

溶胶凝胶法制备 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 及光催化氧化性能

陈海锋, 唐培松, 童艳花, 徐敏虹, 潘国祥

(湖州师范学院, 浙江 湖州 313000)

摘要: 以 $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}_2$ 、柠檬酸和乙二醇 (EG) 为主要原料, NH_4VO_3 为掺杂试剂, 采用溶胶凝胶法制备 LaMnO_3 和 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 粉体。采用 XRD 进行晶体结构表征; 采用甲基橙 (MO) 模拟污水, 进行光催化降解实验。研究了煅烧温度、催化剂用量和掺杂量对光催化氧化降解率的影响, 讨论 MO 降解的动力学规律。结果表明, 700~900 °C 煅烧温度不影响 LaMnO_3 晶体结构和光催化氧化降解率; 掺杂量影响 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 晶体结构, 光催化氧化降解率随着掺杂量增加而呈下降趋势; 光催化氧化实验中, $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 粉体效果高于 LaMnO_3 , 两者均符合一级动力学方程。

关键词: 溶胶凝胶法; $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$; LaMnO_3 ; 光催化氧化

中图分类号: O643.36; TQ427.2+6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-062-04

从 20 世纪 70 年代, Honda 和 Fujishima^[1]发现太阳光照 TiO_2 半导体电极能分解水产生氢开始, 到 20 世纪 90 年代, 探明纳米技术和光催化技术或许能净化水和空气, 以防二次污染, 引申出“光降解”^[2]的研究热潮。近几年, 采用“光催化剂”进行 CO_2 的捕获与储存, 成为研究的热点, 形成了“太阳能燃料”^[3,4]的概念。而相关材料的研究范围也从氧化物半导体扩展到其他物质, 比如钙钛矿 (ABO_3) 型复合氧化物。其原因就是因为钙钛矿型复合氧化物的禁带较窄^[5], 可以更高效率地利用太阳光, 增加催化效率, 这很好地克服了 TiO_2 的宽带隙弊端。关于 LaMnO_3 的制备方法有溶胶凝胶法^[6]、浸渍法^[7]、共沉淀法^[8]、燃烧法^[8]、碳微球模板法^[9]等。

作为半导体材料, 在 ABO_3 型钙钛矿结构中可以对 A 位进行二价离子掺杂, 可显著提高 LaMnO_3 的电导率。A 位掺杂主要包括二价金属离子掺杂和稀土互掺, B 位掺杂比较复杂。目前 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 的制备方法主要是 3 种氧化物高温反应^[10-12]而成。本研究改进了上述方法, 通过溶胶凝胶法降低了热处理温度, 制备了 LaMnO_3 和 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 粉体, 并采用 MO 模拟污水, 进行光催化降解实验。

1 实验

将称取好的 $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}_2$ 置于 100 mL 烧杯中, 然后加入 20 mL 去离子水, 将烧杯置于磁力搅拌器上搅拌至完全溶解。催化剂完全溶解后, 将称量好的柠檬酸和偏钒酸铵加入烧杯中, 同时加入几滴

乙二醇做分散剂, 再滴加几滴乙酸调节 pH 值, 加快偏钒酸铵溶解速率。将搅拌好的催化剂进行超声震荡 30 min 以减少团聚, 然后 80 °C 恒温水浴搅拌, 直至形成凝胶。煅烧时先以低升温速率升至 400 °C 预处理, 使得催化剂中有机物充分分解, 再升温保温一定时间, 接着随炉体冷至室温。最后将催化剂研磨后, 分别装瓶, 贴上相应的标签, 备用。上述制备过程中控制 $\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}_2$ 和偏钒酸铵的物质的量比, 从而得到不同 x 值的 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, 而不添加偏钒酸铵, 即可得到 LaMnO_3 催化剂。

采用 XD-6 型 X 射线衍射仪测试试样相结构, 铜靶 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154 \text{ nm}$), 管电压设置为 36 kV, 管电流为 20 mA, 扫描角度为 10°~80°。称取一定质量的催化剂置于规格为 50 mL 的烧杯中, 用移液管分别加入不同浓度的 MO 溶液, 滴加 0.01 mL 双氧水, 放入超声仪中震荡 1~2 min, 使催化剂均匀分散于溶液中。然后在可见光的照射和持续的磁力搅拌条件下分别进行光催化降解实验。暗反应与上述操作基本一致, 只需做避光处理。光照一定时间后, 以 3000 r/min 离心 30 min, 再取 2/3 清液, 再次离心 30 min, 取上层清液在 464 nm 波长下测量其吸光度, 计算其降解率, 绘制降解不同浓度 MO 的降解曲线。

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对 LaMnO_3 晶型和光催化氧化反应的影响
图 1 为不同煅烧温度下 LaMnO_3 催化剂的 XRD 图

收稿日期: 2017-08-11

基金项目: 国家自然科学基金 (21607041); 浙江省教育厅一般科研项目 (Y201737320)

作者简介: 陈海锋, 男, 1980 年生, 硕士, 讲师, 湖州师范学院材料化学系, 浙江 湖州 313000, 电话: 0572-2321166, E-mail: header@zjhu.edu.cn

谱。在 23°, 33°, 41°, 48°, 59° 附近出现特征衍射峰，与钙钛矿衍射峰的位置吻合，表明所制备的催化剂主要以钙钛矿形态存在。另外还可看出，随温度的增加，特征衍射峰强度变化趋势不明显，这表明 700°C 以上的煅烧无助于 LaMnO_3 的结晶度的提高。同时结合图 2 煅烧温度对 LaMnO_3 光催化氧化反应的影响，其催化能力也基本维持在同一水平上，降解率在 50% 左右波动。所以，在制备 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 过程中热处理温度控制在 700 °C。

2.2 掺杂量对 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 晶型和光催化效果的影响

根据文献[10]掺杂 V 离子之后，可造成晶体结构的畸形和小极化子跳跃。如图 3，随着掺杂量的增加， V_2O_5 的相已经完全消失。但是从 $x=0.02$ 开始，分别出现 3 处较高峰值和一些较小的峰，较高峰是 $\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2$ ，较小的峰是 Mn_2O_3 。随着掺杂量的增加，

Mn_2O_3 , V_2O_5 特征衍射峰开始变得平缓，强度大大减弱，说明 V 开始充分反应，进入晶格的 B 位置。但是，存在着立方相到单斜相的转变。这是由于 V^{5+} 的离子半径(0.059 nm)小于 Mn^{3+} 的离子半径(0.0645 nm)，引起晶格畸变造成的。根据小极化子跳跃理论，说明掺杂量对 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 来说，提高了导电性，即增加了载流子的寿命。但是 V^{5+} 进入晶格取代 Mn^{3+} 后，导致 Mn^{3+} (Mn_2O_3) 向 Mn^{2+} ($\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2$) 转变，显然会产生 d 电子空位，影响电子的迁移。两种 Mn 离子的存在对周围氧负离子的电荷作用不同，导致极化发生，晶格畸形。总之，随着掺杂量的改变，对照图 4，显然掺杂量影响了光生电子效率，进而导致光催化效果的快速下降。

2.3 催化剂用量对光催化氧化反应的影响
错误!

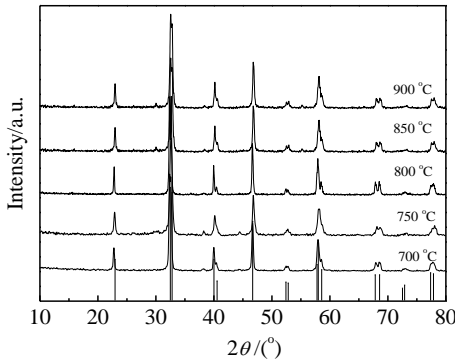


图 1 不同煅烧温度下 LaMnO_3 催化剂的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of LaMnO_3 calcined at different temperatures

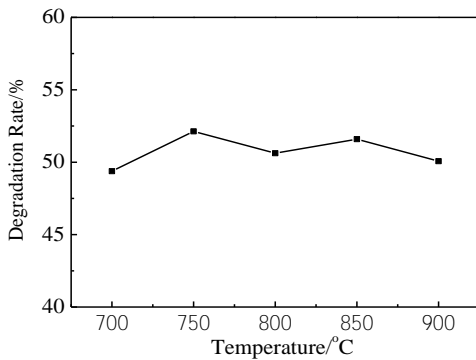


图 2 煅烧温度对 LaMnO_3 光催化氧化反应的影响（催化氧化反应条件：10 mL 10 mg/L MO 溶液，反应时间 30 min，催化剂 15 mg）
Fig.2 Effect of calcining temperature on LaMnO_3 photocatalytic oxidation of methyl orange (15 mg LaMnO_3 catalyst with 10 mL 10 mg/L MO, for 30 min)

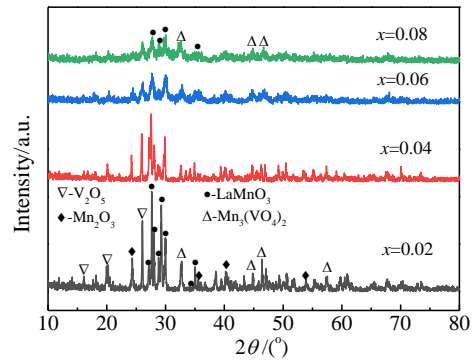


图 3 不同掺杂量下 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ with different doping amounts x

错误!

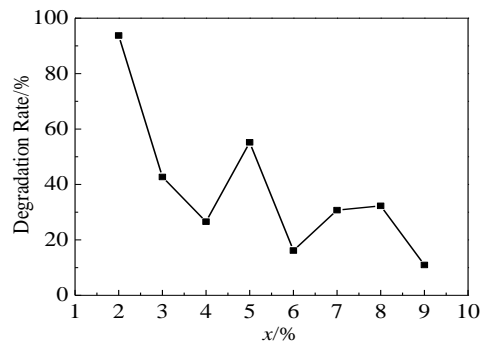


图 4 掺杂量对 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 光催化效果的影响（催化氧化反应条件：10 mL 10 mg/L MO 溶液，反应时间 30 min，催化剂 20 mg）
Fig.4 Effect of doping amount on $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ photocatalytic oxidation of MO (20 mg $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ catalyst, 10 mL 10 mg/L MO, for 30 min)

图 5 和图 6 分别是 LaMnO_3 和 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 用量对光催化氧化反应 MO 降解率的影响。从图 5 和 6 中可以看出, 在催化剂用量分别为 15 mg 和 20 mg 时 MO 降解率达到了最为理想的状态。随着催化剂用量的增加, 降解率有明显的减弱现象。这主要是因为, 当催化剂含量过大时, 多余的催化剂会占据点位, 遮蔽光源, 所以降解率会下降。如果再相应的增加催化剂用量可能会造成二次污染。同时图 5 和 6 中, 两类催化剂的褪色率差异明显, 相同用量的 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 光催化效果 (>82%) 远高于 LaMnO_3 。

2.4 甲基橙初始浓度对光催化氧化反应的影响

随着光照时间的增加, 初始浓度不同的 MO 溶液的降解率不断地增加, 但是, 光照时间越长, 单位时间的降解率不断地下降。对此进行动力学分析, 采用基本的光催化氧化 Langmuir-Hinshelwood 动力学方

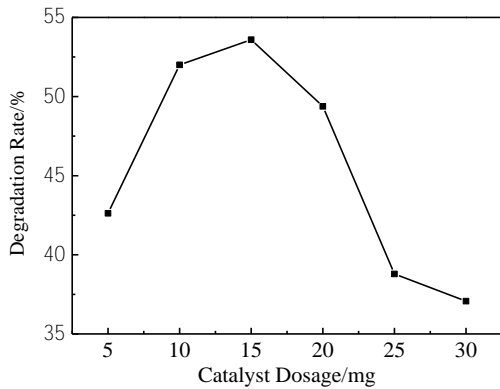


图 5 LaMnO_3 用量对光催化氧化反应 MO 降解率的影响(催化氧化反应条件: 10 mL 10 mg/L MO 溶液, 反应时间 30 min)

Fig.5 Effect of catalyst dosage on photocatalytic oxidation of MO (10 mL 10 mg/L MO by LaMnO_3 catalyst for 30 min)

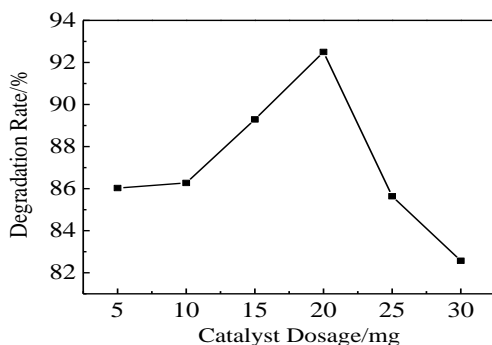


图 6 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 用量对 MO 降解率的影响(催化氧化反应条件: 10 mL 10 mg/L MO 溶液, 反应时间 30 min, $x=0.02$)

Fig.6 Effect of catalyst dosage on photocatalytic oxidation of MO (10 mL 10 mg/L MO by $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ catalyst for 30 min, $x=0.02$)

程^[13], 提出如下假设: 中间产物对该光催化氧化反应的影响极小, 可以忽略, 只考虑 MO 浓度的变化。那么将 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程表示为如下:

$$kt = \ln(C_0/C_t) \quad (1)$$

其中, k 为常数, C_0 为 MO 初始浓度, C_t 为 t 时刻的浓度, 该式为一级反应动力学方程。对上述方程(1)进行演变得到下列方程(2): MO 浓度将为原来的一半(即半衰期), 所需要的时间为:

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (2)$$

针对同一催化剂对初始浓度不同的 MO 溶液的光催化氧化降解曲线进行一级动力学方程拟合, 如图 7 所示, 浓度越高, 拟合直线斜率越小, k 值越小, 反应越慢。

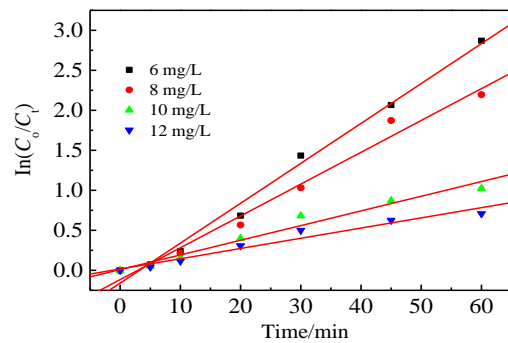


图 7 不同 MO 初始浓度下 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 光催化氧化反应常数 (k) 的变化

Fig.7 Variation of photodegradation rate constant (k) of $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ under different MO initial concentrations

3 结 论

1) 以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}_2$ 、柠檬酸和乙二醇(EG)为主要原料, NH_4VO_3 为掺杂试剂, 采用溶胶凝胶法可以制备 LaMnO_3 和 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 粉体。该方法比常规氧化物高温制备过程, 降低了温度。

2) 得到的 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 粉体, 随着掺杂量的增加, 其晶体结构的畸形和小极化子跳跃更加激烈, 导致光生载流子降低, 降低催化性能。

3) 随催化剂用量的增加, 降解率有明显的减弱现象, 这可能是多余的催化剂会占据点位, 遮蔽光源造成。

4) 制备的 $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 粉体的光催化氧化效果高于 LaMnO_3 。

参考文献 References

[1] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, 238(5358):37
 [2] Michael R H, Scot T M, Wonyong C *et al. Chem Rev*[J], 1995,

- 95 (1): 69
- [3] He He, Liu Chao, Kevin D D *et al.* *Ind Eng Chem Res*[J], 2012, 51 (37): 11 841
- [4] Dong Wei, Chen Xiaoping, Wu Ye. *Energy Fuels*[J], 2014, 28 (5): 3310
- [5] Zhang Huamin(张华民), Yasutake Teraoka, Noboru Yamazoe. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 1993, 8(4): 473
- [6] Chen Min(陈敏), Wang Youwen(王幼文), Zheng Xiaoming(郑小明). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2003, 19(10): 1145
- [7] Xu Biao(徐彪), Zhang Zekai(张泽凯), Ren Qianru(任倩茹) *et al.* *Petrochemical Technology*(石油化工)[J], 2012, 41(4): 449
- [8] Guo Wenliang(郭文亮), Liu Zhaogang(柳召刚), Wang Dongjie(王东杰) *et al.* *Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2012, 33(4): 38
- [9] Zhang Xiaoxue(张晓雪), Zhang Ting(张婷), Gu Fubo(顾福博) *et al.* *Environmental Chemistry*(环境化学)[J], 2011, 30(4): 808
- [10] Sun Fengyun(孙凤云), Ma Weibing(马卫兵), Ding Renwen(丁仁文). *Piezoelectrics & Acousto-optics*(压电与声光)[J], 2008, 30(1): 82
- [11] Teplykh A E, Pirogov A N, Men'Shikov A Z *et al.* *Physics of the Solid State*[J], 2000, 42(12): 2241
- [12] Teplykh A E, Pirogov A N, Men'Shikov A Z *et al.* *Physica B*[J], 2000, 276-278: 574
- [13] Jia Chenzhong(贾陈忠), Wang Yanxin(王焰新), Zhang Caixiang(张彩香) *et al.* *Environmental Pollution & Control*(环境污染与防治)[J], 2009, 31(11): 48

Preparation and Photocatalytic Oxidation of $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ by Sol-Gel Method

Chen Haifeng, Tang Peisong, Tong Yanhua, Xu Minhong, Pan Guoxiang
(Huzhou University, Huzhou 313000, China)

Abstract: Using $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}_2$, citric acid and ethylene glycol (EG) as raw materials, LaMnO_3 and $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ powders were prepared by sol-gel with dopant NH_4VO_3 . The crystal structures were characterized by XRD and methylene orange (MO) was used as an object on photocatalytic oxidation experiment. And effect of calcining temperature, catalyst dosage and dopant amount on degradation rate of MO were discussed. The kinetic equations of the process of MO photodegradation were explored. The results show that crystal structure and photocatalytic oxidation degradation rate of LaMnO_3 are not affected by calcination temperature higher than 700°C ; the photocatalytic oxidation degradation rate of MO by $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ decreases with the increase of the doping amount due to effect of V ion on $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ crystal structure. In the catalytic oxidation, the efficiency of $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ is higher than that of LaMnO_3 , and both of them follow the first-order kinetic.

Key words: sol-gel method; $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$; LaMnO_3 ; photocatalytic oxidation

Corresponding author: Chen Haifeng, Master, Lecturer, Department of Materials & Chemistry, Huzhou University, Huzhou 313000, P. R. China, Tel: 0086-572-2321166, E-mail: header@zjhu.edu.cn