

钙钛矿型复合氧化物的研究与应用进展*

李大光^{1,2}, 章弘毅², 张鹤丰², 郭清泉², 曹明澈²

(1 西北工业大学材料科学与工程系, 西安 710072; 2 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510090)

摘要 从钙钛矿型复合氧化物的晶体结构及电子结构出发, 分析了其结构与性能的构效关系, 综述了钙钛矿型复合氧化物的特性与制备方法以及国内外应用的研究现状。

关键词 钙钛矿复合氧化物 特性 制备方法 应用

Progress in Research and Application of Perovskite Composite Oxides

LI Daguang^{1,2}, ZHANG Hongyi², ZHANG Hefeng², GUO Qingquan², CAO Mingche²

(1 College of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072;

2 Faculty of Chemistry Engineering and Light Industry, GDUT, Guangzhou 510090)

Abstract An overview of recent studies on the perovskite composite oxides is presented, especially those on the novel perovskite composite oxides which are characterized by their special crystal structure and electronic structure. The properties and preparation of perovskite composite oxides are summarized, and the application research status of perovskite composite oxides both at home and abroad is also introduced.

Key words perovskite composite oxides, properties, preparation, application

1 钙钛矿型复合氧化物的结构及其特性

钙钛矿型复合氧化物是结构与钙钛矿 CaTiO_3 相同的一大类化合物, 常以通式 ABO_3 表示^[1]。在其结构中, A^{2+} 和 O^{2-} 共同构成近似立方密堆积, 每个 A^{2+} 有 12 个氧配位, O^{2-} 同时属于 8 个 BO_6 八面体, 每个 O^{2-} 有 6 个阳离子(4A 和 2B)连接, B^{2+} 有 6 个氧配位, 占据着由 O^{2-} 形成的全部氧八面体空隙。各离子半径间满足关系式: $(R_A + R_O) = \sqrt{2}(R_B + R_O)$, 其中 R_A 、 R_B 、 R_O 分别表示 A、B 和 O^{2-} 的半径。但也存在不遵循该式的结构, 可由 Goldschmidt 容限因子 t 来度量:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O)$$

当 t 在 0.77~1.1 时, 以钙钛矿结构存在; $t < 0.77$ 时, 以铁钛矿结构存在; $t > 1.1$ 时以方解石或文石结构存在。

在钙钛矿结构中^[2], 当 $t = 1.0$ 时, 形成对称性最高的立方晶格; 当 $0.96 < t < 1$ 时, 晶格为菱面体(Rhombohedral)结构; 当 $t < 0.96$ 时, 对称性转变为正交(Orthorhombic)结构。例如, 在 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ^[3] 中, 当 $0.5 \leq x \leq 0.8$ 时, 晶格属立方晶系。 NdMnO_3 ^[4]、 LaFeO_3 ^[5]、 LaRuO_3 ^[6]、 LaCoO_3 ^[7]、 NdCoO_3 ^[8] 为正交结构。 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 、 LaNiO_3 、 $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ 、 LaAlO_3 为三方结构^[9]。而 $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-1.5x}$ ($x > 0$)^[5]、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}\text{Al}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ ^[10] 为赝立方结构, 制备条件不同时, 产物的晶相也会发生相应的变化^[9]。

钙钛矿结构化合物的组分通过部分替代可在很宽的范围内发生变化, 形成如 $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ 、 $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ 和 $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ 型化合物。由元素部分取代产生的新化合物虽然其结构没有发生变化, 但是不同元素的掺杂会导致新的晶格空位和同位其它离子的变价, 最终引起物理特性的很大改变。例如 La-

CoO_3 是很好的绝缘体, 在 Sr 部分替代 La 之后, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 变为导电率很高的金属复合氧化物; KBiO_3 经 Ba 部分替代 K 后变为氧化物超导体 $\text{K}_{1-x}\text{Ba}_x\text{BiO}_3$ (临界温度 $T_c = 20 \sim 30\text{K}$)。

钙钛矿结构的氧化物在其结构中或多或少地都存在氧缺位。氧缺位的发生可普遍存在, 同时, 氧缺位的数量也可以在很大范围内变化。氧缺位往往先占据某些晶位, 如 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 氧化物中, 氧缺位的有序分布导致在该化合物中存在一维 CuO_2 链和二维 CuO_4 平面, 但不存在三维的 Cu-O 多面体网络。相反的情况也时有发生, 在某些 ABO_3 型钙钛矿型化合物中也可能发生氧的过剩, 即多余的氧离子以间隙离子存在。如在纯氧气氛中合成 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 就会发生氧的过剩。在层状钙钛矿型结构中, 情况和 ABO_3 型相同, 但更为复杂。在高压氧的条件下合成 LaCuO_{4+x} 时, x 可达 0.05。不过, 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 而言, 在纯氧气氛中(常压), 无论如何氧也不会超过 7。

从晶体结构的观点来看, 在 ABO_3 型钙钛矿结构的化合物中, A 晶位的阳离子也容易出现缺位, 同时造成氧的过剩; 而 B 晶位上的阳离子与氧离子组成的 BO_6 八面体是 ABO_3 型结构的框架, 因此 B 晶位上的离子一般不会出现缺位。即使在层状钙钛矿结构中, B 晶位上的离子与氧离子组成 BO_6 八面体、 BO_5 正五方锥、 BO_4 平面四边形, 它们亦组成该结构上的框架, B 晶位上的离子也不会发生空缺。在 A 晶位上的多种阳离子缺位和它们之间的相互替换, 使具有层状钙钛矿型结构的氧化物可在一定组分范围内变化。

这类化合物独有的结构特点使其被广泛地应用于固体燃料电池、固体电解质、气体分离膜、气敏材料及替代贵金属的氧化还原催化剂, 成为化学、物理和材料等领域的研究热点。

* 广东省重大工业攻关项目(编号:2004A10701005); 广东省自然科学基金团队项目(编号:04205301)

李大光:男, 1956年生, 博士生 Tel:020-33753526 E-mail:roy_zhy@126.com

2 钙钛矿型复合氧化物的制备

2.1 机械球磨法

机械球磨法属于固相法的一种,其通常做法是按化合物组成计量比例投入相应的碳酸盐、乙酸盐或者对应的硝酸盐以及适量草酸在球磨机中研磨,充分反应得前驱体,移出干燥处理后经煅烧即得样品。机械球磨法可在常温下进行,这主要由于粉末在钢球的积压、剪切作用下,粉末变形-破碎的过程反复进行,导致反应组元以新鲜原子接触,且接触距离很短,甚至可达至晶格常数的量级,使这些原子反应所需的扩散距离缩短,从而降低反应温度^[11]。反应温度的降低克服了高温固相法的一系列问题,使得粉体不会由于晶粒长大而导致比表面积降低,因此此法制备的催化剂粉末具有大的比表面积和独特的表面特性^[12]。同时球磨可以使晶体产生大量缺陷,有利于催化性能的提高。Kaliaguines 等^[12,13]研究发现,通过机械球磨法制备的催化剂粉体比表面积均在 20m²/g 以上。

2.2 共沉淀法

共沉淀法是通过使溶液中已经均匀的各个组分按化学计量比共同沉淀出前驱物,再把它煅烧分解制备出超细粉体。共沉淀法可得到均匀分散的前驱体沉淀颗粒,所制备的钙钛矿粉末具有较高的比表面积和反应活性。相关文献^[14]表明,利用共沉淀法制备稀土钙钛矿型复合氧化物,其沉淀母样只需要在 600℃ 条件下烧结 2h,即可生成较为完整的钙钛矿结构。薛丽红等^[15]用改进的化学共沉淀法制备了 PLZST 前驱体,与固相法合成条件比较具有纯度高、组分均匀、合成温度低等特点。

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法也是制备超微颗粒的一种湿化学方法。此法一般采用有机金属醇盐为原料,通过水解、聚合、干燥等过程得到固体的前驱物,最后经适当热处理得到纳米材料。与前面几种制备方法相比,溶胶-凝胶法具有产品纯度高、粒度均匀细小、烧结温度低、反应过程易于控制等特点。李志杰等^[16]采用溶胶-凝胶法合成 BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (BZY)、BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCZY),将其用于固态质子传导电池中,在常压下以氮气和氢气为原料合成氨气,氨的比产率可达 2.93 × 10⁻⁹ mol · s⁻¹ · cm⁻²。

2.4 微乳液法

微乳液(microemulsion)是由两种互不相溶的液体形成的、热力学稳定、各向同性、外观半透明的分散体系。其颗粒大小通常在 0.01~0.1μm 之间。由于微乳液属热力学稳定体系,在一定条件下胶束具有保持稳定小尺度的特性,即使破裂也能重新组合,这类似于生物细胞的一些功能如自组织性、自复制性,因此又被称为智能微反应器。而且这样的稳定状态不会引起纳米颗粒不必要的“凝聚”。也正是这些特征使得微乳液法制备的超微颗粒具有颗粒分散性好、粒度均匀以及表面活性高、可长期保存等诸多优点。

不同于共沉淀法的直接混合和快速沉淀工艺,微乳液法中的反应物是以高度的分散状态供给,因此,有望从分子规模来控制颗粒的大小、形态、结构以及物性等,同时,此法有效地防止了反应物的局部过饱和现象,使微粒的成核与长大过程能均匀进行。微乳液法制备的颗粒具有超细粒度和超高的比表面积。徐鲁华等^[17]的研究充分证明了这一特征,同时还发现,微乳液法制备的钙钛矿型复合氧化物具有比共沉淀法更优越的催化活

性。

2.5 其他合成方法

M. Meunier 等^[18]运用脉冲激光沉积法(PLD)制备出用于固体氧化物燃料电池阴极材料的 La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM),通过控制沉积条件可以得到较低的表面粒子密度,同时在室温下也有较好的离子电导率。

Shao 等^[19]发现一种改性的纤维素吸附法,利用纤维素、有机酸、金属盐等固态复合物的热解作用合成出 La_{1-x}Sr_xBO_{3-δ} (B=Co,Fe,Mn,x=0,0.1,0.2),通过改变实验条件使前驱物的溶液系统具有更好的均相性,金属盐和有机物质发生螯合作用,而不仅仅是简单的化学吸附。最后产物的比表面积大约为 8~30m²/g,且具有良好的烧结稳定性,非常适合于致密陶瓷膜的制备。

黄云辉等^[20]用阴极还原电化学沉积的方法,在 Pt 电极上制备自掺杂非整比化合物 La_{1-x}MnO_{3+δ}。该方法因电子参加反应,产物纯度较高,并可通过调节电位或电流密度控制组成及颗粒大小。

祝宝军等^[21]采用自蔓延高温合成法(SHS)设计了 4 类共 9 个化学反应制备出 SOFC 阴极材料,并与固相法等传统制备方法进行了比较,发现自蔓延高温合成所需的时间短、耗能少、产物粒度小、比表面积大、烧结活性高,且能显著降低材料制备成本,有利于推动 SOFC 的实用化和产业化。

3 钙钛矿型复合氧化物的应用

3.1 固体氧化物燃料电池阴极材料

阴极材料是固体氧化物燃料电池 SOFC 的重要组成部分,其欧姆损失在整个 SOFC 的欧姆损失中约占 65%,因此在 SOFC 的研究中,提高阴极材料的导电性能尤为重要。目前,钙钛矿结构的 ABO₃ 型稀土复合氧化物、焦绿石结构的 A₂Ru₂O₇₋₂ (A=Pb,Bi)陶瓷和 Ag-YDB 复合陶瓷符合 SOFC 阴极材料技术要求,可作为 SOFC 阴极材料^[22,23]。其中研究较为成熟的是具有钙钛矿结构的稀土复合氧化物。

3.1.1 La_{1-x}Sr_xBO₃ (LSB) 阴极材料

通过对其电荷传递电阻、电子传导率和与电解质材料相容性的研究,确定 La_{1-x}Sr_xBO₃ 阴极材料中 Sr 的最佳用量。Cr、Mn、Co、Cu、Fe 等几种过渡金属可分别取代 La_{1-x}Sr_xBO₃ 中的 B 位置,制得不同钙钛矿型的阴极材料。Lee 等^[24]通过研究发现,La_{1-x}Sr_xBO₃ 阴极材料的电导性和界面电阻随体系中 Sr 含量的增加而降低,当体系中 Sr 的含量为 0.5mol 时,其界面电阻值达到最小,此时 La_{1-x}Sr_xBO₃ 与电解质间不会发生反应而生成 La₂Zr₂O₇ 过渡相,因此这种阴极材料与电解质材料具有良好的相容性。其电极活化能为 1.761eV,计算电容值为 3.23 × 10³ μF,与其他电极材料相比,这种电极材料具有更宽的三相反应界面(TPB)。丁铁柱^[25]等研究了不同 Sr 掺杂量的 La_{1-x}Sr_xCoO₃ (LSCO)材料,探讨了影响离子导电机制的因素。研究发现,LSCO 阴极材料随热处理温度的升高,平均晶粒度变大。XPS 测试结果表明,LSCO 表面化学状态为 La³⁺、Sr²⁺、Co³⁺、O²⁻。随着 Sr 掺杂量的增加,氧空位浓度增加,La(3d_{5/2})、Co(2d_{3/2})的结合能降低,氧离子输送性能提高。近年来,对两种不同氧化物复合的性能研究逐渐增多,Zhu 等^[26]通过甘氨酸-硝酸盐法制备 LSNF/SDC 电极材料。研究发现,最佳温度在 950℃,

SDC的含量为45%,LSNF/SDC的Rp(polarization resistance)可达 $0.06\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Thangadurai等^[27]对LSGM/SrSn_{1-x}Fe_xO₃的电稳定性及电导性进行了研究,发现此种材料具有较好的热稳定性,且由于SrSn_{1-x}Fe_xO₃的复合,提高了单纯LSGM材料的电导性。

3.1.2 Ln_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-z}(LSFC)阴极材料

LSFC阴极材料具有较高的电子、氧离子传导能力,在1073℃时电子电导率可达到 $10^2\sim 10^3\text{S/cm}$,氧离子电导率为 $10^{-2}\sim 1\text{S/cm}$ 。目前研究较集中于Ln_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-z}(Ln=La,Pr,Nd,Sm,Gd)系统,该系统在600~800℃时,所有样品电导率都高于10S/cm,其中Nd_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-y}的电导率高达600S/cm,并且与CGO电介质具有良好的化学相容性^[28]。Stephen等^[29]对此种材料的电性能进行了研究,发现铁的掺杂量对电极电学性能具有较大的影响。室温下,当铁的掺杂量较小时,材料电性能显示出类金属的行为,具有较高的电导率;随着掺杂量的增加,材料电导率逐渐降低,当其达到一定值时,材料电导率不再变化。这主要是由于Fe³⁺的引入将会产生空位电荷,但是当Fe³⁺取代Cu³⁺时,空位电荷的密度不会改变。Wang等^[30]比较了LSFC/CGO、YSZ/CGO以及单纯的YSZ电极在相同温度下的Rp,发现在600℃和700℃时,LSFC/CGO的Rp为 $0.19\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $0.026\Omega\cdot\text{cm}^2$,远低于YSZ/CGO的 $0.6\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $0.12\Omega\cdot\text{cm}^2$,YSZ的 $1.0\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $0.13\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。大约是传统LSM电极的1/6。

3.2 气体分离膜与气敏材料

钙钛矿型复合氧化物因其电子和氧离子的导电性对气体有良好的吸附和脱附性能。当其作为透氧膜材料,两侧存在氧浓度梯度时,无需外接电路就可以选择氧。固体电解质作为透氧膜材料,通常需要使用具有催化活性的电极以促使氧的吸附和脱附,该反应只有在气相-电极-电解质三相界面上才能进行,而对于La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO₃材料,反应能在整个界面上进行。高温下这类材料是电子或电子空穴和氧离子的混合导体,低价金属离子Sr²⁺的掺杂导致空穴和氧空位的出现,其协同作用可实现对氧气的选择透过性。由于是通过氧空穴机理来传导氧,制备的膜对O₂有100%的选择性,可以用于氧气的分离、纯化和各种涉氧反应^[31]。樊传刚等^[32]研究了不同Zr掺杂量的La_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}材料,探讨了相结构和晶粒形貌对材料性能的影响。研究发现B位Zr的取代有利于去除材料中的非钙钛矿相,当La_{0.2}Ba_{0.8}(Co_{0.2}Fe_{0.8})_{1-x}Zr_xO_{3-δ}中x=0.1时,样品中有少量BaZrO₃析出,并导致晶粒细化(1~2μm),这种微结构状态稳定,不受高温长时间退火和氧分压梯度的影响,晶粒细化样品的力学性能和氧渗透性能均有较大提高,在1010℃,样品厚1.2mm体系的透氧率达到 $4.6\times 10^{-7}\text{mol/cm}^2\cdot\text{s}$ 。此外,Hamakawa等^[33]研究了SrCe_{0.95}B_{0.05}O_{3-α}和SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-α}复合氧化物薄膜的氢气渗透性及其氢气分压和薄膜厚度的影响。研究发现,在950K时,氢气的透过率可达到 $1\times 10^{-5}\text{mol/cm}^2\cdot\text{s}$,同时He和N₂都几乎不能通过,具有很好的单一选择性。氢气渗透性和薄膜性能成反比,说明氢气渗透性取决于薄膜的离子扩散率而不是氢气的离解化学吸附。

气敏材料的研究起始于20世纪初,Brave发现了CuO对水蒸气的敏感性。之后人们相继开发出各种各样的气敏材料,其中钙钛矿型复合氧化物因灵敏度高,选择性好,操作时可逆变化

性强等优点而占有重要地位。葛秀涛等^[34]采用化学共沉淀法在600℃下热处理2h制得钙钛矿氧化物YFe_{1-y}Co_yO₃微粉,钴B位掺杂铁酸钇材料呈典型的P型半导体导电行为,在243℃下,YFe_{0.9}Co_{0.1}O₃传感器元件对C₂H₅OH有较高的灵敏度和良好的选择性,对 $4.5\times 10^{-5}\text{mol/dm}^3$ C₂H₅OH的灵敏度达39.2,是相同浓度干扰气体汽油的15倍多,有望成为一类新型酒敏传感器。J. Zosel^[35]等同时研究了La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ga_yO_{3-z}膜对N₂稀释的CH类易燃性气体C₃H₆、C₃H₈、CO和C₇H₈等的敏感性。实验证实对上述气体中CO可测到 1×10^{-6} 数量级,而对C₃H₆、C₃H₈和C₇H₈可达 1×10^{-6} 以下的精确度。

3.3 氧化还原催化剂

钙钛矿复合氧化物由于表面纳米粒子的氧化还原协同作用及晶格缺陷,致使晶场环境和结合能与宏观颗粒相比差异很大,它们对废气净化过程中CO、碳氢化合物的完全氧化,SO₂、NO_x的还原反应以及挥发性有机化合物的催化燃烧具有很高的催化活性。掺杂稀土后催化剂具有高抗毒性能和热稳定性,可望替代贵金属催化剂而成为高温稳定型氧化还原催化剂、汽车尾气净化催化剂。

3.3.1 汽车尾气净化催化剂

汽车尾气中主要含有CO、碳氢化合物和NO_x等有害气体。Tascon等研究了CO在一系列LaBO₃(B=V³⁺、Cr³⁺、Mn³⁺、Fe³⁺、Co³⁺、Ni³⁺)上的氧化活性,发现其活性主要由B位元素控制,随着B位离子d轨道电子数目的增加,对CO氧化活性呈现有规律的变化。Duprat等研究了La_{1-x}Ba_xMnO_{3+y}中Mn³⁺/Mn⁴⁺的比值与CO氧化活性的关系,指出钡部分取代镧后,能引起Mn³⁺/Mn⁴⁺比值显著变化,从而引起活性变化,当x=0.2时活性最高。Lauder等发现含有Pt或Ru的ABO₃其催化活性比不含贵金属的ABO₃有明显的提高,而且,与贵金属催化剂相比,抗Pb中毒的能力大大提高。王虹等^[36]研究了碱金属(Li、Na、K、Rb)对LaMnO₃中A位离子掺杂时的氧化活性的改变,当金属K的取代量为0.25时,氧化能力最强,燃烧温度为285~430℃时,其对柴油机尾气碳颗粒的催化活性可与负载贵金属Pt催化剂相比。Weng等^[37]利用涂覆法研究了添加Ce对汽车尾气催化剂LaBO₃(B=Mn³⁺、Co³⁺、Ni³⁺)性质和结构的影响,发现添加Ce后催化剂的热稳定性有很大的提高。当Ce含量为6wt%时,温度达1150℃才有一定量γ-Al₂O₃转变为α-Al₂O₃,而不添加的样品从800℃起就发现有α-Al₂O₃生成,添加Ce的催化剂对碳氢化合物氧化活性下降不明显,但对CO氧化和NO_x还原活性有显著提高,因添加Ce的催化剂颗粒细小,粒径分布均匀,活性组分在催化剂表面有高的分散度。

3.3.2 光催化剂

用钙钛矿型复合氧化物对水溶性染料进行降解,当适当波长的光照射时,催化剂表面会产生电子-空穴对,空穴进一步与水作用产生活性较强的羟基自由基,与吸附在催化剂表面的染料分子发生氧化还原反应,最终将其降解为无机小分子。杨秋华等^[38]用柠檬酸络合法制备了钙钛矿型LaFe_{1-x}Cu_xO₃化合物,发现掺杂Cu达5wt%时,LaFe_{0.95}Cu_{0.05}O₃的光催化活性最高,在其悬浮体系中对CO₃²⁻进行光催化还原实验,用450W荧光汞灯作为光源,λ>410nm,光照5h,取上层清液分析,结果表明悬浮体系中CO₃²⁻被还原为甲酸、甲醛。Hideki等^[39]对钽酸

盐系列的 LiTaO_3 、 NaTaO_3 、 KTaO_3 的光催化活性进行了研究,发现无负载的 LiTaO_3 、 NaTaO_3 在紫外光照射下均取得了较好的光催化效果,而负载 NiO 的 NaTaO_3 在紫外光照射下,其分解水的活性显著提高,量子效率达到了 28%。Omata 等^[40]研究了 $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ 与 TiO_2 的协同光催化反应,钙钛矿氧化物 $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 作为 p 型半导体其光催化活性很低,它吸收的波长 $\lambda < 800\text{nm}$,而 TiO_2 作为 n 型半导体光催化活性高,但它几乎不吸收可见光。在 Xe 灯照射下,p-n 型结合后的催化剂粒子对甲基蓝的光催化降解接近 100%,是单一 TiO_2 活性的数倍,在可见光($\lambda > 420\text{nm}$)的照射下,对甲基蓝和甲酸溶液能完全降解。牛新书等^[41]利用高压汞灯同时研究了 GdFeO_3 对 4 种不同水溶性染料的光催化降解性能,在 2h 时对活性翠蓝 KGL、活性艳蓝 KGR、活性艳红 X3B、活性橙 K3N 的脱色率分别达到 74.9%、79.9%、96.5% 和 98.2%。

3.3.3 挥发性有机化合物的催化燃烧

钙钛矿型氧化物具有很强的催化氧化能力,它能将大部分挥发性有机化合物完全氧化成 CO_2 和 H_2O 。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ 在 350°C 以下就能将多种挥发性有机化合物(丙烷、丙烯、己烷、环己烷、苯、甲苯、乙醇、丙醛、丙酮、乙酸乙酯等)完全氧化成 CO_2 和 H_2O ^[42]。Isupova 等^[43]研究了 Mn、Ni、Fe、Co 掺杂的 La-Ce 复合氧化物对甲烷燃烧的催化活性,研究表明金属阳离子的掺杂对甲烷燃烧的催化活性影响不大,甲烷与空气混合的起燃温度为 500°C 左右,催化剂的比表面积对甲烷的转化率起到决定性作用,而其比表面积随氧化物复合程度以及催化剂制备方法的不同而改变。Wang 等^[44]比较了 $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0.1wt% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 0.1wt% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对甲醇和乙醇燃烧的催化活性,发现,银掺杂的钙钛矿型氧化物的活性高于 Al_2O_3 负载的贵金属的活性,6wt% $\text{Ag}/20\text{wt}\% \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上甲醇转化率达 95% 时的温度低至 140°C ,6wt% $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 催化剂上乙醇转化率达 95% 时的温度为 180°C 。作者认为少量的 Ag^+ 进入了 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 晶格,稳定了银组分,抑制了银物种在表面的聚结。 Ag^+ 对 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 表面的改性增加了可还原的 Mn^{n+} 离子的含量、促进了氧空位的形成和增加了表面 $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ 物种的相对含量,从而提高了催化剂的氧化活性。

4 结束语

纳米材料、信息技术和生物技术是 21 世纪社会经济发展的 3 个支柱,钙钛矿型复合氧化物作为纳米研究领域中的一类重要的功能材料,具有广阔的应用前景。钙钛矿型复合氧化物虽然仍存在着制备成本较高、易烧结、稳定性不够好,以及需要进一步研究和探讨提高催化反应速率、优化反应途径、提高反应速度等许多工程问题,但随着纳米技术重要性的日益凸现以及各国对其研究的进一步深入,钙钛矿型复合氧化物的研究和应用将具有更大的发展。

参考文献

- 李言荣,恽正中. 材料物理学概论[M]. 北京:清华大学出版社,2001. 134
- Tejuca L G, Fierro J L G, et al. Academic Press, 1977. 129
- Du Shaobin, Wang Jin, Ma Futai, et al. Acta Phys-Chim Sinica, 1992, 8(5): 631
- Ciambelli P, Cimino S, De Rossi, et al. Appl Catal B: Environm, 2000, 24: 243
- Delmastro A, Mazza D, Ronchetti S, et al. Mater Sci Eng B, 2001, 79: 140
- Labhsetwar N K, Watanabe A, Mitsuhashi T. Appl Catal B: Environm, 2003, 40: 21
- Shu J, Kailiaguene S. Appl Catal B: Environm, 1998, 16: 303
- Gonzalez A, et al. Catal Today, 1997, 33: 361
- Isupova L A, Alikina G M, Tsybulya S V, et al. Catal Today, 2002, 75: 305
- Tofan C, Klvana D, Kirchnerova J. Appl Catal A: General, 2002, 223: 275
- 张昭, 彭少方, 刘栋昌. 无机精细化工工艺学[M]. 北京:化学工业出版社, 2002. 295
- Kaliaguine S, Van Neste A, Szabo V, et al. Appl Catal A: General, 2001, 209: 345
- Szabo V, Bassir M, Van Neste A, et al. Appl Catal B: Environm, 2002, 37: 175
- Jitka Kirchnerova, Danilo Klvana. Solid State Ionics, 1999, 123: 307
- 薛丽红, 张一玲, 李强, 等. 无机材料学报, 2004, 19(3): 566
- 李志杰, 王吉德, 刘瑞泉, 等. 中国稀土学报, 2005, 23(1): 62
- 徐鲁华, 翁端, 吴晓东, 等. 中国稀土学报, 2002, 20(4): 378
- Michel Meunier, Ricardo Izquierdo, Lahcen Hasnaoui, et al. Appl Surf Sci, 1998, 127-129: 466
- Shao Zhongping, Li Guangtao, Xiong Guoxing, et al. Powder Techn, 2002, 122: 26
- 黄云辉, 王哲明, 朱涛, 等. 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 6
- 祝宝军, 贡涛, 等. 湖南大学学报, 2005, 32(2): 90
- Takashi T, Ryoji K, Yoji K, et al. Electrochem Soc, 1999, 146(4): 1273
- Rajiv D R, et al. Electrochem Soc, 2000, 147(5): 173
- Lee H K. Mater Chem Phys, 2002, 77: 639
- 丁铁柱, 其其格, 李健, 等. 中国稀土学报, 2002, 20(4): 320
- Zhu G Y, Fang X H, et al. Ceram Int, 2005, 31: 115
- Thangadurai V, et al. Electrochim Acta, 2005, 50: 1871
- 黄文华, 等. 无机材料学报, 2002, 17(4): 679
- Stephen J S, Cheistopher M. Mater Lett, 2002, 57: 594
- Wang W G, et al. Solid State Ionics, 2005, 176: 457
- 王广建, 秦永宁, 马智, 等. 化学通报, 2005, 2: 117
- 樊传刚, 刘卫, 江国顺, 等. 无机材料学报, 2004, 19(1): 121
- Hamakawa S, Lin L, et al. Solid State Ionics, 2002, 48: 71
- 葛秀涛, 冯剑, 侯长平, 等. 无机材料学报, 2002, 17(3): 526
- Zosel J, et al. Solid State Ionics, 2004, 169: 115
- 王虹, 赵震, 徐春明, 等. 科学通报, 2005, 50(4): 336
- Weng D, Zhao H S, et al. Mater Sci Eng A, 2003, 361: 173
- 杨秋华, 傅希贤, 王晓东. 硅酸盐通报, 2004, 32(4): 512
- Hideki K, Akihiko K. Catalysis Today, 2003, 78: 561
- Takahisa Omata, Shinya Otsuka-Yao-Matsuo. J Photochem Photobio A: Chemistry, 2003, 156: 243
- 牛新书, 李红花, 张锋, 等. 中国稀土学报, 2005, 23(1): 81
- Blasin-Aube V, et al. Appl Catal B, Environm, 2003, 43: 175
- Lyubov A Isupova, et al. Appl Catal B, Environm, 1999, 21: 171
- Wang W, et al. Appl Catal B, Environm, 2000, 24: 219