

钙钛矿 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 纳米晶光催化活性

董抒华¹, 田贵山¹, 冯 柳²

(1. 山东理工大学 材料科学与工程学院, 淄博 255049;

2. 山东理工大学 测试中心, 淄博 255049)

摘 要: 采用柠檬酸络合法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$)纳米光催化剂, 应用XRD、UV-vis和SEM等技术表征这些纳米晶的物化性质及微观结构, 并研究其对亚甲基蓝紫外光照射降解的光催化活性。结果表明: 所得光催化剂为钙钛矿型, 均为立方相, 原子Sr替代钙钛矿A位La进入晶格中引起晶胞收缩, 晶格产生畸变。掺杂Sr后 LaMnO_3 的吸收带边发生明显的红移。Sr最佳掺杂量 $x=0.1$, 所形成的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 光催化剂分散性好、尺寸分布较窄, 经 150 min光照射后光降解率可达 67.1%, 比 LaMnO_3 作为光催化剂提高 32.2%。掺杂Sr后引起的点缺陷-氧空位浓度增加是掺杂Sr后的 LaMnO_3 具有高效光催化活性的主要原因。

关键词: 钙钛矿; 柠檬酸络合; Sr 掺杂; 光催化

中图分类号: O 614.33

文献标识码: A

Photocatalytic activity of perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nanocrystal

DONG Shu-hua¹, TIAN Gui-shan¹, FENG Liu²

(1. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;

2. Center of Testing, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Nanophotocatalysts $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$) were prepared by citric acid complexometry. In order to obtain physicochemical properties and microstructure, these powders were characterized by XRD, UV-vis and SEM. The photocatalytic activities of these powders in the methylene blue were studied. The results show that these catalysts are cubic and Sr substitutes for La to diminish the crystal cell. The distortion of lattice is caused. The photoabsorption edges have obvious red shift after doping Sr^{2+} . Sr^{2+} optimal doping amount is 0.1, and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ photocatalysis is well dispersed and the size is narrow. The photodegradation rate irradiated for 150 min reaches 67.1% when $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ serves as the photocatalyst, which exceeds 32.2% when LaMnO_3 uses as the catalyst. The improvement of photocatalytic activity could be mainly attributed to the increase of the point defect, i.e. the oxygen vacancy concentration results from the Sr^{2+} doping.

Key words: perovskite; citric acid complex; Sr doped; photocatalysis

钙钛矿复合氧化物作为新型半导体光催化剂, 在治理污染方面显示出其应用前景^[1-5]。钙钛矿型复合氧化物是一种具有独特物理性质和化学性质的新型无机非金属材料, A位一般是稀土或碱土元素离子, B位为过渡元素离子, A位和B位皆可通过掺杂被半径相近的

其他金属离子部分取代而保持其晶体结构基本不变, 但其性能却得到改善, 且其能隙较窄(小于 3 eV), 在光照下很容易被激发, 因此理论上它是研究催化剂表面及其催化性能的理想样品^[6]。

作为一种典型的钙钛矿结构材料, LaMnO_3 的综

合性能非常好,由于具有特殊的光、电、磁及其催化性能而得到广泛应用^[7-10]。尤其最近其光催化性能引起人们的关注,天津大学傅希贤和杨秋华等在这方面做了一定的研究,合成了纳米LaMnO₃氧化物并证实了纳米LaMnO₃的确具有一定光催化活性^[11-12],但就如何提高LaMnO₃的光催化活性却很少有报道。另外,由于掺杂稀土锰氧化物具有巨磁电阻效应^[13],采用其作为光催化剂可便于回收利用。本文作者采用柠檬酸络合法制备了LaMnO₃纳米晶,适当A位掺杂锶制得La_{1-x}Sr_xMnO₃,对其进行测试表征并研究了它们对亚甲基蓝的光催化性能,探索新型纳米钙钛矿型化合物光催化剂。

1 实验

1.1 La_{1-x}Sr_xMnO₃纳米粉的制备

采用柠檬酸络合法制备La_{1-x}Sr_xMnO₃,按摩尔比为1-x:x:1(x=0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5)准确称取一定量硝酸镧(分析纯)、硝酸锶、硝酸锰,用少许去离子水溶解后,在恒温磁力搅拌器上搅拌约30 min,逐滴加入1:1(摩尔比)的柠檬酸与乙二醇混合溶液,pH值约为2,搅拌温度控制在80~100℃,制得紫红色透明溶胶,经不断搅拌慢慢蒸发,溶液逐渐变稠,经磁力搅拌3 h后得到粘滞性透明凝胶。将胶体置于烘箱中经160℃预处理2 h后,凝胶熔化,研磨后,放入马弗炉中经750℃煅烧1 h,冷却研磨得到烧成粉体。

1.2 测试与表征

采用德国Brucker AXS公司生产的D8 ADVANCE型X衍射仪进行物相分析,Cu靶,测试波长为0.154 06 nm,工作电流40 mA,电压40 kV,依据X射线衍射的数据,扣除仪器宽化效应,由Scherrer(谢乐)公式 $D=K\lambda/(\beta\cos\theta)$ 可估测出粒子平均晶粒尺寸,其中D为平均晶粒尺寸;K为形状因子,取0.89; λ 为X射线波长; β 为半高峰宽(弧度); θ 为布拉格角。采用NOVA300氮吸附仪测定粉末的比表面积。采用荷兰菲利普公司生产的SIRION 200扫描电子显微镜(SEM)和Philips CM-30透射电镜(TEM)进行样品形貌表征。UV-vis吸收光谱测定采用WIN-Sp5型紫外可见分光光度计。

1.3 光催化实验

将0.4 g催化剂样品放入盛有200 mL浓度为10 mg/L的亚甲基蓝水溶液烧杯中,在黑暗条件下进行磁

力搅拌2 h,使吸附达到平衡后再进行光降解反应。以125 W自镇流荧光高压汞灯作为紫外光源进行光催化反应,光源悬挂于溶液正上方10 cm处照射,在灯启动正常后开始计时,每隔30 min取样一次,经离心分离后用722型分光光度计在665 nm波长下(亚甲基蓝的最大吸收波长)测试其吸光度。溶液的浓度和吸光度A成正比,其降解率可以表示为 $(A_0-A_t)/A_0\times 100\%$,其中A₀为溶液的初始吸光度;A_t为溶液光照一定时间后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 La_{1-x}Sr_xMnO₃的结构表征

图1所示为经750℃煅烧1 h后得到的La_{1-x}Sr_xMnO₃粉末的X射线衍射谱。由图1中可看出,样品的钙钛矿特征峰非常尖锐,表明晶化较完整,经检索(JCPDS卡片:75-0440)证明该产物为单一的钙钛矿型复合氧化物晶体,晶体结构中无简单金属氧化物或其它杂相存在,该晶体结构为立方相,空间群为pm3m。由图1可看出,当x=0.5时,掺杂Sr²⁺到LaMnO₃粉晶中,并没有改变样品的钙钛矿结构,这说明钙钛矿结构较稳定。表1所列为根据XRD衍射结果,采用MDI_Jade5计算软件扣除背底,由Scherrer公式得到的粉体的晶粒尺寸,采用计算软件Chekcell精修晶胞参数后得到粉体晶格常数及晶胞体积,经测试得到比表面积。从表1中可看出,与纯LaMnO₃相比,掺杂Sr²⁺后样品晶格参数a及晶胞体积变小,这是由于Sr²⁺取代了LaMnO₃结构中部分La³⁺,为了保

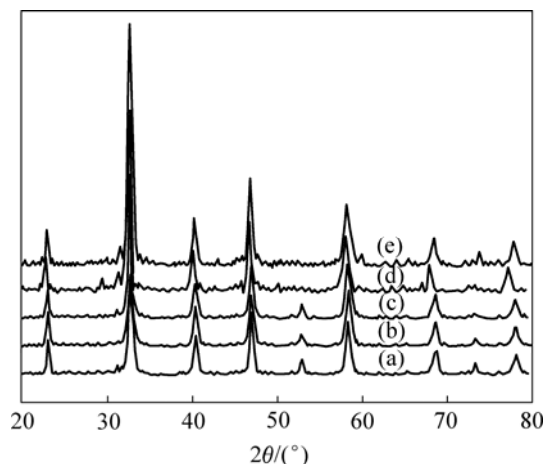


图1 La_{1-x}Sr_xMnO₃样品的X射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of La_{1-x}Sr_xMnO₃ samples: (a) LaMnO₃; (b) La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃; (c) La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃; (d) La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃; (e) La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃

表 1 经 750 °C 热处理 1 h 后 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 粉体的晶格常数、晶粒尺寸及比表面积

Table 1 Lattice parameter, crystal size and specific surface area of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ powder treated at 750 °C for 1 h

x	a/nm	Volume of crystal cell/ nm^3	Crystal size/ nm	Specific surface area/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
0	0.388 3	0.058 54	55.8	80.02
0.05	0.386 8	0.057 86	18.8	95.26
0.10	0.387 6	0.058 22	17.9	97.56
0.30	0.387 9	0.058 37	25.6	92.89
0.50	0.388 2	0.058 48	28.8	90.82

持电中性, Mn 由 Mn^{3+} (0.06 nm) 变为 Mn^{4+} (0.06 nm) 进行补偿, 因此造成晶胞体积减少; Sr^{2+} (0.112 nm) 的半径较 La^{3+} (0.106 nm) 半径略大, 但整体上前者影响更大, 因此晶格收缩并导致晶格缺陷产生。这一结果和文献 [14] 是一致的。另外, 随 Sr 掺杂量增多, Mn^{4+} 和氧空位浓度增大导致晶体对称性降低, 纳米效应使晶格常数 a 有增大趋势。由表 1 中还可看出, 掺杂 Sr^{2+} 后的 LaMnO_3 粉体的粒径均小于未掺杂 Sr^{2+} 的 LaMnO_3 样品, 比表面积都大于 LaMnO_3 样品。光催化剂的粒径越小, 比表面积越大, 则吸附能力越强, 从而越有利于光催化活性的提高。

2.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 光催化剂的 UV-Vis 吸收光谱

图 2 所示为经 750 °C 焙烧 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的 UV-Vis 吸收光谱。由图 2 中可看出, 掺杂 Sr^{2+} 后的 LaMnO_3 吸收带边发生明显红移, 因此, Sr^{2+} 的掺杂扩大了光催化响应范围, 提高了催化剂对可见光的利用率。这主要是由于掺杂的 Sr^{2+} (杂质) 部分取代了 La^{3+} 晶格位置, 产生点缺陷-空位, 空位与杂质的存在使平均原子间距增大, 能级间距变小; 其次, Sr^{2+} (杂质) 部分取

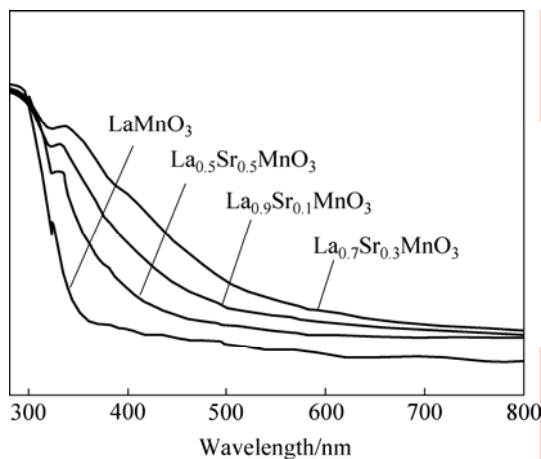


图 2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 样品的 UV-vis 吸收光谱
Fig.2 UV-vis absorption spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ samples

代了 La^{3+} 晶格位置形成缺陷能级, 即附加能级, 结果使能隙变窄, 使得半导体电子由价带到导带跃迁引起的光吸收带边发生红移, 提高了光响应范围。

2.3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 纳米晶的光催化活性

图 3 所示为不同量 Sr^{2+} 掺杂 LaMnO_3 对亚甲基蓝的光照时间-降解率曲线。图 4 所示为不同 Sr^{2+} 掺杂量样品在光照 150 min 时的光催化降解率。由图 3 中可看出, 在光催化剂存在的条件下, 亚甲基蓝的降解率随光照时间的增加而增大; 掺杂 Sr^{2+} 后, LaMnO_3 的光催化活性皆优于未掺杂 LaMnO_3 的; 在约 80 min 后, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 对亚甲基蓝的降解效果更具优势。由图 4 中可看出, 经 150 min 光照后, 亚甲基蓝的降解率先随 Sr 掺杂量的增加而增加, 而后随 Sr 掺杂量的增加而降低。 Sr^{2+} 掺杂量 $x=0.1$ 时, 降解率最高, 其值为 67.1%, 比未掺杂 Sr^{2+} 的 LaMnO_3 的光催化降解率提高了 32.2%。

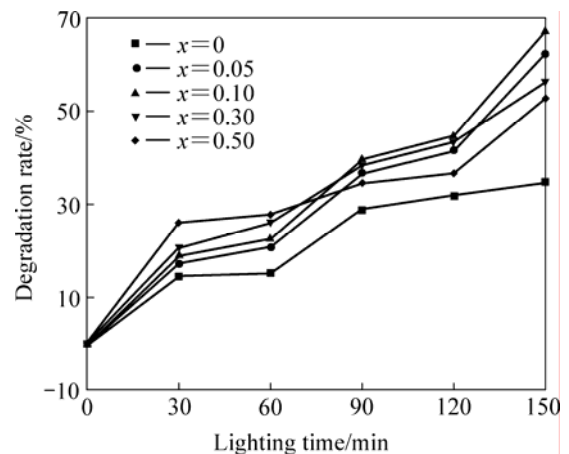


图 3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 降解率与光照时间的关系
Fig.3 Relationship between degradation rate of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and lighting time

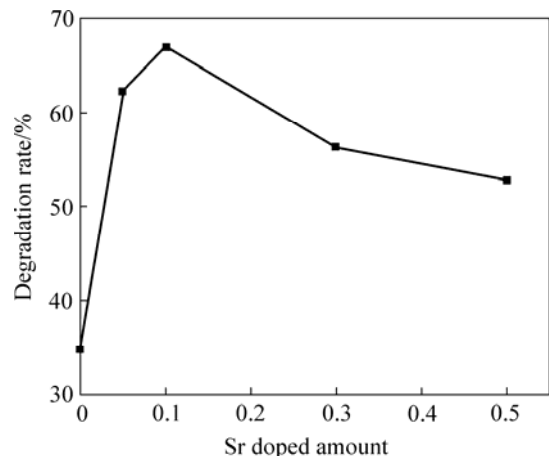
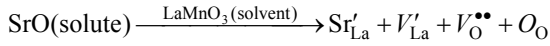


图 4 光照 150 min 时 Sr 掺杂量对光催化活性的影响
Fig.4 Effect of Sr doped amount on photocatalysis at lighting time of 150 min

从化学观点看，当掺杂适量Sr²⁺离子取代晶格中La³⁺进入LaMnO₃晶体时，由于一个Sr²⁺较一个La³⁺少一个正电荷，为保持体系的电中性，可通过生成O空位和调整Mn价态的变化进行平衡，结果产生了Sr'_{La}、负电中心V'_{La}或部分Mn³⁺变为Mn⁴⁺并产生缺陷Mn'_{Mn}，或形成氧的空位V_O^{••}（空穴h⁺）来实现，产生的缺陷方程为^[15]



这里Sr'_{La}表示Sr²⁺占据La³⁺的位置，并出现1个负电荷；V'_{La}表示在La位置出现一个空位，具有1个负电荷；V_O^{••}表示氧空位，带有2个正电荷。这些空穴和负电中心(取代La原子空位)之间作用不是很强，容易激发至价带，即V'_{La}在晶体中起受主中心作用。由于提供的受主能级位于禁带、中价带附近，如同在价带与导带之间插入一块“跳板”(即受主能级)，价电子可以分级跃迁，且每一级跃迁跨越的能级均小于未掺杂的e_g值，使整体效果相当于降低了化合物的e_g值，即扩大了LaMnO₃的光响应范围，从而提高了LaMnO₃的光催化活性。其次，这些缺陷成为光生电子-空穴的捕获阱，从而抑制了载流子的复合并使其催化活性增强。但当Sr²⁺掺杂浓度过高时，一方面，使得产生的氧空位有序化^[16]；另一方面，随掺杂浓度增加，粒子中光生电子和空穴俘获中心之间的距离缩短，结果使得电子-空穴对重新复合几率增大，从而降低了光催化活性^[17]。

2.4 光催化剂的形貌分析

图5所示为凝胶前驱物经750℃下焙烧1h所得La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃的SEM像。图6所示为对应La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃纳米粉体的TEM像。由图5和6可看出，所得粒子基本呈球形，分散性较好。图5中粒子平均粒径

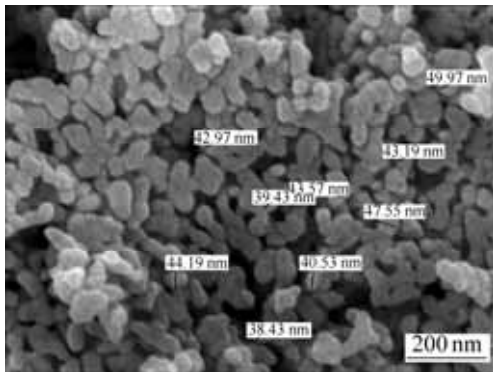


图5 La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃纳米粉体的SEM像
Fig.5 SEM image of La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ nanopowder

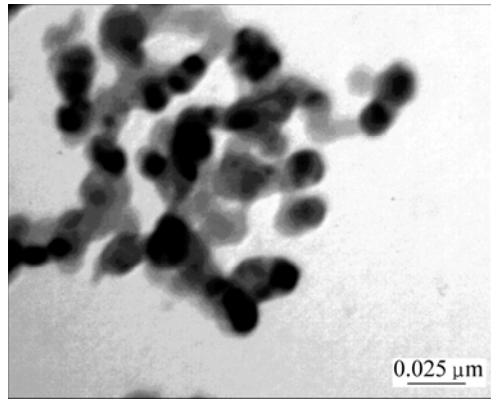


图6 La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃纳米粉体的TEM像
Fig.6 TEM image of La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ nanopowder

约为43 nm，比表1计算得到的晶粒尺寸大，这主要是由于纳米粒子团聚所致。由图6中可看出，得到粒子平均粒径约为16 nm，这与表1计算的结果是非常相近的，小晶粒尺寸和大比表面积也是La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃光催化剂具有高效光催化活性的一个重要原因。

3 结论

- 1) Sr²⁺进入LaMnO₃晶格中引起晶胞收缩，晶格产生畸变。
- 2) 掺杂Sr后，LaMnO₃光吸收带边发生明显红移。
- 3) Sr最佳掺杂量为x = 0.1，这时所形成的La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃光催化剂分散性好、尺寸分布窄。经150 min光照射后，光降解率可达67.1%，比LaMnO₃作为光催化剂提高了32.2%。

REFERENCES

[1] WANG Jin-shu, YIN Shu, KOMATSU M, SATO S. Lanthanum and nitrogen co-doped SrTiO₃ powders as visible light sensitive photocatalyst[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(13): 3207-3212.

[2] YANG Yang, CAO Zheng-quan, JIANG Yin-shan, LIU Li-hua, SUN Yan-bin. Photoinduced structural transformation of SrFeO₃ and Ca₂Fe₂O₇ during photodegradation of methyl orange[J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 132(3): 311-314.

[3] 董抒华, 许珂敬, 刘俊成. Sr掺杂LaFeO₃纳米晶光催化活性的研究[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(2): 433-437.

DONG Shu-hua, XU Ke-jing, LIU Jun-cheng. Study on photocatalytic activity of Sr doped LaFeO₃ nanocrystal[J]. J Synthetic Crystals, 2007, 36(2): 433-437.

- [4] FEI D Q, HUDAYA T, ADESINA A A. Visible-light activated titania perovskite photocatalysts: Characterisation and initial activity studies[J]. *Catalysis Communications*, 2005, 6(4): 253–258.
- [5] POROB D G, MAGGARD P A. Flux syntheses of La-doped NaTaO_3 and its photocatalytic activity[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(6): 1727–1732.
- [6] YANG Yang, SUN Yan-bin, JIANG Yin-shan. Structure and photocatalytic property of perovskite and perovskite-related compounds[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 96(2): 234–239.
- [7] HE Fang, WANG Hua, DAI Yong-nian. Preparation and characterization of $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_{(3\pm\delta)}$ perovskite-type catalyst for methane combustion[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2005, 15(3): 691–696.
- [8] 刘宁, 严国清, 童伟. Zn掺杂对 LaMnO_3 体系磁性的影响[J]. *中国稀土学报*, 2005, 23(5): 609–612.
LIU Ning, YAN Guo-qing, TONG Wei. Influence of Zn doping upon magnetic structure of LaMnO_3 system[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2005, 23(5): 609–612.
- [9] 尹荔松, 樊志良, 王达, 张进修. 纳米晶 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的溶胶-凝胶法合成及表征[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(8): 1267–1271.
YIN Li-song, FAN Zhi-liang, WANG Da, ZHANG Jin-xiu. Preparation and characteristics of nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ derived by sol-gel process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(8): 1267–1271.
- [10] ZHANG-STEENWINKEL Y, BECKERS J, BLIEK A. Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum-manganese oxides[J]. *Applied Catalysis A*, 2002, 235(1): 79–92.
- [11] 傅希贤, 桑丽霞, 王俊珍, 杨秋华, 孙艺环, 李增勇, 曾淑兰. 钙钛矿型(ABO_3)化合物的光催化活性及其影响因素[J]. *天津大学学报*, 2001, 34(2): 229–231.
FU Xi-xian, SANG Li-xia, WANG Jun-zhen, YANG Qiu-hua, SUN Yi-huan, LI Zeng-yong, ZENG Shu-lan. Photocatalytic activity of perovskite oxides ABO_3 and the factors of influence[J]. *Journal of Tianjin University*, 2001, 34(2): 229–231.
- [12] 杨秋华, 傅希贤. 纳米 LaMO_3 ($M=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$)化合物的光催化氧化活性分析[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(3): 254–261.
YANG Qiu-hua, FU Xi-xian. Analysis of photocatalytic oxidation activity of nano- LaMO_3 ($M=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$) compounds[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2003, 31(3): 254–261.
- [13] 周克省, 王达, 尹荔松, 孔德明, 黄可龙. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 微波电磁特性与损耗机制[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(5): 753–757.
ZHOU Ke-sheng, WANG Da, YIN Li-song, KONG De-ming, HUANG Ke-long. Electromagnetic properties and loss mechanism of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ in microwave band[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(5): 753–757.
- [14] 李昌隆. 纳米 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 材料制备和性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2004.
LI Chang-long. Preparation and performance of the nanometer $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [D]. Tianjing: Hebei University of Technology, 2004.
- [15] 徐毓龙. 氧化物与化合物半导体基础[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1991: 264.
XU Yu-long. The basis on the oxide and compound semiconductor[M]. Xi'an: Xidian University Press, 1991: 264.
- [16] 康振晋, 姚艳红, 郑兴. 钙钛矿型A位掺杂复合氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 的光催化活性研究[J]. *分子催化*, 2005, 19(6): 473–476.
KANG Zhen-jin, YAO Yan-hong, ZHENG Xing. Studies on photocatalysis activity of perovskite type composite oxides doped in a sites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2005, 19(6): 473–476.
- [17] YU J C, YU Jia-guo, HO W K, JIANG Zi-tao, ZHANG Li-zhi. Effect of F^- doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders[J]. *Chem Mater*, 2002, 14(9): 3808–3816.

(编辑 李艳红)