

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

牛紫嫣, 郭世龙, 乔枫瑞, 王晋, 杨彩凤, 王彦谦, 刘振民, 高闯基, 王潇潇*

(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)

摘要:以硝酸钴、硝酸镧及柠檬酸为原料, 采用水热合成法制备4种不同物质的量的比的钙钛矿型催化剂 LaCoO₃。利用 XRD、SEM、TEM、FT-IR、XPS、H₂-TPR 等表征手段对合成的钙钛矿型催化剂 LaCoO₃ 进行物化性质表征, 并以盐酸四环素 (TCHC) 为目标降解物, 在可见光照射下进行光催化降解反应, 并分析光催化降解机理。结果表明, 4种催化剂对 TCHC 的降解率均达到 80% 以上, 在 20℃ 下可见光照射 1 h 后, $n[\text{La}(\text{NO}_3)_3] : n[\text{Co}(\text{NO}_3)_2] : n(\text{柠檬酸}) = 1 : 1 : 6$ 的 LaCoO₃ 催化剂对 TCHC 的降解效果最好, 降解率达到 89.29%。

关键词: 钙钛矿催化剂; 钴酸镧; 光催化; 盐酸四环素

中图分类号: O644

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)03-0163-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.030

Preparation of LaCoO₃ perovskite catalyst and its application in photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride

NIU Zi-yan, GUO Shi-long, QIAO Feng-rui, WANG Jin, YANG Cai-feng, WANG Yan-qian, LIU Zhen-min, GAO Chuang-ji, WANG Xiao-xiao*

(Shanxi Provincial Key Laboratory for High Value Utilization of Coal Gangue, College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: LaCoO₃ perovskite catalysts with four different molar ratios are prepared through hydrothermal method by using cobalt nitrate, lanthanum nitrate and citric acid as raw materials. XRD, SEM, TEM, FTIR, XPS and H₂-TPR are employed to characterize the physicochemical properties of the catalysts. Taking tetracycline hydrochloride (TCHC) as the target product, the photocatalytic degradation reaction over the catalyst is carried out in the presence of visible light, and the photocatalytic degradation mechanism is also explored. Experimental results show that the degradation rates of TCHC over four kinds of catalysts all exceed 80%. LaCoO₃ catalyst with a LaNO₃:CoNO₃:citric acid ratio of 1:1:6 has the best degradation effect on TCHC after visible light irradiation at 20℃ for 1 hour, delivering a degradation rate of 89.29%.

Key words: perovskite catalysts; lanthanum cobaltite; photocatalysis; tetracycline hydrochloride

抗生素是指细菌或其他微生物在生长发育过程中产生的具有抗病原体或其他活性的一类物质。我国目前每年使用的抗生素的种类和使用量已远远超过世界其他国家, 在我国抗生素的使用量占有所有药品使用量的 10%~50%, 而发达国家这一比例最高只有 10%。

虽然抗生素对于我国人民的健康和社会的发展具有重大意义, 但是由于其具有良好的水溶性及较长的半衰期, 没有被利用和代谢掉的抗生素进入水体后^[1-2], 会破坏水体中原有的生物链, 引发生态系统失衡, 严重破坏环境, 影响生物生长^[3]。在我国

的地表水环境中, 黄河三角洲和长江三角洲的抗生素总质量浓度分别达到了 256.6 ng/L 和 538.5 ng/L, 而江汉平原更是达到 894.6 ng/L^[4], 由此看来, 我国水资源已经遭受了一定程度的污染, 因此对抗生素废水的处理具有重大现实意义。

目前抗生素废水的处理方法主要有物理法、化学法和生物法^[5-6]。物理法(如吸附法等)的处理原理只是对抗生素进行两相间的转移, 因此其只能去除部分抗生素, 不能从根本上去除。Manjunath 等^[7]利用经氢氧化钾活化的活性炭作为吸附剂(1 g/L), 对废水中的甲硝唑和磺胺嘧啶等抗生素进行吸附,

收稿日期: 2022-02-22; 修回日期: 2023-01-10

基金项目: 山西省基础研究计划(青年科学基金项目)(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(S20221010937, 20210492, 20210493); 太原科技大学大学生创新创业训练计划项目(XJ2020045, XJ2021047, XJ2021051, XJ2022049)

作者简介: 牛紫嫣(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为光催化, 827507197@qq.com; 王潇潇(1982), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为多相催化, 通讯联系人, xxwang@tyust.edu.cn。

结果吸附率分别为 90% 和 85%。化学法(如高级氧化法等)主要通过化学反应来破坏抗生素的结构,以达到处理废水的目的,但是化学法对抗生素的选择性较差,废水中的抗生素越复杂,处理效果越差。Zhang 等^[8]采用氯化法去除依诺沙星抗生素,当氯浓度达到 18.31 $\mu\text{mol/L}$ 时,反应 180 min 后,依诺沙星的去除率达到 70.4%。生物法(如好氧、厌氧生物处理法)因成本低,因而是目前污染物处理的常用方法,但在处理过程中,抗生素容易诱发抗性基因及抗性菌株的产生,易导致细菌失活。目前微藻处理抗生素废水技术作为一种“资源节约型、环境友好型”处理技术,因其具有将污染物作为营养物质吸收,并将光能转变为化学能进行储存等优点,越来越受到人们的广泛关注^[9-10]。

光催化降解反应是在光催化剂的作用下,在光能和化学能的共同作用下产生高活性羟基自由基,将有机物逐步分解成低级分子,最终变为水和二氧化碳及其他简单无机离子的过程^[11]。在光催化降解反应中,光催化剂的选择直接决定着光催化降解反应的催化性能。钙钛矿型复合氧化物因其具有独特的晶体结构,在光催化降解有机物反应中表现出较高的催化性能,已经成为当前本领域研究的热点。其分子通式为 ABO_3 ,最初是指 CaTiO_3 ^[12-14],其分子通式中 A 位阳离子通常是具有较大离子半径的稀土或者碱土金属元素,主要起稳定钙钛矿结构的作用;而 B 位阳离子通常是离子半径较小的过渡金属元素(如 Mn、Co、Fe 等),由于其价态的多变性使其通常成为决定钙钛矿结构类型材料很多性质的主要组成部分。由于 A 位和 B 位皆可被半径相近的其他金属离子部分取代,合成出多种复合氧化物而保持其晶体结构基本不变,因此作为一类性能优异、用途广泛的材料而被广泛研究。

LaCoO_3 作为一种具有钙钛矿结构的复合氧化物催化剂,因其表现出优异的电学、电催化性质、高电子电导率、良好的离子导电性及一定光响应性能,在环境保护、工业催化和光催化等领域有着广泛的应用^[15-19]。高雯雯等^[16]以苯甲醇为溶剂,采用水热合成法制备出 LaCoO_3 钙钛矿型催化剂,并考察其处理兰炭废水的催化效果,在最佳工艺条件下,兰炭废水中化学需氧量(COD)的去除率最高可达到 72.7%。李江等^[17]采用硬脂酸溶胶-凝胶法合成 LaCoO_3 钙钛矿型催化剂,并用于降解染料孔雀绿,结果表明采用高压汞灯光照 2 h 降解率可达到 90.1%。朱俊武等^[18]通过硬脂酸法制备出纳米

LaCoO_3 钙钛矿型催化剂,研究结果发现其对高氯酸铵热分解有较强的催化作用,且与 LaCoO_3 含量的增加成正比。吴维维等^[19]通过柠檬酸配位法制备出钙钛矿型 LaCoO_3 ,在可见光下,分别考察了催化剂浓度和细菌浓度对杀菌性能的影响。结果表明, LaCoO_3 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最高杀菌率分别达到 90% 和 46%。

盐酸四环素作为一种广谱抗生素,高浓度时具有杀菌作用,在人畜感染预防、畜禽牧渔业养殖和农业生产等方面广泛使用。但是因其具有明显的致突变、致畸作用^[20],因而引起人们的越来越多的注意。张刚等^[21]以黄芩废渣为原料制备生物质炭可以吸附水中的盐酸四环素,但吸附效果一般。陈宇溪等^[22]选取 Ag 掺杂型 TiO_2 粉末作为光催化剂,对盐酸四环素进行降解,通过改变 pH、浓度等,最终盐酸四环素的降解率最高可达 90% 以上。高亚峰^[23]采用水热合成法合成 LaCoO_3 纳米粉体,以盐酸四环素为待降解目标物,考察溶液 pH、热处理温度变化对其光催化降解盐酸四环素性能的影响,采用可见光照射过程中,光催化降解 150 min 后,其降解率较低,只能达到为 46.57%。叶林静等^[24]采用单晶 Si 辅助水热法低温合成出了 ZnO/CdS 复合光催化剂,在日光照射下反应 120 min 后其对盐酸四环素的光催化降解率能达到 81.65%。

鉴于上述分析,笔者通过改变水热合成法的合成条件制备出钙钛矿型催化剂 LaCoO_3 。借助 XRD、SEM、TEM、 N_2 -吸脱附和 XPS 等表征手段对合成的钙钛矿型催化剂 LaCoO_3 的物化性质进行表征,以盐酸四环素为目标降解物,在可见光的条件下,考察其降解水中盐酸四环素的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸镧、硝酸钴、盐酸四环素,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;柠檬酸,分析纯,天津市化学试剂供销公司生产;盐酸,分析纯,西陇科学股份有限公司生产。

集热式恒温加热磁力搅拌器; PLS-SX300/300UV 氙灯光源系统;电热鼓风干燥箱;聚四氟乙烯的不锈钢反应釜;马弗炉。

1.2 LaCoO_3 催化剂制备

采用水热法合成 LaCoO_3 催化剂,将物质的量为 0.008 mol 的硝酸镧(99%)和硝酸钴(99%)以及柠檬酸(99.5%)按一定比例溶于 150 mL pH 为 1.5

的盐酸溶液中,其中 $n(\text{LaNO}_3) : n(\text{CoNO}_3) : n(\text{柠檬酸})$ 分别为 1:1:3、1:1:4、1:1:5、1:1:6。搅拌一段时间后再将混合溶液转至内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,密封后于 90℃ 处理 48 h,产物经过滤、干燥和研磨后在马弗炉中程序升温至 550℃ 焙烧 6 h,再升温至 650℃ 焙烧 6 h,即得 LaCoO₃ 催化剂。合成的 LaCoO₃ 催化剂按照合成的物质的量的比的不同,分别命名为 LaCoO₃-3、LaCoO₃-4、LaCoO₃-5 和 LaCoO₃-6。

1.3 结构表征

利用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, D/max-2500, 日本) 测试样品的晶体结构, Cu K α 光源 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$); 利用扫描电子显微镜 (JEOL JSM-7001F, 日本) 和透射电子显微镜 (HR-TEM, JEM-2100F, 日本) 观察样品的形貌和微观结构; 利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Thermo Nicolet 380, 美国) 表征样品所含基团; 利用物理吸附仪 (ASAP2020, Micromeritics 美国) 测试样品的比表面积及孔径分布,以氮气为吸附质; 利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB250Xi, 中国) 进行样品的 X 射线电子能谱分析; 利用全自动程序升温化学吸附仪 (H₂-TPR, 康塔 Quantachrome, 美国) 进行程序升温还原表征。

1.4 LaCoO₃ 催化剂光催化性能研究

以盐酸四环素为目标降解物,在可见光照射下进行光催化实验。具体实验步骤为:取制备好的钴酸镧催化剂 100 mg 于 100 mL 10 mg/L 的盐酸四环素中,为使制备的催化剂与盐酸四环素溶液之间达到吸脱附平衡,需在系统温度为 20℃、黑暗条件下搅拌 40 min。暗反应结束后,在 300 W ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$) 氙灯照射下反应 1 h,期间每隔 10 min 从体系中取 2 mL 混合液,将混合液通过过滤器过滤,过滤后的清液用紫外-可见分光光度计测定其在 357 nm 处的吸光度。通过绘制好的标准曲线计算出盐酸四环素溶液的质量浓度 (C),计算降解率 ($D(\%)$):

$$D(\%) = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

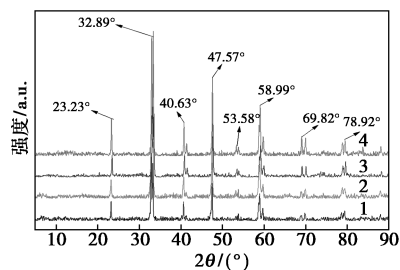
式中: C_0 为紫外-可见分光光度计测定盐酸四环素的初始质量浓度, mg/L; C 为降解一定时间后的盐酸四环素的质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

所合成样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,将所得的 LaCoO₃ 光谱与标准光

谱进行对比发现,不同焙烧温度下制备的催化剂的 LaCoO₃ 钙钛矿特征衍射峰分别为 23.23°、32.89°、40.63°、47.57°、53.58°、58.99°、69.82° 和 78.92°, 分别来自 LaCoO₃ (JPCDS 标准卡片 No. 48-0123) 的 (012)、(110)、(202)、(024)、(116)、(214)、(220) 和 (134) 晶面。XRD 结果表明,通过水热反应可以成功合成出钙钛矿型 LaCoO₃ 催化剂,单双峰都与标准卡片对应,且无其他杂相存在^[25]。另外,所合成催化剂的衍射峰强度均随着柠檬酸摩尔分数的增加而逐渐增加,且 LaCoO₃-6 具有最强的衍射峰,说明晶体发育良好、结晶度最好,原因是催化剂在制备过程中除了马弗炉燃烧提供能量外,柠檬酸的燃烧能提供额外的能量,提供更多的能量来激发 Co²⁺ ($3d^7 4s^0$) 的 d 轨道中的电子,从而能够形成 Co³⁺^[26]。

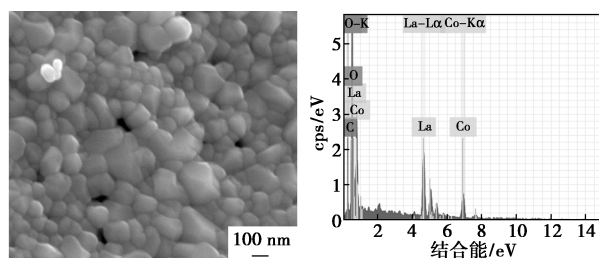


1—LaCoO₃-3; 2—LaCoO₃-4; 3—LaCoO₃-5; 4—LaCoO₃-6

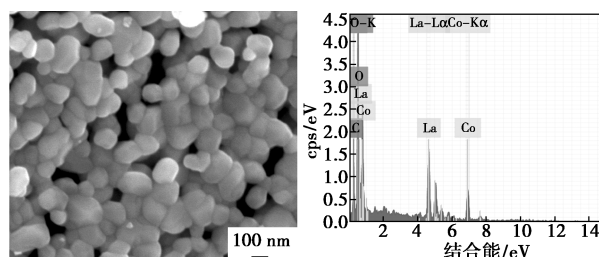
图 1 LaCoO₃ 催化剂的 XRD 谱图

2.2 SEM 及 EDS 分析

所合成 LaCoO₃ 催化剂的 SEM 扫描电镜图及 EDS 能谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,各催化剂的粒径大小在 50~200 nm 之间且均匀分布,随着柠檬酸摩尔分数的增加,催化剂伴随有一定程度的团聚现象。为了进一步研究,通过 EDS 分析研究



(a) LaCoO₃-3



(b) LaCoO₃-4

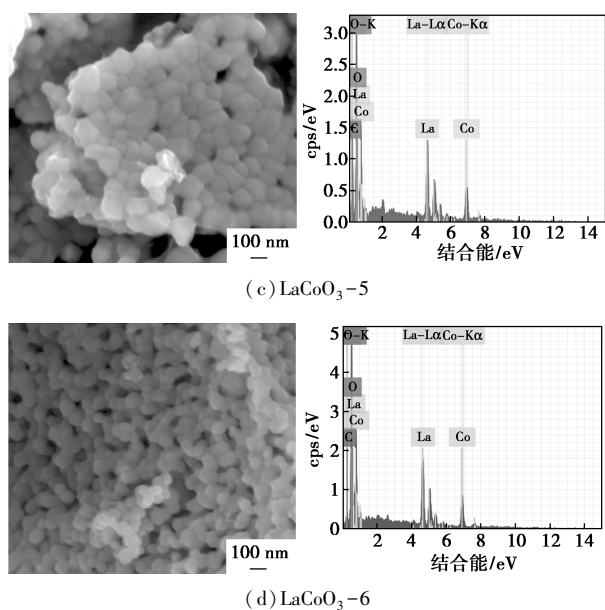


图 2 LaCoO₃ 催化剂的扫描电镜图及能谱图

了 LaCoO₃ 催化剂的元素组成,包括 La、Co、O、C 4 种元素。所合成 LaCoO₃ 催化剂的原子质量分数如表 1 所示,从表 1 中可以看出,样品中各元素的质量比基本为 $m(\text{La}) : m(\text{Co}) : m(\text{O}) = 1 : 1 : 3$,O 元素的质量分数稍有偏高,与钙钛矿 ABO₃ 结构比例近似相符,说明 LaCoO₃ 钙钛矿结构形成。且随着柠檬酸摩尔分数的增加,LaCoO₃-6 催化剂中,La、Co 原子质量分数相对较大,得到的 C、O 元素的杂质则相对减少,表明所制备的 LaCoO₃-6 催化剂的纯度较高、杂质较少。

表 1 所合成 LaCoO₃ 催化剂的原子质量分数 %

原子	LaCoO ₃ -3	LaCoO ₃ -4	LaCoO ₃ -5	LaCoO ₃ -6
La	11.2	10.2	10.9	14.8
Co	11.8	11.8	12.1	15.7
O	68.2	52.8	40.4	58.9

2.3 TEM 分析

LaCoO₃-6 催化剂的 TEM 透射电镜图如图 3 所示。从图 3(a)、图 3(b)中可以看出,LaCoO₃-6 的颗粒尺寸在 50~200 nm 之间,平均粒径稍微大一些,且大部分晶界较清晰,但是颗粒之间出现一定程度的团聚现象,综合上述分析,这是由于煅烧温度或煅烧时间影响粒径大小和团聚程度。由图 3(c)中可以看出,LaCoO₃-6 催化剂的表面呈现出规则完整的晶格条纹,说明催化剂的结晶度较好,经测量晶格条纹对应的晶面间距分别为 0.192、0.222 nm 和 0.273 nm,分别与 LaCoO₃ 的(024)、(202)及(110)

晶面相对应,该结果与 X 射线衍射分析结果相吻合。

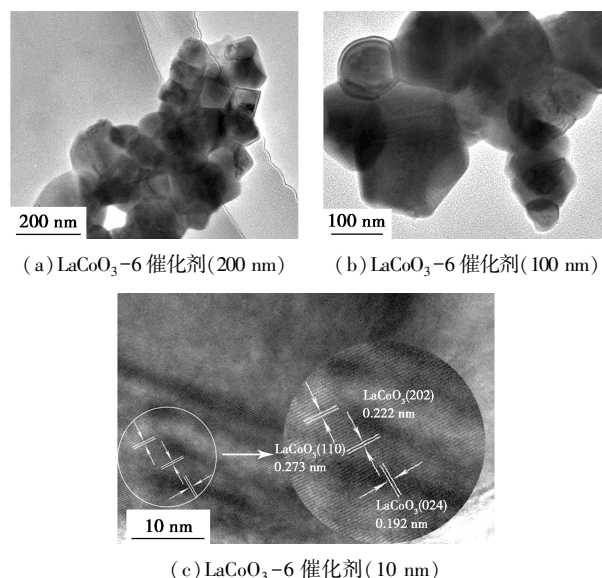
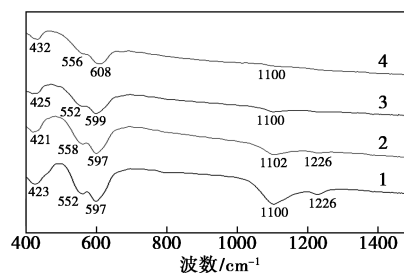


图 3 LaCoO₃-6 催化剂的 TEM 图

2.4 FT-IR 分析

LaCoO₃ 催化剂的红外光谱图如图 4 所示,其主要吸收峰的归属如表 2 所示。由图 4 可知,4 种催化剂的吸收峰随着柠檬酸摩尔分数的增加而减弱,波数在 425 cm⁻¹左右的吸收峰归属于 LaCoO₃ 结构中 O—Co—O 的弯曲振动峰^[27],波数 556 cm⁻¹左右的吸收峰归属于钙钛矿结构中 Co—O 的伸缩振动峰,波数在 597~608 cm⁻¹处有 1 个强峰,这在纯的钙钛矿物相中可归属于 Co—O 的伸缩振动峰^[28],从而可以看出体系中均存在钙钛矿型 LaCoO₃,这也与 XRD 的表征结果一致。此外,图中还存在 C—O 伸缩振动引起的吸收峰^[29],分别在催化剂 LaCoO₃-3、LaCoO₃-4、LaCoO₃-5 的 1 100、1 102 cm⁻¹及 1 226 cm⁻¹处出峰,说明镧-钴混合氧化物中混有含碳、氧元素的杂质,这在水热法以柠檬酸为络合剂合成钴酸镧过程中是不可避免的,而 LaCoO₃-6 在 1 100 cm⁻¹处的吸收峰很小,说明该催化剂相对较纯,与 EDS 能谱图所述一致。



1—LaCoO₃-3;2—LaCoO₃-4;3—LaCoO₃-5;4—LaCoO₃-6

图 4 所合成 LaCoO₃ 催化剂的 FT-IR 谱图

表2 所合成 LaCoO₃ 催化剂的红外光谱图归属分析

波数/cm ⁻¹				归属的 吸收峰
LaCoO ₃ -3	LaCoO ₃ -4	LaCoO ₃ -5	LaCoO ₃ -6	
423	421	425	432	O—Co—O
552,597	558,597	552,599	556,608	Co—O
1100,1226	1102,1226	1100	1100	C—O

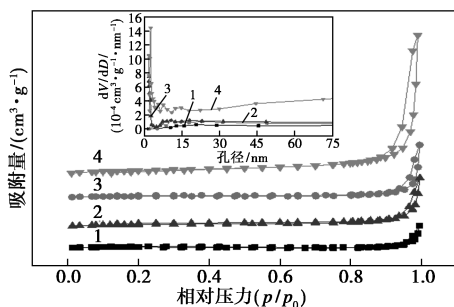
2.5 N₂ 吸脱附分析

LaCoO₃ 催化剂的孔结构参数如表3所示。从表3中可以看出,所合成催化剂的比表面积随 La(NO₃)₃、Co(NO₃)₂ 和柠檬酸物质的量的比的增加而逐渐增大,其中催化剂 LaCoO₃-3 的比表面积最小(2.51 m²/g),而催化剂 LaCoO₃-6 的比表面积最大(8.84 m²/g)。但是总体来看,所合成催化剂的比表面积都较小,这是因为柠檬酸不是一种具有制备高表面积的钙钛矿型金属氧化物良好的络合剂,其在烘烤的过程中突然释放大量能量从而使孔隙坍塌^[30]。催化剂 LaCoO₃-6 的比表面积、孔体积及孔径最高,其他比例下相对较小。

表3 LaCoO₃ 催化剂的孔结构参数

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
LaCoO ₃ -3	2.51	0.014	20.55
LaCoO ₃ -4	3.92	0.026	29.72
LaCoO ₃ -5	4.56	0.033	23.65
LaCoO ₃ -6	8.84	0.075	33.93

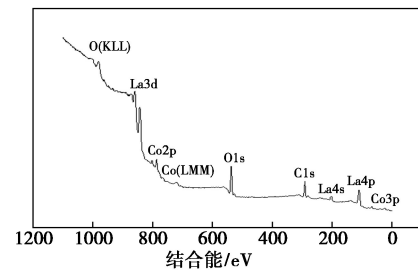
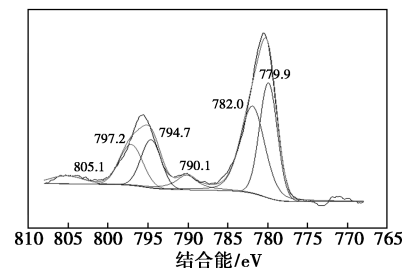
LaCoO₃ 催化剂的吸脱附曲线和孔径分布如图5所示。从图5中可以看出,根据 IUPAC 的分类标准,所合成的催化剂均表现出IV型等温线,均具有H3型回滞环出现,回滞环的闭合点在相对压力为0.1~0.2之间,说明回滞环在较高相对压力区域没有表现出吸附饱和,而且所有催化剂孔径在2~50 nm之间,说明孔径是片状颗粒结构或狭缝结构的介孔。LaCoO₃-6 的吸附体积相对较大,说明 LaCoO₃-6 的比表面积相对较大,而 LaCoO₃-3、

1—LaCoO₃-3;2—LaCoO₃-4;3—LaCoO₃-5;4—LaCoO₃-6图5 所合成 LaCoO₃ 催化剂的吸脱附曲线和孔径分布图

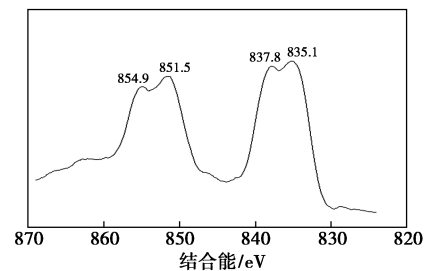
LaCoO₃-4、LaCoO₃-5 的吸附体积明显较小,与表3数据相对应。

2.6 XPS 分析

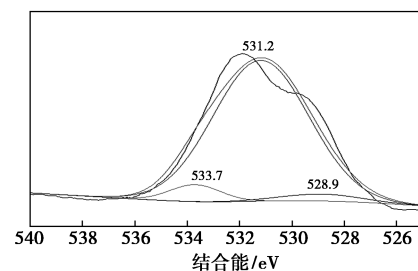
通过 XPS 可以研究所合成催化剂的元素组成和价态,LaCoO₃-6 通过分峰拟合从 XPS 光谱获得数据,结果如图6所示。从图6(a)中可以看出,LaCoO₃ 中含有 La、Co、O 和 C 元素。从图6(b)中可以看出,对于 Co2p 的 XPS 光谱,可以拟合位于 779.9、782.0、794.7 eV 和 797.2 eV 的4个峰,并分别归因于 Co³⁺ 和 Co²⁺ 物种。790.1 eV 处的峰是 Co²⁺ 物种的卫星峰。805.1 eV 处的峰归因于 Co₃O₄ 中的 Co 物种的卫星峰^[31]。从图6(d)中可以看出,

(a) 全谱图(LaCoO₃-6)

(b) Co2p



(c) La3d



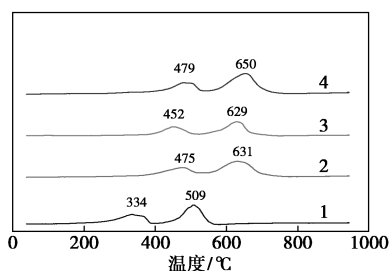
(d) O1s

图6 LaCoO₃-6 的 XPS 分析能谱图

对于 O1s 的 XPS 光谱,可拟合位于 528.9、531.2 eV 及 533.7 eV 的 3 个峰,分别归因于晶格氧、氧空位上的氧和表面的氧。从图 6(c) 中可以看出,La3d 的典型高分辨率 XPS 谱图均为卫星峰。La3d_{5/2} 和 La3d_{3/2} 的峰被约 4 eV 分裂成 2 个组分,这归因于电子从氧价带转移到空的 La4f 轨道伴随电离过程^[32]。此外,La 的 XPS 光谱证实了所有的镧离子都以 La³⁺ 的形式存在^[33]。La 具有稳定的氧化态并不作为活性位点参与氧化还原反应。通过测得的元素峰面积和元素的灵敏度因子得出 $m(\text{La})/m(\text{Co})$ 为 3.48, $m(\text{La})/m(\text{O})$ 为 0.012。

2.7 H₂-TPR 分析

通过 H₂-TPR 检测不同摩尔比的催化剂的氧化还原能力,所合成 LaCoO₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱图如图 7 所示。由图 7 可知,在 300~500℃ 和 500~700℃ 范围内出现 2 个还原阶段:第 1 个还原阶段归因于 Co³⁺ 向 Co²⁺ 的还原;第 2 个还原阶段归因于 Co²⁺ 向 Co⁰ 的还原,其形式为 $\text{LaCoO}_{2.5} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + 1/2\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。催化剂 LaCoO₃-3 的温度最低为 334℃,表明其还原性最强,而催化剂 LaCoO₃-6 的温度最高,表明其稳定性最好^[26]。LaCoO₃-6 催化剂在 2 个还原阶段出现的氢气还原峰的峰面积比其他催化剂的峰面积大,可以认为,在氢气还原反应过程中,其参与反应的活性氧的量要比其他催化剂参与反应的活性氧的量多。



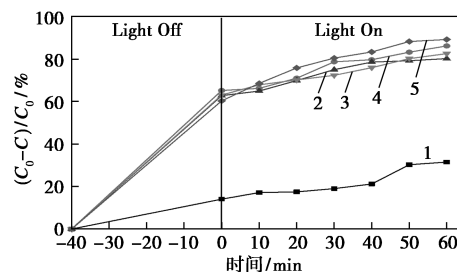
1—LaCoO₃-3; 2—LaCoO₃-4; 3—LaCoO₃-5; 4—LaCoO₃-6

图 7 LaCoO₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱图

2.8 催化剂的光催化性能分析

LaCoO₃ 催化剂对盐酸四环素的光催化反应的降解率如图 8 所示。由图 8 可知,LaCoO₃-6 的光催化活性最好,氙灯光照 1 h 后盐酸四环素的降解率达到 89.29%;相比较来看,LaCoO₃-3 的催化活性最差,氙灯光照 1 h 后盐酸四环素的降解率为 80.31%。而 LaCoO₃-4 和 LaCoO₃-5 光照 1 h 后盐酸四环素的降解率分别为 82.64% 和 86.27%。通过光催化活性的测试结果与表征结果分析发现,

LaCoO₃-6 对盐酸四环素的降解效果最好,可归因于其具有最大的比表面积。因此,钙钛矿型 LaCoO₃ 催化剂降解盐酸四环素反应中,催化剂的比表面积越大,结晶度越好,催化活性越好。此外,由 FT-IR 谱图中可以看出,催化剂 LaCoO₃-3、LaCoO₃-4、LaCoO₃-5 中还混有含碳、氧元素的杂质,在 1 100 cm⁻¹ 左右处存在 C—O 的伸缩振动引起的吸收峰,而 LaCoO₃-6 催化剂中的杂质很少,导致 LaCoO₃-6 对盐酸四环素具有较高的降解率。且 LaCoO₃-6 催化剂在 2 个还原阶段出现的氢气还原峰的峰面积比其他催化剂的峰面积大,说明在氢气还原反应过程中,其参与反应的活性氧的量最多。



1—只光照; 2—LaCoO₃-3; 3—LaCoO₃-4;
4—LaCoO₃-5; 5—LaCoO₃-6

图 8 不同条件下所合成 LaCoO₃ 催化剂光催化降解盐酸四环素的降解率曲线

为了验证在氙灯照射下盐酸四环素是否会自行降解,取 100 mL 10 mg/L 的盐酸四环素,在不加催化剂的情况下保持其他条件不变,在 300 W 氙灯照射下反应 1 h,期间每隔 10 min 从体系中取 2 mL 混合液,用紫外-可见分光光度计测其吸光度,通过标准曲线计算出浓度,得出盐酸四环素在只有氙灯照射的条件下的降解率为 31.55%,解率曲线如图 8 所示。从图 8 可知,其降解效果远比加催化剂后的差,因此,用该方法合成的钙钛矿型 LaCoO₃ 催化剂对盐酸四环素具有较好的催化活性。

2.9 LaCoO₃ 降解盐酸四环素的动力学研究

为了定量比较盐酸四环素的光催化降解活性,利用 $\ln(C_0/C_t)$ 与降解时间 t 的线性关系得到盐酸四环素的降解动力学曲线。反应动力学可以用一级动力学模型来描述:

$$\ln(C_0/C_t) = kt \quad (2)$$

其中: k 为一级速率常数; C_0 和 C_t 分别为盐酸四环素的起始质量浓度和在 t 时的质量浓度。

不同催化剂下盐酸四环素的降解动力学曲线如图 9 所示。从图 9 中可以看出, $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 呈线

性关系,其中光降解反应服从准一级动力学。不同产物对应的速率常数如表4所示。从表4中可以看出,LaCoO₃-6催化剂的*k*值(0.022 4 min⁻¹)高于其他催化剂,分别是LaCoO₃-3(0.016 4 min⁻¹)、LaCoO₃-4(0.011 8 min⁻¹)和LaCoO₃-5(0.012 6 min⁻¹)的1.4、1.9、1.8倍,而在只有光照条件下盐酸四环素降解的速率常数为0.003 8 min⁻¹。因此该方法合成的LaCoO₃-6催化剂对盐酸四环素具有较好的光催化性能。

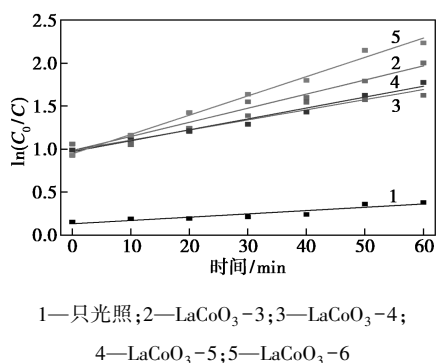


图9 不同催化剂下盐酸四环素的降解动力学图

表4 不同产物对应的速率常数

	只光照	LaCoO ₃ -3	LaCoO ₃ -4	LaCoO ₃ -5	LaCoO ₃ -6
速率常数(<i>k</i>)/min ⁻¹	0.003 8	0.016 4	0.011 8	0.012 6	0.022 4

通过离心洗涤回收催化剂LaCoO₃-6,在相同条件下,取0.1 g LaCoO₃-6催化剂于100 mL 10 mg/L盐酸四环素溶液中,用吸光度法计算降解率,结果如表5所示。从表5中可以看出,经过5次循环试验,盐酸四环素的降解率虽然有所下降,但仍能达到70%以上。结果表明,LaCoO₃-6催化剂重复使用后仍具有光催化活性。因此,该催化剂具有很高的重复使用性和稳定性。

表5 LaCoO₃-6催化剂重复5次实验的降解率

循环次数	1	2	3	4	5
降解率/%	84.8	80.2	77.7	74.3	72.1

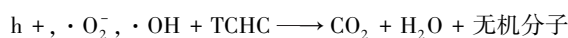
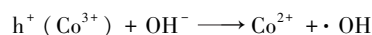
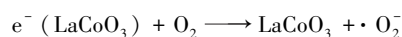
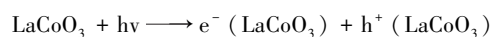
2.10 光催化机理研究

新型光催化材料在太阳光下就能发生催化作用。新型光催化剂受到日光照射,其内部低能量区中的电子获得能量被激发,跃迁后,催化剂内形成光生电子(e⁻)和光生空穴(h⁺)。水分子和光生空穴生成羟基自由基(·OH),氧气和光生电子反应生成超氧阴离子(·O₂⁻)。羟基自由基、超氧阴离子和光生空穴这3种活性氧化物质能将有机污染物降解为

二氧化碳、水等小分子,从而达到环境净化功效。

通过文献[34-36]得出,当催化剂LaCoO₃吸收了大于带宽的光子能量时,电子将会因为获得能量而被激发到导带,成为光生电子,相应的价带上则留下了光生空穴。其中一部分电子还将在催化剂表面与溶解氧发生反应形成起主要催化作用的超氧自由基,与同样移到催化剂表面的光生空穴一同与待降解物反应,起到光催化降解盐酸四环素污染物的作用。因为LaCoO₃纳米粉体具有一定的物理吸附能力,所以在40 min暗反应后,TCHC的吸收峰降低了很多,且在暗反应过程中,Co³⁺与氢氧根的复合离子可以产生·OH和Co²⁺,·OH发挥降解盐酸四环素的作用。可见光照射条件下,加速了Co³⁺与氢氧根的复合离子产生·OH和Co²⁺的速度,促进了光催化的进行。3条降解途径最终均会将TCHC降解为一些无机小分子。

光催化剂降解TCHC的整个过程如下:



光电化学的测试直接反映光催化剂在光照时电子空穴的分离效果及迁移率,是分析光催化剂性能的重要表征手段。高的光电响应能力预示较好的光学响应,同样条件下,产生更多的电子、空穴,较好地分离迁移到半导体表面,光量子效率高,对光催化有着重要的意义。

3 结论

采用水热法制备4种不同物质的量的比的钙钛矿型光催化剂,通过系列表征推断形成钙钛矿金属氧化物LaCoO₃。在可见光下降解TCHC发现,采用LaNO₃:CoNO₃:柠檬酸摩尔比为1:1:6制备的钙钛矿光催化活性最好,可见光照射1 h后TCHC的降解率达到89.29%。结合表征数据分析,与其他催化剂相比,LaNO₃:CoNO₃:柠檬酸摩尔比为1:1:6时的催化剂的比表面积、孔体积及孔径最大,结晶度最高,杂质也较少,在氢气还原反应过程中,其参与反应的活性氧的量较多,催化活性越好。通过光催化机理研究推断,光生电子通过还原溶解氧形成·O₂⁻来降解TCHC,光生空穴可以直接降解TCHC或氧化OH⁻形成·OH来降解TCHC,在可见光的作用下,这3条降解途径最终均会将TCHC降解为无机小分子。

参考文献

- [1] Bilal M, Ashraf S S, Barcelo D, *et al.* Biocatalytic degradation/redefining "removal" fate of pharmaceutically active compounds and antibiotics in the aquatic environment[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 691: 1190–1211.
- [2] 黄圣琳, 何势, 魏欣, 等. 污水处理厂中四环素类抗生素残留及其抗性基因污染特征研究进展[J]. *化工进展*, 2015, 34(6): 1779–1785.
- [3] Ahmed M J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2017, 50: 1–10.
- [4] 刘昔, 王智, 王学雷, 等. 我国典型区域地表水环境中抗生素污染现状及其生态风险评价[J]. *环境科学*, 2019, 40(5): 2094–2100.
- [5] 方旭旭. 改性 TiO₂ 光催化剂的制备及其对诺氟沙星降解的研究[D]. 信阳: 信阳师范学院, 2017.
- [6] 张玲, 王文文, 常红玉, 等. 抗生素废水处理方法的研究进展[J]. *广州化工*, 2020, 48(5): 30–33.
- [7] Manjunath S V, Singh Baghel R, Kumar M. Antagonistic and synergistic analysis of antibiotic adsorption on *Prosopis juliflora* activated carbon in multicomponent systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122713.
- [8] Zhang T, He G, Dong F, *et al.* Chlorination of enoxacin (ENO) in the drinking water distribution system; Degradation, byproducts, and toxicity[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 676: 31–39.
- [9] Wang Y, Liu J, Kang D, *et al.* Removal of pharmaceuticals and personal care products from wastewater using algae-based technologies: A review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2017, 16(4): 717–735.
- [10] 钟雪晴, 朱雅莉, 王玉娇, 等. 含抗生素废水的微生物处理技术及其进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(4): 2308–2317.
- [11] 毕军, 吴艳波, 魏斌斌, 等. 钙钛矿型 LaCoO₃ 的制备及其光催化性能[J]. *大连交通大学学报*, 2014, 35(4): 78–81.
- [12] 王永刚. 钙钛矿氧化物纳米结构的水热合成、表征及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [13] 李敏. 钙钛矿型铁基复合氧化物的水热合成与性质研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- [14] 余丽. 钙钛矿型复合氧化物的制备、表征及性质研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2011.
- [15] 高祥. 钙钛矿型 LaCoO₃ 纳米管制备方法及其性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [16] 高雯雯, 弓莹, 闫龙, 等. LaCoO₃ 钙钛矿型催化剂非均相 Fenton 处理兰炭废水[J]. *工业催化*, 2017, 25(3): 71–75.
- [17] 李江, 卫芝贤, 陈志敏. LaCoO₃ 光催化降解孔雀绿染料的研究[J]. *应用化学*, 2007, 36(10): 986–988.
- [18] 朱俊武, 王艳萍, 汪信, 等. 纳米 LaCoO₃ 的制备及其对高氯酸铋分解的催化性能[J]. *中国稀土学报*, 2007, 25(3): 364–367.
- [19] 吴维维, 张虹, 常思思, 等. 可见光下钙钛矿 LaCoO₃ 光催化杀菌性能的应用研究[J]. *化工时刊*, 2009, 23(7): 25–28.
- [20] 吴亦帆, 吴亚兰, 黄芒莉, 等. 盐酸四环素遗传毒性的研究[J]. *中国医院药学杂志*, 1983, 3(5): 5–8.
- [21] 张刚, 王小平. 黄芩废渣生物质炭对盐酸四环素的吸附性能研究[J]. *乐山师范学院学报*, 2020, 35(12): 19–26.
- [22] 陈宇溪, 罗力莎, 时峥, 等. Ag 掺杂型 TiO₂ 粉末光催化降解盐酸四环素类抗生素废水[J]. *科技创新与应用*, 2018, 13: 30–31.
- [23] 高亚峰. 宽带隙 ZrO₂ 和 LaCoO₃ 纳米粉体的可控合成及其可见光催化性能[D]. 杭州: 中国计量大学, 2017.
- [24] 叶林静, 安小英, 姜韵婕, 等. ZnO/CdS 复合光催化剂的制备及降解四环素类抗生素[J]. *化工进展*, 2015, 34(11): 3944–3950.
- [25] 杨丽萍. 钙钛矿型复合氧化物的合成与光催化性能研究[D]. 太原: 山西大学, 2010.
- [26] 王珊. LaCoO₃ 钙钛矿制备过程分析及催化 CO 和 NO 消除性能[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2019.
- [27] Tang C W, Wang C B, Chien S H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS[J]. *Thermochim Acta*, 2008, 473: 68–73.
- [28] Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. part A: Theory and applications in Inorganic chemistry (Sixth Edition) [M]. Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, INC. publication, 2009: 419.
- [29] 陈阳, 余高奇, 付霞, 等. 超细钙钛矿型 LaCoO₃ 的制备、表征及光催化性能研究[J]. *材料导报*, 25(17): 84–87.
- [30] 肖秀珍, 卢冠忠, 毛东森. 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]. *上海应用技术学院学报(自然科学版)*, 2014, 14(1): 1–5.
- [31] 孙德华, 杨汉培, 崔素珍, 等. LaCoO₃ 晶格结构内外 Mg 的同步改性及其光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2016, 32(10): 1705–1712.
- [32] 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.
- [33] Dudric, 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.
- [34] 汪山, 李倩, 顾文秀, 等. AgI-BiOCl 复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. *应用化工*, 2021, (7): 1–9.
- [35] 李会亮. 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]. 天津: 天津理工大学, 2012.
- [36] 张春秋. 钴酸镧基纳米粉体的制备及其光催化性能[D]. 成都: 电子科技大学, 2012. ■
- (上接第 162 页)
- [19] Ren Zhiheng, Younis Muhammad Naeem, Wu Hui, *et al.* Design and synthesis of La-modified copper phyllosilicate nanotubes for hydrogenation of methyl acetate to ethanol[J]. *Catalysis Letters*, 2021, 151(10): 3089–3102.
- [20] Chen Liangfeng, Guo Pingjun, Qiao Minghua, *et al.* Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 257(1): 172–180.
- [21] Huang Huijiang, Wang Bo, Wang Yue, *et al.* Partial hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/SiO₂ catalyst modified by sodium silicate[J]. *Catalysis Today*, 2020, 358: 68–73.
- [22] Zhang Bo, Hui Shengguo, Zhang Suhua, *et al.* Effect of copper loading on texture, structure and catalytic performance of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012, 21(5): 563–570.
- [23] Zhao Yujun, Guo Ziyuan, Zhang Haojie, *et al.* Hydrogenation of diesters on copper catalyst anchored on ordered hierarchical porous silica: Pore size effect[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 357: 223–237. ■