

溶胶-凝胶法制备 ErFeO_3 及其 可见光催化性能研究

许梦颖, 唐培松, 曹峻威, 方 莉, 谢欣瑜

(湖州师范学院, 浙江 湖州 313000)

摘 要: 以 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸和尿素为主要原料, 采用溶胶-凝胶法制备得到 ErFeO_3 的凝胶, 将凝胶于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中 48 h 得到干凝胶, 然后将干凝胶于 $700\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧制备 ErFeO_3 。通过热重-差示扫描量热法 (TG-DSC)、X 射线衍射谱 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、傅立叶红外光谱 (FT-IR) 和漫反射谱 (DRS) 等对 ErFeO_3 进行表征。以甲基橙溶液为模拟污水, 研究了 ErFeO_3 的可见光催化性能。结果表明: 制备得到了钙钛矿结构的 ErFeO_3 , 其平均晶粒粒径为 $80\sim 100\text{ nm}$, 带隙宽度为 2.0 eV 。在可见光光照下, ErFeO_3 对甲基橙表现出了优良的可见光催化活性。溶胶-凝胶法制备的 ErFeO_3 在光催化降解有机污染物领域具有实际应用前景。

关键词: 溶胶-凝胶法; ErFeO_3 ; 可见光催化; 钙钛矿复合物

中图分类号: TG115.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-228-04

稀土铁酸盐 RFeO_3 (R 为稀土元素) 具有优异的磁光性能、快的磁畴运动速度和光磁效应等, 其在磁性材料领域具有广泛的应用^[1-7]。另外, RFeO_3 通常也是一种半导体材料, 在半导体光催化领域表现出了良好的光催化性能^[8,9]而受到了广泛的关注。铁酸铒 (ErFeO_3) 作为 RFeO_3 体系中的一种, 具有正交晶系的钙钛矿型结构^[10]。钙钛矿结构的 ErFeO_3 以 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ 的形式存在, A 和 B 位的部分取代满足电中性的要求^[11]。出现 A 正离子空位以及 O 负离子空位。空位的产生影响钙钛矿结构复合物的性质, 使其表面非晶格活性氧增加^[12,13], 为其具有良好的光催化性能奠定了基础^[14]。

目前, ErFeO_3 的制备方法有光学浮区法^[15]和水热法^[16], 采用简单的溶胶-凝胶法来制备 ErFeO_3 鲜有报道。本研究以硝酸铁、硝酸铒、柠檬酸和尿素为主要原料, 采用溶胶-凝胶法制备 ErFeO_3 , 通过 XRD 和 SEM 对其结构和形貌进行表征, 以甲基橙为模拟污染物, 研究 ErFeO_3 的光催化性能。

1 实 验

主要试剂为五水硝酸铒($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司)、九水硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司)、柠檬酸(分析纯, 阿拉丁试剂有限公司)、尿素(分析纯, 宁波市化学试剂有限公司)、甲基橙(分析纯, 阿拉丁试剂有限公司)。

称取 2.0200 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配成 50 mL 溶液备用。称取 1.6720 g $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配成溶液, 在搅拌条件下, 向 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中加入 1.9212 g 柠檬酸。待柠檬酸完全溶解后, 逐滴加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 并在搅拌的条件下加入 0.5 g 尿素。在水浴 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 加热的条件下, 搅拌反应 60 min 得到前驱体。将此前驱体放入烘箱, 于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥 48 h , 再将干燥后的产物于 $700\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h , 得到 ErFeO_3 样品。

用北京谱析通用仪器有限公司的 XD-6 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $36\text{ kV}/20\text{ mA}$), 分析样品的相组成; 用 Nicolet5700 傅里叶红外光谱仪, 检测样品表面的吸附基团; 用美国热电的 EV220 型紫外-可见光谱仪, 测量样品的 DRS; 用 TA-SDTQ600 型热综合分析仪, 测量样品的 TG-DSC; 用日立 S-4800 型扫描电子显微镜(测试电压 5 kV), 观察样品的形貌。

以 10 mg/L 甲基橙溶液模拟污水, 以样品的催化时间为变量进行光催化降解性能实验研究。称取 0.0200 g ErFeO_3 样品置于 50 mL 烧杯中, 用移液管移取 10 mg/L 的甲基橙 10 mL 溶液于 50 mL 烧杯中, 将溶液超声 2 min , 使粉体催化剂能均匀分散于溶液中, 暗室中吸附平衡 10 min , 然后置于氙灯可见光光源(功率 150 W , 利用滤光片过滤掉小于 400 nm 的紫外光)下, 在搅拌条件下进行光催化降解实验。一定光照时间之后, 将降解后的溶液离心分离, 然后取上层清液

收稿日期: 2017-08-30

基金项目: 浙江省自然科学基金 (Y4100471)

作者简介: 许梦颖, 女, 1995 年生, 硕士生, 湖州师范学院材料工程系, 浙江 湖州 313000, 电话: 0572-2320687, E-mail: xumengying1995@qq.com

于甲基橙最大吸收波长 464 nm 处测定其吸光度, 并根据标准曲线计算甲基橙的降解率。

2 结果与讨论

2.1 ErFeO_3 的 TG-DSC 分析

图 1 是溶胶-凝胶法制备得到干凝胶产品测试的 TG-DSC 曲线。从图 1 可知, 从室温到 200 °C 时质量迅速减小, 失重率达到 59.2%, 并伴随有强烈的放热现象, 这是由于干凝胶中的有机物(如柠檬酸)燃烧引起的; 从 200 °C 到 450 °C 左右时样品失重率为 8.9%, 在 376 °C 左右时有小的吸热峰, 其原因可能是反应副产物硝酸的分解; 从 450 °C 到 800 °C 左右时样品失重率为 2.6%, 在 774 °C 左右时有小的吸热峰, 这可能是 ErFeO_3 生成温度, 因此选择 700~1000 °C 煅烧干凝胶是合理的。

2.2 ErFeO_3 的 XRD 分析

图 2 是 ErFeO_3 样品经 700、800、900 和 1000 °C 煅烧的 XRD 谱图。从图 2 可知, 700 °C 煅烧时还未明显得到 ErFeO_3 样品, 经 800 °C 煅烧的 ErFeO_3 样品的特征峰与标准钙钛矿型 ErFeO_3 (JCPDS 卡号: 47-0072) 吻合, 900 和 1000 °C 煅烧的 ErFeO_3 样品开始出现杂峰, 且随温度升高杂峰逐渐增加。这表明采用溶胶-凝胶法经 800 °C 煅烧成功制备了钙钛矿型 ErFeO_3 。根据 800 °C 煅烧制备的 ErFeO_3 最高峰的半高宽, 利用 Scherrer 公式计算得样品的平均晶粒为 85 nm。

2.3 ErFeO_3 的 FT-IR 分析

图 3 是 ErFeO_3 样品的 FT-IR 图谱。根据图 3 和文献[17,18]可知, 波数在 1660 cm^{-1} 处吸收峰应该是 ErFeO_3 样品的 -FeOO- 伸缩振动峰, 波数在 1380 cm^{-1} 处应该是 Er-O 伸缩振动峰, 波数在 1076 cm^{-1} 处应该是 -FeO- 伸缩振动峰, 波数在 985 和 863 cm^{-1} 处应该是 Er-O 扭转振动峰, 波数在 602 cm^{-1} 左右强烈吸收应该属于 ErFeO_3 的 Fe-O 扭转振动峰。这与 XRD 谱图分析结果基本一致。

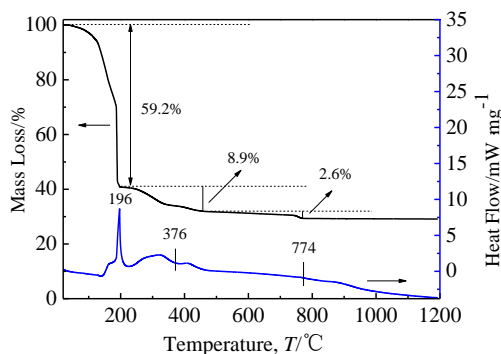


图 1 ErFeO_3 干凝胶的热重-差示分析图

Fig.1 TG-DSC curves of ErFeO_3 xerogel

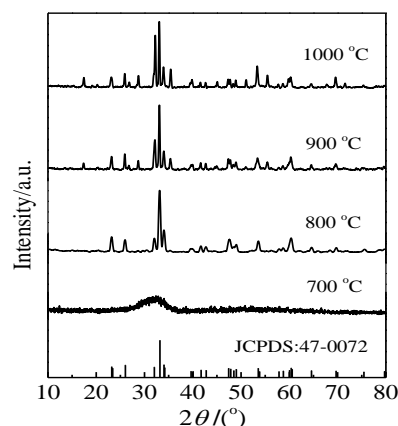


图 2 不同温度煅烧 ErFeO_3 样品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of ErFeO_3 samples after calcination at different temperatures

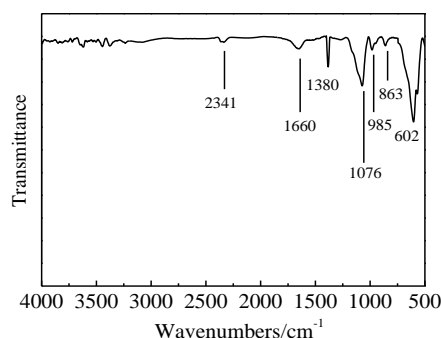


图 3 ErFeO_3 样品的 FT-IR 图

Fig.3 FT-IR pattern of ErFeO_3 sample

2.4 ErFeO_3 的 SEM 分析

图 4 是 ErFeO_3 样品的 SEM 照片, 从图 4 可知, 经过 800 °C 煅烧获得的样品较均匀, 团聚程度小, 颗粒平均尺寸 80~100 nm。

2.5 ErFeO_3 的 DRS 分析

图 5 是 ErFeO_3 样品的 DRS 图谱。从图 5 可知, ErFeO_3 样品可见光波长响应范围 400~600 nm, 带隙边吸收约为 605 nm, 经 $E(\text{eV})=1240/\lambda$ 计算得带隙宽度为 2.0 eV。根据能带理论, ErFeO_3 样品经 400~600 nm 的可见光照射时, ErFeO_3 样品表面将产生光生空穴-电子对, 光生空穴-电子对具有强的氧化还原能力, 为 ErFeO_3 样品的可见光催化活性奠定了基础。

2.6 ErFeO_3 的光催化性能分析

图 6 是在可见光条件下, ErFeO_3 样品对甲基橙溶液的降解率曲线。从图 6 可知, 在光照时间小于 30 min 时, 随着光照时间的增加, 样品对甲基橙的降解速率成近似线性增加; 当光照时间大于 30 min 时, 样品对

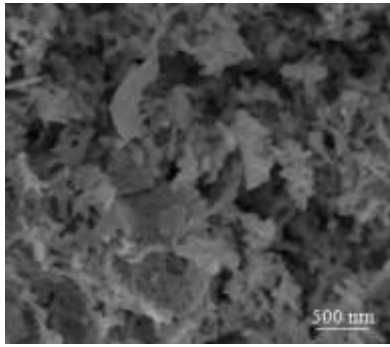


图 4 ErFeO₃ 样品的 SEM 照片
Fig.4 SEM image of ErFeO₃ sample

甲基橙的降解速率开始逐渐减慢；当光照时间为 90 min 时，甲基橙的降解率可达 95% 以上，这表明 ErFeO₃ 样品对甲基橙表现出了优良的可见光催化活性。ErFeO₃ 样品对甲基橙表现如上所述的光催化降解规律，可能原因应该是在可见光照射下，ErFeO₃ 催化剂经光照产生光生电子-空穴对的速率相对稳定，刚开始进行催化反应时，溶液中甲基橙的浓度较高，在催化剂表面被降解的甲基橙可以迅速从溶液中得到补充，表现出了较快的降解速率。

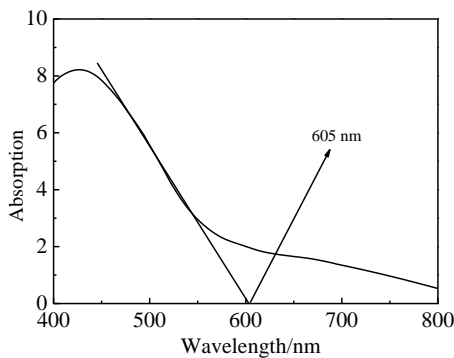


图 5 ErFeO₃ 样品的漫反射吸收光谱
Fig.5 DRS spectrum of ErFeO₃ sample

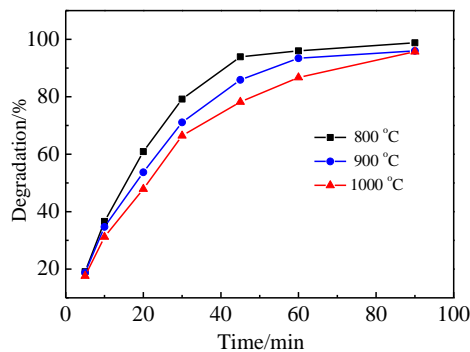


图 6 ErFeO₃ 样品对甲基橙的降解率随时间变化曲线
Fig.6 Curves of degradation rate of methyl orange with time in the presence of ErFeO₃ sample under visible-light irradiation

3 结 论

1) 采用溶胶-凝胶法经 800 °C 煅烧 2 h，成功制备了平均晶粒尺寸为 80~100 nm，带隙为 2.0 eV 钙钛矿型结构的 ErFeO₃ 样品。

2) ErFeO₃ 样品具有宽的可见光响应范围，其对甲基橙表现出了良好的可见光催化活性，是一种在可见光催化降解有机污染物方面具有应用前景的催化剂。

参考文献 References

[1] Wang Xiaoxiong, Yu Jing, Zhang Juncheng *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(18): 16 903

[2] Yokota H, Nozue T, Nakamura S *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2015, 54(10): 10NA10

[3] Bazaliy Y B, Tsybmal L T, Kakazei G N *et al. Physical Review B*[J], 2004, 69(10): 104 429

[4] Fang Yifei, Qiang Gang, Liu Xinzhi *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 729: 1020

[5] Deng G C, Guo P Y, Ren W *et al. Journal of Applied Physics* [J], 2015, 117(16): 164 105

[6] Vangelista S, Lamperti A, Wiemer C *et al. Thin Solid Films*[J], 2016, 604: 18

[7] Jitsukawa S, Nozue T, Yokota H *et al. European Conference on Applications of Ferroelectrics*[C]. Darmstadt: IEEE, 2017: 1

[8] Kakade S G, Kambale R C, Kolekar Y D *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2016, 98: 20

[9] Wu Zheng(武 峥). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014

[10] Zang Weiguang(张维光). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009

[11] Lu Lingwei(陆玲玮), Sun Xiaoqin(孙小琴), Wang Yawei(汪亚威) *et al. Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学)[J], 2017, 34(11): 1221

[12] Jiang Chuanrui(江传锐), Guo Qingwei(郭清伟), Zhuo Qiongfang(卓琼芳) *et al. Environmental Protection of Chemical Industry*(化工环保)[J], 2015, 35(1): 27

[13] Kato S, Ogasawara M, Sugai M *et al. Catal Surv Asia*[J], 2004, 8(1): 27

[14] Deng Jiguang(邓积光), Wang Guozhi(王国志), Zhang Yujuan(张玉娟) *et al. Journal of the Chinese Society of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2006, 24(S1): 80

[15] Zan Sheng(詹 晟), Cao Shixun(曹世勋), Yuan Shujuan(袁淑娟) *et al. Chinese Journal of Low Temperature Physics*(低温物理学报)[J], 2012, 34(5): 337

- [16] Zhou Zhiqiang(周志强). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014
- [17] Dong Xiongtang(董相廷), Liu Guixia(刘桂霞), Sun Jing(孙晶) *et al.* *Journal of Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics*(长春光学精密机械学院学报)[J], 2000, 23(1): 4
- [18] Zhang Hongxin(张洪鑫). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013

Preparation of ErFeO_3 by Sol-gel Method and Its Visible-light Photocatalytic Activity

Xu Mengying, Tang Peisong, Cao Junwei, Fang Li, Xie Xinyu

(Huzhou University, Huzhou 313000, China)

Abstract: Using $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, citric acid and urea as the main materials, the ErFeO_3 gel was prepared by sol-gel process. Then, the gel was dried in a 80 °C air oven for 48 h. The xerogel was calcined in a muffle furnace at the temperature of 700~1000 °C for preparation ErFeO_3 samples. The samples were characterized by thermogravimetric and differential scanning calorimetry (TG-DSC), powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and diffuse reflectance spectra (DRS). Using methyl orange as waste water, the photocatalytic activity of ErFeO_3 was studied under visible-light. The results show that the particle size of perovskite structure ErFeO_3 is 80~100 nm and the gap width is about 2.0 eV. Under visible-light, ErFeO_3 shows the high visible-light photocatalytic activity for the decomposition of methyl orange. The ErFeO_3 photocatalysts prepared by the sol-gel process have wide application prospect in sewage treatment under visible-light.

Key words: sol-gel method; ErFeO_3 ; visible-light photocatalytic; perovskite compound

Corresponding author: Tang Peisong, Ph. D., Professor, Department of Materials Engineering, Huzhou University, Huzhou 313000, P. R. China, Tel: 0086-572-2320687, E-mail: tangps@zjhu.edu.cn