

## 钙钛矿氧化物的化学结构及其催化性能的研究进展\*

曾佳, 汪浩, 朱满康, 严辉

(北京工业大学材料学院, 北京 100022)

**摘要** 钙钛矿氧化物由于其结构的稳定性和特殊的物化性能, 日益成为材料科学领域的研究热点。简要介绍钙钛矿的化学结构及其吸附和催化性能, 综述了近年来钙钛矿氧化物在催化及光催化领域的研究进展。

**关键词** 钙钛矿结构 吸附 催化

## Progress of Study on Chemical Structure and Catalytic Properties of the Perovskite-type Oxides

ZENG Jia, WANG Hao, ZHU Mankang, YAN Hui

(The College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

**Abstract** Perovskite-type oxides have become the study-hotspot of material science because of their stable structure and unique physical and chemical properties. The structure, adsorption properties, and recent developments of catalytic application of perovskite-type oxides are reviewed in this paper.

**Key words** perovskite-type structure, adsorption, catalytic

## 0 引言

ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿氧化物及其相关结构的化合物具有介电(PbZrO<sub>3</sub>)、铁电(BaTiO<sub>3</sub>)、热电(LaCoO<sub>3</sub>)、催化(LaCoO<sub>3</sub>)、超导(YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)、磁阻(SrMnO<sub>3</sub>)等丰富的特性和效应, 一直以来都是人们关注的领域。钙钛矿氧化物材料由于其结构可控、热稳定性好、催化效率高、价格低廉等优点, 逐渐成为现代工业催化领域研究的热点。A 位和 B 位阳离子的部分取代可以合成多组分的钙钛矿氧化物, 用 A<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub><sup>II</sup>B<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub><sup>II</sup>O<sub>3</sub> 形式表示, 适当的 x 值可相应提高材料的催化性能。TiO<sub>2</sub> 是近 30 年来研究最热门的光催化材料, 其带隙较宽(约 3.2 eV), 量子效率低(约 1%)<sup>[1]</sup>, 近期研究发现: NiO-NaTaO<sub>3</sub> 钙钛矿型共催化体系的光量子效率达 28%<sup>[2]</sup>, K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 甚至达到 30%<sup>[3]</sup>。本文就这些年来钙钛矿型催化材料的研究进展作一些介绍。

## 1 钙钛矿氧化物的结构与非计量化学

理想的钙钛矿型结构属于立方晶系, Pm3m-O<sub>h</sub> 空间群, 分子式为 ABO<sub>3</sub> (r<sub>A</sub> > r<sub>B</sub>)。在此结构中, B 阳离子周围有 6 个氧负离子配位, A 阳离子周围有 12 个氧负离子, 图 1 绘出了钙钛矿结构的基本构架, 氧原子处于立方体面心位置, B 阳离子位于氧八面体的中心, A 阳离子位于立方体晶胞的顶点。

理想钙钛矿结构中 B-O 之间的平均距离为 a/2 (a 为立方晶胞的晶格常数), A-O 之间的距离为 a/√2, 而且满足如下关系: r<sub>A</sub> + r<sub>O</sub> = √2(r<sub>B</sub> + r<sub>O</sub>)。即便不是很精确地满足上述方程, ABO<sub>3</sub> 型化合物仍可保持钙钛矿立方结构。为了定量地描述钙钛矿结构的稳定性, Goldschmidt<sup>[4]</sup> 提出了容忍因子(t)的概念来度量结构稳定性与离子大小之间的几何关系:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

r<sub>A</sub>、r<sub>B</sub>、r<sub>O</sub> 分别代表 A、B、O 的离子半径, 若结构中存在多个离子, 则可取其平均半径。研究表明, 结构稳定的钙钛矿结构化合物的 t 值一般介于 0.78~1.05 之间。高温时, 理想立方钙钛矿结构的容忍因子 t 接近于 1, 但大多数情况下, 结构都会发生相应畸变。由于晶格畸变而偏离理想结构可产生斜方、六方、四方、单斜和三斜等晶系结构, 后 3 种结构很少存在且难以表征。对不同化学组分钙钛矿型化合物的实验研究表明<sup>[5]</sup>, 这类结构相变至少可以通过 4 种不同的过程完成: ①BO<sub>6</sub> 八面体的相对扭曲; ②八面体中心 B 阳离子的相对位移; ③BO<sub>6</sub> 八面体的畸变; ④A 位阳离子的相对位移。一般情况下, ①和②为结构相变的主要因素。这些室温下畸变的钙钛矿结构在高温时都会转变为理想的立方型结构。

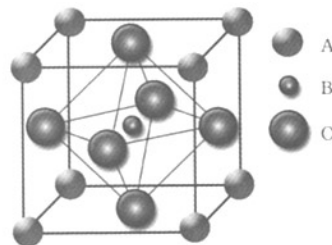


图 1 简单钙钛矿的结构

Fig. 1 The schematic structure of perovskite

钙钛矿结构氧化物一般以 A<sup>1+</sup>B<sup>5+</sup>O<sub>3</sub>、A<sup>2+</sup>B<sup>4+</sup>O<sub>3</sub> 或 A<sup>3+</sup>B<sup>3+</sup>O<sub>3</sub> 的形式存在, 此外, A、B 位和氧离子的缺陷可得到相应离子空位的钙钛矿结构。其中, A 位阳离子和氧阴离子空位缺陷最为常见。ReO<sub>3</sub> 可以被看作是 A 位阳离子全部空缺的钙钛

\* 北京市“科技新星计划”资助项目

曾佳:男,1984年生,博士生,从事新型光催化材料的研究 汪浩:联系人 Tel:010-67392733 E-mail:haowang@bjut.edu.cn

矿型化合物;Cu<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub> 可以被看作是 A 位阳离子部分空缺的钙钛矿结构,因为 BO<sub>3</sub> 的空间网状排列使结构稳定存在,半径稍大的 A 阳离子的 12 个配位氧原子可以部分失配,每个正交晶胞单元中含有 8 个 Cu<sub>0.5</sub>TaO<sub>3</sub> 分子,钽原子在立方结构中形成 TaO<sub>3</sub> 的空间网状结构,Cu 有序占据 A 位,其中 3 个 Cu 原子位于立方体菱边的中央,第 4 个原子统计分布在 3 个面心位置。

Brownmillerite 结构是一种氧离子空位有序的钙钛矿化合物,在 c 轴方向上,每隔 1 个八面体层出现 1 组氧离子空位,使结构中 B 位离子的配位方式分别为八面体和四面体。Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[6]</sup> 和 La<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[7]</sup> 也是氧离子空位钙钛矿结构。前者结构中 1/6 的氧阴离子空位,氧空位在立方结构的 BO<sub>2</sub> (001)面上有序排列,而在 (110)面上则全部消失。La<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[6]</sup> 钙钛矿结构中氧空位的排布比较复杂,由于不存在 Ni<sup>2+</sup> 的四面体配位结构,氧空位很可能受到八面体和多层结构无序增长的双重限制。

B 位离子半径相对较小而价态高,其空位缺陷使结构不稳定,但 B-B 原子之间的相互作用可作为补偿因素有利于 AO<sub>6</sub> 六边形的密堆积,由此也可合成少数 B 位缺陷的钙钛矿结构氧化物, Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 就属于这类缺陷结构。

另外, A、B 位离子的部分取代可以合成非计量比的钙钛矿结构,20 世纪 80 年代 Rao 等<sup>[8]</sup> 在这方面做过很多工作。近年来,钙钛矿结构掺杂方面的研究引起了人们的广泛关注,并由此合成了大量高催化活性的非计量比钙钛矿材料。

## 2 钙钛矿氧化物的催化性能

从 1952 年 Parravano<sup>[9]</sup> 发现钙钛矿型复合氧化物可用于 CO 的催化氧化反应到 1971 年 Libby<sup>[10]</sup> 提出这类化合物可用作汽车尾气催化剂的可能性开始,对于 ABO<sub>3</sub> 型化合物的废气处理及功能应用的研究日益增多。人们不仅在吸附、催化机理等基础理论研究上取得了长足的进步,而且通过各种手段不断发现新型和层状钙钛矿催化材料,并逐渐应用于现代工业和环保能源等领域。

### 2.1 钙钛矿氧化物的吸附性能

钙钛矿氧化物的催化性能首先依赖于材料表面的吸附性能,一般采用适当的探测分子就可以表征钙钛矿晶体表面吸附的本质及表面结构,还可以进一步分析表面分子吸附-脱附平衡及动力学方程,进而研究与材料催化活性之间的关系。

#### 2.1.1 CO 和 NO 的吸附

Tascon 等<sup>[11]</sup> 研究发现,室温下 LaBO<sub>3</sub> (M=Cr、Mn、Fe、Co、Ni)对 CO 的吸附量取决于 B<sup>3+</sup> 阳离子的电子构型,当 B 离子为 Fe<sup>3+</sup> 时吸附量最大;而 B=Mn 或 Co 时,对 NO 的吸附量最大。对于 LaCrO<sub>3</sub>、LaMnO<sub>3</sub> 和 LaRhO<sub>3</sub>,温度的较小改变也会引起 NO 吸附量的变化,LaMnO<sub>3</sub> 的 NO 红外吸收光谱表明 NO 与 Mn<sup>3+</sup> 离子和 O<sup>2-</sup> 离子发生如图 2 所示的成键作用<sup>[12]</sup>。

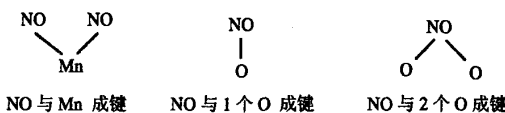


图 2 NO 与 Mn<sup>3+</sup> 离子和 O<sup>2-</sup> 离子的成键作用示意图

Fig. 2 The schematic of NO molecular interacts either through Mn<sup>3+</sup> ions or through O<sup>2-</sup> ions

进一步研究 LaBO<sub>3</sub> 对 NO-CO 和 CO-NO 的连续吸附实验发现:前一种吸附过程中,表面已吸附的 NO 对 CO 吸附的禁阻

作用大于后一种吸附过程中 CO 对 NO 的禁阻作用,由其吸附的热力学参数可知:NO 对于 CO 具有高的吸附焓和低的吸附熵。由此可知,室温下 NO 与钙钛矿结构中 B<sup>3+</sup> 的作用较强。近年来,Belessi 等<sup>[13]</sup> 研究发现 La<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> 体系(x=0~0.35)随 x 值的增大,结构产生了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相,它包附在 La<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> 表面使材料对 NO+CO 的吸附催化性能下降。Leontiou 等<sup>[14]</sup> 研究发现,La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Mn<sup>III</sup>/Mn<sup>IV</sup>)O<sub>3+δ</sub> 结构中由于 La<sup>3+</sup> 被 Sr<sup>2+</sup> 部分取代后,Mn-IV 离子增加,为了保持结构的电中性,必然会产生氧过量的钙钛矿氧化物,从而有利于 CO 和 NO 的催化氧化。

#### 2.1.2 氧气的吸附

Kremenic<sup>[15]</sup> 报道了 LaMO<sub>3</sub> (M=Cr、Mn、Fe、Co、Ni)对氧气的吸附简图(图 3),其中 Mn 和 Co 的吸附量最大。Seiyama<sup>[16]</sup> 在 1023 K 时发现了 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> 的 2 个氧 TPD (Temperature-programmed desorption)峰,低温下的吸附峰(α-峰)吸附的是自由氧,而高温下的吸附峰(β-峰)吸附的是晶格氧。α-峰的强度由 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (M=Mn、Fe、Co)x 值决定,这可以由化学非计量比和结构缺陷来解释。Yokoi 等<sup>[17]</sup> 指出:LaMO<sub>3</sub> (M=Cr、Mn、Fe、Co、Ni)随 M 原子量的增大,M-O 之间的键级减小,α-峰对应的温度值下降。O<sub>2</sub> 的 TPD 过程中,温度对 O<sub>2</sub> 脱附的作用受 O<sub>2</sub> 与 M<sup>3+</sup> 金属离子的电子作用影响。虽然 A 位取代对氧脱附的 β-峰影响很大,但 M 阳离子是这种作用的主导因素。最近, Yang 等<sup>[18]</sup> 发现了 2 种较大氧空位缺陷的钙钛矿型氧化物 La<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.9</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> 和 La<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.9</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 新型吸附剂,它们对 O<sub>2</sub> 的吸附存在无限大的选择性,且吸附速度快,因此它们可以使 O<sub>2</sub> 从空气或其它混合气体中快速彻底地分离出来,得到高纯或超纯氧气。Zhu 等<sup>[19]</sup> 研究类钙钛矿结构 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (x=0.0,0.5,1.0)的 O<sub>2</sub>-TPD 表明:氧吸附一般发生在结构中的氧空位,且其吸附量随 Sr 掺杂量的增加而增加。

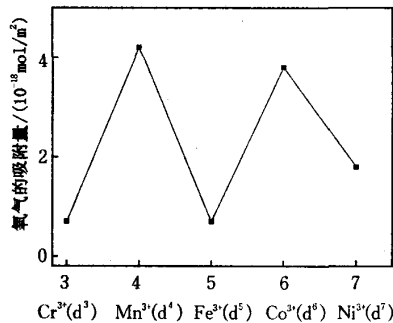


图 3 M 离子对 LaMO<sub>3</sub> 的氧吸附量的影响

Fig. 3 Effect of M ions on O<sub>2</sub> absorption of LaMO<sub>3</sub> (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

### 2.2 废气的处理

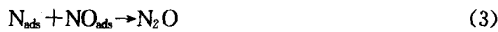
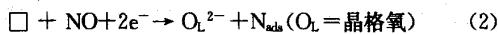
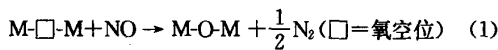
一直以来,人们都是采用载体型的铂或铂-钨催化剂来催化污浊空气和汽车尾气,经典的三效催化剂 Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在氧化 CO 和 CH<sub>x</sub> 的同时将 NO<sub>x</sub> 还原除去,但其成本太高。为了降低成本,20 世纪 70 年代就提出用钙钛矿氧化物作为催化剂替代部分贵金属。后来人们研究发现,钙钛矿型氧化物在保持其结构的同时,还能保证 Co、Mn 和 Ti 等的混合价态和异常价态的稳定性,以及调控结构中氧空位的含量来实现材料的高催化活性。表 1 列举了几种典型钙钛矿催化剂及其相应的催化体系。

表 1 几种钙钛矿型催化剂

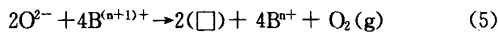
Table 1 Some typical perovskite-type catalysts

Material	Catalytic system	Reference
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	NO	22
LaCoO <sub>3</sub>	CO+NO	23
BaRu <sub>x</sub> Bi <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> (x=0, 33~1, 0)	NO	25
La(Ba)Mn(In)O <sub>3</sub>	NO	26
La <sub>1-x</sub> Cs <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	27
LaMO <sub>3</sub> + La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MO <sub>3</sub> (M=Fe, Co, Mn, Cr, Ni)	CO+NO	24

现在普遍认为 NO 的降解涉及到催化表面 NO 分解为 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>, 以及氧气保留在材料表面和对分解出来的 N<sub>2</sub> 的吸附等过程。所以, NO 的催化降解不仅取决于材料吸附和分解 NO 的过程, 还与材料表面脱附 O<sub>2</sub> 的能力有关。钙钛矿氧化物的催化降解反应可以用下面几个步骤描述(包括 NO 的分子碰撞和化学分离<sup>[20]</sup>)。



Teraoka 等<sup>[21]</sup>研究了 NO 和 O<sub>2</sub> 分压和反应时间对 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> 活性的影响。反应动力学研究发现催化活性是由于材料表面临近的氧空位离子作用引起的, NO 的催化过程是逐步进行的: 首先, NO 分子沿着 O 原子被吸附在表面空位, 然后临近氧空位的 B 阳离子产生电子流作用于 NO 分子上, 使其转变为 NO-, B 位离子相应被氧化, 化合价升高 (Co<sup>3+</sup> → Co<sup>4+</sup>; Mn<sup>3+</sup> → Mn<sup>4+</sup>; Ni<sup>2+</sup> → Ni<sup>3+</sup>)。这样, 电子传入 NO 分子的反键轨道中使键级由 2.5 降至 2, N-O 键易于断裂。若再吸附第二个 NO 分子, 2 个相近的 NO- 基团就会相互作用产生 N<sub>2</sub>, 而 O<sub>2</sub> 的释放受吸附-解吸平衡方程控制, 此过程涉及到 2 个氧空位和 4 个电子:



由于 B<sup>(n+1)+</sup>/B<sup>n+</sup> (B=Mn, Co, Ni) 的价态转变易于发生, 固体的电子传导性能较好, 所以上述反应能很顺利地进行下去。

近年来, 通过负载或掺杂改性也获得了一系列的新型催化材料, 不仅作为燃料催化剂和废气处理剂应用于催化领域, 而且在气敏或湿敏应用方面也取得了很大进展。

### 2.3 光催化性能

自 Fujishima<sup>[28]</sup>发现 TiO<sub>2</sub> 电极能在紫外光作用下分解水以来, 这类以 TiO<sub>2</sub> 为代表的光催化材料就广泛应用于环境光催化和太阳能敏化等领域。但 TiO<sub>2</sub> 也存在一些不足, 比如: 载流子的复合率高、量子效率低、光吸收波长窄、太阳能利用率低等。而钙钛矿型氧化物由于其特殊的结构和较好的催化性能(光响应延伸至可见光区), 近年来逐渐成为人们研究的热点。

ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿氧化物结构中, BO<sub>6</sub> 八面体结构中心的 B 离子的 5 条简并轨道分裂为能量较高的 e<sub>g</sub> 和能量较低的 t<sub>2g</sub> 轨道, 当 e<sub>g</sub> 和 t<sub>2g</sub> 轨道上的电子处于不饱和状态时, 费米能级升高, 电子逸出功变小, 电子易受激发跃迁, 从而提高了材料的催化活性。在 ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿光催化剂存在的条件下, 用适当波长的

光照射染料高分子的水溶液时, 催化剂表面受激产生电子-空穴对, 空穴与水作用产生羟基自由基, 再与染料分子发生氧化-还原反应, 从而将其降解为无机小分子。为了进一步提高钙钛矿的光催化性质, 可对其掺杂改性, 以加大 ABO<sub>3</sub> 化合物的非计量比, 相应增加结构中氧空位的含量, 这样也可以提高钙钛矿的催化性能, 傅希贤等<sup>[29,30]</sup>在这方面做了大量的工作。随着研究的深入, 人们发现有些 ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿是较好的半导体电池的电极材料。Wagner 等<sup>[31]</sup>报道用 SrTiO<sub>3</sub> 单晶作为光化学电池的阳极来分解 H<sub>2</sub>O 为 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>。Lehn 等<sup>[32]</sup>发现 SrTiO<sub>3</sub> 粉末不能裂解水, 只有掺杂合适的金属元素后才能光解水产氢。SrTiO<sub>3</sub> 粉体掺杂不同的金属元素, 其催化活性不尽相同, 其中 Rh/SrTiO<sub>3</sub> 体系的活性最高。一般来说, 由于高的超电势会降低光解水的效率, 还能减少光生-电子和空穴的复合几率, 因此为了降低半导体上 H<sub>2</sub> 的超电势, 掺杂不同的金属元素, 从而有利于电子的传导。SrTiO<sub>3</sub> 基体表面负载 NiO 后, H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 分别在 NiO/Ni 和 SrTiO<sub>3</sub> 区域产生, Ni 的掺入增强了 NiO 与 SrTiO<sub>3</sub> 之间的电子传导作用。

Mitsui 等<sup>[33]</sup>发现 KTaO<sub>3</sub> 结构中若用 M<sup>4+</sup> (Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>) 部分取代 Ta 后, 材料的光解水效率明显提高。当 Ti<sup>4+</sup> 取代 Ta 的量为 0.08 时(图 4), H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的产量达到最佳 (v<sub>H<sub>2</sub></sub> = 100 μmol · h<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup>), 研究还发现, Ti<sup>4+</sup> 取代的催化效率高于 Zr<sup>4+</sup> 或 Hf<sup>4+</sup>。M<sup>4+</sup> 取代后, 材料的带隙并没有改变 (3.8 eV), 但导电性能下降, 这可能是由于 M<sup>4+</sup> 离子成了电荷载流子的俘获体, 随电荷密度的下降, 光生电子和空穴的寿命延长。Kudo 等<sup>[34]</sup>报道在 NiO/NaTaO<sub>3</sub> 结构中掺入少量的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 光解水活性增强, H<sub>2</sub> 的产量增加近 50%。SEM 分析发现: 样品催化性能的提高主要取决于颗粒尺寸及结构的有序度。随粒径的减小, 颗粒表面的电子和空穴与水分子作用的几率增大, 从而增加了材料光解水的效率。研究还表明在 NiO/NaTaO<sub>3</sub> 中掺入 Eu<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 致使材料光催化活性降低, 这可能与 NaTaO<sub>3</sub> 催化剂较高的导带能级有关, 因为 Eu<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 离子能捕获 NaTaO<sub>3</sub> 导带结构中的光生电子, 这种电子俘获机制阻碍了催化材料中 NiO 释放电子的传输, 导致催化活性降低。最近, Kondo 等<sup>[35]</sup>发现钙钛矿型材料 LaTiO<sub>2</sub>N 在可见光范围内 (420 nm < λ < 600 nm) 也能光解水产氢, 若 A 位适当掺杂少量的 Ca<sup>2+</sup>, 其催化活性更高。

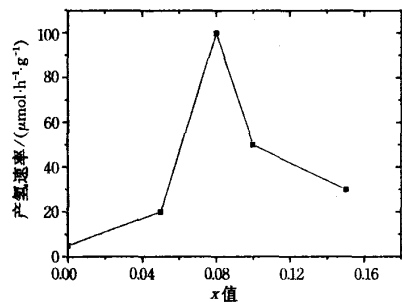


图 4 KTa<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3-x/2</sub> 中的 x 值对 H<sub>2</sub> 产率的影响

Fig. 4 Effect of the x-value (KTa<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3-x/2</sub>) on H<sub>2</sub> production velocity

近年来, 以 A<sub>m</sub>B<sub>m</sub>O<sub>3m+2</sub> (m=4, 5; A=Ca, Sr; B=Nb, Ti) 为代表的层状钙钛矿材料的研究引起了人们的浓厚兴趣。研究发现: 与以 TiO<sub>2</sub> 为代表的体相光催化剂或简单的 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿结构相比, 它能充分利用较大的层间距离, 使 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 在不同的

层间位置产生及逸出,从而避免了由于反应的活性点太近而造成的氢氧复合,很大程度上提高了产氢效率。表2列举了部分层状钙钛矿光催化剂的相关数据。

表2 部分层状钙钛矿光催化剂

Table 2 Some typical layered-perovskite catalysts

Catalyst	Co-catalyst	H <sub>2</sub> Yield/( $\mu$ mol/h)	Reference
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	NiO	441	[2]
KCa <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Pt	900	[38]
NaTaO <sub>3</sub>	NiO	2180	[36]
RbNdTa <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ni	117.2	[40]
K <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Ni	3270	[39]
KCa <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Pt	900	[37]
RbLaTa <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	None	1.2	[42]
K <sub>3</sub> Ta <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	NiO	368	[37]
NaCa <sub>2</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Ni	308	[43]
SiO <sub>2</sub> Pillaring			
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>3</sub> Ca <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Pt	10800	[41]

目前发现的层状钙钛矿材料主要是钛酸盐、钽酸盐和铌酸盐等化合物,由表2可知:加入共催化剂(Ni或Pt等)后,一些材料的产氢速率明显增强,如用SiO<sub>2</sub>柱撑的有机-无机层状钙钛矿材料的氢气产出速率达到10800  $\mu$ mol/h;而无共催化剂的RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>材料的氢气产出速率仅有1.2  $\mu$ mol/h。所以在材料中适当加入共催化剂,对钙钛矿结构A、B位进行部分离子取代,以及对层状材料的插层改性都能提高材料的光催化性能。此外,人们对钙钛矿的掺杂改性机理进行了研究。Takata等<sup>[41]</sup>在离子交换层状K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>钙钛矿结构中负载3 wt%的Ni,在UV外光照射下研究了材料阳离子电子结构与催化性能之间的关系,发现层状钙钛矿材料的催化活性在可见光范围内没有响应,这是由于金属阳离子的d<sup>n</sup>电子构型使半导体带隙过大。结构中掺入适量的Pb可使光响应扩展至可见光区域,因为Pb<sub>6s</sub>电子替换O<sub>2p</sub>电子供给价带,相应减小了半导体的带隙。若在层状钙钛矿结构的(110)面负载少量NiO,UV光照射下可大大增强光解水效率。此结构较高的催化活性是特殊的层状结构和高浓度的施主电子引起的。负载NiO后催化活性明显增强,这可能与Ni与层状钙钛矿形成了p-n结有关。此外,施主电子浓度足够高的材料会产生较窄的电荷俘获区域并增加能带的弯曲程度,减少电子-空穴对的复合,从而增加光催化效率。

### 3 结语

ABO<sub>3</sub>型钙钛矿材料的研究已得到人们愈来愈多的关注,但还存在不少问题:在理论研究上,其催化机理还不是非常清楚,有待进一步解决;在利用太阳光方面,还需扩大光响应区域,以降低成本实现规模化工业应用;在催化对象方面,还需扩大它的催化范围。近年世界各国对环境污染的治理力度逐年加大,这也为钙钛矿型催化材料应用领域的拓展提供了很好的机遇。

### 参考文献

- Sato S, White J M. Chem Phys Lett, 1980, 72(1-3): 83
- Hwang D W, Cha K Y, Kim J, et al. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(6): 1184
- Takata T, Hara M, Kondo J N, et al. J Catal, 2000, 196(2): 362
- Teraoka Y, Wei M D, Kagawa S. J Mater Chem, 1998, 8: 2323
- Randall C A, Bhalla A S, Shrout T R, et al. J Mater Res,

- 1990, 5: 829
- Smyth D. Properties and applications of perovskite-type oxides. New York, 1993. 47
- Sayagues M J, Vallet-Reg M, Caneiro A, et al. Solid State Chem, 1994, 110: 295
- Rao C N R, Vidyasagar K, et al. Indian J Chem Sect A, 1984, 23(A): 265
- Parravano G. J Am Chem Soc, 1953, 75(6): 1497
- Libby W F. Science, 1971, 171(3790): 499
- Tascon J M D, Tejuca L G, Rochester C H. J Catal, 1985, 95: 558
- Tascon J M D, Olivan A M O, et al. J Phys Chem, 1986, 90: 791
- Belessi V C, Trikalitis P N, et al. Appl Catal A, 1999, 177(1): 53
- Leontiou A A, Ladavos A K, Armatas G S, et al. Appl Catal A, 2004, 263(2): 227
- Kreminic G, Nieto J M L, et al. J Chem Soc Faraday Trans, 1985, 81: 939
- Seiyama T, Yamazoe N, Eguchi K. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1985, 24: 19
- Yokoi Y, Uchida H. Catal Today, 1998, 42(1-2): 167
- Yang Z H, Lin Y S, Zeng Y. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(11): 2775
- Zhu J J, Zhao Z, et al. J Mol Catal A, 2005, 238(1-2): 35
- Happel J, Hnatow M, Bajars L. Base metal oxide catalysts. New York, Dekker, 1977. 117
- Teraoka Y, Harada T, Kagawa S. Chem Soc Faraday Trans, 1998, 94: 1887
- Shimada H, Miyama S, Kuroda H. Chem Lett, 1988, 1797
- Ocal M, Oukaci R, Marcelin G, et al. Ind Eng Chem Res, 1994, 33: 2930
- Shen S T, Weng H S. Ind Eng Chem Res, 1998, 37: 2654
- Bontchev R, Cheshkova K, et al. React Kinet Catal Lett, 1998, 63: 121
- Ishihara T, Ando M, Takita Y, et al. J Catal, 2003, 220(1): 104
- Hong S S, Lee G D. Catal Today, 2000, 63(2-4): 397
- Fujishima A, Honda K. Nature, 1972, 238: 37
- 杨秋华, 傅希贤, 王俊珍, 等. 催化学报, 1999, 20(5): 521
- 桑丽霞, 傅希贤, 白树林, 等. 感光科学与光化学, 2001, 19(2): 109
- Wagner F T, Somorjai G A. J Am Chem Soc, 1980, 102(17): 5994
- Lehn J M, Sauvage J P, Ziessel R, et al. Israel J Chem, 1982, 22: 168
- Mitsui C, Nishiguchi H, Takita Y. Chem Lett, 1999, 1327
- Kudo A, Kato H. Chem Phys Lett, 2000, 331: 373
- Kasahara A, Takata T, Kondo J N, et al. J Phys Chem A, 2002, 106(29): 6750
- Kato H, Kudo A. Catal Today, 2003, 78(1-4): 561
- Kato H, et al. J Phys Chem B, 2002, 106(48): 12441
- Ebina Y, et al. Chem Mater, 2002, 14(10): 4390
- Ikeda S, et al. J Mater Res, 1998, 13(4): 852
- Machida M, et al. Chem Mater, 2000, 12(3): 812
- Domen K, et al. Catal Today, 1993, 16(3-4): 479
- Machida M, et al. Int J Inorg Mater, 2001, 3(6): 545
- Hwang D W, et al. Catal Today, 2004, 93(5): 845
- Takata T, et al. Study Surf Sci Catal, 2000, 130(B): 1943