

炭吸附水热法制备 LuFeO_3 纳米粉体及其光催化性能研究

李斌, 黄擘, 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 LuFeO_3 纳米粉体,采用 UV-Vis、XRD、TG-DTA、BET 等对其进行了表征。以制备的 LuFeO_3 粉体为催化剂,在金卤灯可见光照射下对甲基橙溶液进行降解,用降解程度来评估该催化剂的光催化特性。结果表明,炭吸附水热法制得的 LuFeO_3 粉体粒径较小、比表面积大、结晶度高,有良好的光催化活性;在煅烧时,添加炭黑可有效降低颗粒的烧结团聚;催化剂降解率在 140 min 高达 70.1%,比普通水热法合成的 LuFeO_3 催化性能提高了 1.65 倍。

关键词:水热合成法; LuFeO_3 ; 甲基橙; 炭吸附; 光催化

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)S1-0125-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.026

Preparation of LuFeO_3 nano powder by carbon adsorption hydrothermal method and study on its photocatalytic properties

LI Bin, HUANG Bo, GUO Gui-bao*

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

Abstract: LuFeO_3 nano powder is prepared via carbon adsorption hydrothermal method, and characterized by means of ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis) analysis, X-ray diffraction (XRD), differential thermal-thermogravimetric analysis (TG-DTA), specific surface area and pore size analysis (BET). The prepared LuFeO_3 powder is served as a catalyst to degrade methyl orange solution under the visible light irradiation of metal halide lamp, and its photocatalytic properties are evaluated through the degradation degree. Experimental results show that LuFeO_3 powder prepared via the carbon adsorption hydrothermal method has a small particle size, large specific surface area and high crystallinity, and exhibits an excellent photocatalytic activity. During the calcination in the preparation of LuFeO_3 powder, the addition of carbon black can effectively reduce the particle sintering agglomeration. The degradation of methyl orange over LuFeO_3 powder reaches as high as 70.1% in 140 min, which is 2.65 times that over LuFeO_3 prepared by ordinary hydrothermal method.

Key words: hydrothermal synthesis method; lutetium ferrate; methyl orange; carbon adsorption; photocatalysis

可见光作为一种安全、丰富、可再生的自然能源,促进了许多可行和有价值的转化。半导体光催化策略被广泛认为是有机转化中具有吸引力的“绿色途径”,从环境友好和可持续的角度来看很有前途^[1-6]。二氧化钛(TiO_2)是最具代表性的半导体光催化材料,具有成本低、无毒、光电转换效率高、光催化活性高等优点^[7-10]。然而,锐钛矿型 TiO_2 只具有约 3.2 eV 的能带^[11-12],意味着它只利用了大约 5% 的太阳能,这大大限制了其光吸收范围,导致其在紫外区太阳能利用率较低^[13-14]。因此,提高 TiO_2 在

太阳能方面的利用率仍然是一个巨大的挑战。在光催化反应中,选用合适的光催化剂尤为重要。

随着新能源技术的发展,钙钛矿结构在新能源领域扮演着重要的角色,如光催化、电催化、光电转化以及光电催化水裂解等^[15-16]。因其离子和电子缺陷具有独特性,所以钙钛矿型结构的稀土铁酸盐在光催化、气相传感等领域得到了广泛的应用^[17-21]。大多数稀土正铁氧体具有相对较窄的能带,有潜力作为可见光驱动的光催化剂^[22]。 LuFeO_3 作为稀土正铁氧体家族的一员,在 Pbnm 空间群中

收稿日期:2023-02-13;修回日期:2023-05-29

基金项目:国家自然科学基金(21463026)

作者简介:李斌(1997-),男,硕士生,研究方向为光催化降解,1020536912@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。

可以形成正交扭曲的钙钛矿结构。而且 LuFeO_3 是一种有趣的半导体,具有良好的介电和光学性能,其带隙能量约为 $2.1 \text{ eV}^{[23-26]}$,被认为具有作为半导体光催化剂的前景。

目前,固相反应法^[27]为制备 LuFeO_3 最常用的方法。固相反应法需要对样品进行反复研磨及加热循环,才能使反应液中所有药品反应完全,且在较高的温度下晶体才会生长。因此,制备出来的产品尺寸和形貌很难控制,导致产物晶粒分散不均匀,产生杂质相。与固相反应法相比,水热合成法^[28]具有许多优点,如简单、合成温度低、能量成本低、粒度分布均匀、颗粒形态规则、尺寸/形态可控性等。然而,关于水热合成 LuFeO_3 颗粒^[29]的研究很少。在本研究中,通过炭吸附水热法成功制备了 LuFeO_3 纳米粉体。制备过程中加入适量的活性炭,能够减少颗粒的团聚及烧结。对 LuFeO_3 粉体进行了表征,在金卤灯照射下,对甲基橙进行降解以评估该催化剂的光催化性能。

1 实验

1.1 实验材料

硝酸镨(III)一水合物 $[\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、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)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.9%)、甲醇(CH_3OH , 99.9%),均匀 AR,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;甲基橙,北京染料厂生产;去离子水,实验室自制。

1.2 LuFeO_3 催化剂的制备

用炭吸附水热法制备 LuFeO_3 纳米颗粒。准备 2 只 50 mL 的烧杯,称量 $1.5159 \text{ g Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $1.6159 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,分别倒入 2 个烧杯里,再分别加入 20 mL 去离子水,搅拌至完全溶解;准备 1 个 80 mL 聚四氟乙烯反应釜,把 2 只烧杯中的反应液倒入,搅拌均匀,加入 0.24 g 炭黑;将固体矿化剂 KOH 缓慢地加入反应釜,不断搅拌直至溶液为过饱和,得到反应物的前驱体;冷却至室温后,把它放在金属反应釜里,并密封。将此金属反应釜置于马弗炉内,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度进行加热,控制温度在 260°C ,连续煅烧 72 h;利用布氏漏斗对煅烧产物进行抽滤,用去离子水反复冲洗,直到 pH 接近中性,干燥后充分研磨,获得炭吸附颗粒;将颗粒再投入炉中,分别加热至 400°C 、 500°C 、 600°C 煅烧 4 h,得到 LuFeO_3 粉体。另外进行对照实验,在其他条件

相同的情况下,采用不添加炭黑的方法制备 LuFeO_3 粉体。

1.3 催化剂的表征

采用 NETZSCH TG 209F3 型热分析仪对 LuFeO_3 粉体在大气气氛下进行 TG-DTA 热分析,将起始温度设定在 25°C ,结束温度设定为 800°C ,加热速度设置为 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 。用 MiniFlex600 型 X-射线粉末衍射仪(德国 Bruker)测量粉体的晶体结构,使用 Cu K_α 射线($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)进行辐射,设定仪器扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,设定扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 。用 UV-3101PC 型紫外-可见分光光度计(岛津公司)对粉体的吸收光谱和吸光强度进行测定。用 ASAP2460-全自动比表面分析仪对不同温度制备出来的粉体进行比表面积测试。

1.4 光催化性能测试

选用甲基橙作为基质,用 LuFeO_3 催化剂对甲基橙进行降解,并进行性能评定。将 0.04 g LuFeO_3 粉体、25 mL 甲基橙加入到自制的反应器中,用超声波清洗机进行振荡,使体系达到吸附-解吸平衡。用 1000 W 金卤灯为光源对反应器进行了光催化实验,每 20 min 取一次样品,然后将样品进行离心,吸取反应液上层液体,使用紫外-可见分光光度计测量吸光度。降解率公式如式(1)所示。

$$P = [(C_0 - C_i)/C_0] \times 100\% = [(A_0 - A_i)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

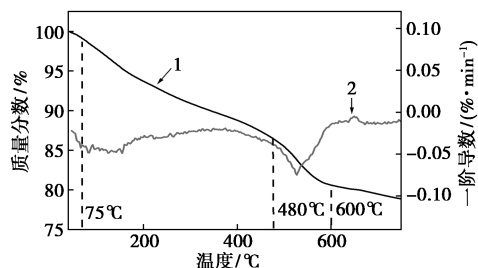
式中: P 为降解速率,%; C_0 为甲基橙起始浓度, mol/L ; C_i 为照射 i 时刻的甲基橙浓度, mol/L ; A_0 为光照前甲基橙吸光度; A_i 为照射 i 时刻的甲基橙吸光度。

2 结果与讨论

2.1 前驱体 TG-DTA 分析

图 1 为炭吸附水热法制备的纳米 LuFeO_3 粉体的热重曲线。由图 1 可知,粉体在 $75 \sim 480^\circ\text{C}$ 的范围内质量损失的速率相对稳定且有一定的波动,这是由于 LuFeO_3 样品中的吸附炭黑稳步脱离的同时,部分结晶水逐渐分离以及用于清洗纯化的残余乙醇燃烧所致。当温度上升时,发现在 480°C 左右出现了明显的失重现象,并放出了热量,表明炭黑已经开始解体。在 $480 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内样品的质量减少速度在小幅加快后又小幅减缓,并在温度达到 600°C 时样品的质量开始趋于稳定,可以看出在 530°C 时不在失重,表明炭黑完全分解, LuFeO_3 晶体生长逐步结

束。在 600°C 后质量曲线趋于平缓且没有明显的质量损失,表明 LuFeO_3 纳米晶体逐渐完善生长,炭黑可有效抑制催化剂在煅烧过程中的烧结现象。

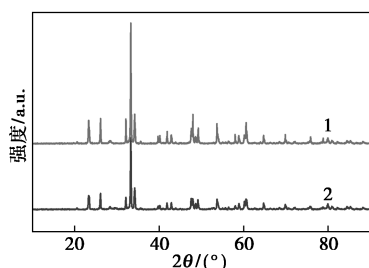


1—TG 曲线;2—DTG 曲线

图1 前驱物 LuFeO_3 的 TG-DTG 图

2.2 XRD 分析

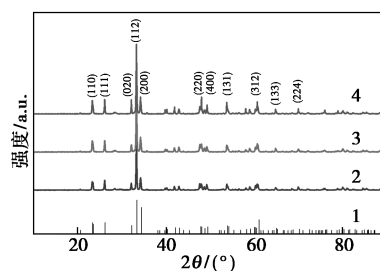
图2分别为普通水热法和炭吸附水热法在 600°C 下烧制的 LuFeO_3 粉体 XRD 图谱对比,从图可知,炭吸附水热合成法制得的粉体衍射峰强度更大,且峰形更尖锐,这说明用炭吸附水热法合成再经过 600°C 煅烧 4 h 后的样品结晶度更好。



1—炭吸附水热法;2—普通水热法

图2 不同水热合成制备方法的 LuFeO_3 样品 XRD 图

图3是将前驱物在不同温度下煅烧 4 h 得到的产物的 XRD 曲线。由图分析可知,在不同煅烧温度下的样品均为正交晶 LuFeO_3 ,其衍射峰均在 $2\theta = 22.96^\circ \sim 69.06^\circ$ 范围的位置,出峰位置高度匹配正交晶 LuFeO_3 的特征峰,与标准比对卡 (JCPDS:47-0071) 一一对应,且无其他杂峰出现,即炭吸附水热合成的 LuFeO_3 纳米粉体在 600°C 及以下的温度煅烧后没有副产物以及其他晶相生成,纯度较高且热稳定性较好。再比对不同煅烧温度得到样品的 XRD 图谱可以观察到,温度升高,晶面 (112) 主衍射峰和其他衍射峰强度也随之增加,表明产物的结晶度随煅烧温度的提高而增大,在 600°C 时为最佳。通过谢乐公式 $D = K\gamma/\beta \cos \theta$ 可以对颗粒尺寸进行粗略的计算,其结果见表1。



1—标准比对卡 (JCPDS:47-0071);2— 400°C ;3— 500°C ;4— 600°C

图3 不同煅烧温度下的 LuFeO_3 样品 XRD 图

表1 不同煅烧温度产物粒径

煅烧温度/ $^\circ\text{C}$	400	500	600
颗粒尺寸/ nm	9.6	11.5	13.4

通常采用比表面测定法测试催化剂的吸附性,较大的比表面积表明其吸附性能较好。通过表1中不同温度下煅烧产物粒径发现,颗粒尺寸随着温度的升高而增大, 600°C 时达到 13.4 nm 。表2为 LuFeO_3 粉体在不同煅烧温度下的比表面积。由表2可知,煅烧温度越高,比表面积越大,在 600°C 达到 $40.35 \text{ m}^2/\text{g}$,相比于不加炭黑及普通水热法,其比表面积提高了2倍以上。这是因为在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 的高温下,当温度逐渐升高,吸附在粉体表面的炭黑逐渐发生了分解,露出了被炭黑所包裹的表面,从而导致粉体粒径及表面积增大;在 600°C 的高温下,炭黑被完全煅烧,孔径与孔容都将不会增加。随着煅烧温度的继续升高,粉体将发生团粒烧结。结果显示,在 600°C 煅烧条件下,采用炭吸附水热法制得的 LuFeO_3 粉体比表面积最大,吸附性强,结晶性好。

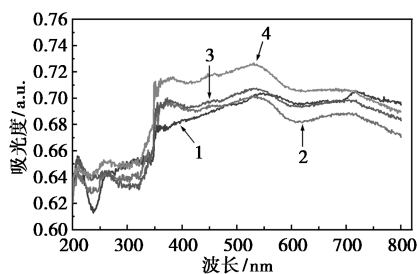
表2 不同煅烧温度样品的比表面积

煅烧温度/ $^\circ\text{C}$	400	500	600	600(不加炭)	普通水热法
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	18.72	23.54	40.35	16.53	18.48

2.3 UV-Vis 分析

图4为普通水热法及炭吸附水热法在不同温度下煅烧的 LuFeO_3 粉体紫外-可见吸收光谱图。从图中可知, LuFeO_3 在 350 nm 左右有陡峭的吸收边,在 $350 \sim 600 \text{ nm}$ 光波段上有光吸收强度,这归因于 O^{2-} 与 Fe^{3+} 和 Lu^{3+} 的电荷跃迁,并且炭吸附水热合成的 LuFeO_3 纳米粉体在该光波段的光吸收强度优于普通水热法合成的粉体,在 $600 \sim 800 \text{ nm}$ 光波段上 LuFeO_3 也存在光吸收强度,归因于 Fe^{3+} 的 $d-d$ 跃迁和 Lu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁。总体而言,炭吸附水热法在

600℃ 条件下煅烧得到的 LuFeO_3 纳米粉体的光吸收性能表现最优,且吸光波范围大部分落在可见光的波段上,可以进行高效的光催化降解反应。

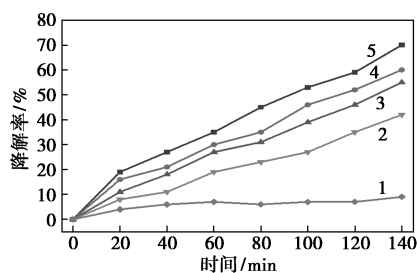


1—普通水热法;2—400℃;3—500℃;4—600℃

图 4 普通水热法与炭吸附法不同温度煅烧 LuFeO_3 粉体的 UV-Vis 谱图

2.4 光催化性能评价

图 5 是用炭吸附水热合成法在不同煅烧温度下制得的 LuFeO_3 纳米粉体以及用普通水热法制作的 LuFeO_3 纳米粉体光催化甲基橙降解的降解率曲线图。实验采用全谱的金属卤化物灯(1 000 W)为光热辐射源,催化剂用量均为 1.50 mg/mL。对在 600℃ 煅烧温度下炭吸附水热合成的 LuFeO_3 粉体有无光照进行了对照实验。结果表明,在暗反应中,反应时间达到 2 h 以上时,甲基橙的降解率仍然极低并持续没有变化。当普通水热合成的 LuFeO_3 样品作为催化剂参与反应之后,光照 140 min 时甲基橙的降解率达到了 42.3%。在 600℃ 下通过炭吸附水热法制备的 LuFeO_3 粉体参与反应后在同样时间内的降解率高达 70.1%,是普通水热法制备样品降解率的约 1.65 倍。在 400、500℃ 下煅烧的 LuFeO_3 粉体降解率分别为 55%、60%,都比普通水热法的降解率高。其主要原因在于,加入炭黑有效阻止了颗粒在制备和干燥时的聚集,降低了催化剂的烧结率,表明炭吸附水热法合成的 LuFeO_3 纳米粉体的催化性



1—600℃,无光照;2—普通水热法;3—400℃;
4—500℃;5—600℃

图 5 不同煅烧温度下 LuFeO_3 光催化不同时间甲基橙降解率

能得到了明显的改善。煅烧温度 600℃ 时,光催化降解速率最佳。当煅烧温度逐渐提高,催化剂的比表面积增大,表面活性位点增多,催化剂的催化性能提高,更有利于光催化降解。

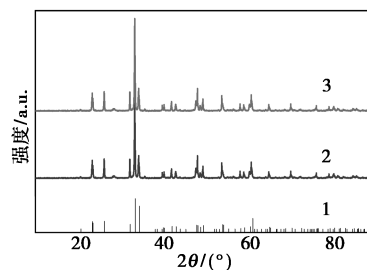
2.5 催化剂稳定性分析

稳定性是催化剂的一项重要性能。在完成了光降解反应后,进行了催化剂稳定性循环实验。对 600℃ 下含炭黑煅烧制得的 LuFeO_3 粉体进行回收循环实验,使用全谱的金卤灯进行照射,催化剂使用量为 4 mg/mL,光照 140 min,反应结果如表 3 所示。从表 3 可知,在对催化剂进行 3 次循环实验后,光催化降解效率基本不变,说明 LuFeO_3 纳米粉体催化剂具有良好的稳定性及催化活性。

表 3 LuFeO_3 原样及回收分体的催化活性对比

回收次数/次	原样	1	2
甲基橙降解率/%	72.4	70.6	69.1

对回收的 LuFeO_3 粉体进行了 X 射线衍射分析,如图 6 所示。 LuFeO_3 光催化剂在反应前后与标准比色卡(PDF#47-0071)一致,说明 LuFeO_3 催化剂没有变性,催化剂在光降解甲基橙的反应中可以稳定存在,并具有良好的降解效应。



1—标准对比卡(JCPDS:47-0071);2— LuFeO_3 ;
3— LuFeO_3 催化反应后

图 6 LuFeO_3 反应前后 XRD 对比谱图

3 结论

本文以炭吸附水热法制备了 LuFeO_3 纳米粉体。通过在制备过程中加入吸附炭黑,能有效地降低粉体在干燥、煅烧时的聚集及烧结。当煅烧温度为 600℃ 时,含炭黑煅烧制备的粉体粒径较小、分散均匀、结晶度高、比表面积大。对甲基橙光降解对比实验结果表明,水热法制备的活性炭吸附剂 LuFeO_3 粉体经 600℃ 煅烧后对甲基橙具有明显的光催化降解活性及良好的稳定性,光催化 140 min 降解率可达

70%,是普通水热法制备的 LuFeO_3 粉体降解率的 1.65 倍。

参考文献

- [1] Ito T, Yoshimi Y, Nishikawa K, *et al.* A mild deuterium exchange reaction of free carboxylic acids by photochemical decarboxylation [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(33): 6177–6179.
- [2] Gao F, Yuan Y, Wang K F, *et al.* Preparation and photoabsorption characterization of BiFeO_3 nanowires [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(10): 102506.
- [3] Luo J, Maggard P A. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of SrTiO_3 -coated Fe_2O_3 and BiFeO_3 [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(4): 514–517.
- [4] Huber G W, Corma A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(38): 7184–7201.
- [5] Lewis N S. Introduction: Solar energy conversion [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(23): 12631–12632.
- [6] Stephenson C, Yoon T. Enabling chemical synthesis with visible light [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(10): 2059–2060.
- [7] Crossland E J W, Noel N, Sivaram V, *et al.* Mesoporous TiO_2 single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance [J]. *Nature*, 2013, 495: 215–219.
- [8] Zhou W, Li W, Wang J Q, *et al.* Ordered mesoporous black TiO_2 as highly efficient hydrogen evolution photocatalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(26): 9280–9283.
- [9] Li X, Wang J, Men Y, *et al.* TiO_2 mesocrystal with exposed (001) facets and CdS quantum dots as an active visible photocatalyst for selective oxidation reactions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 187: 115–121.
- [10] Nasr M, Balme S, Eid C, *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic performance of electrospun GO/TiO_2 composite nanofibers [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(1): 261–269.
- [11] Li W, Liu M, Feng S, *et al.* Template-free synthesis of uniform magnetic mesoporous TiO_2 nanospindles for highly selective enrichment of phosphopeptides [J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(4): 439–445.
- [12] Asahi R, Morikawa T, Irie H, *et al.* Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9824–9852.
- [13] Zhang L, Can M, Ragsdale S W, *et al.* Fast and selective photoreduction of CO_2 to CO catalyzed by a complex of carbon monoxide dehydrogenase, TiO_2 , and Ag nanoclusters [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(4): 2789–2795.
- [14] Li Q, Wu P, Huang Y, *et al.* A novel lattice-embedded ZnO/TiO_2 (B) nanoflowers promotes photocatalytic production of H_2 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(35): 15641–15654.
- [15] Yin W J, Weng B, Ge J, *et al.* Oxide perovskites, double perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis, and photovoltaics [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(2): 442–462.
- [16] Wang W, Xu M, Xu X, *et al.* Perovskite oxide based electrodes for high-performance photoelectrochemical water splitting [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(1): 136–152.
- [17] Díez-García M I, Celorio V, Calvillo L, *et al.* YFeO_3 photocathodes for hydrogen evolution [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 246: 365–371.
- [18] Zhang H, Song P, Han D, *et al.* Synthesis and formaldehyde sensing performance of LaFeO_3 hollow nanospheres [J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2014, 63: 21–26.
- [19] Song G, Su J, Fang S, *et al.* Modified crystal structure, dielectric and magnetic properties of Cr doped SmFeO_3 ceramic [J]. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2020, 589: 412185–412194.
- [20] Atma R, Thakur A K. Effect of co-substitution on structural, optical, dielectric and magnetic behavior of LaFeO_3 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 3579–3588.
- [21] Khan A A, Ahlawat A, Faisal S M, *et al.* Tuning of spin reorientation temperature of SmFeO_3 by doping of Tm^{3+} ion: Role of exchange interaction between 4f & 3d electrons [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 808: 151603.
- [22] Ding J, Lü X, Shu H, *et al.* Microwave-assisted synthesis of perovskite ReFeO_3 (Re: La, Sm, Eu, Gd) photocatalyst [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2010, 171(1–3): 31–34.
- [23] Zhang L, Chen X M. Dielectric relaxation in LuFeO_3 ceramics [J]. *Solid State Communications*, 2009, 149(33–34): 1317–1321.
- [24] Zhu L P, Deng H M, Sun L, *et al.* Optical properties of multiferroic LuFeO_3 ceramics [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1): 1171–1175.
- [25] Adams D J, Amadon B. Study of the volume and spin collapse in orthoferrite LuFeO_3 using LDA+U [J]. *Physical Review B*, 2009, 79(11): 115114.
- [26] Zhou M, Yang H, Xian T, *et al.* Morphology-controlled synthesis of orthorhombic LuFeO_3 particles via a hydrothermal route [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 617: 855–862.
- [27] Al-Mamun M, Wang Y, Liu P, *et al.* One-step solid phase synthesis of a highly efficient and robust cobalt pentlandite electrocatalyst for the oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(47): 18314–18321.
- [28] Sömiya S. Hydrothermal reactions for materials science and engineering [M]. Netherlands: Elsevier Science Publishers, 1989: 163–325.
- [29] Zhou Z, Guo L, Yang H, *et al.* Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 583: 21–31. ■