2TiO_4 表面,有效降低了电子与空穴 的复合几率,从 XRD 表征也可看出,SrTi-F 样品 具有内核为 $SrTiO_3$ 钙钛矿、外壳为 Sr_2TiO_4 晶相的 核壳结构,能促进 $SrTiO_3$ 晶相中光生电子与空穴 的传输。

2.3 SrTi-F 样品的微观结构分析

图 6 为 SrTi-F 样品的 TEM 图像和 EDX 图,从 TEM 图可以看出, SrTi-F 样品存在两种物质的形 貌,表明该样品中同时存在 SrTiO₃ 钙钛矿晶相和 杂晶相。又从 EDX 图可以看出 O 和 Sr 的含量明显 高于 Ti,说明杂晶相为 SrO 和 SrTiO₃ 的合成物质, 即 Sr₂TiO₄,与 XRD 表征结果也是一致的。由此, 我们认为 SrTi-F 样品表面存在 Sr₂TiO₄ 杂晶相。

因此,催化剂活性不仅取决于催化剂的比表 面积,也取决于催化剂的晶相结构,有效的杂晶有 利于增加催化剂表面可利用的活性位数目,对光 催化效率有很大提高。



图 6 SrTi-F 催化剂的 TEM 像(a)和 EDX 图(b) Fig. 6 TEM image (a) and EDX (b) of SrTi-F catalyst

的电传导性,导致 Sr₂TiO₄ 成为很好的电子转移 (C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net 层,在光催化过程中,SrTiO₃ 受光照射产生的电子

结 论 3

1. 分步沉积法制备的 SrTi-F 催化剂具有最高的 催化活性,其一级反应速率常数达到 0.0319 min⁻¹, 比同样条件下商用 P25 样品(0.0069 min⁻¹) 提高 了4.6倍。而用溶胶-凝胶法制备的 SrTi-S 和共沉 淀法制备的 SrTi-C 光催化活性与 P25 样品相当。

2. 从光催化降解效果看,催化剂比表面大小 与光催化活性、光生电子-空穴的复合速率并没有 明显的对应关系, $SrTiO_3$ 催化剂中存在的 Sr_2TiO_4 杂晶相,对光催化剂的活性有很大的影响。这一结 论为ABO。钙钛矿型稀土复合氧化物在光催化降 解有机物方面的进一步研究奠定了基础。

参考文献:

- [1] Kurokawa H , Yang L M , Jacobson C P , Jacobson C P , De Jonghe L C , Visco S J. Y-doped SrTiO3 based sulfur tolerant anode for solid oxide fuel cells [J]. J. Power Sources , 2007 , 164(2): 510.
- [2] 黄海凤,唐 伟,陈银飞,陈碧芬. 纳米晶粒钙钛矿型 La1-*Sr*CoO3 催化剂的制备及其对 VOCS 催化燃烧的研究 [J]. 分子催化, 2005, 19(5): 351.

Huang H F , Tang W , Chen Y F , Chen B F. Preparation of Ultra-fine La1-xSrxCoO3 perovskite catalyst and the study of combustion in VOCs [J]. Journal of Molecular Catalysis , 2005 , 19 (5): 351.

- [3] Demydov D, Klabunde K J. Characterization of mixed metal oxides (SrTiO₃ and BaTiO₃) synthesized by a modified aerogel procedure [J]. Journal of Non-Crystalline Solids , 2004 , 350: 165.
- [4] Mizoguchi H , Ueda K , Orita M , Moon S C , Kajihara K , Hirano M , Hosono H. Decomposition of water by a CaTiO₃ photocatalyst under UV light irradiation [J]. Mater. Res. Bull. , 2002 , 37(15): 2401.
- [5] Kudo A. Development of photocatalyst materials for water splitting [J]. Int. J. Hydrogen Energy , 2006 , 31(2): 197.
- [6] 魏胜林,吴季怀,黄昀昉,范乐庆,林建明,黄妙良,蔡坤 荣. 钒掺杂改性层状钙钛矿 K₂La₂Ti₃O₁₀ 的光催化性能 [J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2008, 29(4): 545. Wei S L , Wu J H , Huang Y F , Fan L Q , Lin J M , Huang M L , Cai K R. Study on photocatalytic property of layered perovskitetype photocatalyst $K_2 La_2 Ti_3 O_{10}$ doping with $V \sim (5 +)$ ion [J]. Journal of Huaqiao University (Natural Science), 2008, 29 (4):545.
- [7] Huang Y, Wei Y, Cheng S, Fan L, Li Y, Lin J, Wu J. Photolayered perovskite Publishing catalytic property of nitrogen-doped

94(5): 761.

- [8] Luo W J , Li Z S. Jiang X J , Yu T , Liu L F , Chen X Y , Ye J H ,Zou Z G. Correlation between the band positions of (Sr- TiO_3) _{1-x} (LaTiO₂N) solid solutions and photocatalytic properties under visible light irradiation [J]. Phys. Chem. Chem. Phys. ,2008 ,10: 6717.
- [9] Puangpetch T, Sreethawong T, Chavadej S. Hydrogen production over metal-loaded mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystal photocatalysts: Effects of metal type and loading [J]. Int. J. Hydrogen Energy , 2010 , 35: 6531.
- [10] Yan J H , Zhu Y R , Tang Y G , Zheng S Q. Nitrogen-doped Sr-TiO₂ /TiO₂ composite photocatalysts for hydrogen production under visible light irradiation [J]. Journal of Alloys and Compounds , 2009 , 472: 429.
- [11] Boumaza S, Boudjemaa A, Bouguelia A, Bouarab R, Trari M. Visible light induced hydrogen evolution on new hetero-system Zn-Fe₂O₄/SrTiO₃[J]. Applied Energy , 2010 , 87: 2230.
- [12] Chang C A , Ray B , Paul D K , Demydov D , Klabunde K J. Photocatalytic reaction of acetaldehyde over SrTiO₃ nanoparticles [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 281: 99.
- [13] Wang D , Kako T , Ye J. New Series of solid-solution semiconductors $(AgNbO_3)_{1-x}$ (SrTiO₃) with modulated band structure and enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. J. Phys. Chem. C ,2009 ,113: 3785.
- [14] Chen L, Zhang S C, Wang L Q, Xue D F, Yin S. Preparation and photocatalytic properties of strontium titanate powders via solgel process [J]. Journal of Crystal Growth , 2009 , 311: 746.
- [15] Tsumura T, Sogabe K, Toyoda M. Preparation of SrTiO3-supported TiO₂ photocatalyst [J]. Materials Science and Engineering B,2009,157:113.
- [16] Bhardwaj A, Burbure NV, Gamalski A, Rohrer GS. Composition dependence of the photochemical reduction of Ag by Ba_{1-x} Sr_xTiO₃[J]. Chem. Mater. , 2010, 22: 3527.
- [17] Zhang J, Bang J H, Tang C C, Kamat P V. Tailored TiO₂-Sr-TiO₃ heterostructure nanotube arrays forimproved photoelectrochemical performance [J]. American Chem. Society, 2010, 4 (1): 387.
- [18] Onishi T. The theoretical study on the bandgap change in the nitrogen-doped perovskite-type titanium oxide of SrTiO₃ [J]. Top Catal. , 2010 , 53: 566.
- [19] Galinetto P , Casiraghi A , Mozzati M C , Azzoni C B , Norton D , Boatner L A , Trepakov V. Magnetic and structural studies in Coand Mn-implanted SrTiO₃ single crystals [J]. Ferroelectrics, 2008, 368(1): 120.
- [20] Wei W , Dai Y , Guo M , Zhu Y Z , Huang B B. Density func-

tional theory study of Ag adsorption on SrTiO₃(001) surface [J]. K₂La₂Ti₃O₁₀ [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells , 2010 , J. Phys. Chem. \widecheck{C} ,2010 ,114: 10917.

- [21] 刘守新,刘 鸿. 光催化及光电催化基础与应用 [M]. 北 京: 化学工业出版社, 2006. 121. Liu S X , Liu H. Foundation and Application of Photocatalysis and Photoelectrocatalysis [M]. Beijing: Beijing Chemical Industry Press , 2006. 121.
- [22] Lee K H , Ishizaki A , Kim S W , Ohta H , Koumoto K. Prepara-(3): 033702.

Effects of Preparation Methods on Photocatalytic Activity of SrTiO₃ under Visible Light Irradiation

Pan Liequn¹, Lu Hanfeng², Yin Cao¹, Yu He¹, Huang Haifeng^{1*} (1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The SrTiO₃ powders (SrTi-F, SrTi-S and SrTi-C) were prepared by three methods: fractionalprecipitation, sol-gel and coprecipitation. The samples obtained were characterized by UV-Vis spectroscopy, XRD, BET, SEM, TEM and EDX. The photocatalytic activity of degrading methylene blue was also studied under visible light. The results showed that SrTi-S and SrTi-C exhibited perovskite phase. Besides per-

Key words: SrTiO₃; visible light; methylene blue; photocatalysis; rare earths

ovskite phase , SrTi-F showed Sr₂TiO₄ crystalloid. The photocatalytic activity tests showed that the first-order reaction rate constants were 4.6 times higher than Degussa-P25 photocatalyst. The existence of impuritycrystalloid Sr₂TiO₄ was good for the conduction of electrons and holes, and improved the photocatalytic activity of SrTiO₃.