

炭吸附共沉淀法制备 EuFeO_3 纳米粉体及其光催化性能研究

张寿涛, 郭贵宝*

(内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要:采用炭吸附共沉淀方法制取了 EuFeO_3 纳米半导体。利用差热-热重分析(TG-DTA)、X-射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射光谱分析(UV-Vis)等技术对粉体进行表征。将制得的 EuFeO_3 降解甲基橙溶液,并通过降解效果评价其光催化性能。结果表明,制得的 EuFeO_3 粉体平均粒径小、分散均匀、结晶度高;活性炭的加入可以抑制团聚和烧结;在催化反应进行 1 h 后,体系中甲基橙的降解率达到 88.63%,相较于普通沉淀法制备的 EuFeO_3 的光催化性能得到提高。

关键词:炭吸附; EuFeO_3 ; 光催化; 甲基橙

中图分类号: O603

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)11-0141-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.026

Preparation of EuFeO_3 nano-powder by carbon adsorption coprecipitation and study on its photocatalytic properties

ZHANG Shou-tao, GUO Gui-bao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: EuFeO_3 nano semiconductor is prepared by carbon adsorption coprecipitation method, and characterized by mean of differential thermogravimetric analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD) and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis). Its photocatalytic performance is evaluated through degrading methyl orange solution. Characterization and photocatalytic experiments show that EuFeO_3 powder obtained by this method has small average particle size, uniform dispersion and high crystallinity. The addition of activated carbon can inhibit its agglomeration and sintering. The degradation rate of methyl orange in the system reaches 88.63% after 1 h of reaction, which is higher than that in the system containing EuFeO_3 prepared by common precipitation method.

Key words: carbon adsorption; EuFeO_3 ; photocatalytic; methyl orange

随着人们生活质量的逐步提高,环境污染也越来越严重,因此,对环境的治理也刻不容缓。光化学方法是一种处理环境问题的“绿色”技术,近年来,许多研究人员利用光催化技术在合成化学领域探究发现了一系列光催化反应体系^[1-5]。目前研究最多的催化剂为 TiO_2 ^[6], 因为其具有稳定性较高、廉价易得等优势,但是 TiO_2 自身的带隙比较大(3.2 eV)、对光的吸收范围较窄,故当利用自然界中的太阳光照射时,只能在其中紫外光的部分会被吸收,但是被吸收的该部分紫外线的能量较低,包含的能量低于全部能量的 5%^[7-8]。因此,限制了 TiO_2 半导体在光激发催化反应中的开发与应用。所以光催化反应

中,催化剂性质对反应的影响巨大,故催化剂的选择使用尤为重要。

目前,钙钛矿型复合氧化物(ABO_3)作为催化剂已经被广泛使用^[9-12]。其中在催化领域中,钙钛矿能作为催化反应催化剂主要原因是由于钙钛矿的晶体结构较为特殊、钙钛矿自身的带隙使其可以被调谐。而钙钛矿自身携带的阳离子样式丰富,这些阳离子的种类、位置都可以发生改变,这样钙钛矿催化剂因为设计的变化使其化学性质也会发生一定程度的变化,为化学实验拥有更大的可能性。通过诱导不同条件下发生催化反应,从而得到更加满意的实验结果,并且可以使材料得到更高的光

收稿日期: 2021-11-16; 修回日期: 2022-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(21463026)

作者简介: 张寿涛(1998-),男,硕士研究生,研究方向为光催化降解,1760767339@qq.com; 郭贵宝(1970-),男,博士,教授,研究方向为光催化降解,通讯联系人,gg66733@sohu.com。

催化效率^[13]。

在众多氧化物中, EuFeO₃ 纳米材料已经被应用于催化反应中^[14-16]。经常使用的固相法^[17]、热分解法^[18]、溶胶-凝胶法^[19]、水热法^[20]、微波法^[21]都可以制备纳米粉体。但是在制备的过程中容易出现颗粒团聚、颗粒烧结、粒径不够均匀并且产品粒径较大等缺点。

因此,笔者利用炭吸附共沉淀方法制备 EuFeO₃ 纳米粉体,因为在制备 EuFeO₃ 的前驱物过程中加入了炭黑,反应后序加入的沉淀剂被炭黑吸附形成沉淀,可以有效地抑制团聚等缺点。利用 XRD、TG-DTA、UV-Vis、TEM 等表征手段对得到粉体进行表征,并根据甲基橙降解效果来评价 EuFeO₃ 纳米粉体的光催化性能。

1 实验

1.1 EuFeO₃ 催化剂的制备

采用炭吸附共沉淀法制备 EuFeO₃ 纳米颗粒。分别称取 0.004 mol 的 Eu(NO₃)₃·H₂O 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 并充分溶解于 20 mL 蒸馏水中,将得到的 2 种溶液充分混合后加入 0.24 g 的炭黑。在保持室温并搅拌的情况下,将 KOH 作为矿化剂缓慢加入上述炭黑混合体系中直至饱和,制得反应的前驱物,将前驱物装入 80 mL 的高温反应釜。将反应釜密封后放入炉中,以 10℃/min 的速率进行升温,保持 260℃ 环境温度下煅烧 72 h。将煅烧后产物抽滤,并用蒸馏水冲洗。然后将得到样品干燥,充分研磨。将烘干后前驱物重新放入炉中,再次以 10℃/min 的速率进行程序升温,环境温度分别设定为 500、600℃ 和 700℃ 煅烧 4 h,最终得到 EuFeO₃ 半导体粉体。另作对比试验,加入炭黑量为零。

1.2 表征方法

利用德国耐驰公司生产的 STA2500 型同步热分析仪对 EuFeO₃ 半导体催化剂材料进行热稳定性分析,分析开始时温度与终止时温度分别设置成室内温度与 800℃。设定以 8℃/min 速率对环境进行升温;利用 MiniFlex600 型 XRD 衍射仪对该煅烧温度样品的物相、颗粒尺寸等进行分析,光源为 CuKα 射线(λ=0.154 06 nm),衍射角度范围为 20~80°,根据 Scherrer 公式计算样品颗粒的平均粒径 d :

$$d = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

式中: K 为常数 0.89; λ 为 X 衍射射线波长; β 为衍射峰半高宽; θ 为布拉格衍射角。

利用岛津公司生产的 UV-3101PC 型光度计对合成的 EuFeO₃ 粉体进行紫外-可见光吸收性能分析,测试波长为 200~800 nm,其中包括紫外、可见光的全部波段范围。

1.3 光催化性能测试

选取常见环境污染物甲基橙为目标,通过 EuFeO₃ 催化剂降解甲基橙水溶液中污染物的降解率评价 EuFeO₃ 半导体催化剂的性能。用托盘天平准确称量 0.037 5 g EuFeO₃ 催化剂,配制质量浓度 20 mg/L 的目标降解溶液 25 mL,加入至自制石英器皿中,将得到的悬浊液在避光的环境下搅拌 0.5 h,从而吸附与脱附达到平衡,将处理后样品在 500 W 镝灯的照射下,每 10 min 在石英器皿中取一次样,离心后,吸取样品中上层液体并用分光光度计测量吸光度,计算该时间下甲基橙降解率 D :

$$D = [(C_0 - C_i) / C_0] \times 100\% = [(A_0 - A_i) / A_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 、 C_i 分别为降解溶液在实验初始、光照 i 时刻时的浓度, mol/L; A_0 、 A_i 分别为降解溶液在实验初始、光照 i 时刻时的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

炭吸附共沉淀法 260℃ 下煅烧后得到的 EuFeO₃ 的 TG-DTA 曲线如图 1 所示。由图 1 中可以看出,随着环境温度的逐渐提高,该样品主要有 3 个质量损失阶段:在 100℃ 之前,物料的质量损失较少,主要为自身的物理吸附水;100~400℃ 时,质量损失约为 0.3% 左右,主要是煅烧后样品中包含的制备过程中残留的有机物燃烧及少量未烘干的游离态水分子的部分分解反应和单纯的物理反应;在 400~600℃ 阶段,物料的质量减少是因为前驱体在制备前加入的炭黑的氧化放热形成峰,并形成 EuFeO₃ 纳米粉体;600℃ 以后,DTA 曲线没有明显的质量损

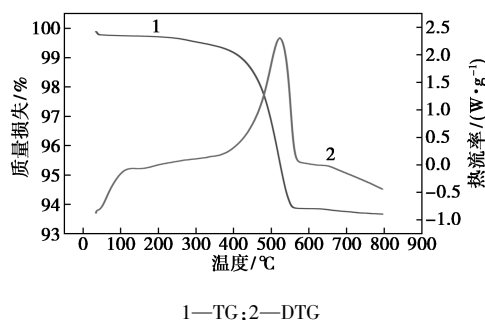
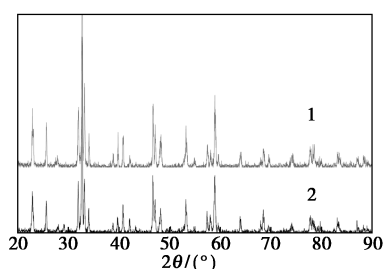


图 1 EuFeO₃ 前驱物的 TG-DTA 图

失,并且图像中没有放热峰的形成,此阶段是 EuFeO_3 晶体在反应体系中逐渐生长形成的过程。

2.2 物相分析

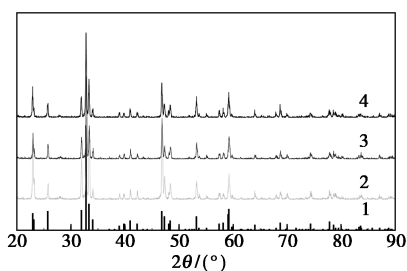
不同方法制备的催化剂前驱体在 600°C 环境下煅烧 4 h 后得到产物的 XRD 图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,两谱线均未有杂峰出现并且峰形尖锐,说明用 2 种制备方法得到的样品的晶型都较为单一纯净,并显示出较高的洁净度。并且用炭吸附共沉淀法制备的催化剂相较于单纯沉淀法得到的样品的图谱峰形更好,结晶度相比炭吸附条件下更高。



1—炭吸附 EuFeO_3 ; 2—普通 EuFeO_3

图 2 EuFeO_3 催化剂不同制备方法的 XRD 图

不同的煅烧温度对前驱物煅烧 4 h 得到的最终产物的 XRD 谱图如图 3 所示。对对应标准卡片《PDF#74-1475》,没有杂峰出现。由图 3 可见,随着煅烧前驱物温度的增加,得到 EuFeO_3 产物的峰形越来越尖锐,表明煅烧温度高有利于 EuFeO_3 晶体的结晶。

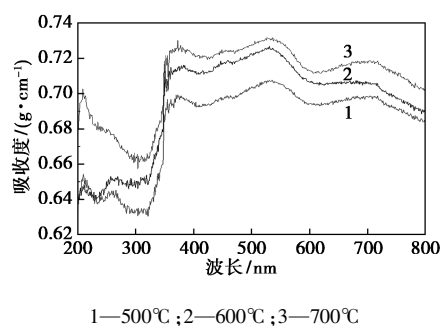


1—PDF#74-1475; 2— 500°C ; 3— 600°C ; 4— 700°C

图 3 不同前驱体煅烧后 EuFeO_3 的 XRD 图谱

2.3 UV-Vis 分析

EuFeO_3 的前驱物不同煅烧温度得到粉体的紫外-可见光吸收光谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,不同煅烧温度得到的样品在紫外与可见光范围内均有吸收。并且随着煅烧温度的不断提高吸收强度在不断增大。并且吸收强度对 $350\sim 550\text{ nm}$ 波长光的吸收强度较大,在光催化反应中有较大的利用价值。

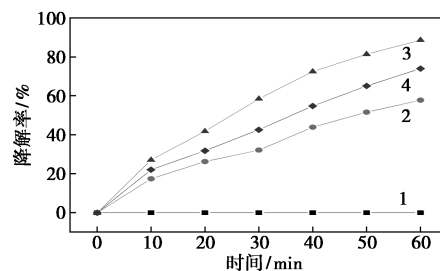


1— 500°C ; 2— 600°C ; 3— 700°C

图 4 不同煅烧温度的 EuFeO_3 的紫外-可见光吸收光谱

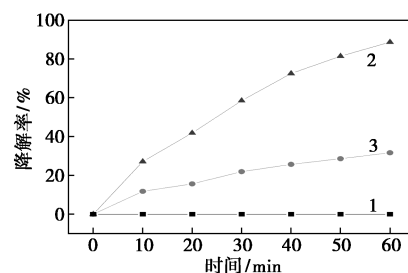
2.4 光催化性能评价

以环境污染物甲基橙的水溶液为底物,探究炭吸附共沉淀法制备的 EuFeO_3 纳米催化剂的光催化性能。 EuFeO_3 纳米催化剂降解甲基橙溶液的降解率的变化情况如图 5(a) 所示。由图 5(a) 中可以看出,当反应体系中没有催化剂存在时,甲基橙的降解率几乎没有发生变化,可见甲基橙光照条件下的稳定性好。当向相同降解体系中加入不同煅烧温度的 EuFeO_3 纳米催化剂后,经 600°C 环境下煅烧后得到的 EuFeO_3 纳米粉体光催化性最好,当反应时间达到 60 min 时,该降解率为 88.63%。相同反应条件下,煅烧温度分别为 500°C 、 700°C 时得到的催化剂 60 min 后催化降解率分别为 57.80%、74.02%,并且



1—无催化剂; 2— 500°C ; 3— 600°C ; 4— 700°C

(a) 不同煅烧温度得到的 EuFeO_3 催化甲基橙的降解率随时间的变化情况



1—无催化剂; 2—炭吸附 EuFeO_3 ; 3—普通 EuFeO_3

(b) 不同合成方法制取的 EuFeO_3 催化甲基橙的降解率随时间的变化

图 5 甲基橙降解率随反应时间变化曲线

在相同的催化条件下,比 600℃ 催化剂的降解速率明显下降。当煅烧温度过高时,成型后的 EuFeO_3 粉体的结构发生改变,比表面积相较煅烧温度低时小,表面的活性位点数量减少,从而使得催化剂整体的活性降低。

不同合成方法制得的 EuFeO_3 纳米粉体的光催化性能如图 5(b) 所示。由图 5(b) 中可以看出,炭吸附共沉淀法制取并 600℃ 煅烧后的 EuFeO_3 催化剂颗粒的光催化效果明显更优,反应 60 min 时,降解率可达到 88.63%。共沉淀法制备的 EuFeO_3 催化 60 min 后,体系的降解率仅为 31.65%。主要原因是催化剂制备过程中加入炭黑使得生成的 EuFeO_3 粉体的粒径更小、比表面积较大,在前驱物中加入炭黑会减少形成颗粒的团聚,能够有效地控制形成颗粒的粒径。使得在催化反应中底物的吸附降解更容易,从而提高了 EuFeO_3 粉体的光催化性能。并且由于炭黑的加入使 EuFeO_3 粉体的吸收波长红移,对光的吸收性能加强,催化剂颗粒上的电子-空穴更容易激发,提高了光量子效率。

3 结论

利用炭吸附共沉淀法制取了 EuFeO_3 纳米粉体,制备中炭黑的加入有效地控制了颗粒的大小,使得制备出的颗粒的比表面积更大。 EuFeO_3 的前驱物在 600℃ 下煅烧 4 h 得到的 EuFeO_3 粉体自身的结晶度、颗粒的分散程度高。在光照下降解甲基橙溶液反应中,60 min 时降解率为 88.63%,是普通沉淀法制取的 EuFeO_3 粉体催化降解率的 2.8 倍,光催化能力显著提高。

参考文献

- [1] Okada K, Okamoto K, Oda M. A new and practical method of decarboxylation: Photosensitized decarboxylation of N-acyloxyphthalimides via electron-transfer mechanism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, 110(26): 8736-8738.
- [2] Itou T, Toshim Y, Nishikawa K, et al. A mild deuterium exchange reaction of free carboxylic acids by photochemical decarboxylation [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46: 6177-6179.
- [3] Gao F, Yuan Y, Wang K, et al. Preparation and photoabsorption characterization of BiFeO_3 nanowires [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(10): 102506.
- [4] Luo J, Maggard P. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of SrTiO_3 -coated Fe_2O_3 and BiFeO_3 [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18: 514-516.
- [5] George W, Huber Prof, Avelino Corma Prof. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(38): 7184-7201.
- [6] Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 1993, 93(1): 341-357.
- [7] Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K. Photocatalytic reduction of CO_2 on TiO_2 and other semiconductors [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(29): 7372-7408.
- [8] Ma Y, Wang X, Jia Y, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations [J]. *Chem Rev*, 2014, 114: 9987-10043.
- [9] Wang Wei, Tadé Moses O, Shao Zongping. Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15): 5371-408.
- [10] 林红. 多酸辅助合成铁基多孔纳米管与钼单原子催化剂用于小分子高效活化 [D]. 天津: 天津理工大学, 2019.
- [11] Mefford J Tyler, Rong Xi, Abakumov Artem M. Water electrolysis on $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{CoO}_{(3-\delta)}$ perovskite electrocatalysts [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11053.
- [12] Nora A Merino, Bibiana P Barbero, Caroline Cellier. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 231(1): 232-244.
- [13] 白雪莹, 任元文, 于跃, 等. ABO_3 型钙钛矿光催化剂制备、改性及应用研究进展 [J]. *功能材料与器件学报*, 2021, 27(1): 1-7.
- [14] 何剑, 陈志远, 居玲玲. $\text{EuFeO}_3/\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 混合相纳米颗粒制备及其可见光光催化性质研究 [J]. *常熟理工学院学报*, 2013, 27(2): 25-29.
- [15] Ji Kemeng, Dai Hongxing, Deng Jiguang. Catalytic toluene oxidation over the three-dimensionally ordered macroporous EuFeO_3 catalysts fabricated by the sucrose-assisted polymethyl methacrylate-templating method [J]. *Solid State Sciences*, 2014, 27: 36-42.
- [16] Ji Kemeng, Dai Hongxing, Deng Jiguang. Catalytic removal of toluene over three-dimensionally ordered macroporous $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 214: 262-271.
- [17] 程科. 高温固相法制备纳米化 LiFePO_4/C 正极材料及其电化学性能研究 [D]. 开封: 河南大学, 2012.
- [18] 尤娜, 刘海林, 李美亚, 等. 热分解法制备 MnFe_2O_4 纳米材料及其超顺磁性 [A]. 教育部高等学校物理学与天文学教学指导委员会、中国高校实验物理教学研究会. 第六届全国高等学校物理实验教学研讨会论文集(下册) [C]. 教育部高等学校物理学与天文学教学指导委员会、中国高校实验物理教学研究会: 西安交通大学物理教学实验中心, 2010: 6.
- [19] 朱金超. 溶胶-凝胶法制备纳米 Al_2O_3 及其增强铜基复合材料性能的研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2019.
- [20] 冯正宇, 张建宇, 毛辉麾. 水热法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 复合纳米材料及其光催化性能 [J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2020, 32(5): 17-26.
- [21] 关英勋, 房大维, 陈林, 等. 微波法制备无机纳米材料的研究进展 [J]. *化工时刊*, 2004, (6): 8-11. ■