

炭吸附水热法制备 $GdFeO_3$ 粉体及其光催化性能的研究

黄 肇, 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:利用炭吸附水热法制备 $GdFeO_3$ 的钙钛矿型晶体纳米粉体, 利用热重分析仪 (TG-DTA)、X 射线衍射仪 (XRD)、紫外-可见分光光度计 (UV-Vis)、比表面与孔径分析仪 (BET) 以及气相色谱仪 (GC) 分析晶体的热稳定性、晶相纯度、吸光性能及比表面积, 通过甲基橙在可见光辐射下限定时间的降解程度来评价 $GdFeO_3$ 粉体的光催化性能。结果表明, 炭吸附水热法制得的 $GdFeO_3$ 粉体有高的结晶度、热稳定性以及更大的比表面积, 炭黑的加入有效阻止了粉体在制备、干燥及焙烧过程中的团聚和烧结, 炭吸附水热法制备的 $GdFeO_3$ 粉体可吸收的光波长范围更大, 吸光性能更好。光催化实验结果表明, 炭吸附水热法制得的 $GdFeO_3$ 粉体性质稳定, 光辐射 140 min 时甲基橙的降解率达 82%。

关键词:炭吸附; 炭吸附水热法; 铁酸钆; 光催化; 甲基橙

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)12-0143-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.027

Preparation of $GdFeO_3$ powder through carbon adsorption-hydrothermal method and study on its photocatalytic properties

HUANG Bo, GUO Gui-bao*

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

Abstract: Perovskite type crystalline $GdFeO_3$ nano-powder is prepared via carbon adsorption-hydrothermal method, and its thermal stability, crystalline phase purity, light absorption property and specific surface area are analyzed by means of thermogravimetric analyzer (TG-DTA), X-ray diffractometer (XRD), UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis), and specific surface and pore size analyzer (BET) as well as gas chromatography (GC). The photocatalytic properties of $GdFeO_3$ powders are evaluated by the degradation of methyl orange under visible light radiation for a limited time. Experiment results show that $GdFeO_3$ powder prepared by carbon adsorption-hydrothermal method shows high crystallinity, good thermal stability and larger specific surface area. The addition of carbon black prevents the powder effectively from agglomeration and sintering during the preparation, drying and roasting processes, which makes the powder absorb more light in the wavelength range and have better light absorption performance. The results from photocatalytic experiments show that $GdFeO_3$ powder prepared by carbon adsorption-hydrothermal method has a stable property, over which the degradation rate of methyl orange reaches 82% in 140 min of light radiation.

Key words: carbon adsorption; hydrothermal synthesis method; gadolinium ferrite; photocatalytic; methyl orange

半导体光催化技术在许多领域有广泛地应用, 如光催化降解污染物^[1-3]、废气的净化^[4]、光催化有机合成^[5-8]等。半导体光催化技术操作简单、无污染、成本低廉^[9], 其最重要的就是半导体光催化材料的选择。TiO₂ 半导体有相对较高的稳定性, 所以被许多半导体光催化材料的研究者所关注。但是由于具有锐钛矿结构的 TiO₂ 激发后, 光激发电子和空穴通过非辐射跃迁释放热量或通过辐射跃迁释放光重新结合, 导致其光化学反应的量子产率降低^[10],

且 TiO₂ 带隙为 3.2 eV^[11-12], 只有紫外线可以激发, 而太阳光中紫外线能量不超过太阳总能量的 5%^[13-14]。为了突破禁带宽度与量子产率偏低对 TiO₂ 的限制, 人们研究了许多催化剂异质结构的制造方法, 但离实现 TiO₂ 半导体催化材料的应用相距甚远。

钙钛矿结构有可调控的结构和组成, 其电子导电, 有独特的能带结构, 并且具有能够容纳大量阳离子和阴离子 (A/B) 掺杂物的独特性能。碱金属、碱

收稿日期: 2021-12-30; 修回日期: 2022-10-01

基金项目: 国家自然科学基金 (21463026)

作者简介: 黄肇 (1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为光催化降解, 2690177628@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, ggb66733@sohu.com。

土金属、过渡金属、稀土元素及部分主族金属在特定条件下均能在结构中的 A 位和 B 位上以不同的电价和半径单独或复合取代,形成一种元素或几种元素掺杂的钙钛矿(ABO_3)结构稳定化合物^[15-16],实现材料性能的大幅度调控。钙钛矿型复合氧化物如此强的可调控性在光催化领域引起人们的关注^[17-18]。而广泛应用于光学领域的稀土元素也可以掺杂进钙钛矿型复合氧化物中,所以,笔者选取的钆掺杂的钙钛矿型 GdFeO_3 就具有一定的研究价值。

目前制备 GdFeO_3 钙钛矿晶体有共沉淀法、高温固相法、水热合成法、溶胶-凝胶法等多种方法。为了有效控制晶体粒径大小和形貌,一般选用水热合成法。制备过程中如果加入适量炭黑,能阻止晶体颗粒的团聚及晶体的烧结,鉴于此,笔者将炭吸附与水热合成法结合制备 GdFeO_3 粉体,用以改善水热合成法制得 GdFeO_3 粉体分散性差、易团聚烧结的缺点。

1 实验

1.1 试剂

硝酸钆六水合物 [$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR]、硝酸铁(III)九水合物 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]、氢氧化钾(KOH, AR)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.9%)、甲醇(CH_3OH , AR),阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;去离子水,自制;甲基橙,北京染料厂生产。

1.2 炭吸附 GdFeO_3 粉体的制备

取 1.805 4 g $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.615 9 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分别置于 2 个烧杯中,加入 20 mL 去离子水,搅拌 3 min 使其充分溶解。将 2 个烧杯内溶液均匀混合后倒入聚四氟乙烯反应内衬中,向反应内衬中加入 0.48 g 炭黑粉后搅拌 10 min,使其均匀分散在混合液后加入 KOH 固体至溶液呈过饱和状态,待反应前驱体冷却至室温后封装于金属反应釜后放入马弗炉中,在 260℃ 下加热 72 h,再将所得浊稠液用去离子水抽滤至中性后,用无水乙醇冲洗,烘干研磨,得到炭吸附沉淀物颗粒。将沉淀颗粒物以 5℃/min 的速率分别升温至 500、600、700、800℃ 后煅烧 4 h 得到 GdFeO_3 粉体。在不加炭黑、不煅烧和其他条件不变的情况下得到沉淀物 GdFeO_3 粉体,同样不加炭黑和其他条件不变,以 5℃/min 速率升温至 700℃ 煅烧 4 h 后得到 GdFeO_3 粉体作为对比。

1.3 催化剂的表征

利用 NETZSCH TG 209F3 型热分析仪在空气气氛对 GdFeO_3 炭吸附沉淀物进行 TG-DTA 热分析,初始温度为 40℃,终止温度为 1 000℃,升温速率为 10℃/min。利用德国 Beuker 公司生产的 XRD 衍射仪对不同煅烧温度下的样品进行物相分析,光源为 $\text{CuK}\alpha$,测试条件为 40 kV/15 mA,扫描范围 10~90°。由谢乐公式 $D = K\gamma/\beta\cos\theta$ 粗略计算粒径,其中: D 为晶粒尺寸, nm; K 为常数 0.89; γ 为 X 射线入射线波长 0.154 05 nm; β 为衍射峰半高宽(弧度); θ 为布拉格角,°。利用 ASAP2460-全自动比表面与孔径分析仪(麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司生产)对不同煅烧温度以及无炭黑吸附的粉体进行比表面积测定;利用 UV3101PC 的紫外线可见分光光度计(日本岛津公司生产)测定 GdFeO_3 粉体的吸光波长范围和光吸收强度。

1.4 光催化性能试验

将 GdFeO_3 粉体加入到 25 mL 甲基橙溶液中,超声震荡后放入光催化反应器,以 1 000 W 镝灯(北京天永辉光源电器有限公司生产)为光辐射源进行光催化反应,每隔 20 min 取 1 次样品,离心后,用 7820A 气相色谱仪(安捷伦科技有限公司生产)对产物进行分析。降解率计算式为:

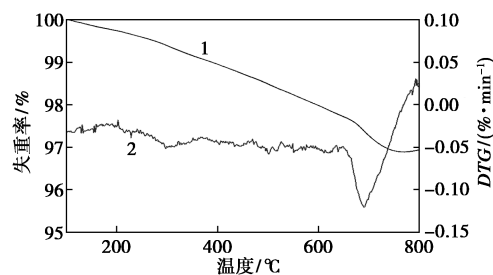
$$M = [(C_1 - C_2)/C_1] \times 100\% = [(A_1 - A_2)/A_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中: M 为降解率,%; C_1 为光催化前甲基橙浓度, mol/L; C_2 为光催化后甲基橙浓度, mol/L; A_1 为光催化前的甲基橙吸光度; A_2 为光催化后的甲基橙吸光度。

2 结果与讨论

2.1 前驱物煅烧温度的确定

炭吸附水热合成法制得 GdFeO_3 纳米粉体的热重曲线如图 1 所示。由于采用水热合成法时煅烧温度对粉体品质的影响很大,从图 1 中可以看出,样品



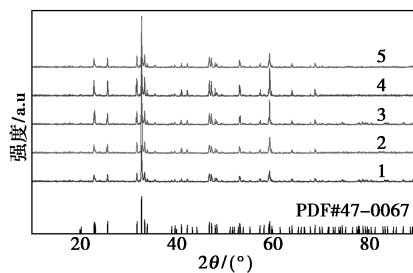
1—TG 曲线;2—DTG 曲线

图 1 GdFeO_3 前驱体的 TG-DTG 曲线

在 200℃ 后开始有质量损失,这是由于化合物中的结晶水逐渐分离并有残余的有机物燃烧所致。炭吸附法制备的 GdFeO₃ 粉体在 650℃ 开始失重明显,对应有明显的放热,说明此时炭黑开始分解;在 700℃ 时不再失重,质量开始增加,表明此时炭黑完全分解,GdFeO₃ 晶体逐渐生长。因此煅烧炭吸附 GdFeO₃ 纳米粉体的最佳温度为 700℃。

2.2 炭吸附水热合成法制得的 GdFeO₃ 粉体性质分析

炭吸附水热合成法制得的纳米 GdFeO₃ 前驱体的 XRD 谱图如图 2 所示。



1—前驱体;2—500℃;3—600℃;4—700℃;5—800℃

图 2 不同煅烧温度下 GdFeO₃ 粉体的 XRD 图谱

从图 2 中可以看出,不同煅烧温度下的衍射峰均出现在 2θ 为 22.87、25.73、47.29、59.40°,与标准对比卡(JCPDS:47-0067)一致,符合 GdFeO₃ 的特征峰,且无其他副产物生成,所得粉体均为纯相。说明 GdFeO₃ 粉体产物纯度较高、热稳定性较好。同时,500~700℃ 的衍射峰强度逐渐增大且衍射峰越来越尖锐,表明产物的结晶度随温度升高越来越好。通过 Jade 对 700℃ 下煅烧的粉体进行全谱拟合,可以得到铁酸钆的结晶度高达 93.15%,表明晶体杂质较少、结晶完整,内部质点的排列比较规则。800℃ 衍射峰的强度明显降低,原因为在 700℃ 时炭黑已经烧尽,再升高温度会使晶体烧结,结晶度下降,所以当温度在 700℃ 时所形成的 GdFeO₃ 结晶度最好。由谢乐公式 $D = K\gamma/\beta\cos\theta$ 可粗略计算粒径,结果如表 1 所示。

表 1 不同煅烧温度产物粒径

煅烧温度/℃	粒径/nm	煅烧温度/℃	粒径/nm
500	10.5	700	14.6
600	12.3	800	20.5

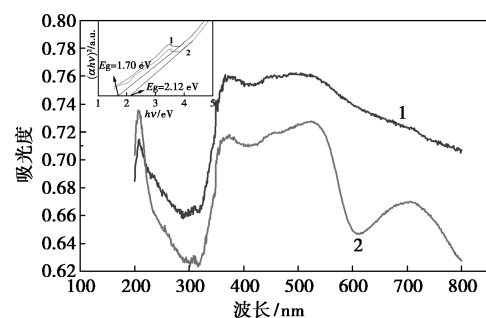
比表面积是衡量粉体吸附性能的重要指标,比表面积大的粉体颗粒通常吸附性能较好,粉体的比

表面积不仅取决于粉体的粒径,还与粉体的孔径及孔体积有关。一般粉体粒径越小,粉体颗粒的比表面积越大,粉体的孔径以及孔体积越大,粉体颗粒的比表面积越大。不同煅烧温度粉体的比表面积如表 2 所示,结合表 1 和表 2 可以看出,虽然在 500~700℃ 范围内随着煅烧温度的升高,粉体的粒径变大,是使比表面积变小的变量因素,但是随着煅烧温度的升高,附着的炭黑的除去,原先被炭黑占据的孔体积开始显露出来,使得粉体的孔径与孔体积增大,并且相比于粒径增大是影响比表面积的主要因素,所以比表面积随着煅烧温度的升高而增大。当煅烧温度达到 800℃ 时,炭黑已经煅烧完毕,孔径与孔体积不再增大,但是粒径仍然在增大,并且煅烧温度较高会使粉体烧结团聚。综合因素影响之下,800℃ 下煅烧的粉体比表面积变小。同时,没有炭吸附制备的粉体比表面积明显较小,所以在 700℃ 煅烧温度下,炭吸附 GdFeO₃ 粉体的结晶度最好,比表面积最大,吸附性能最好。

表 2 不同煅烧温度产物比表面积

煅烧温度/℃	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	煅烧温度/℃	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
500	20.7564	800	25.9158
600	32.2784	700(不加炭)	15.5877
700	49.8612	普通水热法	17.5638

炭黑量为零且没有煅烧的 GdFeO₃ 粉体以及 700℃ 下煅烧的含炭黑的 GdFeO₃ 粉体的紫外吸收光谱如图 3 所示。



1—炭吸附水热法;2—普通水热法

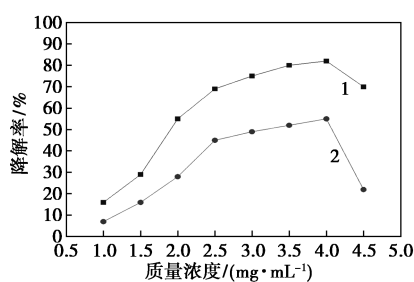
图 3 炭吸附水热法与普通水热法 GdFeO₃ 紫外吸收光谱

从图 3 中可以看出,2 种粉体在 350~600 nm 可见光波段上均有较高的吸收强度,但是含炭黑并经过煅烧的 GdFeO₃ 粉体的光吸收强度明显更高,并且吸光范围红移达到了 700 nm,表明其吸光度的表

现更好,再对两者的禁带宽度进行比较发现,前者的禁带宽度约为 2.12 eV,而后者的禁带宽度约为 1.70 eV,表明后者对可见光有更好的响应。结合图 2、图 3、表 1、表 2 的分析可知,相比于普通水热法制得的 GdFeO_3 纳米粉体,炭吸附水热合成法制得并在 700°C 下煅烧的含炭黑的 GdFeO_3 粉体不但结晶度好、粉体纯度较高且比表面积较大,会更好地吸附目标降解物,其吸光度与对光响应的灵敏程度也优于普通水热法制得的 GdFeO_3 粉体。

2.3 催化活性的分析

全谱的镉灯为光辐射源、反应时间为 140 min 时,含炭黑 700°C 温度下煅烧的 GdFeO_3 粉体与不含炭黑的 GdFeO_3 粉体催化剂用量对甲基橙的降解率的影响,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,无论 GdFeO_3 粉体是否含有炭黑,当质量浓度为 1 mg/mL 时,其对甲基橙的降解率均较低,仅有 16% 与 7%,随着催化剂质量浓度的上升,降解率也随之升高,在质量浓度达到 4 mg/mL 时,两者的降解率均达到最大,分别为 82% 与 55%。这是因为随着催化剂质量浓度的增大,催化剂吸附位点的增多,其吸附甲基橙的量也随之增大,单位时间内降解的甲基橙增多,在此过程中降解率增长趋势是先急而后平缓,在 4 mg/mL 时达到最大;而当催化剂粉体质量浓度为 4.5 mg/mL 时,甲基橙的降解率有非常明显的下降,这是由于过多的催化剂影响了光通量,使得光激发的空穴电子对数目减少,降低了催化效率。所以本实验中催化剂的最佳质量浓度为 4 mg/mL。

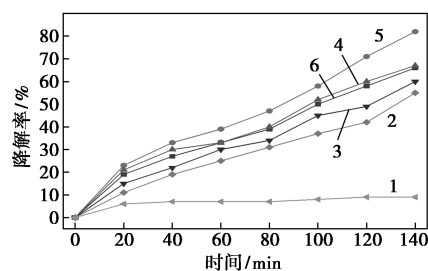


1—炭吸附水热法;2—普通水热法

图 4 GdFeO_3 粉体催化剂的质量浓度对甲基橙的降解率

不同煅烧温度下炭吸附法制得的 GdFeO_3 粉体以及含炭量为零的 GdFeO_3 粉体催化甲基橙降解率曲线如图 5 所示。采用全谱的镉灯为光辐射源,催化剂质量浓度均为 4 mg/mL。从图 5 中可以看出,在没有催化剂的条件下,甲基橙在光催化反应 2 h 以上的降解率极低。普通水热合成法制得的不含炭

黑的 GdFeO_3 粉体经 140 min 降解率也仅为 55%。相比于炭吸附水热合成法制得的粉体,经 700°C 煅烧后,反应 140 min 的降解率高达 82%。这是因为在 700°C 下煅烧含炭黑的 GdFeO_3 粉体的比表面积较大,并且其吸光度与光响应灵敏度均优于普通水热法制得的 GdFeO_3 纳米粉体,导致两者的降解效率差别明显。炭吸附水热法制得的 GdFeO_3 粉体在不同煅烧温度下对甲基橙降解也有不同的效果。随着煅烧温度从 500°C 增加到 700°C ,甲基橙的降解率显著升高。当煅烧温度从 700°C 增加到 800°C 时,在相同反应时间内甲基橙降解程度下降明显。这主要是由于随着煅烧温度增加,达到 700°C 时, GdFeO_3 粉体的比表面积增大;而当煅烧温度从 700°C 增加到 800°C 时,晶粒尺寸增加,晶体烧结,比表面积减小,表面活性位点减少,使得光催化性能降低。



1—无催化剂;2—普通水热法;3— 500°C ;4— 600°C ;5— 700°C ;6— 800°C

图 5 甲基橙降解率随光照时长的变化曲线

2.4 催化剂稳定性分析

GdFeO_3 粉体作为光反应的催化剂,在确定其是否有光催化活性之后,需要再确定其作为催化剂的稳定性,不含炭黑的 GdFeO_3 粉体与含炭黑 700°C 温度下煅烧 GdFeO_3 粉体催化剂进行一次回收以及二次回收实验的催化活性对比,反应以全谱的镉灯为光辐射源,催化剂质量浓度为 4 mg/mL 时反应 140 min。结果如表 3 所示。

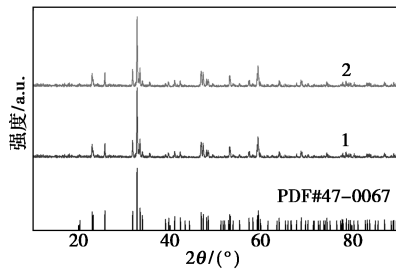
表 3 GdFeO_3 原样及回收粉体的催化活性对比

回收次数	普通水热法降解率/%	炭吸附水热法降解率/%
原样	52	78
1	54	83
2	51	81

从表 3 中可以看出,无论是否加入炭黑, GdFeO_3 粉体催化剂在 2 次回收实验中对甲基橙的降解效率基本不变,并没有失去催化活性。

700°C 下煅烧的含炭黑的 GdFeO_3 粉体在反应

体系中反应前后的 XRD 谱图如图 6 所示。



1—一次回收; 2—二次回收

图 6 GdFeO_3 反应前后 XRD 对比谱图

从图 6 中可以看出, GdFeO_3 粉体在反应前后没有变性, 甲基橙降解的反应体系不会对 GdFeO_3 粉体产生影响, GdFeO_3 粉体可以作为催化剂参与光降解并稳定存在。

3 结论

以炭吸附水热法制备高纯度的纳米 GdFeO_3 粉体。炭吸附水热法在煅烧温度为 700°C 时制备出的 GdFeO_3 粉体有极好的结晶度与纯度。同时, 炭黑的加入既有利于制备出微粒粒度较小、均匀分散、比表面积大的 GdFeO_3 粉体, 也可避免粉体的团聚与烧结。相比普通水热法制得的 GdFeO_3 , 炭吸附水热法制得的 GdFeO_3 粉体在 700°C 煅烧后有更广的吸光范围和更好的光响应灵敏度。光催化实验对比也显示, 催化剂的最佳质量浓度为 4 mg/mL , 炭吸附水热法制得的 GdFeO_3 在煅烧温度为 700°C 时具有最好的光催化性能。催化剂在甲基橙降解体系中性质稳定, 不会变性也不会失去催化活性, 催化 140 min 时甲基橙的降解效率最高为 82% , 是普通水热法制得的 GdFeO_3 粉体的降解率的 1.5 倍。

参考文献

- [1] Liu L S, Huang J H, Yu H B, *et al.* Construction of MoO_3 nanoparticles/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets 0D/2D heterojunction photocatalysts for enhanced photocatalytic degradation of antibiotic pollutant[J]. *Chemosphere*, 2021, 282: 131049–131049.
- [2] Mohanta D, Ahmaruzzaman M. Facile fabrication of novel Fe_3O_4 - SnO_2 - gC_3N_4 ternary nanocomposites and their photocatalytic properties towards the degradation of carbofuran [J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131395–131395.
- [3] Binesh U, Irma S G, Tseng Y T, *et al.* Controlling morphology evolution of titanium oxide-gold nanourchin for photocatalytic degradation of dyes and photoinactivation of bacteria in the infected wound[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2021, 598: 260–273.
- [4] Takamoto H, Monda R. New type of photocatalyst[J]. *资源与素材*, 1999, 115(5): 396–398.
- [5] Bunsho O, Bonamali P, Shigeru I. Photocatalytic organic syntheses: Selective cyclization of amino acids in aqueous suspensions[J]. *Catalysis Surveys From Japan*, 2003, 7(2–3): 165–176.
- [6] Singh J, Sharma S, Sharma A. Photocatalytic carbonylation strategies: A recent trend in organic synthesis[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2020, 86(1): 24–48.
- [7] Katouli H, Khojasteh H, Ahmadi F, *et al.* Grafting of Ag nanoparticles on SrCrO_4 nanostructures: Green synthesis, characterization, and photocatalytic study for organic dye degradation [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 32: 1–13.
- [8] Chen T, Ding J, Liu T Y, *et al.* Two anionic Ni(II) porphyrinic metal-organic frameworks: Syntheses, flexibility and roles in visible-light photocatalytic CO_2 reduction to CO in the $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2/\text{TEA}/\text{CH}_3\text{CN}$ system[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 287: 121340.
- [9] Maira L, Khalid N.R. Efficient photocatalysis performance and recyclability of $\text{MoO}_3/\text{BiVO}_4$ heterostructure under visible light [J]. *Applied Nanoscience*, 2021, 11(7): 2085–2094.
- [10] Jason V W, Tasnuva T, Denver P, *et al.* Tunable morphological changes of asymmetric titanium nanosheets with bactericidal properties [J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2019, 560: 31251–31252.
- [11] Kuczyńska-Zemła D, Kijeńska-Gawrońska E, Pisarek M, *et al.* Effect of laser functionalization of titanium on bioactivity and biological response[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 525: 146492.
- [12] Zeng C Y, Wen H, Etefagh A H, *et al.* Laser nitriding of titanium surfaces for biomedical applications [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2020, 385: 125397.
- [13] 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.
- [14] Ma Y, Wang X, Jia Y, *et al.* Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations[J]. *Chem. Rev*, 2014, 114: 9987–10043.
- [15] Liu Q, Chen Z N, Liu Y N, *et al.* Circular polarization and mode reconfigurable wideband orbital angular momentum patch array antenna [J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2018, 66(4): 1796–1804.
- [16] Sunarso J, Baumann S, Serra J M, *et al.* Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1): 13–41.
- [17] Tan H, Jain A, Voznyy O, *et al.* Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation [J]. *Science*, 2017, 355(6326): 722–726.
- [18] McMeekin D P, Sadoughi G, Rehman W, *et al.* A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells [J]. *Science*, 2016, 351(6269): 151–155. ■