

LaFe_{1-x}Cu_xO₃的光催化性及正电子湮没研究*

傅希贤**, 桑丽霞, 白树林, 杨秋华, 王俊珍, 孙艺环, 曾淑兰

(天津大学理学院化学系 天津 300072)

摘要: 研究 LaFeO₃ 及微量掺铜 LaFeO₃ 的光催化活性, 利用正电子湮没谱分析掺杂的影响, 发现随着掺杂百分比的增加, 正电子寿命逐渐下降达到一最小值, 然后又上升; 而光催化活性随掺杂百分比的增加逐渐上升达到最大值, 然后下降, 结果表明: LaFeO₃ 掺杂后光催化活性得以提高; 正电子湮没技术是研究点阵缺陷结构的有效方法之一。

关键词: LaFe_{1-x}Cu_xO₃; 光催化活性; 正电子湮没

中图分类号: O634

文献标识码: A

1 前言

正电子湮没技术(PAT)是利用正电子与物质的相互作用来获得有关凝聚物质内部微观结构和缺陷信息的一种实验技术, 是一种非破坏性的研究方法。由于其对原子尺度的缺陷(如空位、空位团、微空洞等)十分敏感, 因而可弥补其他实验技术的不足, 用于研究固体中低浓度的原子缺陷^[1, 2]。

正电子(e⁺)与电子(e⁻)互为反粒子, 具有相同的静止质量、自旋和电荷量, 只是磁距同值异号。正电子的最大特点是它在介质中不能独立存在, 一旦遇到电子便会与之结合而产生湮没。当高能正电子从放射源到凝聚态物质中后, 在1~2 ps时间内减速到热化状态, 热化状态正电子在晶体中自由扩散直至与电子湮没; 也可能被缺陷捕获而停止扩散, 最后在缺陷中湮没; 还可能与电子形成正电子素(Positronium)后再湮没。正电子素是正负电子结合成的一个呈电中性的系统记作PS。当e⁺和e⁻自旋反向平行, 记作P-PS; e⁺和e⁻自旋平行, 记作O-PS。P-PS态的寿命短, 湮没时发射双γ光子; O-PS态在周围介质没有相互作用时湮没寿命比较长, 同时放出三个γ光子。因此, 通过测量正电子寿命, 即可获得材料的微观结构、物理化学状态以及它们与宏观性质之间联系的有关信息^[3, 4]。

多年来, 人们对钙钛矿型ABO₃复合氧化物的结构、磁性、导电性和催化活性等进行了大量研究^[5, 6], 但对其光催化活性的研究却很少见报道, 利用半导体材料光催化降解处理染料废水是近几年来研究的热门课题之一^[7, 8]。本文以钙钛矿型氧化物LaFeO₃以及对B位进行适当掺杂所得氧化物作为光催化剂对水溶性染料溶液进行光催化降解, 发现LaFeO₃有光催化活性, 掺杂后可使其光催化活性明显提高。由于正电子对空位型缺陷团特别敏感, 通过检测、理

* 国家自然科学基金资助课题 (No.59772019)。

** 通讯联系人, Email: chem@tju.edu.cn

论计算可估计空位型缺陷团的大小及相对密度,进而讨论其微观结构与光催化性的联系。

2 实验部分

2.1 LaFeO₃、掺铜 LaFeO₃ 的制备及其光催化活性的测定

采用柠檬酸法制备 LaFeO₃ 并按摩尔分数 $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$ 掺杂制备 LaFe_{1-x}Cu_xO₃, 烧结温度为 700 °C, 方法见文献^[9]。用 X 射线衍射测其晶体结构。

用水溶性酸性红 3B 染料分别在制备的 LaFeO₃ 及掺铜 LaFeO₃ 悬浮体系中进行光催化降解实验, 测其脱色率 (D), 方法见文献^[10]。将完全褪色的酸性红 3B 反应体系进行过滤, 对干燥后的催化剂及酸性红 3B 染料原液分别作红外吸收光谱图, 检验染料是否被催化剂吸附; 并对上述完全褪色的滤液进行紫外分析, 以判断染料是否被完全降解。

2.2 正电子湮没谱的测定

正电子湮没寿命谱 (PLS) 的测量由 EG&GORTEC 公司生产的快-快符合型正电子寿命谱仪完成。实验在室温下进行, 源强为 3.7 C 的 ²²Na 正电子源, 与样品为“三明治”夹心方式放置, 每个寿命的总积分计数 2×10^6 , 谱仪对 ²²Na 瞬时谱的分辨率 (FWHM) 为 280 ps, 用“POSITRONEIFEXTENDED”多指数拟合程序经源修正后对正电子寿命谱进行处理三寿命成分的自由拟合, 拟合方差 ≤ 1.04 , 测定 1.28 MeV 的起始 γ 射线 (同时发射正电子) 和 0.511 MeV γ 射线 (正电子湮没时放出的) 之间的时间关系, 经计算机解析后获得湮没寿命组分。

3 结果和讨论

3.1 LaFeO₃ 的最佳掺杂比例及染料褪色实验

LaFeO₃ 属于钙钛矿型化合物, 经 X 射线衍射分析得以证实 (卡号: 37-1493)。制得的系列 LaFe_{1-x}Cu_xO₃ 复合氧化物进行酸性红 3B 染料光降解褪色实验。确定最佳掺杂摩尔分数为 0.05, 如表 1 所示。掺杂 Cu-LaFeO₃ 经 X 射线衍射证实无杂质峰出现, 属完好钙钛矿型结构。

表 1 酸性红 3B 染料在 LaFeO₃ 和掺杂 LaFeO₃ 体系中的光降解褪色率

Table 1 The decolorizing rates red 3B dye in systems of Cu-LaFeO₃

Doping percentage%	0	1	2	3	4	5	6	7
Absorption of light (E)	0.084	0.017	0.017	0.011	0.013	0.007	0.019	0.046
Decolorizing rate (D)	68.2	93.6	93.6	95.8	95.0	97.4	92.8	82.9

由表 1 还可看出, 掺杂后染料脱色率明显提高。经对酸性红 3B 染料溶液进行空白、吸附实验得知, 染料分子的光稳定性很好; 在不光照的条件下, 催化剂对染料分子有一定吸附, 但 20 min 后吸附致染料脱色率达 25% 后即几乎不再改变, 将染料褪色后过滤的催化剂及原染料液进行红外分析对照得知, 催化剂上并无染料吸附; 再对褪色后的溶液与原染料液进行紫外分析得知, 染料的吸收峰在溶液褪色后已完全消失, 即染料在催化剂作用下发生了降解。

在 LaFeO₃ 化合物中, Fe³⁺ 的 d 电子构型为 $t_{2g}^3 e_g^2$, 处于半充满状态, 能量较低即 Fe³⁺ 较稳定, 因而催化活性较差, 当掺杂使 Cu²⁺ 进入 LaFeO₃ 晶格中 Fe³⁺ 的位置时, 为了保持体系的电中性, 必须有正电荷来补偿, 通常由产生 h^+ 来实现, 这些空穴和负电之间作用较弱, 容易激发至价带, 在晶体中起受主中心的作用^[11]。由于提供的受主能级位于禁带中价带顶附近, 结果犹

如在 LaFeO_3 的价带与导带间插入一块“跳板”(即受主能级), 价带电子可分级跃迁, 且每一级跃迁所跨越的能级均小于未掺杂的 E_g 值, 因而整体效果相当于降低了 LaFeO_3 的 E_g 值, 亦即扩大了 LaFeO_3 的光响应范围, 提高了 LaFeO_3 的光催化活性。

3.2 LaFeO_3 掺杂与正电子湮没寿命

表 2 为 LaFeO_3 和掺杂 LaFeO_3 样品的正电子湮没实验结果。分析表 2 中催化剂样品的正电子湮没 (PAT) 实验结果, 可以看出, 所有样品都含有三种寿命成分。这三种寿命成分分别对应于三类缺陷: 最短寿命对应于 τ_1 成分, 示缺陷为接近单空位尺寸的自由体积, 是正电子在样品的晶格内发生的湮没, 与正电子素 P-PS 的撞击湮没有关; 中间寿命对应于 τ_2 成分, 示缺陷为约 10~15 个空位大小的微空洞, 是电子在晶格间隙之间发生的湮没; 最长寿命对应于 τ_3 成分, 示缺陷为较大的微空洞, 与正电子素 O-PS 的撞击湮没有关。表 2 中由于长寿命 τ_3 对应的相对强度 I_3 较小, 因此, 第三类缺陷虽然存在, 但相对于第一、第二类缺陷数量很小, 在此不做讨论。

表 2 LaFeO_3 及掺杂 LaFeO_3 样品的正电子寿命参数

Table 2 Parameters of positron spectra for LaFeO_3 and 5%Cu- LaFeO_3 series samples

Sample	Lifetimes/ns			Intensities%		
	τ_1	τ_2	τ_3	I_1	I_2	I_3
LaFeO_3	0.2013	0.3951	2.0400	53.8540	43.9579	2.1881
1%Cu- LaFeO_3	0.1960	0.3812	1.8495	54.8333	44.7447	0.4220
3%Cu- LaFeO_3	0.1913	0.3576	1.5366	50.6617	48.8957	0.4426
5%Cu- LaFeO_3	0.1826	0.3573	1.4776	54.4995	44.7743	0.7263
7%Cu- LaFeO_3	0.1898	0.3710	1.5366	59.6758	39.8610	0.4632
9%Cu- LaFeO_3	0.1966	0.3738	1.9204	55.5991	42.6989	1.7020

图 1 为 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0 \sim 0.09$) 系列催化剂样品的正电子寿命谱参数 (τ_1, τ_2) 及光催化活性 (对酸性红 3B 染料的光降解脱色率 D) 与取代量 x 的变化曲线。由图看出: 染料的脱色率 D 随着取代量 x 的增加而加大, 取代量 x 为 5% 时脱色率最高 (达 97.4%), 而后又随取代量的增大而下降。正电子寿命 τ_1, τ_2 随取代量的增大而逐渐变短, 当取代量 x 为 5% 时达到极值, 而后随取代量 x 的增大正电子寿命 τ_1, τ_2 又逐渐变长。

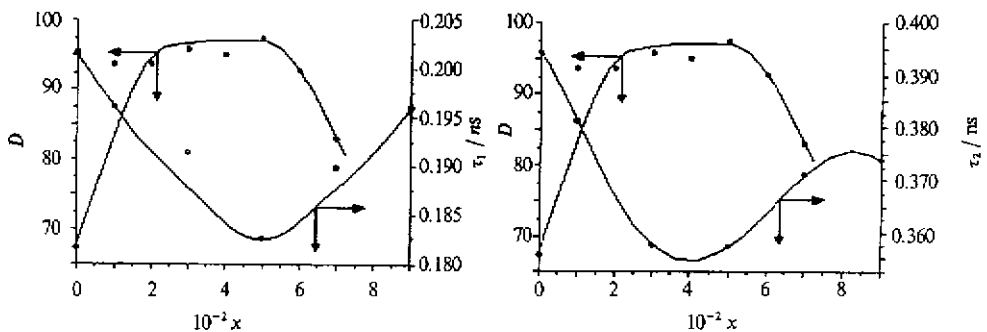
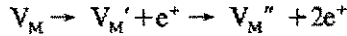


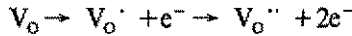
图 1 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 样品的 τ_1, τ_2 及 D 与取代量 x 的关系

Fig 1 The τ_1 and τ_2 of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ samples versus the decolorizing rate D and doping amounts x

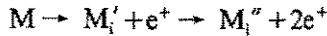
正电子的寿命与湮没位置的电子密度成反比。在 ABO_3 化合物中由于掺入原子价不同的阳离子取代 A 或 B 金属 (以 M 表示), 就会生成晶体缺陷予以补偿, 可表示如下:



缺陷的浓度不大时, 缺陷间无相互作用, 以孤立的点缺陷形式存在, 这时通过缺陷的离子化还可形成自由电子及氧空穴^[12]:



正因为电子的产生使正电子容易被湮没, 寿命缩短。随着掺杂量的增加, 自由电子的数量随之增加, 因而出现正电子寿命随掺杂量增加而降低的趋势, 但掺杂量超过 5% 以后, 有可能形成间隙缺陷:



有正电子产生; 另外缺陷深度增大, 它们之间会发生相互作用, 使随机分布转化为有序的簇结构, 因而使正电子寿命反向延长。

对于 ABO_3 化合物的光催化性质, 由于掺杂加大了 ABO_3 化合物的非化学计量性, 而非化学计量性(氧空位)和催化反应中反应物的吸附、氧化-还原作用以及提高氧化物中组分的传递等都有密切关系^[12], 因而随掺杂量的增加, V_O' 在逐渐增加, 其光催化活性也随之提高。当 5%Cu-LaFeO₃ 复合氧化物受到能量大于其能隙(E_g)的光照射后会产生光生电子和光生空穴, 光生电子在导带中自由运动, 使正电子迅速湮没, 而空穴则扩散到颗粒表面^[13], 从而使表面吸附氧转化为具有高活性的 HO' 和 HO_2' 等自由基, 使吸附在催化剂表面上的染料分子迅速发生氧化还原反应, 即光催化活性增强。

参 考 文 献

- [1] Dekktyar I Ya. *Phys. Rev.*, 1974, **C9**: 243
- [2] West R N. *Adv. Phys.*, 1973, **22**: 263
- [3] Zhang Tianbao (张天宝). *Chin. Phys.* (物理), 1990, **19**: 228
- [4] He Yuanjin (何元金), Yu Weizhong (郁伟中). *The Technology of Positron Annihilation* (正电子湮没技术), Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1983
- [5] Tail W, Nasrallah M M, Anderson H V. *J. Solid State Chem.*, 1995, **118**: 117
- [6] Steele B C H, *Proceeding S. International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Tokyo, Science Press, 1990
- [7] Reeves P, Ohlhousen R, Sloan D, et al. *Solar Energy*, 1992, **48**: 413
- [8] Jiang Weichuan (蒋伟川), Yu Chuanming (俞传明), Wang Qijin (王琪金). *Industry Water Treatment* (工业水处理), 1994, **14**(2): 25
- [9] Rong Yimei (戎谊梅), Gu Fengcai (古风才), Wang Junzhen (王俊珍), et al. *Transactions of Tianjin University* (天津大学学报), 1995, **1**: 59
- [10] Wang Junzhen (王俊珍), Gu Fengcai (古风才), Yan Xiuru (颜秀茹), et al. *Chin. J. Appl. Chem.* (应用化学), 1995, **2**(6): 29
- [11] Xu Yulong (徐毓龙). *Semi-conductor Basis of Oxides and Chemical Compounds* (氧化物与化合物半导体基础), Xi'an University of Electronic Science and Technology Press (西安电子科技大学出版社),

Xi'an (西安), 1991: 49

[12] Wu Yue (吴越). *Sci. Bull.* (科学通报), 1992, 2: 97

[13] Zhang Yiheng (张宜恒), Gong Zhufang (宫竹芳), Wang Feng (王峰), *et al.*. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, 11: 348

A Study of Positron Annihilation and Its Photocatalytic Activity of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3^*$

Fu Xixian**, Sang Lixia, Bai Shulin,

Yang Qiuhua, Wang Junzhen, Sun Yihuan, Zeng Shulan

(Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The photocatalytic activity of LaFeO_3 and Cu-LaFeO_3 has been studied. By means of technology of positron annihilation, it is found that the positron life deceased with increasing doping atom. After reduced to minimum, the positron life raised with concentration of doping atom. Conversely, the photocatalytic activity increased with doping atom and raised to a maximum, after that, the photocatalytic activity decreased. The obtained results show that the photocatalytic activity of doped LaFeO_3 is higher than undoped. The technology of positron annihilation is one of the effective method for an investigation in lattice defect structure.

Key words $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Photocatalytic activity, Positron annihilation

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.597720191).

** To whom correspondence should be addressed.