

La-Cu-Mn系钙钛矿型复合氧化物的表面特征

Surface Characterization of La-Cu-Mn Perovskite-type Mixed Oxides

兰翠玲

蒙衍强*

赵临远**

唐献兰*

Lan Cuiling Meng Yanqiang Zhao Linyuan Tang Xianlan

(右江民族师范专科学校化学系 百色 533000)

(Dept. of Chemistry, Youjiang Teachers College for Nationalities, Baise, Guangxi, 533000, China)

摘要 采用以 EDTA 为配位剂的 Sol-gel 法制备 La-Cu-Mn 体系钙钛矿型复合氧化物,借助 X 射线衍射 (XRD) X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段对其表面的结构和性质进行表征。结果表明, Cu²⁺ 部分取代 A 位、B 位或同时部分取代 A 位、B 位将导致氧化物表面特征发生变化;部分取代 A 位的 La³⁺ 比部分取代 B 位的 Mn³⁺ 更有利于锰离子在表面富集,更能提高晶格氧的相对含量和阳离子缺陷的浓度,但对 Mn³⁺ 含量的影响程度没有明显差异。

关键词 钙钛矿 复合氧化物 X 射线衍射 (XRD) X 射线光电子能谱 (XPS)

中图分类号 0611.62

Abstract The La-Cu-Mn perovskite-type mixed oxides were prepared by the Sol-gel method using EDTA as complex agent, and characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS analysis reveals the characteristic changes resulting from the A-site substitutions, B-site substitutions or both substitutions of Cu in LaMnO₃. A-site substitutions for La³⁺ is more beneficial to enhance the content of manganese ion on the surface, the relative value of lattice oxygen and the concentration of ion defect than B-site substitutions for Mn³⁺. But there is no marked difference in influence on Mn⁴⁺.

Key words perovskite, complex oxide, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

钙钛矿型复合氧化物 ABO₃ 作为一种通用的催化剂材料得到了广泛应用,如汽车尾气净化等。ABO₃ 结构中 A 位离子通常起稳定结构作用,当 A 位离子被其他异化合价离子部分取代时,可引起 B 位离子价态变化,使不常见的异常价态稳定,同时造成氧缺陷。B 位离子的异常价态以及氧缺陷的形成,必然影响化合物催化性能。梁珍成等^[1]研究了 LaMnO₃ 中 A 位 Cu²⁺ 掺杂效应,同时考察 La_{1-x}Cu_xMnO₃ 催化剂对 CH₄、CO 氧化反应的活性,发现 La_{0.8}Cu_{0.2}MnO₃

效果最佳。但近年来的研究发现,ABO₃ 中 B 位过渡金属元素掺杂,由于 B 位元素间的协同效应,对催化活性也产生明显影响。如 LaCu_{0.4}Mn_{0.6}O₃ 催化 CO 完全氧化活性比 Pt/CeO₂ 高 500 倍^[2]。

至今对分别取代 A 位或 B 位的 ABO₃ 型复合氧化物报道甚多,但同时比较研究同一体系中分别作 A 位和 B 位掺杂对氧化物结构、性质等的影响却鲜有报道。本文运用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 手段比较研究了 La_{2/3}Cu_{1/3}MnO₃、La_{0.8}Cu_{0.6}Mn_{0.6}O₃^[3]、La_{0.8}Cu_{0.2}MnO₃ 和 LaCu_{0.4}Mn_{0.6}O₃ 等已报道具有优异催化性能的 La-Cu-Mn 体系钙钛矿型复合氧化物的表面性质,试图找出 A 位、B 位被部分取代对与催化性能有关的性质的影响关系。

1 实验部分

2002-05-21 收稿

* 柳州两面针股份有限公司 柳州 545001 (Liuzhou Liangmianzhen Co., Ltd., Liuzhou, Guangxi, 545001, China)

** 广西师范大学化学化工系 桂林 541004 (Dept. of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi, 541004, China)

1.1 样品制备^[4]

先将 La-Cu-Mn 的硝酸盐配制成一定浓度的溶液,根据铜的取代量按化学计量配成混合溶液,缓慢滴入到含乙二胺四乙酸-乙二醇的氨性溶液中,并用氨水控制溶液的 pH 值为 5.0,搅拌,制得可溶性 EDTA 螯合物溶液,陈化 5h 后,依次将溶液蒸发脱水获得溶胶、凝胶,凝胶热分解、研磨后得到的粉末在空气中于 650°C 灼烧 1h,产品备用。

1.2 XRD 测试

丹东 Y-4Q 型 X 射线衍射仪,用 Cu K α 辐射, Ni 滤波,高压 40 kV,电流 20 mA,扫描速度 0.06°/s,取样间隙 0.06°,在 2θ 为 10~80° 范围内收集各样品的衍射强度数据。

1.3 XPS 测试

在美国 PHI-550 多功能电子能谱仪上进行,以 MgK α 为 X 射线源,以污染碳的 1s 结合能 (285.00 \pm 0.50) eV 作为参比消除荷电效应。

2 结果与分析

2.1 ABO₃ 物相的确定

图 1 结果表明, La_{0.8}Cu_{0.2}MnO₃ 和 LaCu_{0.4}Mn_{0.6}O₃ 形成了单一钙钛矿型相; La_{2/3}Cu_{1/3}MnO₃ 和 La_{0.8}Cu_{0.6}Mn_{0.6}O₃ 保持有 ABO₃ 特征峰,但在 $2\theta = 35.6^\circ$ 处出现 CuO 特征峰,说明 Cu²⁺ 的取代量有一定限制,过多的取代量会出现 CuO 杂相。这两个样品实际上为 ABO₃ 相和 CuO 杂相的混合物,这与文献 [1] 的报道是一致的。

2.2 表面物种的结合能和氧化态

表 1 列出 4 个样品经 XPS 测定得到的 La-Mn-Cu 元素的结合能。各个样品 La 3d_{5/2} 能级的 XPS 谱如图 2 所示。由图 2 可见,这些样品都有明显的双峰特征,高结合能端 837.8 eV 左右的伴随是由于 La 3d_{5/2} 内壳层的电子电离后,与镧配位的氧的价电子 (2p) 转移到镧的 4f 空轨道上,从而导致产生 La 3d_{5/2} 振起伴峰^[5]。这个峰位随 Cu²⁺ 取代位置或取代量的不同而未产生可观察的影响,表明镧在化合物中是起稳定作用的组分^[6]。

Mn 2p XPS 谱如图 3 所示。图 3 表明, LaCu_{0.4}Mn_{0.6}O₃ 的 Mn 2p_{3/2} 能级结合能明显高于其它样品。LaMnO₃ 为富氧化合物,锰的平均价态高于 +3 价,且存在 La³⁺ 缺陷^[7]。当 Cu²⁺ 部分取代 B 位的 Mn³⁺ 离子后, Mn⁴⁺ 离子含量将增加,过剩氧含量将 (或可能) 下降。Rojas 等^[8] 根据 H₂ 还原的结果发现, LaCu_xMn_{1-x}O₃ 体系中在 0.4 $\leq x \leq$ 0.6 范围内的样品,锰通常以 Mn⁴⁺ 离子形式存在,这与 Mn 2p_{3/2} 结合

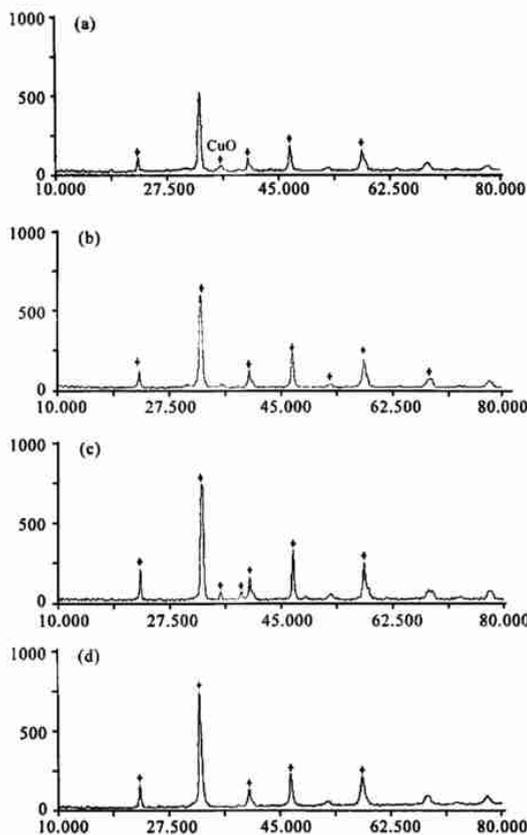


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD powder patterns of samples

(a) La_{2/3}Cu_{1/3}MnO₃; (b) La_{0.8}Cu_{0.2}MnO₃; (c) La_{0.8}Cu_{0.6}Mn_{0.6}O₃; (d) LaCu_{0.4}Mn_{0.6}O₃

表 1 样品的结合能

Table 1 XPS binding energy values of samples

样品 Sample	La (eV)		Mn (eV)		Cu (eV)	
	3d _{5/2} (Core)	3d _{5/2} (Satellite)	2p _{3/2}	2p _{1/2} ΔE		
La _{2/3} Cu _{1/3} MnO ₃	834.30	837.79	642.16	653.55	11.39	933.95
La _{0.8} Cu _{0.2} MnO ₃	834.25	837.84	642.13	653.34	11.21	933.92
La _{0.8} Cu _{0.6} Mn _{0.6} O ₃	834.26	837.80	642.13	653.43	11.30	934.06
LaCu _{0.4} Mn _{0.6} O ₃	834.34	837.79	642.30	653.48	11.18	933.87

能偏高是一致的。此外,其它 3 个 Mn 2p_{3/2} 结合能相近的样品的 Mn 2p_{1/2} 结合能相比, La_{0.8}Cu_{0.2}MnO₃ 最小,这与 Cu²⁺ 取代量较少有关。Cu²⁺ 部分取代 LaMnO₃ 中 A 位的 La³⁺, 由于 BO₆ 正八面体比较稳定,很少产生 B 离子缺陷,为了保持电中性,即有 La³⁺ 缺陷出现,体系中会有 Mn⁴⁺ 产生,出现 Mn³⁺ - Mn⁴⁺ 共存。根据文献 [9], LaMnO₃ 中掺入 Ca²⁺、Sr²⁺ 等二价离子,体系中几乎按比例生成稳定的 Mn⁴⁺ 离子。可见, Cu²⁺ 取代量少时, Mn⁴⁺ 含量也相应少。而 La_{0.8}Cu_{0.6}Mn_{0.6}O₃ 尽管 Cu²⁺ 掺杂量较多,但由于 Cu²⁺ 部分处

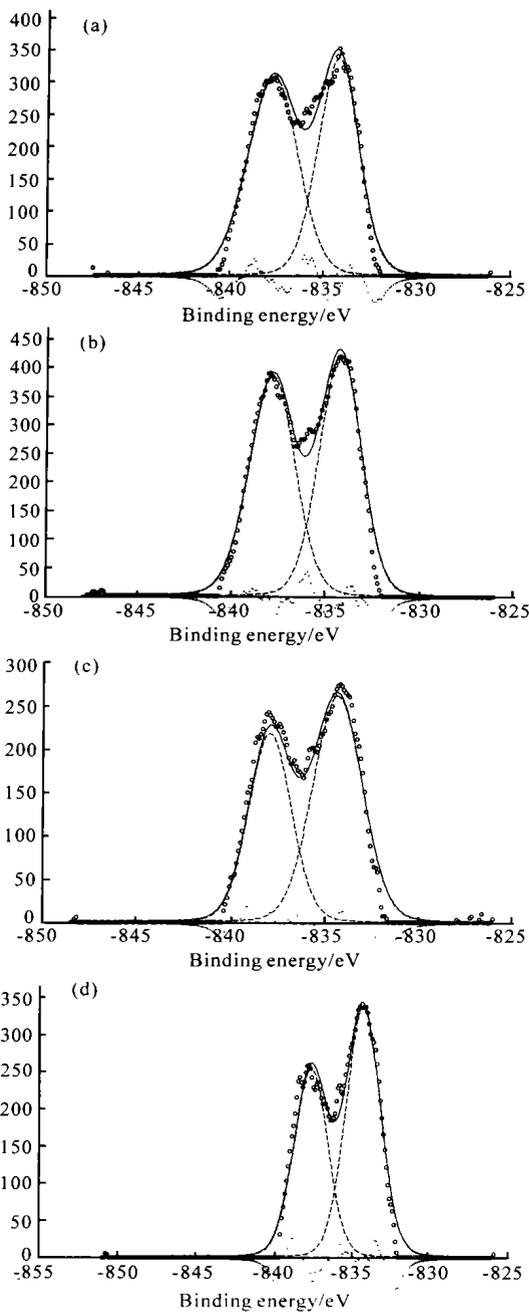


图 2 La $3d_{5/2}$ 能级的 XPS谱

Fig. 2 XPS spectra in La $3d_{5/2}$ region of samples

(a) $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}\text{MnO}_3$; (b) $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$; (c) $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$; (d) $\text{LaCu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$

于 A B位,真正有助于提高 Mn^{4+} 含量的 Cu^{2+} 接近于 $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$,所以 Mn^{4+} 离子含量并不显著增多。可见, Cu^{2+} 部分取代 LaMnO_3 中 A位 La^{3+} 或 B位的 Mn^{3+} ,对 Mn^{4+} 含量的影响程度没有显著差异,主要由 Cu^{2+} 的相对含量决定

样品中 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 能级 XPS谱如图 4所示。由此可见,在主峰 $\text{Cu}2p$ 高结合能一侧出现强共振伴峰。 Cu^{2+} 和 Cu^+ 化合物 $\text{Cu}2p$ 的主峰位置相近。 Cu^+ 化合

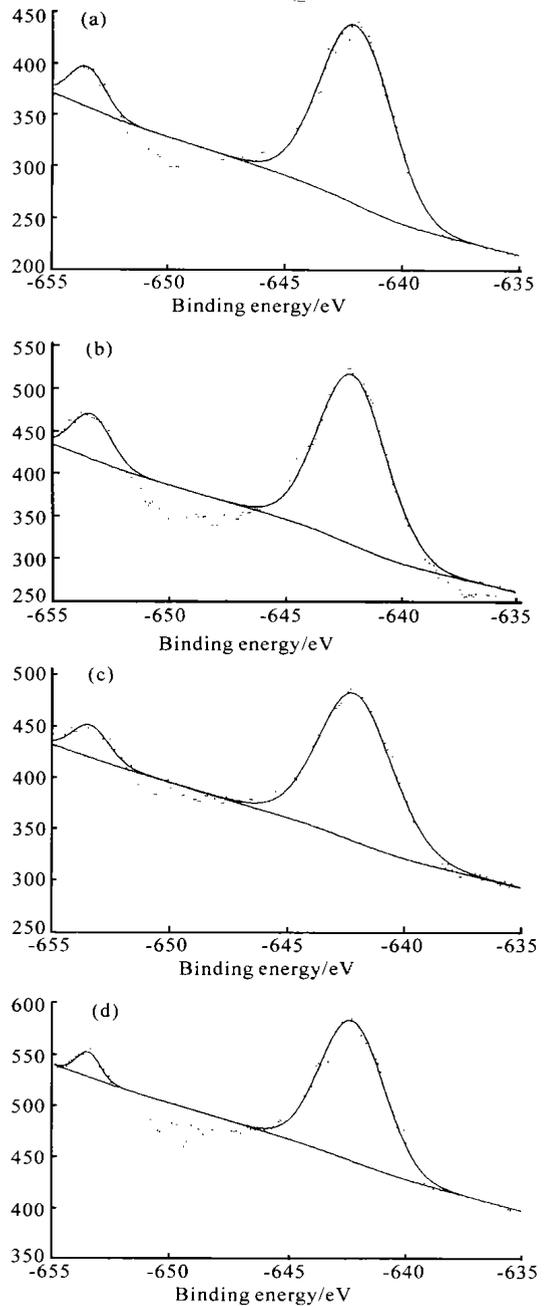


图 3 样品中 Mn $2p$ 的 XPS谱图

Fig. 3 XPS spectra in Mn $2p$ peaks of samples

(a) $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}\text{MnO}_3$; (b) $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$; (c) $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$; (d) $\text{LaCu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$

物的 $\text{Cu}2p$ 峰不存在伴峰,只有二价化合物的 $\text{Cu}2p$ 有伴峰^[10]。此外,这些样品 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 结合能在 933.87 ~ 934.06 eV 范围内,接近 La_2CuO_4 中 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 能级的结合能(933.6eV)。可见这 4种样品表面,铜离子主要以 Cu^{2+} 形式存在。

2.3 表面组成

由表 3可知,这些样品表面均是 B位元素富集,这对于催化性能主要由 B位过渡金属决定的钙钛矿

掺杂量更多而导致其表面锰含量较高。除 $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ 由于体相中 Cu^{2+} 含量大而表面铜含量明显较大,其余样品的表面铜含量并不随 Cu^{2+} 所处位置不同而产生明显差异。

表 3 $\text{O}1s$ 能级 XPS分峰数值及样品表面元素分布

Table 3 $\text{O}1s$ peak deconvoluted date and surface composition of samples

样品 Sample	$\text{La} : \text{Cu} : \text{Mn}$	$\text{O}1s(\text{eV})$		
		晶格氧 Lattice oxygen	吸附氧* Adsorbed oxygen	
			530.94	532.67
$\text{La}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}\text{MnO}_3$	1: 0.66: 3.84	529.35	530.94	532.67
$\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$	1: 0.54: 3.22	529.15	530.76	532.18
$\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$	1: 0.94: 2.05	529.20	530.94	
$\text{LaCu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$	1: 0.63: 1.30	529.36	531.23	532.45

* 530.0 eV < BE值 < 532.0 eV 的吸附氧为单原子氧种 (O^-), BE值 > 532.0 eV 的吸附氧为分子吸附氧种 (O_2^-)

* Mono-atomic oxygen (O^-): absorption oxygen with 530.0 eV < BE < 532.0 eV, Molecular absorption oxygen (O_2^-): absorption with BE > 532.0 eV.

2.4 吸附氧种

图 5 给出了所有样品 $\text{O}1s$ 能级 XPS谱,每一个 $\text{O}1s$ 峰都可大致分成 2 个峰,低结合能的氧 (529eV 左右)被认为是晶格氧 O^- ,高结合能氧 (531eV 左右)被认为是吸附氧。在表面氧中,低结合能的氧(晶格氧)的含量几乎就与体相晶格氧的含量相同,可见,除晶格氧外,表面还存在其它种类吸附氧种。在双峰拟合时,肩峰的半峰宽与晶格氧的半峰宽差别很大,这就意味着肩峰是由几种氧种组成,故进行多峰拟合(图 5) 参阅文献 [11],假设 $\text{O}1s$ 由 3 种氧种组成, BE 值 < 530.0eV 的氧为晶格氧 (O^- , 记作 O_I), 530.0eV < BE 值 < 532.00eV 的氧为单原子氧种 (O^- , 记作 O_{II}), BE 值 > 532.0eV 的氧为分子吸附氧种 (O_2^- , 记作 O_{III})。

不同样品所测得的 $\text{O}1s$ 峰的峰形有明显差别,表明表面晶格氧、吸附氧含量不同。根据 $\text{O}1s$ 峰拟合结果可以计算出 O_I 、 O_{II} 及 O_{III} 的含量,进而求出 $\text{O}_{lat}/\text{O}_{ads}$, $\text{O}_{lat}/\text{M}_{tot}$ (M_{tot} 为表面金属原子总量), $\text{O}_I/\text{O}_{III}$ 比值,见表 4

从表 4 可知,从 $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}\text{MnO}_3$ 到 $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{O}_{lat}/\text{O}_{ads}$ 、 $\text{O}_I/\text{O}_{III}$ 和 $\text{O}_{lat}/\text{M}_{tot}$ 值都下降,表明 A 位的 Cu^{2+} 含量对氧物种的相对含量有显著影响,随铜含量降低,阳离子缺陷也减少。 Cu^{2+} 部分取代 B 位的 Mn^{3+} 后,把 $\text{LaCu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ 和体相中 Cu^{2+} 含量相近的 $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}\text{MnO}_3$ 相比,三项比值都较小,尤以 $\text{O}_{lat}/\text{O}_{ads}$ 和 $\text{O}_I/\text{O}_{III}$ 两项比值下降明显,表明 A 位铜部分取代能更有效地提高晶格氧的相对含量和阳离子缺陷的浓度,而 Cu^{2+} 同时进入 LaMnO_3 中 A、B 位晶

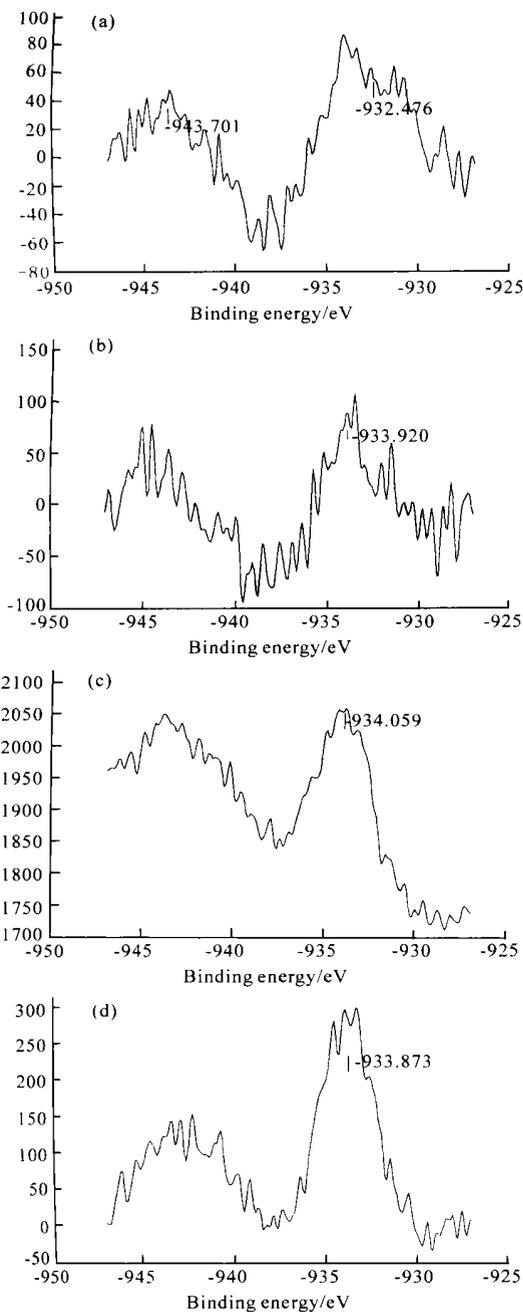


图 4 样品中 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 能级的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra in $\text{Cu}2p_{3/2}$ region of samples

(a) $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}\text{MnO}_3$; (b) $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$; (c) $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$; (d) $\text{LaCu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$

型复合氧化物来说,有助于催化活性的提高。从 $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ 和 $\text{LaCu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ 表面组成不难发现,锰比铜更容易富集在表面,这是因为锰有较多的 3d 电子未饱和,处于相对不稳定状态而容易形成表面富集。此外,锰含量按照 $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}\text{MnO}_3$ 到 $\text{LaCu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ 依次减少, $\text{LaCu}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ 甚至远低于体相中锰含量相同的 $\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$,表明 A 位 Cu^{2+} 掺杂比 B 位 Cu^{2+} 掺杂更有利于 B 位锰离子在表面形成富集,与此相吻合, $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_{1/3}\text{MnO}_3$ 由于 A 位 Cu^{2+}

格时, O_{lat}/O_{ads} 值较 $La_{0.8}Cu_{0.2}MnO_3$ 和 $LaCu_{0.4}Mn_{0.6}O_3$ 都要低得多, 表明表面氧空位数增多, 分子氧吸附消失。对于作为相应体系催化性能最佳的 $La_{0.8}Cu_{0.2}MnO_3$ 和 $LaCu_{0.4}Mn_{0.6}O_3$ 相比, O_{II}/O_{II} 和 O_{lat}/M_{tot} 不存在可观察的差异, 而 O_{lat}/O_{ads} 却差别很大, 这必然对催化性能带来较大影响

3 结论

(1) La 在 La-Cu-Mn 系复合氧化物中是起稳定作用的组份

(2) Cu 部分取代 $LaMnO_3$ 中 A 位的 La^{3+} 或 B 位的 Mn^{3+} , 或同时进入 A 位、B 位晶格, 对 Mn^{4+} 含量的影响程度未产生显著差异, Mn^{4+} 含量主要取决于体相中 Cu^{2+} 的相对含量, 铜在样品表面以 Cu^{2+} 形式存在

(3) 4 个样品均是 B 位元素富集, 且锰比铜更容易形成富集。相对而言, A 位铜掺杂比 B 位铜掺杂更有利于提高表面的锰离子含量; 而表面铜含量并未随 Cu^{2+} 所处的位置不同而出现明显差异

(4) 表面氧化物种的相对含量、氧空位数和阳离子缺陷浓度, 因 Cu^{2+} 取代位置、取代量不同而发生改变

参考文献

- 1 梁珍成, 秦永宁, 康巧丽等. La-Cu-Mn 系钙钛矿型 (ABO_3) 催化剂性能. 应用化学, 1997, 14(1): 11~14.
- 2 Hroywki Y, Yoshiki F. Oxidation of carbon monoxide on $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$ perovskite-type mixed oxides. J Chem Soc Faraday Trans, 1994, 90(8): 1183~1189.
- 3 维拉尼 F. 著. 稀土技术及应用. 姚国欣, 陈振树译. 北京: 轻工业出版社, 1986, 231~233.
- 4 蒙衍强. 硕士学位论文. 桂林: 广西师范大学, 1999, 6.
- 5 杨健美, 苏 锵. $LaGa_{1-x}Fe_xO_3$ 的结构与键性质. 中国稀土学报, 1992, 10(3): 259~261.
- 6 唐少平, 朱昂如, 马建新等. $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$ 的清洁表面和吸附表面的 XPS 研究. 催化学报, 1984, 5(4): 34~345.
- 7 Wu Y, Yu T, Dou S B et al. A comparative study on perovskite-type mixed oxide catalysts $A'xAl_{1-x}BO_{3\lambda}$ ($A' = Ca, Sr; A = La; B = Mn, Fe, Co$) for NH₃ Oxidation. J Catal. 1989, 120: 88~107.
- 8 Rojas M L, Fierro J L G, Tejuca I G A et al. Surface properties of $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x = 0-0.5$) perovskite-type Mixed Oxides. J Catal. 1990, 124(1): 41.
- 9 王承宪, 龚伯升, 吴 越等. 钙钛矿型催化剂 $Ca_xLa_{1-x}MnO_{3+\lambda}$ 中的缺陷及其在氨氧化中的作用. 中国科学 B 辑, 1984, (3): 209~216.
- 10 林培炎, 陈 勇, 俞寿明等. La-Cu 氧化物催化剂的催化性质和表征. 催化学报, 1991, 12(5): 193~197.
- 11 杨向光, 刘社田, 叶兴凯等. 复合氧化物 $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x = 0-1$) 的 XPS 研究. 物理化学学报, 1995, 11(8): 681~687.

(责任编辑: 邓大玉)

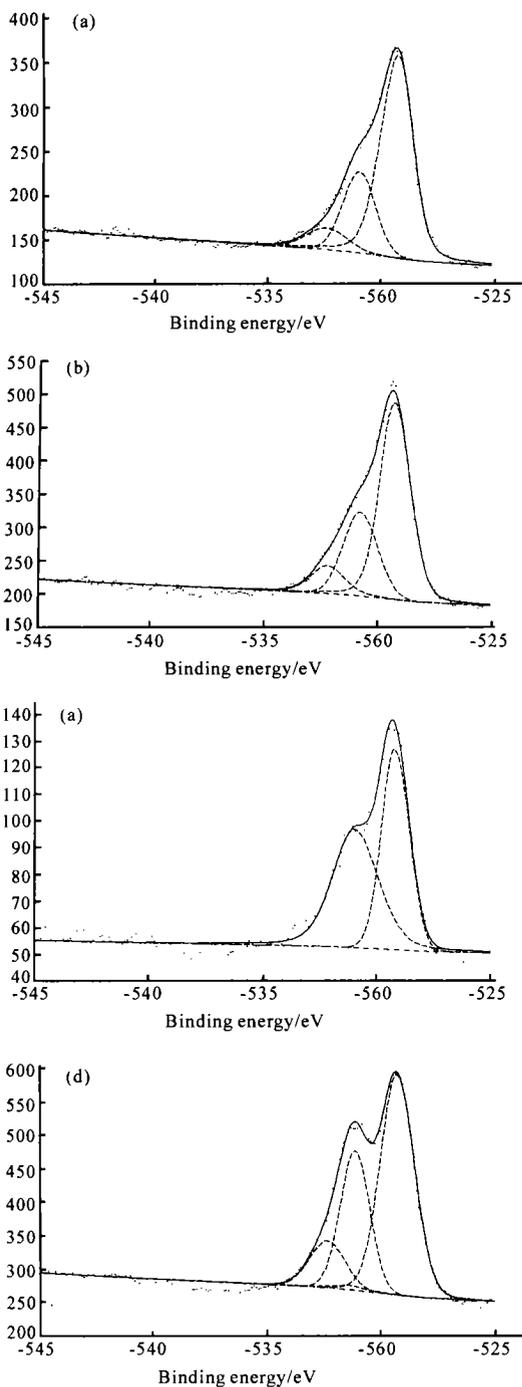


图 5 样品中 O_{1s} 能级的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra in O_{1s} region of samples

(a) $La_{2/3}Cu_{1/3}MnO_3$; (b) $La_{0.8}Cu_{0.2}MnO_3$; (c) $La_{0.8}Cu_{0.6}Mn_{0.6}O_3$; (d) $LaCu_{0.4}Mn_{0.6}O_3$

表 4 样品的 XPS 结果

Table 4 Results of samples by XPS

样品 Sample	O_{lat}/O_{ads}	O_{II}/O_{II}	O_{lat}/M_{tot}
$La_{2/3}Cu_{1/3}MnO_3$	2.02	2.98	1.77
$La_{0.8}Cu_{0.2}MnO_3$	1.65	2.68	1.65
$La_{0.8}Cu_{0.6}Mn_{0.6}O_3$	0.91	—	1.30
$LaCu_{0.4}Mn_{0.6}O_3$	1.25	2.60	1.63