

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

胡 婕, 邵光杰, 黄 浩, 邢广忠

(燕山大学, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法和浸渍提拉技术在载玻片基底上制备出钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 纳米薄膜; 采用 TG/DTA 技术分析前驱体凝胶的热分解历程; 利用 AFM 观察薄膜的形貌特征; 通过 XRD 进行物相分析, 并计算其晶粒尺寸。结果表明, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜在 600 °C 形成, 为钙钛矿结构, 其平均晶粒尺寸为 10.349 nm。采用该薄膜对多种水溶性染料进行光催化降解试验的结果表明, 掺杂后该类纳米薄膜有较好的光催化效果, 当 $x=0.2$ 时光催化效果最好。

关键词: 钙钛矿; 溶胶-凝胶; 纳米薄膜; 光催化

中图分类号: TG146.4; O611.61

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0173-04

钙钛矿型复合氧化物是一种含有稀土元素的新型无机非金属材料。由于该类化合物结构稳定, 具有独特的磁电性能, 优异的氧化还原、电催化、光催化等活性, 以及可根据氧化物成矿机制制备组分丰富多样、结构复杂多变的材料, 而引起人的普遍关注^[1-3]。将该类复合氧化物制备成纳米薄膜材料, 从而促进其实际应用, 具有广阔的商业前景。本研究采用溶胶-凝胶法在载玻片基底上成功制备出钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4$) 纳米薄膜, 利用 XRD、AFM 对其进行表征, 并将其作为光催化剂, 对多种水溶性染料进行了光催化降解试验, 发现该稀土复合氧化物薄膜具有较高的光催化性能。

1 实 验

按照化学计量比准确称取 0.1 mol/L 各种金属元素的硝酸盐溶液, 依次加入柠檬酸、分散剂 OP-10、粘合剂 PVA 和增塑剂 PEG。通过向初始溶液中滴加氨水并调节其 pH 值, 然后将溶液于 80 °C 时恒温搅拌 3 h, 获得均匀、透明的浅黄色溶胶, 静置 24 h 后拉膜。采用洁净的载玻片在上述溶胶中浸泡 60 s 后以 2 mm/s 的速率竖直提拉, 待自然风干 10 min 后, 在烘箱中 100 °C 烘干, 于电阻炉中以 15 °C/min 的速率升温到 600 °C 煅烧 10 min。重复浸涂和热处理过程 4 次, 最后一次于 600 °C 焙烧 2 h, 将样品随炉体冷至室温后即得产物。

应用 WCT-2A 差热天平对薄膜的前驱体进行差热-热失重分析。

从 20 °C 开始, 以 10 °C/min 的升温速率持续升温到 1000 °C。根据放热峰和吸热峰出现的温度确定物料的焙烧制度; 使用 D/max-2500/pc 型 X 射线衍射仪测定样品的物相; 在 Solver-P47 型原子力显微镜上通过轻敲(tapping)模式获得薄膜的 AFM 图像, 以观察其表面形貌。

以 5 种水溶性染料酸性红 A、酸性橙 II、弱酸性黄 C-3GN、直接绿 BE、弱酸性蓝 C-RL 模拟印染废水, 对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜的光催化性能进行测试。将制备出的钙钛矿纳米薄膜垂直浸入到 200 mL, 浓度 20 mg·L⁻¹ 的染料溶液中, 浸入的膜面积为 2.5 cm×4 cm, 溶液上方悬挂 250 W 紫外线高压汞灯, 灯液距离为 20 cm。每隔 1 h, 将溶液稀释至 200 mL, 取样一次, 采用 WFZ-26A 型双光束紫外可见分光光度计于染料最大吸收波长处测其吸光度, 根据朗伯-比尔定律计算染料溶液的浓度随着时间的变化值, 得出几种染料溶液的最终脱色率(D_c)。

2 结果与讨论

2.1 热分析结果

图 1 为钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 纳米薄膜前驱体的差热-热重曲线。由图 1 表明, 氧化物在开始加热后缓慢失重, 200 °C 之前主要为游离水的挥发, 200~270 °C

收稿日期: 2009-01-16

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(B2008 000758)

作者简介: 胡 婕, 女, 1976 年生, 博士生, 讲师, 燕山大学, 河北 秦皇岛 066004; 通讯作者: 邵光杰, 电话: 0335-8061569, E-mail: shaogj@ysu.edu.cn

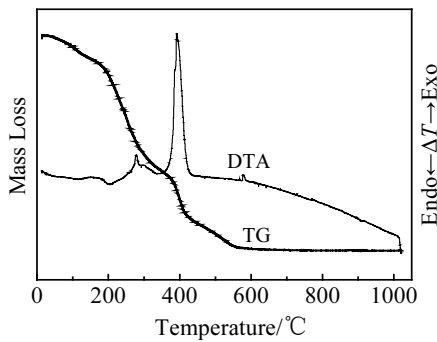


图 1 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 的差热-热重曲线
Fig.1 DTA/TG curves of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃

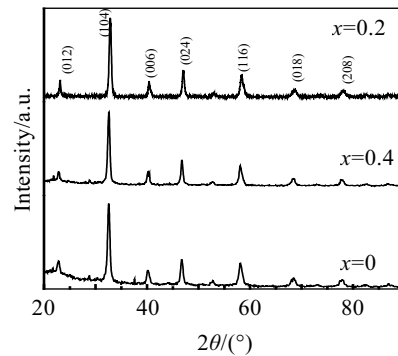


图 2 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of La_{1-x}Sr_xMnO₃

迅速失重是结晶水失去的吸热过程；在 300 °C 左右，由于游离态柠檬酸的燃烧，对应一较小的放热过程，之后失重有所减缓；在 400 °C 左右对应柠檬酸络合物及硝酸盐的分解，这一过程进行迅速，放出大量的热；至 570 °C，有机物及硝酸盐完全分解导致钙钛矿型晶体结构的形成，在此 DTA 曲线出现很小的放热峰，TG 曲线无明显失重变化；570 °C 以后，TG 曲线趋于平稳且无失重现象，说明钙钛矿型 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 纳米薄膜形成完整晶型的最低温度是 570 °C。

2.2 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 薄膜的 XRD 分析

钙钛矿结构的形成受允许因子的影响。根据 $(r_A+r_O)=t\sqrt{2}(r_B+r_O)$ 计算，(r_A 、 r_B 、 r_O 分别代表 A 位、B 位离子和氧离子的半径)允许因子 t 在 0.75-1.0 之间可保持 ABO₃ 结构。对于部分掺杂样品， r_A 按下式计算： $r_A=(A'$ 位离子半径) $(1-x)+($ 掺杂离子半径 $)x$ ， A' 位离子半径是指掺杂后 A 位的离子半径。根据有关离子半径^[4]，计算 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 系列样品的 t 值。结果表明，各样品的允许因子均在 0.7~1.0 之间，因此均具有稳定的钙钛矿结构。

图 2 为经过 600 °C 煅烧 2 h 的 La_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x=0, 0.2, 0.4$) 薄膜的 XRD 图谱。将由图 2 计算的晶格参数 d 值与标准卡片(卡号为 70-4009)的理论值对照，可知数值吻合得非常好。由于 Sr²⁺和 La³⁺半径基本相同，分别为 113 和 115 pm^[5]，随着 Sr²⁺离子部分取代了 La³⁺离子，晶面间距 d 值略增大， 2θ 角略减小，衍射峰顶部稍稍变宽，表明掺杂的 Sr²⁺进入了 LaMnO₃ 中晶格的结点位置，掺杂后的 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 薄膜仍为钙钛矿结构。根据 Scherrer 公式：

$$D_{hkl} = K\lambda/(\beta \cdot \cos\theta)$$

式中， D_{hkl} 为在垂直于 (hkl) 晶面方向的平均晶粒尺寸， β 为 (hkl) 晶面衍射峰的半高宽 (Rad)， $K=0.89$ ， $\lambda=0.15406$ nm， θ 为衍射角^[6]。计算了垂直于 (012)、(104)、(006) 3 个晶面方向的平均晶粒尺寸分别为：

$D_{012}=10.258$ nm， $D_{104}=10.476$ nm 和 $D_{006}=10.312$ nm。

2.3 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 薄膜的表面形貌分析

薄膜的表面粗糙度主要由薄膜制备过程中的淀积过程决定。溶胶-凝胶法是使金属的络合物前驱体在溶剂中形成均匀的溶液，产生水解或醇解反应，反应生成物聚集成几个纳米的粒子并形成稳定的溶胶，通过浸渍提拉把溶胶溶液涂覆在基材上，然后使其干燥，成为凝胶膜，最后在一定的温度下烧结即得到氧化物薄膜^[7]。这样的反应机制可以有效地控制薄膜的微观结构，降低其表面粗糙度。

图 3 分别为 $x=0.2, 0.4$ 时的钙钛矿型 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 纳米薄膜表面形貌的 AFM 图像。从图中可以看出，制备出的 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 薄膜表面存在少量突起，其尺寸均在 25 nm 之内，说明该薄膜的表面粗糙度较小，

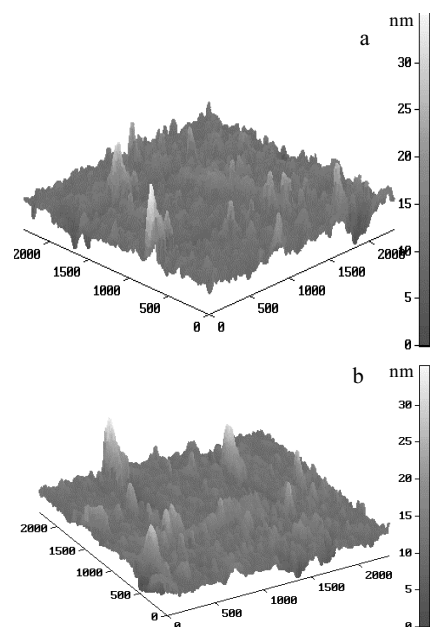


图 3 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 薄膜的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of La_{1-x}Sr_xMnO₃ film: (a) $x=0.2$ and (b) $x=0.4$

薄膜的表面形貌较好。

2.4 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜的光催化性能研究

2.4.1 掺杂 Sr^{2+} 对 LaMnO_3 纳米薄膜光催化活性的影响

试验中测定了浸入不同 x 值的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 纳米薄膜后, 染料酸性红 A 溶液在紫外线高压汞灯光照不同时间对溶液浓度的影响关系, 其结果如图 4 所示。结果表明, A 位掺杂后的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜的光催化活性显著提高, 当 $x=0.2$ 时 (即 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) 薄膜的光催化活性在 3 组试验中最好。

对于 A 位掺杂而形成的 $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$, 为保持体系的电中性, 可以通过两条途径来实现: (1) B 位离子氧化态的变化, 如 Mn^{3+} (全充满状态的 $t^3_{2g}e^1_g$) 转变为 Mn^{4+} (半充满状态的 $t^3_{2g}e^0_g$); (2) 形成氧空位 (V_o)。由于 LaMnO_3 中 A 位 Sr^{2+} 的引入, 导致一定量氧空位 (V_o) 的形成 ($\text{O}^{2-} \rightarrow V_o + 2e^-$), 同时使 B 位的部分 Mn^{3+} 转变为 Mn^{4+} 。

Mn^{4+} 的氧化能力明显高于 Mn^{3+} , 所以 Mn 的价态升高有利于染料的光催化降解, 因为 Mn^{4+} 的 $t^3_{2g}e^0_g$ 比 Mn^{3+} 的 $t^3_{2g}e^1_g$ 更容易产生 d-d 跃迁, 同时 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 的共存使催化剂中的电子转移变得更容易。由于氧空位可捕获 e^- , 故能降低 e^-h^+ 对的复合几率。光生 e^- 和光生 h^+ 复合几率的降低有利于增加 ABO_3 的光催化活性。但当 A' 掺杂量超过一定值后, 晶体中氧空位分布的随机化程度降低, 即出现氧空位的局部有序化排列, 从而使催化剂的光催化活性下降。因此当 $x=0.4$ 时, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 薄膜的光催化活性反而降低^[8,9]。

从图 4 中还可以看出, 在 1 h 时, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜对酸性红 A 染料溶液降解的反应速率分别为 $2.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($x=0$)、 $6.97 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($x=0.2$) 和 $6.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($x=0.4$), 但随着染料的降解, 时间到 9 h, 降解的反应速率分别为 $0.56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($x=0$)、 0.09

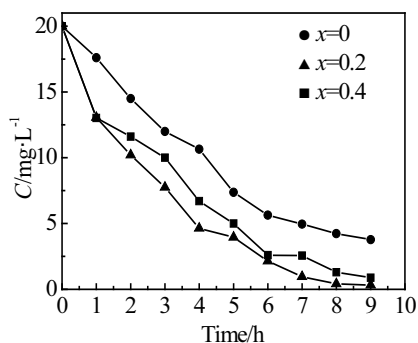


图 4 浸入不同 x 值的纳米薄膜后酸性红 A 溶液光照不同时间对溶液浓度的影响

Fig.4 Effect of irradiation time on the content of acid red A after immersing nanofilms with different x

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($x=0.2$) 和 $0.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($x=0.4$)。可以看出, 到 9 h 后降解的反应速率已经很慢。这是由于随着反应的进行, 染料分子已发生降解, 致使染料分子在薄膜表面的吸附量减少, 与薄膜接触发生反应的几率减少, 所以反应速率减慢。

2.4.2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜的光催化活性

在 LaMnO_3 复合氧化物中, 氧的 2p 轨道构成价带, Mn^{3+} 的 3d 组态在八面体场中分裂为不同能级的 t_{2g} 和 e_g 两组轨道构成导带。当受到能量大于其能隙 (E_g) 的光照射后, 氧化物会产生电子-空穴对^[10], 并与吸附在薄膜表面的染料分子发生氧化还原反应, 将其降解为无机小分子。实验中测绘了浸入 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 纳米薄膜后, 染料酸性红 A 溶液在紫外线高压汞灯光照不同时间后的紫外可见光吸收光谱 (如图 5 所示)。从图 5 可以看出, 酸性红 A 染料原液在 213、284、316 和 501 nm 处均有很明显的吸收峰; 无薄膜浸入光照 9 h 后, 吸收峰强度稍有减弱, 说明光照对染料有降解作用; 浸入 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜光照 2 h 后, 其吸收峰强度已明显减弱, 表明其对染料酸性红 A 的降解有较好的催化作用; 继续光照 9 h 后, 吸收峰已基本消失。从红外光谱分析可知, 反应后 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜无明显染料吸附, 无明显的高强度染料特征吸收峰。因此, 可以认为该染料分子确已被降解为无机小分子。

对不同的染料均采用 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜进行催化降解试验。结果表明, 该薄膜对几种染料均有较高的降解率, 在 9 h 内对酸性红 A、酸性橙 II、弱酸性黄 C-3GN、直接绿 BE、弱酸性蓝 C-RL 的脱色率分别达到 95.56%, 89.70%, 97.56%, 98.40% 和 81.16%。

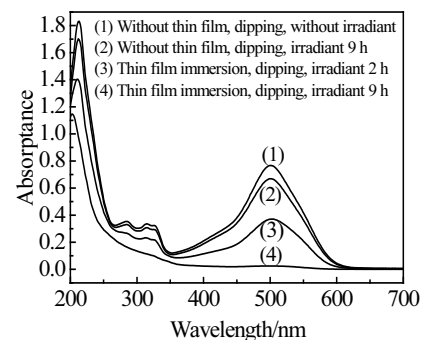


图 5 酸性红 A 的紫外可见吸收光谱

Fig.5 UV-Vis absorption spectrum of acid red A

3 结 论

1) 采用溶胶-凝胶法结合浸渍提拉技术可以制备出钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 纳米薄膜。

2) 由于二价金属 Sr 的掺杂使该类型薄膜有较好的光催化效果, 且 $x=0.2$ 时, 即 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 纳米薄膜的光催化效果最好。

3) 采用 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 纳米薄膜对多种水溶性染料进行降解, 该薄膜材料对染料有较高的降解率, 在 9 h 内对酸性红 A、酸性橙 II、弱酸性黄 C-3GN、直接绿 BE、弱酸性蓝 C-RL 的脱色率分别达到 95.56%, 89.70%, 97.56%, 98.40% 和 81.16%。

参考文献 References

- [1] Hu F X, Gao J, Wang Z H. *Materials Science and Engineering, B*[J], 2006, 126: 102
- [2] Kharton V V, Waerenborgh J C, Kovalevsky A V *et al. Solid State Sciences*[J], 2007(9): 32
- [3] Grunbaum N, Moggi L, Prado F. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2004, 177: 2350
- [4] Gu Qingchao(顾庆超), Lou Shucong(楼书聪), Dai Qingping(戴庆平). *List in Chemistry*(化学用表)[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1979
- [5] Kang Zhenpun(康振晋), Yao Yanhong(姚艳红), Zheng Xing(郑兴). *Journal of Molecular Catalysis*(分子催化)[J], 2005, 19(6): 473
- [6] Qian Yitai(钱逸泰). *Crystal Chemistry*(晶体化学)[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2005: 309
- [7] Xu Weijun(徐卫军), Yu Jianchang(俞建长), Hu Shengwei(胡胜伟). *China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2004, 40(2): 39
- [8] Deng Jiguang(邓积光), Wang Guozhi(王国志), Zhang Yujuan(张玉娟). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2006, 24: 80
- [9] Fu Xixian(傅希贤), Sang Lixia(桑丽霞), Wang Junzhen(王俊珍) *et al. Journal of Tianjin University*(天津大学学报)[J], 2001, 34(2): 229
- [10] Fu Xixian(傅希贤), Sun Yihuan(孙艺环), Wang Junzhen(王俊珍) *et al. Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 1999, 20(6): 623

Preparation and Photo-Catalytic Activity of Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Nano Thin-Film

Hu Jie, Shao Guangjie, Huang Hao, Xing Guangzhong
(Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nano thin-film on the slide glass basis were prepared by sol-gel method and dip-coating technology. The heat decomposition of the precursor gel was analyzed by means of TG/DTA. The appearance characteristic of the thin film was observed by AFM. The phase change was analyzed by XRD and crystal grain size was also calculated. The results show that the perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin film can be synthesized at 600 °C and average crystal grain size is 10.349 nm. The degradation experiment of various water-soluble dyestuffs was performed using the film as photo-catalyst. The results reveal that this nano thin-film with Sr doping has good photo-catalysis and when $x=0.2$ the effect is best.

Key words: perovskite; sol-gel; nano thin-film; photo-catalysis

Corresponding author: Hu Jie, Candidate for Ph.D., Lecturer, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P. R. China; Shao Guangjie, Tel: 0086-335-8061569, E-mail: shaogj@ysu.edu.cn