

铜源对溶胶-凝胶法制备 La_2CuO_4 晶体及光学性能的影响

李意峰* 黄剑锋 曹丽云 吴建鹏

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

摘要: 以硝酸镧为镧源, 柠檬酸为络合剂, 水为溶剂, 分别以硫酸铜、氯化铜和硝酸铜为铜源, 采用溶胶-凝胶法制备了 La_2CuO_4 纳米晶。通过热重-示差扫描量热(TG-DSC), X 射线衍射(XRD), 红外光谱(IR), 透射电子显微镜(TEM)和紫外-可见-近红外光谱(UV-Vis-NIR)等方法对 La_2CuO_4 粉体进行了测试和表征; 研究了不同铜源对前驱体及 La_2CuO_4 粉体的热性能、相组成、官能团、显微结构及光学性能的影响。结果表明: 以硫酸铜和氯化铜为铜源, 600 °C 煅烧保温 2 h, 产物均含有杂质相, 而以硝酸铜为铜源时, 可获得单一的正交晶型的 La_2CuO_4 物相, 晶粒尺寸 80~100 nm。根据 UV-Vis-NIR 分析, La_2CuO_4 的光学带隙依次为 1.193 eV, 1.258 eV, 1.380 eV。

关键词: 铜酸镧; 溶胶-凝胶法; 铜源; 光学性质

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)05-0927-05

Effects of Different Copper Sources on Preparation and Optical Property of La_2CuO_4 Crystallites Synthesized by Sol-Gel Process

LI Yi-Feng* HUANG Jian-Feng CAO Li-Yun WU Jian-Peng

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: La_2CuO_4 crystallites were prepared via a sol-gel process using lanthanum nitrate as lanthanum source, citric acid as complexing agent, distilled water as solvent agent, and copper sulfate, copper chloride and copper nitrate as copper source respectively. The influences of different copper sources on thermal property, phase composition, functional group, microstructure and optical property of the as-prepared La_2CuO_4 crystallites were investigated by thermogravimetric-differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, infrared spectrum, transmission electron microscope and UV-Vis-NIR spectrophotometer. The results show that impurity phases will be introduced when copper sulfate or copper chloride is used as copper source. Pure La_2CuO_4 crystallites can be obtained after calcining at 600 °C for 2 h when the copper source is copper nitrate, and the crystallites exhibit an orthogonal structure with grain size of 80~100 nm. By UV-Vis-NIR spectral analysis, the corresponding optical band gap of La_2CuO_4 crystallites is about 1.193 eV, 1.258 eV and 1.380 eV, when the copper source is copper sulfate, copper chloride and copper nitrate, respectively.

Key words: lanthanum cuprate; sol-gel process; copper source; optical property

La_2CuO_4 是一种层状类钙钛矿型(A_2BO_4)复合氧化物, 由钙钛矿层(ABO_3)和盐岩层(AO)沿 c 轴方向以

1:1 的比例相互交叠组成, 它是一种 p 型半导体材料^[1-3]。由于 La_2CuO_4 及 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (M 为 Ba、Sr、Ca

收稿日期: 2011-09-25。收修改稿日期: 2011-12-30。

国家自然科学基金(No.50942047, No.51102196); 陕西省教育厅自然科学基金专项基金(No.2010JK444); 陕西省教育厅自然科学基金专项(No.11JK0820); 陕西省自然科学基金(No.2010JM6001); 陕西科技大学研究生创新基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sustlyf@163.com

等)系列化合物是两种不同结构的交替组合,除具有与钙钛矿结构(ABO_3)相类似的一些性能外,还具有一系列的独特性能,如超导性^[4-7],高效催化性能等^[8-10]。

目前,有关 La_2CuO_4 的研究主要集中于超导及有害气体催化消除领域(汽车尾气催化净化^[11]、氮氧化物催化消除^[12]),而对其催化分解水,制备氢能源领域的报道较少。未掺杂和掺杂的 La_2CuO_4 可以作为催化分解水的光电极材料,并且要求禁带宽度应该在 1.2~2.1 eV 之间,以得到较好的光催化效率,根据 Spijker 的研究^[13], La_2CuO_4 可以作为光电阴极材料,并测得光电流为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

至今,已报道的有关制备 La_2CuO_4 粉体方法主要有固相反应法^[14-15],水热法^[16-17],聚乙二醇凝胶法^[18],自蔓延燃烧法^[19]等。这些方法虽然可以获得 La_2CuO_4 粉体,但存在合成活化能较高,产物粒径较大,合成过程不易控制等缺点,且有关铜源对制备 La_2CuO_4 粉体的影响以及其光学性能罕见报道。本文以多配体柠檬酸为络合剂,采用操作相对简单,可控性强,成本较低的无机盐溶胶-凝胶法制备 La_2CuO_4 纳米晶,并研究了不同铜源制备的 La_2CuO_4 粉体在紫外-可见-近红外范围内的光学性质,得到了 La_2CuO_4 的光学带隙,为制备氢能源的光电极材料领域的研究奠定一定的基础。

1 实验部分

以分析纯的硝酸镧($La_2(NO_3)_3 \cdot nH_2O$)为镧源,柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)为络合剂,水为溶剂,分别以分析纯的硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$),氯化铜($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)或硝酸铜($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)为铜源。按物质的量比 $n_{La^{3+}}:n_{Cu^{2+}}=2:1$,分别称取一定量的镧源和铜源,加入蒸馏水中,搅拌配制成透明溶液。然后,向溶液中加入适量的柠檬酸(与金属阳离子总和的物质的量比为 1:1),搅拌得到淡蓝色均相溶液,常温下搅拌 1 h,形成深

蓝色的均匀溶胶。将上述溶胶于 80°C 鼓风干燥,使其形成干凝胶。将研细的干凝胶置于马弗炉中,以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率从室温升温至 600°C ,保温 2 h,得到 La_2CuO_4 粉体。

采用 STA 409 PC 型热分析仪,以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率,从 20°C 持续升温至 1100°C ,对前驱物进行热重-示差扫描量热(thermogravimetric-differential scanning calorimetry, TG-DSC)分析,研究其热行为。采用 D/max2000PC 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪(Cu 靶, $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ 。石墨单色器,闪烁计数器,工作电压为 40 kV ,电流为 100 mA ,步进扫描,步长 0.02° ,扫描速率 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $2\theta=15^\circ \sim 75^\circ$)对产物进行物相分析。采用 EQUINOX 55 型分光光度计测量前驱物的红外(infrared, IR)光谱。采用 JEM-3010 型透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)(样品用乙醇分散,超声 20 min,加一滴样品在镍网上制成电镜观察样品,工作电压 100 kV)观察粉体的微观形貌及粒径大小。用 Lambda950 UV/VIS/NIR photometer 测试样品的紫外-可见-近红外吸收光谱,进而对样品的光学性质进行分析。

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 及 XRD 分析

图 1 是不同铜源制备的前驱体的 TG-DSC 曲线,在图(a),(b)和(c)中,DSC 曲线在 100°C 附近的吸热峰是由于前驱体中水分的排除引起的; 300°C 附近的放热峰归因于柠檬酸络合物的分解,对应的 TG 曲线上均出现台阶型失重。以硫酸铜和氯化铜为铜源时, La_2CuO_4 的合成峰值温度较高,分别为 671.2°C 和 688.6°C ,这是由于金属离子与 SO_4^{2-} 和 Cl^- 络合引起的杂质相的生成,导致了后期热处理过程中合成温度升高;以硝酸铜为铜源时,合成温度

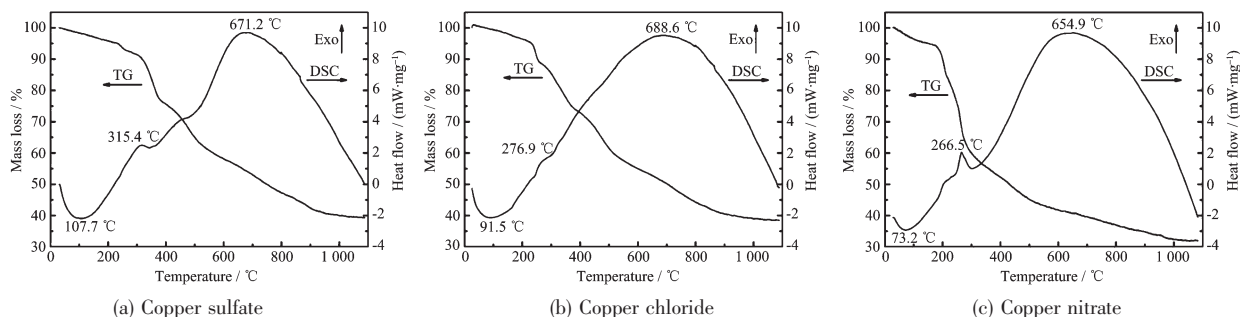


图 1 不同铜源制备的前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of precursors prepared with different copper sources

为 $654.9\text{ }^\circ\text{C}$, 相对较低。从图(a),(b)和(c)中可以看出, 不同铜源条件的 DSC 曲线, 都有一个较宽的放热合成峰, 合成温度均在 $500\sim 1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内。

图 2 是不同铜源制备的粉体的 XRD 图。从图中可以看出, 只有以硝酸铜为铜源, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧保温 2 h 后, 可以制备出单一的正交晶型的 La_2CuO_4 物相, 此时衍射峰与标准卡片(PDF No.38-0709)是相符的。当以硫酸铜为铜源时, 虽然 La_2CuO_4 相仍为主晶相, 但产物中含有 $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 和 LaCuO_3 杂质相; 以氯化铜为铜源时, 产物中含有 LaOCl 和 LaCuO_3 杂质相。这是由于分别以硫酸铜和氯化铜为铜源时, 根据配位化学, 配位原子的电负性按 $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^-$ 的顺序升高, NO_3^- 的配位原子电负性相对较小, 络合产物不稳定, 而 SO_4^{2-} 和 Cl^- 与部分金属阳离子发生了络合反应, 生成的水合络合物较稳定, 络合物的生成导致了后期热处理过程中杂质相的生成, 这与 TG-DSC 分析是吻合的。

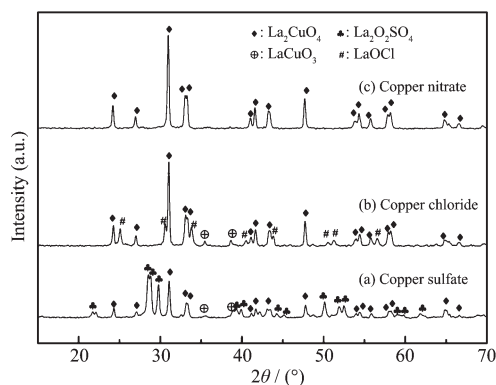


图 2 不同铜源制备的粉体的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the La_2CuO_4 crystallites prepared with different copper sources

2.2 IR 及 TEM 分析

从不同铜源制备的前驱体的红外光谱 (图 3)中

可以看出, $3\ 440\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由于 H_2O 的引入而引起, 在 $1\ 385\text{ cm}^{-1}$ 处为 NO_3^- 的特征振动峰。 $1\ 596\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 642\text{ cm}^{-1}$ 附近为柠檬酸盐中 $-\text{COO}-$ 的特征峰; 图 3(a) $1\ 722\text{ cm}^{-1}$ 和(c) $1\ 718\text{ cm}^{-1}$ 处为柠檬酸盐中未参与络合的羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 而图 3 (b) $1\ 748\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为柠檬酸盐与 Cl^- 发生卤代反应造成的。在 895 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 附近为 $\text{La}-\text{O}$ 的特征吸收峰, 608 cm^{-1} 和 540 cm^{-1} 附近为 $\text{Cu}-\text{O}$ 的特征峰, 说明阳离子与柠檬酸发生了络合反应。图 3(a)中 $1\ 318\text{ cm}^{-1}$, $1\ 180\text{ cm}^{-1}$, $1\ 071\text{ cm}^{-1}$ 处和(b)中 $1\ 323\text{ cm}^{-1}$, $1\ 182\text{ cm}^{-1}$, $1\ 072\text{ cm}^{-1}$ 处分别为 La^{3+} 与 SO_4^{2-} 和 Cl^- 发生络合反应, 生成水合络合物而引起的吸收峰, 这与 XRD 分析结果是吻合的。

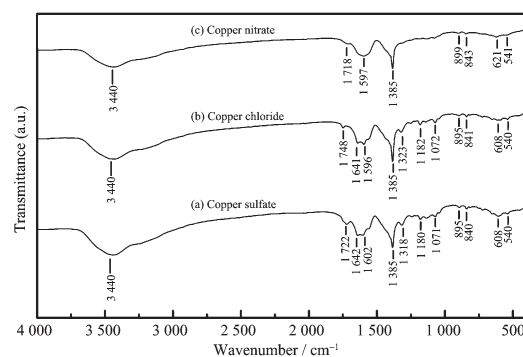


图 3 不同铜源制备的前驱体的 IR 谱

Fig.3 IR spectra of the precursors prepared with different copper sources

图 4 为不同铜源制备的 La_2CuO_4 粉体的 TEM 照片, 从图中可以看出, 3 种铜源制备的产物晶粒主要为正交晶型结构, 以硫酸铜和氯化铜为铜源时, 含有一些杂质相组成的形状不规则的晶粒; 以硝酸铜为铜源时, 晶粒形貌基本一致, 分布均匀, 尺寸为 $80\sim 100\text{ nm}$ 。

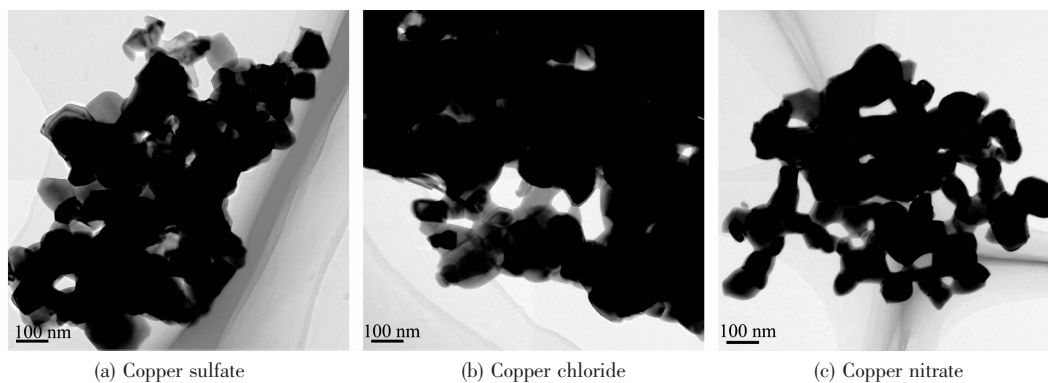


图 4 不同铜源制备的 La_2CuO_4 粉体的 TEM 图

Fig.4 TEM images of the La_2CuO_4 crystallites prepared with different copper sources

2.3 UV-Vis-NIR 分析

图5为不同铜源制备的 La_2CuO_4 粉体的 UV-Vis-NIR 吸收光谱,从图中可以看出,在 200~800 nm 范围内,3 个样品都有一个较宽的吸收带,并且峰型比较相似,只是吸收强度有所变化;此外,在近红外波段,也有一定强度的吸收,吸收强度曲线的交叉,可能是由于杂质相的存在,对吸收产生了一定的抑制作用,造成了在近红外范围内吸收强度的降低。

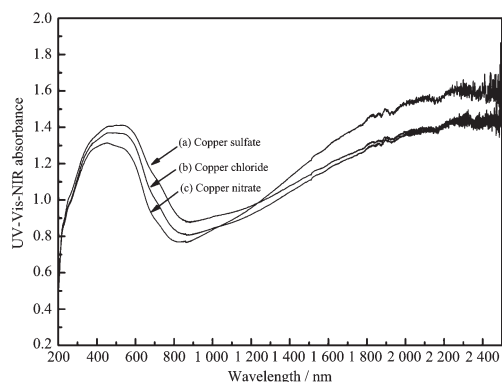


图5 不同铜源制备的 La_2CuO_4 粉体的 UV-Vis-NIR 吸收光谱

Fig.5 UV-Vis-NIR absorption spectra of the La_2CuO_4 crystallites prepared with different copper sources

图6为不同铜源制备的 La_2CuO_4 粉体的 $h\nu$ 和 $(\alpha h\nu)^2$ 的关系曲线,根据紫外-可见吸收边可以推算半导体的禁带宽度。半导体材料的电子带间跃迁,其光吸收系数和光子能量乘积的二次方 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 $h\nu$ 呈线性关系^[20],即:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

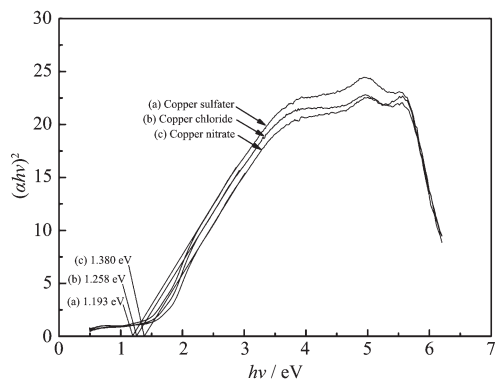


图6 不同铜源制备的 La_2CuO_4 粉体的 $h\nu$ 和 $(\alpha h\nu)^2$ 的关系曲线

Fig.6 Relationship between $(\alpha h\nu)^2$ and $h\nu$ of the La_2CuO_4 samples prepared with different copper sources

式(1)中 α 为光吸收系数, h 为普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), ν 为光的频率, A 是一个常量, E_g 代表材料的禁带宽度。图6中,通过曲线线性部分外推,可以得到,分别以硫酸铜、氯化铜和硝酸铜为铜源时,产物的光学带隙分别为 1.193, 1.258 和 1.380 eV,以硫酸铜和氯化铜为铜源时, $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, LaOCl 和 LaCuO_3 杂质相的存在,造成吸收带边红移(图5),引起光学带隙减小。

3 结论

以硝酸铜为铜源,采用溶胶-凝胶法,可以在较低的温度下(600 °C)制备出单一相的 La_2CuO_4 纳米晶,晶粒尺寸为 80~100 nm。而以硫酸铜或氯化铜为铜源时,由于 SO_4^{2-} 和 Cl^- 分别与部分金属阳离子发生络合反应,生成较稳定的络合产物,导致 La_2CuO_4 相的合成温度较高,在 600 °C 煅烧后有杂质相生成。分别以硫酸铜、氯化铜和硝酸铜为铜源时,产物的光学带隙依次增加,分别为 1.193, 1.258 和 1.380 eV。

参考文献:

- [1] Sanchez R D, Torri R M, Rettori C, et al. *Electrochim. Acta*, **1995**, **40**(2):209-212
- [2] ZHAO Wei-Jie(赵伟杰), ZHAO Hui(赵辉), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2007**, **24**(12):1409-1412
- [3] ZHOU Xiao-Hua, CAO Quan-Xi, HU Ying, et al. *Sens. Actuators B*, **2001**, **77**:443-446
- [4] LI Wen-Feng(黎文峰), JIA Zhong-Wei(贾忠伟). *Supercond. (Chao dao Jishi)*, **2006**, **36**(5):369-372
- [5] Sugai S, Takayanagi Y, Hayamizu N, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2008**, **69**:3058-3063
- [6] ZU Min(祖敏), ZHANG Ying-Zi(张鹰子), WEN Hai-Hu(文海虎). *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2008**, **57**(11):7257-7261
- [7] Lan Y C, Chen X L, Cao Y G, et al. *Phys. C*, **2000**, **336**:151-156
- [8] ZHU Ling(朱玲), WANG Xue-Zhong(王学中), LIANG Cun-Zhen(梁存珍). *J. Chin. Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2006**, **24**(5):528-533
- [9] Gao L Z, Chua H T, Kawi S. *J. Solid State Chem.*, **2008**, **181**:2804-2807
- [10] Gao L Z, Sun G B, Kawi S. *J. Solid State Chem.*, **2008**, **181**:7-13
- [11] LIU Yu(刘钰), YANG Xiang-Guang(杨向光), LIU Yu-Min

- (刘玉敏), et al. *Acta Phys. Chem. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **1999**,**15**(6):505-511
- [12]Li Z Gao, Hui T C. *J. Solid State Chem.*, **2008**,**181**:2804-2807
- [13]Spijker H, Simon D, Ooms F. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**,**33**:6414-6419
- [14]YANG Dong-Sheng(杨东升), WU Bai-Mei(吴柏枚), ZHENG Wei-Hua(郑卫华), et al. *Chin. J. Low Temp. Phys. (Diwen Wuli Xuebao)*, **2001**,**23**(1):44-47
- [15]Hirayama T, Nakagava M, Oda Y. *Solid State Commun.*, **2000**,**113**:121-124
- [16]Ling C, Dong C, Huang Y Z, et al. *Solid State Commun.*, **2000**,**114**:107-111
- [17]ZHANG Yue(张悦), ZHANG Lei(张磊), DENG Ji-Guang(邓积光), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009**,**30**(4):347-354
- [18]ZHAO Zhen(赵震), YANG Xiang-Guang(杨向光), WU Yue(吴越). *Acta Phys. Chem. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **1997**, **13**(4):344-350
- [19]WANG Xiao-Hui(王晓辉), ZHOU Yan-Chun(周延春). *Chin. J. Mar. Res. (Cailiao Yanjiu Xuebao)*, **2001**,**15**(4):387-393
- [20]Farg A A M. *Acta Part A*, **2006**,**65**:667-672