

2019-12-28

Electrochemical Preparation and Photocatalytic Performance of LaNiO₃/TiO₂ Nanotube Arrays

Cheng GONG

Ze-yang ZHANG

Si-wan XIANG

Lan SUN

Chen-qing YE

Chang-jian LIN

Recommended Citation

Cheng GONG, Ze-yang ZHANG, Si-wan XIANG, Lan SUN, Chen-qing YE, Chang-jian LIN. Electrochemical Preparation and Photocatalytic Performance of LaNiO₃/TiO₂ Nanotube Arrays[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019 , 25(6): 682-689.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181213

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss6/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181213

Artical ID:1006-3471(2019)06-0682-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(6): 682-689

Http://electrochem.xmu.edu.cn

LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的电化学制备及其光催化性能

弓 程^{1,2,3}, 张泽阳¹, 向思弯^{1,2,3}, 孙 岚^{1,2,3*}, 叶陈清³, 林昌健¹

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学深圳研究院, 深圳 518000;

3. 宁德市师范学院, 特色生物化工材料福建省重点实验室, 福建 宁德 352100)

摘要: 利用脉冲电沉积与高温退火相结合的方法制备了镍酸镧(LaNiO₃)纳米颗粒负载的二氧化钛(TiO₂)纳米管阵列. 修饰于 TiO₂ 纳米管阵列上的 LaNiO₃ 纳米颗粒粒径小(< 10 nm)、分布均匀、负载量可控, 一些 LaNiO₃ 纳米颗粒沉积于 TiO₂ 纳米管内. 紫外可见吸收光谱显示, LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的吸收带边较 TiO₂ 纳米管阵列明显红移, 可见光吸收明显增强. 可见光下光催化降解罗丹明 B(RhB)的结果表明, 脉冲循环沉积 500 次制得的 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的光催化活性最佳, 其对 RhB 光催化降解速率是 TiO₂ 纳米管阵列的 3.5 倍, 并且表现出极好的光催化稳定性.

关键词: LaNiO₃ 纳米颗粒; TiO₂ 纳米管阵列; 可见光光催化; 罗丹明 B

中图分类号: O646; O644

文献标识码: A

基于 TiO₂ 的功能改性材料在诸多领域表现优异, 如光电转换器件、锂电池的负极材料、光分解水制氢、处理废水等^[1-5]. 利用阳极氧化法在纯 Ti 表面形成的 TiO₂ 纳米管阵列排列紧密有序、孔径均匀, 相比于同等质量的其它 TiO₂ 形貌和结构, 比表面积最大, 在光照下可激发的活性位点最多, 因而量子效率很高, 同时能吸附更多的有机污染物, 在光催化降解有机污染物方面被广泛研究^[6-8]. 然而, 由于 TiO₂ 纳米管阵列的禁带宽度为 3.0 ~ 3.2 eV, 因而可见光利用率很低^[9]. 为了突破 TiO₂ 纳米管阵列可见光光催化的瓶颈, 诸多改性方法已被用于窄化 TiO₂ 纳米管阵列光催化剂的禁带宽度. 其中, 半导体种类众多、禁带宽度各异, 通过能带设计, 选择能带匹配的窄带隙半导体对 TiO₂ 纳米管阵列进行改性是改善其可见光响应的有效途径之一^[10-11].

在窄带隙半导体复合方面, 将常规半导体如 CdS、PbS、Fe₂O₃、Cu₂O、ZnFe₂O₄、CuInS₂ 和 MoS₂ 等修饰于 TiO₂ 纳米管阵列上制得复合纳米管阵列已有很多报道^[12-18], 而基于新型半导体进行复合的报

道还比较少. 无机钙钛矿型氧化物(ABO₃)被称为第三代光催化剂材料, 在光降解领域引起了研究者的研究兴趣^[19-21]. 其中镍酸镧(LaNiO₃)作为一种典型的 p 型钙钛矿半导体材料, 因其优良的电学和磁性特点, 在铁电体^[22]、导电薄膜^[23]、电极材料^[24-25]等方面研究甚多. Zhao 等^[26]采用共沉淀法制备 LaNiO₃ 纳米颗粒, 其在可见光照射下能有效地光催化降解偶氮兰. Zhu 等^[27]用溶胶-凝胶法合成了 LaNiO₃ 纳米颗粒, 其可见光降解甲基橙的效率达到了 80%. 因此, 将 LaNiO₃ 纳米颗粒构筑到 TiO₂ 纳米管阵列上有望增强 TiO₂ 纳米管阵列的可见光吸收, 提高其可见光光催化性能.

脉冲电沉积是一种负载细小纳米颗粒的有效方法^[28], 纳米颗粒的尺寸和负载量可以通过改变电量和电流密度等进行调控. 本文首先利用脉冲电沉积法将含 La/Ni 混合物构筑到 TiO₂ 纳米管阵列上, 然后将其进行高温烧结获得粒径小、分散均匀、负载量可控的 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列, 并考察了 LaNiO₃ 纳米颗粒的负载量对 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的光吸收和光催化性能的影响.

收稿日期: 2018-12-12, 修订日期: 2019-01-28 * 通讯作者, Tel: (86-592)2189354, E-mail: sunlan@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(No. 21621091)和广东省自然科学基金(No. 2016A030313845)资助

1 实验

1.1 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的制备

采用电化学阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列. 具体过程为:以洁净的 Ti 箔(2 cm × 2 cm)作为工作电极,铂片为阴极,以 0.5% HF 水溶液为电解液在 20 V 电压下阳极氧化 30 min. 将样品用去离子水清洗并干燥后得到无定形 TiO₂ 纳米管阵列.

采用脉冲电沉积的方法将 LaNiO₃ 纳米颗粒修饰于 TiO₂ 纳米管阵列上,获得 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列,其制备过程如图 1 所示. 脉冲电沉积在两电极体系下进行,Pt 片连接电源负极,TiO₂ 纳米管阵列连接电源正极,以 0.01 mol·L⁻¹ Ni(NO₃)₂,0.01 mol·L⁻¹ La(NO₃)₃ 和 0.01 mol·L⁻¹ Na(NO₃)₃ 的混合溶液为沉积液. 实验参数如图 2 所示,电流的通断时间比为 4:1,在 -40 mA·cm⁻² 的电流密度下进行电沉积,改变脉冲电沉积的脉冲循环次数可以调控 LaNiO₃ 纳米颗粒的沉积量,脉冲循环次数分别为 200、500 和 1000 次. 电沉积完成后,将样品用去离子水冲洗并自然晾干. 最后,将样品放入马弗炉中于 550 °C 退火 2 h,得到 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列. 为进行对比,将阳极氧化制得的无定形 TiO₂ 纳米管阵列于 550 °C 退火 2 h,得到结晶的 TiO₂ 纳米管阵列.

1.2 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的表征

应用日本 Hitachi 公司的 S-4800 扫描电镜观察样品的形貌和膜厚. 采用日本 JEOL 公司的 JEM-2100 透射电镜和日本 Rigaku 公司生产的 Ultima IV 型转靶 X 射线衍射(XRD)仪测试样品的晶体结构,Cu K_α 靶,λ = 0.15406 nm,工作电流 30 mA,工作电压 40 kV,狭缝系统为 1 DS-1 SS-0.15 mmRS. 采用英国 VG 公司的 Quantum 2000 型光电子能谱仪测试样品的元素组成和价态,以 C 1s (284.8 eV) 为基准. 采用美国 Varian 公司的 Cary-5000 型紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)分光

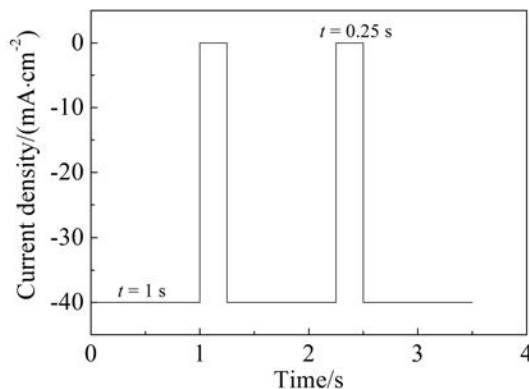


图 2 脉冲电沉积 $I-t$ 图

Fig. 2 Current density-time ($I-t$) curve from pulsed current deposition

光度计检测样品的光吸收特性. 采用日本 Hitachi 公司生产的 F-7000 型荧光分光光度计确定样品的光致发光特性,氙灯光源的激发波长为 360 nm.

1.3 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的光催化性能测试

光催化反应在自制的石英双层夹套反应器中进行. 以罗丹明 B(RhB)为模拟污染物,取 30 mL 浓度为 5 mg·L⁻¹ 的 RhB 溶液放入反应器内层,外层持续通入 30 °C 的冷却水. 将样品(2 cm × 2 cm)放入含 RhB 溶液的上述反应器中,持续搅拌 60 min 以达到吸脱附平衡,采用 500 W 的卤钨灯作为光源,光照强度为 130 mW·cm⁻²,在样品与光源之间加一滤光片滤去 λ < 420 nm 的紫外光. 开始光照后,每隔 30 min 从反应器中取出一定量的 RhB 溶液,使用美国 Unico 公司生产的 UV-2102 型紫外-可见分光光度计测定 RhB 的吸光度随时间的变化,以确定和比较催化剂的光催化活性.

2 结果与讨论

2.1 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的形貌和结构表征

图 3(A)和 3(B)分别为 TiO₂ 纳米管阵列的正面和侧面 SEM 照片. 可以看出,TiO₂ 纳米管阵列平均管内径约 90 nm、平均管长约 400 nm. 图 3(C-E) 为不同反应条件制得的 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的 SEM 照片. 从图 3(C)可以看出,脉冲次数为 200 次时,一些 LaNiO₃ 纳米颗粒成功负载到 TiO₂ 纳米管阵列上,而且纳米颗粒细小、均匀. 随着脉冲循环次数的增加,LaNiO₃ 纳米微粒的负载量也相应地增加(图 3(D)),LaNiO₃ 纳米颗粒的沉

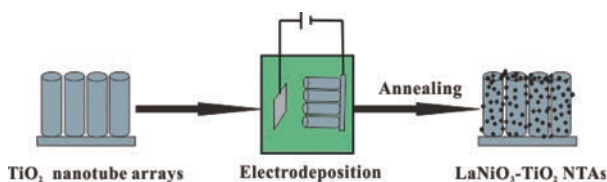


图 1 脉冲电沉积制备 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的流程

Fig. 1 Schematic of the pulse electrodeposition process of LaNiO₃/TiO₂ nanotube arrays

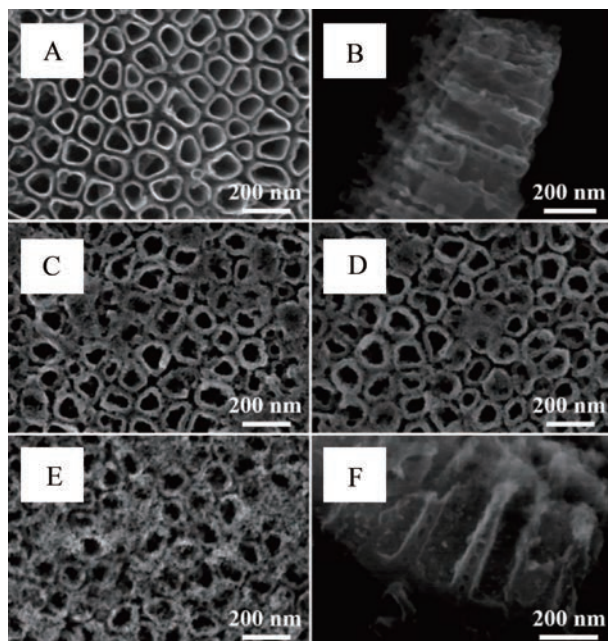


图 3 TiO_2 纳米管阵列的(A)正面和(B)侧面的 SEM 照片和不同反应条件得到的 $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的 SEM 照片:(C) 200 次;(D) 500 次;(E, F) 1000 次

Fig. 3 Top view (A) and cross-sectional (B) SEM images of TiO_2 nanotube arrays, and SEM images of $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ nanotube arrays obtained by pulsed electrodeposition for 200 (C), 500 (D), and 1000 (E, F) cycles

积并未破坏纳米管的形貌. 当循环沉积次数增加到 1000 次时可以看出, LaNiO_3 纳米颗粒开始团聚在 TiO_2 纳米管口, 并堵塞了纳米管道 (图 3(E)). 从其侧面 SEM 照片 (图 3(F)) 可以明显看出, 细小的 LaNiO_3 纳米颗粒均匀沉积到 TiO_2 纳米管的管内.

利用透射电镜研究所负载纳米颗粒的晶体结构. 图 4(A) 为脉冲循环反应 1000 次制得的 $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的低倍 TEM 照片. 图 4(B) 为 4(A) 圆环处的 HRTEM 照片. 其中, 晶面间距为 0.381 nm 和 0.272 nm 的晶格条纹对应于 LaNiO_3 (101) 和 (110) 晶面^[29], 证明沉积在 TiO_2 纳米管阵列上纳米颗粒为 LaNiO_3 .

图 5 是 TiO_2 纳米管阵列和脉冲循环 1000 次制得的 $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的 XRD 谱图. 经 550 °C 退火处理后的 TiO_2 纳米管阵列主要由锐钛矿型 ($2\theta = 25.3^\circ$, JCPDS No. 21-1272) 和金红石型 ($2\theta = 27.5^\circ$, JCPDS No. 21-1272) TiO_2 组成. 在 $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$

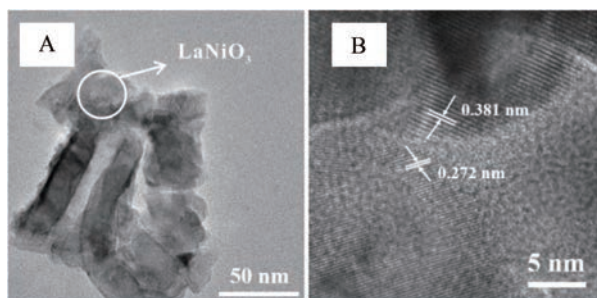


图 4 (A) 脉冲循环 1000 次的 $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的低倍 TEM 照片;(B) (A) 中环形区域的 HRTEM 照片.

Fig. 4 (A) Low magnification TEM image of $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ nanotube arrays prepared by pulsed electrodeposition for 1000 cycles. (B) High resolution TEM image of the circled area in (A)

纳米管阵列样品中, 在 $2\theta = 23.3^\circ$ 和 32.9° 处出现了两个新的衍射峰, 分别对应于 LaNiO_3 的 (101) 和 (110) 晶面 (JCPDS No. 34-1181)^[30], 除了 LaNiO_3 的衍射峰之外没有检测到氧化铁和氧化镧的衍射峰, 表明沉积在 TiO_2 纳米管阵列上的纳米颗粒是 LaNiO_3 .

2.2 $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的光吸收性能

半导体的光吸收能力对其光化学活性有着重要作用. 图 6 是 TiO_2 纳米管阵列和不同脉冲电沉积循环次数下制得的 $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的 DRS 谱图. 从图中可以看出, TiO_2 纳米管阵列在 $\lambda < 390$ nm 的紫外区的光响应是由 TiO_2 的本征吸收所致, 其中在 $\lambda \leq 410$ nm 处的吸收峰是光生空穴

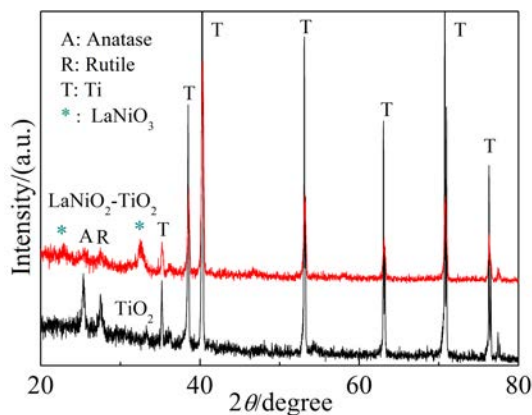


图 5 TiO_2 纳米管阵列和 $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of TiO_2 nanotube arrays and $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ nanotube arrays

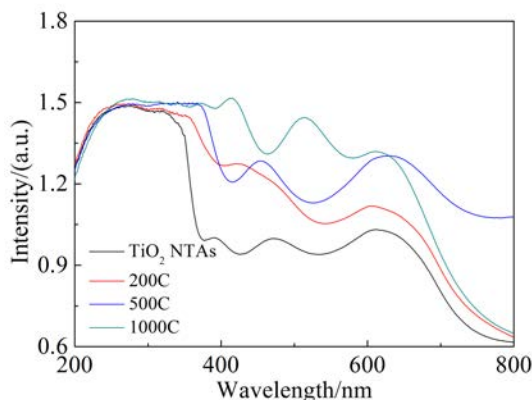


图6 TiO₂ 纳米管阵列和不同脉冲循环次数制得的 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的 DRS 谱图

Fig. 6 DRS spectra of TiO₂ nanotube arrays and LaNiO₃/TiO₂ nanotube arrays prepared by pulsed electrodeposition for different cycles

吸收峰, 其中在 $\lambda \leq 410$ nm 处的吸收峰是光生空穴吸收峰, 而在 470 nm 和 610 nm 左右的吸收峰是由于 TiO₂ 纳米管的亚带隙态引起的^[3]. 而在可见光区 TiO₂ 纳米管阵列几乎没有光响应, 这极大地限制了其对太阳光的利用. 当沉积 LaNiO₃ 纳米颗粒后, 复合样品对可见光产生明显的吸收, 随着脉冲循环次数从 200 次增加到 1000 次, LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的光吸收带边拓展到了约 500 nm, 因此沉积 LaNiO₃ 纳米颗粒后的 TiO₂ 纳米管阵列有望在可见光下表现出良好的光催化性能, 有望实现在太阳光的照射下光催化降解有机污染物.

2.3 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列光催化降解罗丹明 B

罗丹明 B (Rhodamin B, RhB) 是一种常见的鲜红色的偶氮类印染染料, 由于分子中化学稳定的 N=N 双键的存在, 如何对其进行降解处理成为纺织工业的难题之一, 除此之外, 其致癌作用也不容忽视. 因此, 如何有效处理印染废水中的 RhB 成为亟待解决的难题, 为了研究 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的光催化性能, 以 5 mg·L⁻¹ 的 RhB 溶液为目标污染物进行光催化降解测试.

图 7(A) 和 (B) 分别为 TiO₂ 纳米管阵列与脉冲电沉积循环不同次数得到的 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列在卤钨灯 (可见光) 照射下、120 min 内光催化降解 RhB 的浓度变化曲线和动力学曲线 (C_0 与 C 分别为 RhB 的初始溶度和反应时间 t 时的浓度). 从图 7(A) 可以看出, 反应 120 min 后, RhB 有 8.7%

的自降解, 这是由于 RhB 自身的光敏化作用所致; 在 TiO₂ 纳米管阵列存在情况下, RhB 的降解率达到 9.1%, 相比于 RhB 自降解略有增加, 这是由于 RhB 在光敏化作用下光生电子向 TiO₂ 纳米管转移, 一定程度上促进了光生载流子的分离. 由于 TiO₂ 纳米管阵列在可见光下基本无响应, 光催化效率增加有限. 当负载 LaNiO₃ 纳米颗粒后, LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列对 RhB 的光催化降解率显著提高, 其中循环次数为 200 次、500 次、1000 次制得的样品 RhB 的降解率分别为 22.5%、33.6%、28.7%. 可以看出降解率在一定范围内随 LaNiO₃ 纳米颗粒负载量的增加而提高, 然而当循环次数达到 1000 次时, 因 LaNiO₃ 的沉积量过多而形成新的光生电子-空穴的复合中心, MB 的降解率反而下降. 为了进一步直观对比不同样品的降解速率, 根据 Langmuir-Hinshelwood 公式 $\ln(C/C_0) = -kt$, 将 $\ln(C/C_0)$ 对光照时间 t 作图. 从图 7(B) 可以看出, 循环次数为 500 次制得的复合样品光催化性能最好, 其对 MB 的降解速率是 TiO₂ 纳米管阵列的 3.5 倍.

光催化剂的稳定性是考量其能否重复利用的重要因素. 为了考察 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的稳定性, 选取光催化性能最好的脉冲循环 500 次制得的 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列进行了 5 次光催化降解 RhB 实验. 从图 7(C) 可以看出, 5 次循环试验后, LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列对 MB 的光催化降解率仍维持在 33% 左右, 并未明显下降, 表明利用脉冲电沉积与高温退火相结合制备的 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列稳定性好, 能够重复利用.

2.4 PL 光谱

应用 PL 光谱可以研究半导体光生电子和空穴复合行为. 在室温条件下, 将 TiO₂ 纳米管阵列与不同脉冲电沉积循环次数制得的 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列进行 PL 光谱测试, 激发波长为 370 nm. 从图 8 中可以看出, 所有的 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列样品的 PL 光谱强度均低于 TiO₂ 纳米管阵列, 表明 LaNiO₃ 纳米颗粒的负载有效地促进了光生电子从 LaNiO₃ 导带向 TiO₂ 导带的转移, 抑制了光生载流子的复合, 光催化活性增强. 而且, 脉冲循环 500 次制得的 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列的 PL 光谱强度最低, 表明其光生载流子的复合率最低, 因而其光催化性能最优, 这与光催化降解 RhB 实验结果一致.

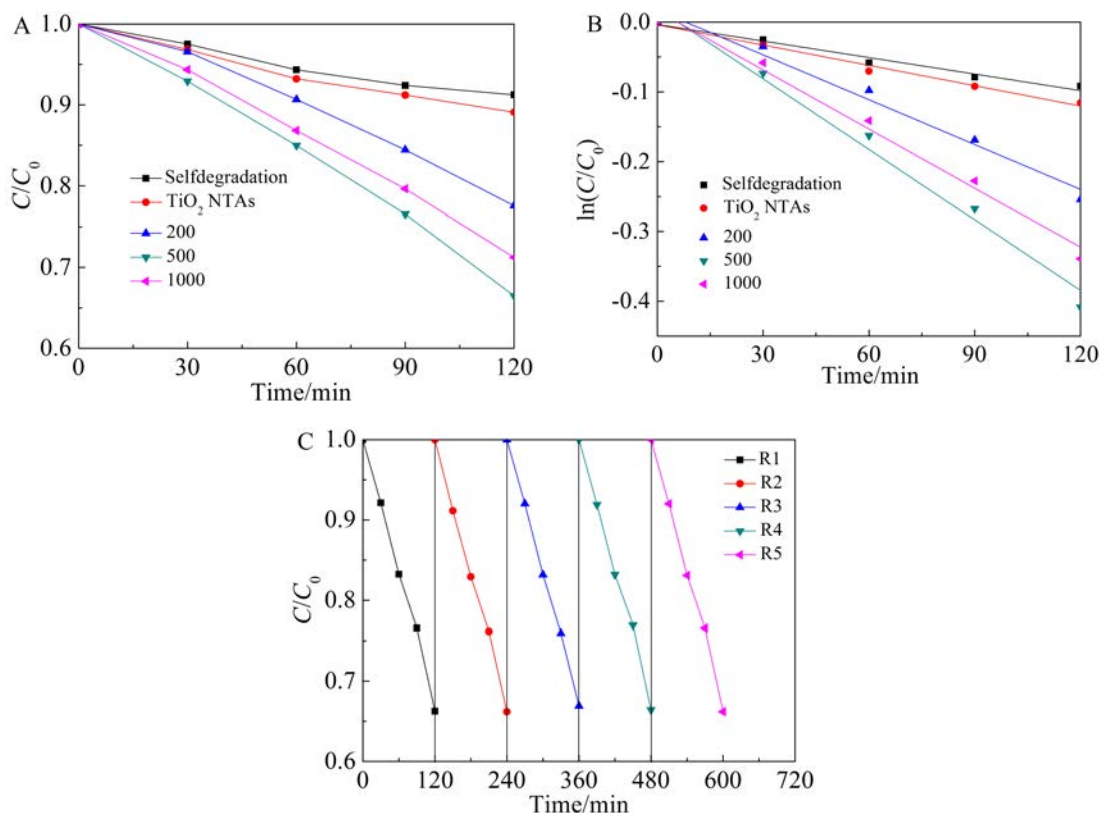


图 7 不同光催化剂处理 RhB 的(A)吸光度变化曲线和(B)动力学曲线以及 $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的稳定性测试(C)

Fig. 7 RhB photodegradation absorbance variation (A) and kinetics curves (B) after different photocatalysis processes, and stability responses of $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ nanotube arrays (C)

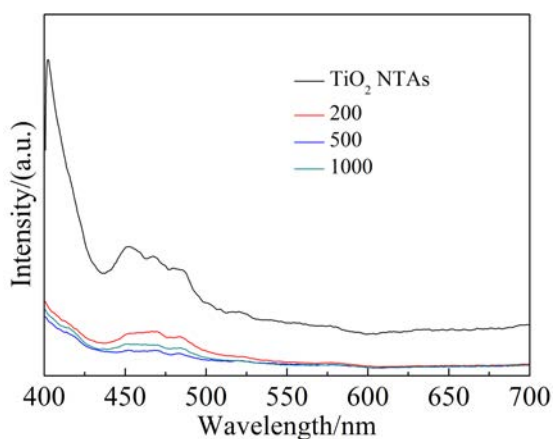


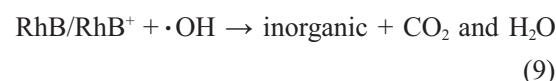
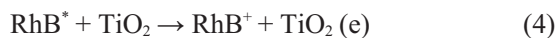
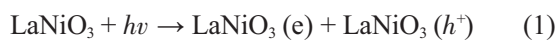
图 8 TiO_2 纳米管阵列和脉冲循环不同次数制得的 $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的 PL 谱图

Fig. 8 Photoluminescence (PL) spectra of TiO_2 nanotube arrays and $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ nanotube arrays prepared by pulsed electrodeposition for different cycles.

2.5 p-n 异质结光催化降解 RhB 机理

TiO_2 纳米管阵列在负载 LaNiO_3 纳米颗粒后

光催化活性显著增强, 主要归因于 p 型半导体 LaNiO_3 和 n 型半导体 TiO_2 在内建电场作用下形成 p-n 结^[32]. 图 9 为 $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列光催化降解 RhB 过程中光生电荷转移和分离示意图. 其反应过程可以通过下述方程描述:



从 TiO_2 纳米管阵列的 DRS 谱图可以确定其带隙是 3.2 eV(图 6). TiO_2 的价带(VB)、导带(CB)位置分别是 3.0 eV 和 -0.2 eV. LaNiO_3 的带隙是

2.26 eV^[33], LaNiO₃ 的导带和价带位置可以借助公式 $E_{CB} = Y - C - 0.5E_g^{[34]}$ 计算得出, 其中 C 表示自由电子能(4.5 eV), Y 表示半导体的电负性, E_g 为带隙能 2.26 eV. 据此, LaNiO₃ 的导带和价带分别为 0.10 eV 和 2.36 eV. 当 LaNiO₃ 纳米颗粒修饰到 TiO₂ 纳米管阵列上后, 两者之间形成 p-n 异质结, 费米能级均发生偏移并趋向于动态平衡, 并在界面和异质结间形成内建电场^[35]. LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列在可见光照射下, 具有可见光响应的 LaNiO₃ 纳米颗粒受激发而产生光生电子(e)和空穴(h⁺)(式(1)). 被激发到 LaNiO₃ 导带的光生电子在 p-n 结内建电场的作用下转移到 TiO₂ 表面(式(2)), 使光生载流子有效分离, 因而光催化性能得以提高. 此外, RhB 分子被吸附在 Ti⁴⁺ 位置^[37], 具有光敏化作用的 RhB 分子在可见光照射下被激发产生光生电子(式(3)). 由于 RhB 分子的 LUMO 轨道比 TiO₂ 的导带更负, 光生电子迁移到 TiO₂ 的导带上(式(4)), 留下带正电的 RhB⁺ 分子有待被进一步氧化分解. RhB 和 LaNiO₃ 转移的光生电子在 TiO₂ 导带上富集, 与吸附的 O₂ 作用形成 ·O₂⁻(式(5)), 同时富集在 LaNiO₃ 价带上的光生空穴与 H₂O(式(6)) 和 OH⁻(式(7)) 作用形成 ·OH, 这些强氧化性的活性基团与 RhB/RhB⁺ 作用将其分解为 CO₂ 和 H₂O 等无污染的无机小分子(式(8)和(9)), 从而达到快速降解 RhB 的效果.

3 结论

通过脉冲电沉积将含 La/Ni 的混合物构筑到

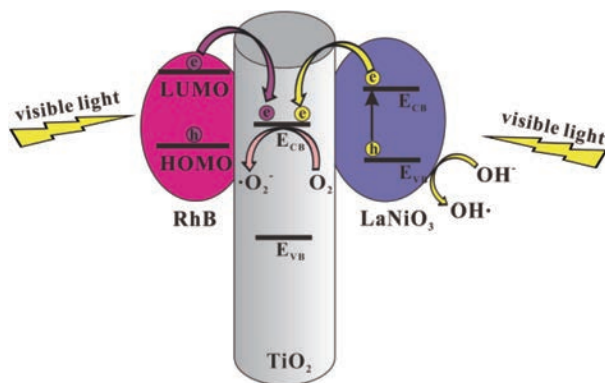


图9 可见光照射下 LaNiO₃/TiO₂ 复合催化剂降解 RhB 机理示意图

Fig. 9 Schematic illustration showing the photodegradation mechanism of RhB using LaNiO₃/TiO₂ nanotube arrays under visible light.

TiO₂ 纳米管阵列上, 再经过高温烧结制得了 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列. 修饰于 TiO₂ 纳米管阵列上的 LaNiO₃ 纳米颗粒粒径小、分布均匀、负载量可控. DRS 光谱显示, LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列对可见光有很好的吸收, 增强了 TiO₂ 纳米管阵列在可见光下的活性. 可见光光催化降解 RhB 的结果表明, 脉冲循环 500 次制得的 LaNiO₃/TiO₂ 纳米管阵列光催化性能最佳, 其对 RhB 的光催化降解速率是 TiO₂ 纳米管阵列的 3.5 倍. 光催化活性的提高源于 RhB 自身光敏化和 p-n 结的共同作用. 光致发光光谱测试结果表明, LaNiO₃ 纳米颗粒的负载极大地降低了 TiO₂ 纳米管阵列的光生电荷复合的几率, 提高了 TiO₂ 纳米管阵列的光量子产率.

参考文献(References):

- [1] Lee K, Mazare A, Schmuki P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9385-9454.
- [2] Zalnezhad E, Maleki E, Banihashemian S M, et al. Wettability, structural and optical properties investigation of TiO₂ nanotubular arrays[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 78: 179-185.
- [3] Li Z, Cui X L, Hao H, et al. Enhanced photoelectrochemical water splitting from Si quantum dots/TiO₂ nanotube arrays composite electrodes[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 66: 9-15.
- [4] Hung S C, Chen Y J. Enhanced field emission properties of tilted graphene nanoribbons on aggregated TiO₂ nanotube arrays[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 79: 115-120.
- [5] Mor G K, Carvalho M A, Varghese O K, et al. A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(2): 628-634.
- [6] Macak J M, Zlamal M, Krysa J, et al. Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts[J]. Small, 2007, 3(2): 300-304.
- [7] Zhang F L, Zhao J C, Zang L, et al. Photoassisted degradation of dye pollutants in aqueous TiO₂ dispersions under irradiation by visible light[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry, 1997, 120(1/3): 173-178.
- [8] Vinodgopal K, Wynkoop D E, Kamat P V. Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO₂ particles using visible light[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(5): 1660-1666.
- [9] Kumar S G, Devi L G. Review on modified TiO₂ photo-

- catalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(46): 13211-13241.
- [10] Shao Z B, Zhu W, Li Z, et al. One-step fabrication of CdS nanoparticle-sensitized TiO₂ nanotube arrays via electrodeposition[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(3): 2438-2442.
- [11] Li D Y, Zhang Y G, Zhang Y L, et al. Fabrication of bidirectionally doped β -Bi₂O₃/TiO₂-NTs with enhanced photocatalysis under visible light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 258: 42-49.
- [12] Wang C L, Sun L, Yun H, et al. Sonoelectrochemical synthesis of highly photoelectrochemical active TiO₂ nanotubes by incorporating CdS nanoparticles[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(29): 295601.
- [13] Kang Q, Liu S H, Yang L X, et al. Fabrication of PbS nanoparticle-sensitized TiO₂ nanotube arrays and their photoelectrochemical properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(3): 746-749.
- [14] Wu Q, Ouyang J J, Xie K P, et al. Ultrasound-assisted synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO₂ nanotube array photocatalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 199: 410-417.
- [15] Wang M Y, Sun L, Lin Z Q, et al. p-n Heterojunction photoelectrodes composed of Cu₂O-loaded TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(4): 1211-1220.
- [16] Wang M Y, Sun L, Cai J H, et al. A facile hydrothermal deposition of ZnFe₂O₄ nanoparticles on TiO₂ nanotube arrays for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(39): 12082-12087.
- [17] Guo L, Yang Z, Marcus K. MoS₂/TiO₂ heterostructures as nonmetal plasmonic photocatalysts for highly efficient hydrogen evolution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 11(1): 106-114.
- [18] Yun J H, Ng Y H, Huang S J, et al. Wrapping the walls of n-TiO₂ nanotubes with p-CuInS₂ nanoparticles using pulsed-electrodeposition for improved heterojunction photoelectrodes[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(40): 11288-11290.
- [19] Farhadi S, Amini M. M, Mahmoudi F. Phosphotungstic acid supported on aminosilica functionalized perovskite-type LaFeO₃ nanoparticles: a novel recyclable and excellent visible-light photocatalyst[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(105): 102984-102996.
- [20] Hamadi H, Kooti M, Afshari M, et al. Magnetic nanoparticle supported polyoxometalate: An efficient and reusable catalyst for solvent-free synthesis of α -aminophosphonates[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, 2013, 373: 25-29.
- [21] Dolbecq A, Mialane P, Keita B, et al. Polyoxometalate-based materials for efficient solar and visible light harvesting: application to the photocatalytic degradation of azo dyes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(47): 24509-24521.
- [22] Detalle M, Remiens D. Chemical and physical characterization of LaNiO₃ thin films deposited by sputtering for top and bottom electrodes in ferroelectric structure[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(15): 3596-3603.
- [23] Bao D H, Yao X, Wakiya N, et al. Preparation of conductive LaNiO₃ film electrodes by a simple chemical solution deposition technique for integrated ferroelectric thin film devices[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003, 36(10): 1217-1221.
- [24] Delobelle P, Wang G S, Fribourg-Blanc E, et al. Indentation modulus and hardness of Pb(Zr, Ti)O₃ sol-gel films deposited on Pt and LaNiO₃ electrodes: An estimation of the C_{ij}^D compliances[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(1): 223-230.
- [25] Miyazaki H, Suzuki H, Naoe T, et al. Piezoelectric and fatigue properties of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin films on LaNiO₃ thin film electrode[J]. *Ferroelectrics*, 2006, 335: 51-59.
- [26] Zhao X H, Liu Y P, Hardin I. Determination of biodegradation products from sulfonated dyes by pleurotus ostreatus using capillary electrophoresis coupled with mass spectrometry[J]. *Biotechnology Letters*, 2005, 27: 69-72.
- [27] Zhu J(朱静), Zhang N(张宁), Zhong J L(钟金莲), et al. Preparation of La-Ni mixed oxides by solid phase method and their photocatalytic activity[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2006, 14(3): 48-51.
- [28] Tu Z M(屠振密), Li N(李宁), Hu H L(胡会利), et al. Electrodeposition nanocrystalline Technology(电沉积纳米晶材料技术)[M]. Shanghai: National Defense Industry Press(国防工业出版社), 2008.
- [29] Gou G, Grinberg I, Rappe A M, et al. Lattice normal modes and electronic properties of the correlated metal LaNiO₃[J]. *Physical Review B: Condensed Matter Materials Physics*, 2011, 84(14): 144101.
- [30] Li Y Y, Yao S S, Wen W, et al. Sol-gel combustion synthesis and visible-light-driven photocatalytic property of perovskite LaNiO₃[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 491(1/2): 560-564.
- [31] Lai Y K, Sun L, Chen Y C, et al. Effects of the structure

- of TiO₂ nanotube array on Ti substrate on its photocatalytic activity[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2006, 153(7): D123-D127.
- [32] Yu J G, Wang W G, Cheng B. Synthesis and enhanced photocatalytic activity of a hierarchical porous flowerlike p-n junction NiO/TiO₂ photocatalyst [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2010, 5(12): 2499-2506.
- [33] Amana D, Zakia T, Mikhaila S, et al. Synthesis of a perovskite LaNiO₃ nanocatalyst at a low temperature using single reverse microemulsion[J]. Catalysis Today, 2011, 164(1): 209-213.
- [34] Zhang Y L, Schultz A M, Salvador P A, et al. Spatially selective visible light photocatalytic activity of TiO₂/BiFeO₃ heterostructures[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(12): 4168-4174.
- [35] Sarkar A, Singh A. K, Sarkar D, et al. Three-dimensional nanoarchitecture of BiFeO₃ anchored TiO₂ nanotube arrays for electrochemical energy storage and solar energy conversion[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(9): 2254-2263.

Electrochemical Preparation and Photocatalytic Performance of LaNiO₃/TiO₂ Nanotube Arrays

GONG Cheng^{1,2,3}, ZHANG Ze-yang¹, XIANG Si-wan^{1,2,3}, SUN Lan^{1,2,3*},

YE Chen-qing³, LIN Chang-jian¹

(1. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China;

2. Shenzhen Research Institute of Xiamen University, Shenzhen 518000, China; 3. Fujian Provincial

Key Laboratory of Featured Materials in Biochemical Industry, Ningde Normal University, Ningde 352100, Fujian Province, China)

Abstract: The LaNiO₃/TiO₂ nanotube arrays were prepared by pulse electrodeposition combined with high temperature annealing. The LaNiO₃ nanoparticles modified on the TiO₂ nanotube arrays had small particle size (< 10 nm), uniform distribution and controllable loading. Some LaNiO₃ nanoparticles were deposited inside the TiO₂ nanotubes. The UV-visible absorption spectra displayed that the absorption band edge of LaNiO₃/TiO₂ nanotube arrays was obviously red-shifted as compared with that of TiO₂ nanotube arrays, and the visible light absorption was enhanced significantly. The photocatalytic degradation results of rhodamine B (RhB) under visible light showed that the LaNiO₃/TiO₂ nanotube arrays prepared by pulse electrodeposition for 500 cycles had the optimum photocatalytic activity, and the photocatalytic degradation rate of RhB was 3.5 times that of TiO₂ nanotube arrays. Furthermore, the LaNiO₃/TiO₂ nanotube arrays presented the excellent photocatalytic stability.

Key words: LaNiO₃ nanoparticles; TiO₂ nanotube arrays; visible-light-induced photocatalysis; rhodamine B