

钙钛矿型氧化物薄膜的制备 及光催化降解染料的研究进展

张艳苹^{1,2} 刘海峰^{2*} 霍冀川²

(1.西南科技大学材料科学与工程学院,绵阳 621010;2.西南科技大学分析测试中心,绵阳 621010)

摘 要 钙钛矿型复合氧化物拥有很高的光催化活性,研究此类氧化物薄膜的制备技术及光催化特性,对促进其在印染废水治理方面的应用,具有重大的实用价值。首先介绍了该类氧化物的光催化机理,简要概括了制备钙钛矿型复合氧化物纳米薄膜常用的几种生长技术,对该类薄膜在光催化降解染料方面进行了综述,最后预测了钙钛矿型复合氧化物薄膜在该领域的研究重点并展望了发展前景。

关键词 钙钛矿,纳米薄膜,制备,光催化,染料

Progress in preparation and photocatalytic property of perovskite-type oxide thin film for dye degradation

Zhang Yanping^{1,2} Liu Haifeng² Huo Jichuan²

(1.School of Materials Science and Engineering,Southwest University of Science and Technology,Mianyang 621010;2.Analytical and Testing Center,Southwest University of Science and Technology,Mianyang 621010)

Abstract The perovskite-type oxide thin film has high photocatalytic activity.It is of great practical value to study the preparation technology and photocatalytic performance of films,thus promote its application in printing and dyeing wastewater treatment.First,the photocatalytic mechanism of perovskite type oxides thin film was introduced in detail,then the characteristics of several common preparation techniques were briefly summarized.Based on the existing research,the application of film in the photocatalytic degradation of dyes was reviewed.Finally,the research emphasis and future development of thin film in this field were prospected.

Key words perovskite,nano-thin film,preparation,photocatalysis,dye

科技的进步使得工农业快速发展,同时也产生了大量的工业废水,而印染废水属于最难降解的工业废水之一^[1]。印染废水的特点有颜色深、有机物含量高,使用传统的生化法对染料废水的化学需氧量(COD)去除率仅 20%~30%,特别是在脱色方面很难令人满意。钙钛矿型氧化物(ABO_3)具有特殊的晶体构型及稳定的物化性能,已普遍应用于化学传感器^[2]、电极材料^[3]和磁性材料^[4]等领域。此外,由于钙钛矿型氧化物拥有很高的光催化活性^[5],使其在光催化降解有机染料领域具有重大的潜在价值。与传统的二氧化钛(TiO_2)光催化材料相比,钙钛矿型氧化物具有禁带较窄、光吸收范围较宽、太阳

光利用率较高和电子-空穴的复合率较低^[6]等优点。但是使用钙钛矿氧化物粉体处理印染废水时,大量粉体悬浮于水体中造成二次污染,进一步处理难度大,且粉体的凝聚沉积会导致大量活性成分损失^[7]。因此,将钙钛矿型氧化物制成纳米薄膜的研究逐步开展起来,生长该类薄膜的技术也越来越多。

笔者主要对几种常用的钙钛矿型氧化物薄膜的制备方法进行了归纳总结,综述了该类薄膜在光催化降解染料废水领域的应用进展,并且分析了其在此领域存在的研究难题以及发展前景,期望对钙钛矿型氧化物薄膜光催化性能的进一步探索及应用有一定的参考作用。

基金项目:国家自然科学基金(51502249);四川省教育厅科研基金(16ZA0133);西南科技大学博士基金(15zx7105)

作者简介:张艳苹(1991-),女,硕士,主要研究方向为纳米材料。

联系人:刘海峰(1983-),男,博士,副教授,主要从事功能材料的研究。

1 钙钛矿型氧化物光催化机理

光催化作用是通过光能进行物质转化的一种方法,是物质在光与催化剂共同作用下产生的化学反应。物质的光催化活性与组成该物质的原子的电子层构型息息相关,其能带结构决定了其光催化特性。

立方晶系的钙钛矿型氧化物催化剂,A 原子位于立方体的八个角顶,与 12 个 O 配位,其半径较大,起稳定结构作用;B 原子处于立方体体心,与 6 个 O 配位,其通常是离子半径较小的过渡金属;O 则处在立方体各棱边的中心位置。钙钛矿型氧化物禁带宽度较小,能利用可见光而产生电子跃迁,其光催化反应机理可表述为^[8]:在钙钛矿型氧化物中,价带由低能态的 O 离子的 $2p$ 轨道形成,而导带由费米能级附近的 B 位阳离子的 $3d$ 轨道形成,当接受能量 $\geq E_g$ 的光照射后,价带电子被激发跃迁至导带,产生电子-空穴对,在电场作用下分离、迁移到粒子表面^[9],然后与水及溶解氧作用,产生高化学活性的氢氧基团($\cdot OH$)和过氧基团($HO_2\cdot$)等,使催化剂表面吸附氧转化为高活性氧,进而与吸附在催化剂表面的有机物产生氧化还原反应,并将其降解^[10]。因此,不同的 A、B 位离子决定了钙钛矿型氧化物的光催化性能。

2 钙钛矿型氧化物纳米薄膜的制备

许多普通薄膜的合成方法都已广泛应用于钙钛矿型氧化物薄膜的生长。钙钛矿型复合氧化物纳米薄膜的生长技术主要有磁控溅射(MS)、分子束外延(MBE)、溶胶-凝胶法(Sol-Gel)、脉冲激光沉积(PLD)、化学气相沉积(CVD)和高分子辅助沉积(PAD)等。

2.1 磁控溅射法

磁控溅射法是指电子在电场的作用下与溅射的氩气(Ar)发生碰撞,气体辉光放电形成等离子体,而电离出来的 Ar 正离子高速轰击阴极靶材,靶材溅射出的靶原子或分子在基底上沉积成膜。磁控溅射法具有以下优点:(1)所有材料都能溅射,特别是高熔点、低蒸汽压物质;(2)薄膜与基底的附着性很好;(3)溅射膜密度高,纯度高;(4)膜厚可控性和重复性好。磁控溅射法的局限性:溅射设备复杂且需要高压装置,成膜速率低,基片温升大且易受杂质气体影响等。

张玉芹等^[11]阐述了磁控溅射制备薄膜的基本

原理及过程,研究了溅射过程中的可控参数(溅射功率、温度、溅射气压、氧分压)对钛酸锶钡[(Ba,Sr)TiO₃]薄膜特性的影响。王梦等^[12]采用磁控溅射法在铂/钛/二氧化硅/锗(Pt/Ti/SiO₂/Si)基片上生长了(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜,研究结果表明,较高基片温度(600℃)有利于钙钛矿相形成,可调节磁控溅射参数以获得(111)、(001)、(110)单一取向的薄膜。Cao 等^[13]运用磁控溅射法在铝酸镧(LaAlO₃)衬底上生长了铁酸铋(BiFeO₃)薄膜,该薄膜表面均匀致密,在 12kV/cm 的施加电场下,具有 40 $\mu C/cm^2$ 的大饱和极化。

2.2 分子束外延法

分子束外延是一种在单晶基底上合成高质量外延薄膜的新方法,其原理是在超真空环境下,使用蒸发源(电子束、激光等)来蒸发所需组分,蒸汽经小孔形成分子束或原子束后直接喷射到单晶基底上,通过调控分子束对基底的沉积,可控制分子或原子以晶格排列按层状方式“生长”在基底上形成薄膜。该技术的优势在于:(1)外延生长温度低,降低了晶格失配效应;(2)膜层成分和浓度可随源的改变而快速调节;(3)能精确控制膜厚度、结构与成分。采用该法制备外延膜的缺点是所需设备昂贵且真空度要求很高,膜生长速率极低等。

崔大复等^[14]采用磁控溅射法在钛酸锶(SrTiO₃)(001)基片上制备了高品质的钛酸钡(BaTiO₃)外延薄膜。研究表明,薄膜具有四方相晶体结构,表面粗糙度为 0.16nm,具有原子尺度光滑性。郝兰众等^[15]采用磁控溅射法合成了拥有杰出电学性能的铝酸镧/钛酸钡(LaAlO₃/BaTiO₃)超晶格薄膜,其残余极化可高达 25 $\mu C/cm^2$,薄膜具有原子级平整度。张云婕等^[16]在 LaAlO₃(100)基片上分别沉积了锰酸镧锶(La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃)、BaTiO₃ 和钛酸铋(Bi₄Ti₃O₁₂)薄膜。研究表明,薄膜表面均匀平整,晶粒大小匀称并且沿 c 轴择优生长,复合薄膜钛酸铋/钛酸钡(Bi₄Ti₃O₁₂/BaTiO₃)拥有良好的铁电性能。

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是生长钙钛矿型氧化物薄膜使用较多的技术之一,其原理是将不同金属的化合物溶于溶剂所形成的溶胶旋涂在基底上,干燥后得到的凝胶膜经过一定温度烧结而形成氧化物薄膜。该法的优点:(1)设备简单,操作方便;(2)可在形貌复杂的衬底表面成膜;(3)容易引入微量元素。缺点:制得的薄膜的致密性较差,膜与基底的附着性差,存在

开裂和剥离现象。

Manso-Silvn 等^[17]采取磁控溅射法在硅(Si)(100)衬底上生长了 BaTiO₃ 薄膜,并研究了 BaTiO₃ 薄膜在不同煅烧温度条件下的结构与铁电性质。结果表明,在 800℃煅烧后的 BaTiO₃ 薄膜具有铁电相。张一兵等^[18]采用磁控溅射法在钽酸锂(LiTaO₃)基底上合成了具有光学效应的铌酸锂(LiNbO₃)薄膜,发现 LiNbO₃ 薄膜的光折指数决定于基底的晶面取向,LiNbO₃ 晶体具有光学各向异性。李三喜等^[19]在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上生成了 BiFeO₃ 薄膜,研究了不同工艺条件对薄膜晶相、形貌以及铁电性能的影响。

2.4 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积法是利用准分子激光器所生成的高强度脉冲激光束聚集于靶材表面,使之形成高温并熔蚀,且持续生成高温高压等离子体,等离子体作定向局域膨胀喷射并在基底上沉积成膜。该法的优势:(1)对靶材的种类无限制,易得到限定化学计量比的多成分薄膜;(2)制备的薄膜均匀且附着力好;(3)沉积速率高,易于在低温条件下实现外延生长。其缺点:沉积的薄膜面积限制在 2cm² 内且不易控制薄膜厚度。

Fuchs 等^[20]采用脉冲激光沉积法生长了钴酸镧(LaCoO₃)薄膜,详细地研究了 LaCoO₃ 外延膜中的铁磁有序性。结果表明,LaCoO₃ 外延薄膜在低于 85℃条件下出现了明显的铁磁性。Rata 等^[21]采用脉冲激光沉积法在(001)取向的不同单晶衬底上生长 LaCoO₃ 外延膜,研究发现在不同应变条件下,LaCoO₃ 外延膜的铁磁性转变温度存在微小的差异。Wu 等^[22]采用脉冲激光沉积法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上生长了锡掺杂钛酸钡(BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃)薄膜。研究发现,氧分压对薄膜的晶体质量、表面形貌、介电常数等较大的影响,氧分压为 15Pa 条件下制得的薄膜拥有最佳的结晶质量及最大的介电常数。

2.5 化学气相沉积法

化学气相沉积法是利用热、等离子体、紫外线、激光和微波等能源,使反应物在气态条件下发生化学反应,形成固体物质并沉积在加热的基底表面形成薄膜的一种技术^[23]。化学气相沉积法是近几十年开展起来的制备无机材料薄膜的新方法,其核心是气质传递过程中的化学反应。该法的特点:沉积装置相对简单,可在复杂表面及孔内镀膜,并且可以控制膜层的密度和纯度。缺点是沉积温度高,反应

物活性较低,大多数反应气体有毒、易燃并且有腐蚀性。

季惠明等^[24]以可溶性无机盐溶液雾化为反应源,采用化学气相沉积法在氧化铝(Al₂O₃)基片上制备了 SrTiO₃ 基陶瓷薄膜。研究发现,在 700℃条件下生长的 SrTiO₃ 薄膜的单晶性好、满足化学计量比、晶粒呈球形并且散布均匀等。

2.6 高分子辅助沉积法

高分子辅助沉积法是近些年运用于钙钛矿型氧化物薄膜制备的一种新兴方法,其中可溶性高分子发挥着重要作用。其原理为:将各金属盐完全溶解并混合均匀后,通过可溶性高分子链上的活性基团将金属阳离子牢固地绑定在分子链上,然后采用旋涂的方式在基底上成膜,在一定温度煅烧条件下高分子分解制得所需薄膜。相比于其他化学溶液沉积法,该法的优势:高分子的强绑定作用使得阳离子在溶液中分散均匀且防止其水解,高分子的存在减弱了成相过程中膜层的收缩,从而阻止了部分应力的产生,容易制备成分复杂的薄膜等。

Cobas 等^[25]采用高分子辅助沉积法在 LaAlO₃(001)和 SrTiO₃(001)单晶基底上制备了锰酸镧银(La_{0.85}Ag_{0.15}MnO₃)薄膜,厚度为 25~30nm,并对薄膜的铁电性及金属-绝缘体转变温度进行了研究。Xie 等^[26]采用高分子辅助沉积法在 SrTiO₃(100)、(110)、(111)和 LaAlO₃(100)基底上生长了 LaMnO₃ 薄膜,研究发现薄膜的阻值随着热处理温度的增高而减小,不同取向薄膜阻值顺序为(100)<(110)<(111)。Yao 等^[27]采用高分子辅助沉积法生长了镍酸镨(PrNiO₃)薄膜,研究了不同晶格失配率对薄膜金属-绝缘体转变温度的影响。

3 钙钛矿型氧化物薄膜降解印染废水的应用研究

钙钛矿型复合氧化物薄膜作为性能优异的功能材料,不但在磁性材料、超导材料、光敏材料、气敏传感器材料和过滤器材料等领域应用广泛,而且在光催化降解印染废水方面也极具研究价值与应用前景^[28]。

胡捷等^[29]按照化学式计量配合比混合各种金属元素的硝酸盐溶液,运用柠檬酸络合溶胶-凝胶法结合旋涂工艺成功地在玻璃衬底上生长出了多层钙钛矿型 LaMO₃(M 代表金属)纳米晶薄膜。XRD 分析表明该薄膜具有钙钛矿构型,晶粒尺寸约 30nm,其三层薄膜厚度约 353nm,并分析了其对酸性红 C-

3GN、甲基橙、亚甲基蓝和罗丹明 B 的光催化脱色效果。研究表明,其中 LaCoO_3 薄膜对各染料的降解效果最好,8h 的脱色率分别达到 97.9%、95.1%、94.7% 和 89.7%。

Raveau 等^[30]通过溶胶-凝胶法联合浸渍提拉技术在载玻片衬底上成功合成了锰酸镧锶 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) 纳米薄膜,物相分析表明薄膜为钙钛矿晶型,测得其平均晶粒尺寸为 10.349nm,薄膜的表面粗糙度较小,并研究了不同锶(Sr)掺杂量的薄膜分别对酸性红 A、酸性橙 II、直接绿 BE、弱酸性蓝 C-RL 和弱酸性黄 C-3GN 等 5 种模拟印染废水的光催化降解性能。结果表明,添加 Sr 后的薄膜对染料的光催化活性显著提高。

Kim 等^[31]通过固相反应合成具有层状钙钛矿型构造的铈酸铋铌 ($\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) 粉末,并采用气溶胶沉积法在 Al_2O_3 基底上生长了 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 网状微结构薄膜。薄膜的厚度约 530nm,薄膜的光催化能力远远高于粉末。

Hu 等^[32]为了提高钙钛矿型氧化物薄膜的光催化性能,将石墨烯粉体与硝酸盐混合形成复合溶胶,然后旋涂在玻璃上生长了石墨烯基 LaBO_3 (B=Ni, Mn, Fe) 复合薄膜。研究结果表明:复合薄膜是以钙钛矿为主晶相,石墨烯相为载体的双相复合体,并研究了镍酸镧 (LaNiO_3) 薄膜和镍酸镧/石墨烯 (LaNiO_3/G) 复合薄膜对酸性红染料的光催化降解作用,结果表明, $\text{LaNiO}_3/0.1\text{G}$ 复合薄膜对染料的降解能力较强。

Sun 等^[33]利用密度泛函理论计算发现, LaCoO_3 不同晶面的光催化性能及吸附、降解 CO 气体的能力存在较大的差异,但尚未进行验证。Liu 等^[34]采用高分子辅助沉积法初步实现了对 LaCoO_3 外延膜取向和 CoO_6 八面体所受应力大小的调整,改变了 Co^{3+} 的 3d 电子占据态;这样不仅可以最大化地利用 LaCoO_3 的光吸收与催化能力,而且还能通过调控其光吸收带的位置,达到更有效利用太阳能的目的。

4 结语与展望

虽然制备钙钛矿型复合氧化物纳米薄膜的方法很多,且不同方法有各自的优点,但这些方法还无法满足实际应用的要求。高分子辅助沉积法具有低成本、易操作且易生长复杂组分薄膜等优点,它的引入,促使各种氧化物薄膜的合成有了向大面积生长方向发展的可能,具有重要的研究价值和广阔的发

展前景。但是对该方法的研究与应用还很少,在钙钛矿型氧化物薄膜的结构调控研究方面,大部分学者通过 A 或 B 位离子掺杂提高催化剂的光催化能力,还未有通过改变薄膜晶体取向来调节光催化活性的研究成果。此外,钙钛矿型氧化物纳米薄膜应用于降解印染废水的技术也不成熟。

基于钙钛矿型氧化物薄膜在光催化领域的摸索与应用,展望未来的发展方向:(1)加强对高分子辅助沉积法的研究以及相关制备技术的开发;(2)加强对钙钛矿型氧化物纳米薄膜光催化降解印染废水的研究与探索;(3)深入探究取向、应力调控对薄膜光催化活性的影响。

参考文献

- [1] 张治宏,王彩花,王晓昌.高级氧化技术在印染废水处理中的研究进展[J].工业安全与环保,2008,34(8):19-21.
- [2] 刘丽,张彤,漆奇,等.基于 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ 的微结构乙醇气体传感器的研制[J].半导体学报,2007,28(4):610-613.
- [3] Zhang G R, Dong X L, Liu Z K, et al. Cobalt-site cerium doped $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ oxides as potential cathode materials for solid-oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(11):3386-3393.
- [4] Markovic D, Kusigerski V, Tadic M, et al. The influence of the heat treatment on the structural and magnetic properties of nanoparticle $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ prepared by glycine-nitrate method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 494(1/2):52-57.
- [5] 程诚.可见光响应型光催化材料的研究现状[J].科技创新导报,2014(16):231-231.
- [6] 王玉光.纳米二氧化钛光催化材料研究现状[J].无机盐工业,2012,44(3):50-53.
- [7] 胡婕,马嘉华,黄浩,等.钙钛矿型纳米晶薄膜的制备及其光催化性能的研究[J].中国稀土学报,2012,30(6):714-719.
- [8] 王剑辉,乔军,屠建樑,等.钙钛矿型金属氧化物光催化降解染料的研究进展[J].稀有金属与硬质合金,2013,41(1):50-54.
- [9] 陈婷,郑惠丹,王品,等.钙钛矿型光催化剂的合成、改性掺杂与负载技术的研究进展[J].化学工程师,2008,155(8):17-20.
- [10] 邓积光,王国志,张玉娟,等.钙钛矿型氧化物的制备与光催化性能研究进展[J].中国稀土学报,2006,24(s1):80-93.
- [11] 张玉芹,邓小玲,刘行冰,等.工艺因素对磁控溅射法制备钛酸锶钡薄膜性能的影响[J].硅酸盐通报,2013,32(12):2544-2549.
- [12] 王梦,张发生,刘根华,等.磁控溅射参数对 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 薄膜择优取向生长的影响[J].人工晶体学报,2013,42(1):52-57.
- [13] Cao J, Xing J, He B, et al. Advanced materials research[C]. Beijing: Trans Tech Publications, 2013.
- [14] 崔大复,黄惠忠,赵彤,等.激光分子束外延 BaTiO_3 薄膜最顶层表面原子平面与薄膜生长机理[J].物理学报,2000,49(9):1878-1882.
- [15] 郝兰众,李燕,邓宏,等. $\text{LaAlO}_3/\text{BaTiO}_3$ 超晶格薄膜界面结

- 构分析[J].材料导报,2005,19(2):103-105.
- [16] 张云婕,陈长乐,郭兵,等. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BaTiO}_3$ 铁电复合薄膜的制备[J].电子元件与材料,2014,33(4):13-16.
- [17] Manso-Silvn M, Fuentes-Cobas L, Martn-Palma R J, et al. BaTiO_3 thin films obtained by sol-gel spin coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 151: 118-121.
- [18] 张一兵,翁文剑,杜丕一,等.溶胶-凝胶法制备 LiNbO_3 薄膜的研究[J].硅酸盐学报,2002,30(2):220-234.
- [19] 李三喜,宋德智,张文政,等.制备工艺对溶胶-凝胶法制备 Be-FeO_3 薄膜的影响[J].无机盐工业,2016,48(8):43-45.
- [20] Fuchs D, Pinta C, Schwarz T, et al. Ferromagnetic order in epitaxially strained LaCoO_3 thin films[J]. Physical Review B, 2007, 75(14):144402-144405.
- [21] Rata A D, Herklotz A, Schultz L, et al. Lattice structure and magnetization of LaCoO_3 thin films[J]. The European Physical Journal B, 2010, 76(2):215-219.
- [22] Wu M Y, Yu S H, He L, et al. Influence of oxygen pressure on microstructure and dielectric properties of lead-free $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. Ceramics International, 2016, 42(14):15793-15797.
- [23] 刘剑,郝斌,董秀珍,等. SrTiO_3 薄膜制备技术研究进展[J].硅酸盐通报,2012,31(5):1185-1189.
- [24] 季惠明,徐廷献,徐明霞.溶液雾化微波等离子体 CVD 法制备 SrTiO_3 薄膜[J].硅酸盐学报,2002,30(3):398-403.
- [25] Cobas R, Munoz-Perez S, Cadogan J M, et al. Magnetoresistance in epitaxial thin films of $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ produced by polymer assisted deposition [J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(8):083113-083116.
- [26] Xie C Z, Shi L, Zhao J Y, et al. The influence of substrate orientation and annealing condition on the properties of LaMnO_3 thin films grown by polymer-assisted deposition[J]. Applied Surface Science, 2015, 351:188-192.
- [27] Yao D, Shi L, Zhou S M, et al. Strain effect on the transport properties of epitaxial PrNiO_3 thin films grown by polymer-assisted deposition[J]. Journal of Physics D, Applied Physics, 2016, 49(12):125301-125303.
- [28] 胡婕,邵光杰,黄浩,等.钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 纳米薄膜的制备及其光催化性能[J].稀有金属材料与工程,2010,39(1):173-176.
- [29] 胡婕,王丽娜,马嘉华,等. LaBO_3 ($\text{B}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$)/石墨烯复合薄膜的制备及光催化性能[J].中国有色金属学报,2014,24(1):152-159.
- [30] Raveau B. The perovskite history: more than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high T_c superconductivity[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2007, 35(2/4):171-173.
- [31] Kim J H, Hwang K T, Kim U S, et al. Photocatalytic characteristics of immobilized $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ film for degradation of organic pollutants[J]. Ceramics International, 2012, 38(5):3901-3906.
- [32] Hu J, Men J, Ma J H, et al. Preparation of LaMnO_3 /graphene thin films and their photocatalytic activity[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(12):1126-1134.
- [33] Sun L H, Li G P, Chen W, et al. Adsorption of CO on the La-CoO_3 (001) surface by density functional theory calculation [J]. Applied Surface Science, 2014, 309:128-132.
- [34] Liu H F, Shi L, Zhou S M, et al. Simple polymer assisted deposition and strain-induced ferromagnetism of LaCoO_3 epitaxial thin films[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 226:108-112.

收稿日期:2017-04-06

修稿日期:2018-06-23

(上接第54页)

- [18] Xiang S, Zhou W, Zhang Z, et al. Open metal sites within isostructural metal-organic frameworks for differential recognition of acetylene and extraordinarily high acetylene storage capacity at room temperature[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(27):4615-4618.
- [19] Dietzel P D C, Besikiotis V, Blom R. Application of metal-organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide[J]. J Mat Chem, 2009, 19(39):7326-7370.
- [20] Al-Janabi N, Haoran D, Jayane B, et al. A facile post-synthetic modification method to improve hydrothermal stability and CO_2 selectivity of CuBTC metal-organic framework[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55:7941-7949.
- [21] Li J, Luo X, Zhao N, et al. Two finite binuclear $[\text{M}_2(\mu_2\text{-OH})(\text{COO})_2]$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) based highly porous metal-organic frameworks with high performance for gas sorption and separation[J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(7):4141.
- [22] Xu H, He Y, Zhang Z, et al. A microporous metal-organic framework with both open metal and Lewis basic pyridyl sites for highly selective $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_4$ and $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2$ gas separation at room temperature[J]. J Mat Chem A, 2013, 1(1):77.
- [23] Deng H, Doonan C J, Furukawa H, et al. Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks[J]. Science, 2010, 327(5967):846-850.
- [24] Robinson W F, Thomas M Osborn P, Alejandro M F, et al. The chemistry of CO_2 capture in an amine-functionalized metal-organic framework under dry and humid conditions[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(35):12125.

收稿日期:2018-02-20

修稿日期:2018-05-22