

Pechini Sol-Gel Preparation and Photocatalytic Properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ *

Huidong Xie^{1,2#}, Kangkang Wang^{1,2}, Yahong Yao¹, Yajuan Zhao¹, Xiaochang Wang²

¹School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an

²Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education,

Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an

Email: #xiehuidong@tsinghua.org.cn

Received: May 16th, 2013; revised: May 26th, 2013; accepted: Jun. 20th, 2013

Copyright © 2013 Huidong Xie et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ was prepared by a Pechini sol-gel method, using strontium nitrate, bismuth nitrate penthydrate and tetrabutyl titanate as raw materials, citric acid as ligand, and ethylene glycol as solvent. The influences of the amount of citric acid, pH, ethylene glycol and calcining temperature on the phases of the product were researched. The morphology and photocatalytic properties of the as-synthesized powders were measured. The multiple comparison tests showed single phase of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ was obtained under the conditions of pH = 7, metals:citric acid = 1:3, citric acid:glycol = 1:2, calcining the dry gel at 650°C for 3 h. The as-synthesized $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ had a loose structure with a bandwidth of 3.01 eV. The degradation ratio of methyl orange reached up to 96.6% under the metal halide lamp irradiation for 3.5 h.

Keywords: $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; Sol-Gel; Photocatalysis; Pechini Method

$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的 Pechini 法制备及其光催化性能*

谢会东^{1,2#}, 王康康^{1,2}, 姚亚红¹, 赵亚娟¹, 王晓昌²

¹西安建筑科技大学理学院, 西安

²西安建筑科技大学, 教育部西北水资源环境生态重点实验室, 西安

Email: #xiehuidong@tsinghua.org.cn

收稿日期: 2013年5月16日; 修回日期: 2013年5月26日; 录用日期: 2013年6月20日

摘要: 以硝酸锶、硝酸铋和钛酸丁酯为原料, 柠檬酸为配位剂, 乙二醇为溶剂, 用 Pechini 溶胶-凝胶法制备了 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 粉体。研究了柠檬酸量、溶液 pH 值、乙二醇用量、煅烧温度对产物物相的影响。对所合成粉体进行形貌分析和光催化性能测试。经多组对比试验表明, 在 pH = 7.0、金属离子:柠檬酸 = 1:3、柠檬酸:乙二醇 = 1:2、干凝胶在 650°C 煅烧 3 h 可以得到单相 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 粉体。产物 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的结构较疏松, 带宽为 3.01 eV, 在金卤灯下照射 3.5 h 对甲基橙的降解率可达 96.6%。

关键词: $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; 溶胶-凝胶; 光催化; Pechini 法

1. 引言

铋层状钙钛矿结构铁电材料具有较高的居里温度, 较低的介电损耗以及较好的抗疲劳性能而适合于

应用在高温高频的非易失性铁电随机存储器方面, 因而受到材料界的广泛关注^[1]。其中 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 三类材料被很多学者进行了深入地研究^[1,2]。 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的剩余极化强度 Pr 为 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右, 居里温度为 520°C, 在铁电压电装置上

*资助信息: 中国博士后基金特别资助项目, 编号: 2012T50801。

#通讯作者。

有较为广泛的应用^[3,4]。文献报道 SrBi₄Ti₄O₁₅ 常见合成方法为固相法^[5-7]，溶胶-凝胶法^[8-10]、熔盐法^[11]和燃烧法^[12,13]等。固相法的优点是设备简单，操作容易，易于工业化生产，但需要较高的反应温度，由于 Bi₂O₃ 高温下容易挥发使得原料配比不好掌握。与固相法等相比，溶胶-凝胶法在分子级别上保证了各组分的均匀混合，所需煅烧温度低。其中 Pechini 溶胶-凝胶法主要以金属盐为原料，柠檬酸作配位剂，乙二醇作酯化剂，是传统溶胶-凝胶工艺的改进，因此该方法具有突出的优点，克服了传统溶胶-凝胶法以剧毒金属有机物为前驱体的缺点^[14,15]。迄今为止文献中对用 Pechini 溶胶-凝胶法制备 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体及其光催化性能的研究还尚未报道。本文采用 Pechini 溶胶-凝胶法制备了单相 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体，用 X 射线衍射(XRD)优化了合成条件，对在优化合成条件下的产物进行了扫描电镜(SEM)形貌分析，并对其光催化性能做了实验研究。

2. 实验

2.1. 试剂与仪器

实验所用的试剂均为分析纯，包括：五水硝酸铋，天津市博迪化工有限责任公司；钛酸丁酯、硝酸铋、乙二醇(EG)、柠檬酸(CA)、氨水，北京中联化学试剂厂；浓硝酸，西安化学试剂厂；甲基橙，北京染料厂。

主要仪器：金卤灯(上海亚明灯泡厂，150 W)；721 分光光度计；X 射线衍射仪(日本理学公司，型号：D/Max-rA)，测定条件为 Cu 靶 K α ，管电流 50 mA，管电压 40 kV，扫描步长 0.02°，测定范围 3°~90°；扫描电镜(日本电子公司，型号：JEOL JSM-6510LV，加速电压 15 kV)；紫外可见漫反射光谱仪(岛津，型号：UV-2450，BaSO₄ 做参比)。

2.2. SrBi₄Ti₄O₁₅ 的制备

将 1.9400 g (0.0040 mol) Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 0.2120 g (0.0010 mol) Sr(NO₃)₂ 与一定量柠檬酸按照金属离子与柠檬酸 1:1、1:2、1:3、1:4 的摩尔比分别进行称量混合，以 1.5 mol·L⁻¹ 稀硝酸为溶剂，在烧杯中搅拌直至全部溶解，得到混合液 A；按照柠檬酸与乙二醇摩尔比 1:1、1:2、1:3 量取乙二醇，再分别与 1.37 ml (0.0040 mol) Ti(OC₄H₉)₄ 混合，得到混合液 B。将 A 液

与 B 液混匀，在磁力搅拌器搅拌下用浓氨水调节体系的 pH 值，100℃加热至体系变为黄色粘稠物，然后置于 80℃的烘箱内恒温形成均匀凝胶或沉淀，继续恒温干燥至体系干燥，取出研磨后在一定温度下煅烧 4 h，最后研磨煅烧产物。

2.3. 光催化实验

以 pH 为 4 浓度为 13 mg/L 的甲基橙为目标污染物。称取 0.10 g 产物加入 50 ml 甲基橙溶液中，避光搅拌，吸附平衡后打开金卤灯光照，间隔若干分钟取样一次(体积约 6 ml)，离心分离，取出上层清液，测其在 496 nm 处的吸光度，按照公式 $D = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\%$ 计算甲基橙的降解率(式中 A₀ 和 A_t 分别为甲基橙溶液初始和 t 时刻的吸光度)。

3. 结果与讨论

3.1. 乙二醇用量对胶凝的影响

固定柠檬酸用量为 0.0100 mol，分别按照柠檬酸:乙二醇为 1:1、1:2、1:3 的摩尔比加入乙二醇，分析其对胶凝的影响。表 1 为乙二醇用量对胶凝的影响。由表可知，乙二醇用量为 1:3 时，虽然有利于胶凝，但干燥时间为 24 h 时，尚不能完全干燥，这是因为其挥发性较小的原因；乙二醇用量为 1:1 时，和柠檬酸之间不能充分地聚合，不易形成较稳定的溶胶，反而有白色沉淀生成，乙二醇用量为 1:2 时，胶凝效果好，干燥时间短。以下实验柠檬酸:乙二醇的摩尔比选 1:2。

3.2. 柠檬酸用量对胶凝的影响

柠檬酸的用量应保证金属阳离子与柠檬酸能发生完全的配位作用。图 1 是 pH = 6、产物煅烧温度为 650℃、不同柠檬酸用量(图中 1:2 表示所有金属离子与柠檬酸的摩尔比为 1:2)所得粉体的 XRD 图谱。由图可以看出，随着柠檬酸用量的增加，谱线的衍射峰

Table 1. The influence of the amount of ethylene glycol on the gelling
表 1. 乙二醇用量对胶凝的影响

试样	CA:EG	胶凝情况	干燥时间
1	1:1	有白色沉淀，不易胶凝	4 h
2	1:2	均匀透明溶胶	6 h
3	1:3	均匀透明溶胶	>24 h

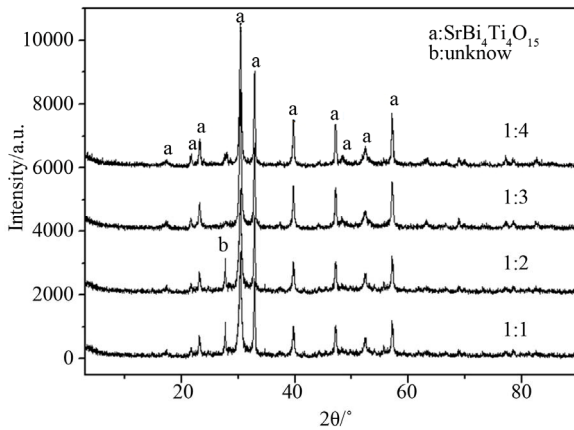


Figure 1. XRD patterns of products with different amount of citric acid
图 1. 不同柠檬酸用量所得粉体的 XRD 图谱

逐渐增强。与 JCPDS 33-1302 卡片对比后可知在 1:3 时可以合成出单相 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体, 而且衍射峰很强说明产物的结晶较好; 1:1、1:2、1:4 时有少量的未知杂质峰($2\theta = 27.94^\circ$)出现。因此以下实验采用 1:3 的比例进行合成反应。

3.3. pH 对胶凝的影响

柠檬酸是三元酸, 在不同 pH 值的溶液中的存在阴离子形式不同, 配位能力不同, 因此, 必须控制溶液的 pH 值。图 2 是产物煅烧温度为 650°C、柠檬酸用量 1:3, 不同 pH 值所得粉体的 XRD 图谱。由图中可以看出随着 pH 值的增大, 谱线的衍射峰逐渐增强。与 JCPDS 33-1302 卡片对比后可知在 pH = 7.0 时可以合成出纯相的 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体, 而且衍射峰较强说明产物的结晶较好; 当 pH = 8.0 时出现少量杂质峰。因此, 以下实验在 pH = 7.0 的条件下进行合成反应。

3.4. 煅烧温度对产物的影响

图 3 是 pH = 7.0、柠檬酸用量 1:3 制备的凝胶分别在 600°C、650°C 和 700°C 煅烧所得粉体的 XRD 图谱。由图可知, 在 600°C、700°C 合成的粉体都有少量的杂质; 在 650°C 可以合成出单相 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体。由此可见, 煅烧温度对产物的物相构成有很大的影响, 温度太低和太高时, 都不能合成单相 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体。因此, 本实验最佳煅烧温度为 650°C。

综合以上试验情况, 本文中 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体的最佳合成条件为: pH = 7.0、柠檬酸用量 1:3、乙二醇用量为 1:2, 煅烧温度为 650°C。

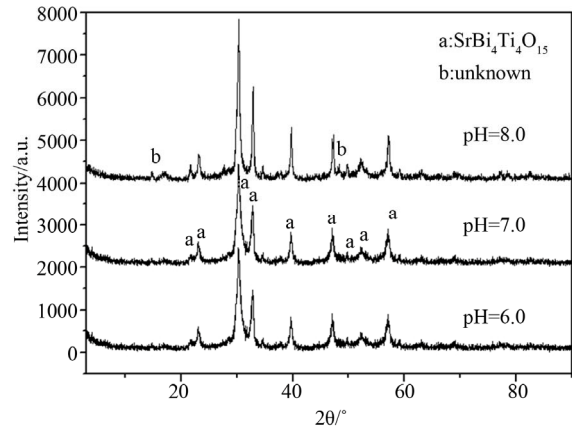


Figure 2. XRD patterns of products obtained at different pH
图 2. 不同 pH 值所得粉体的 XRD 图谱

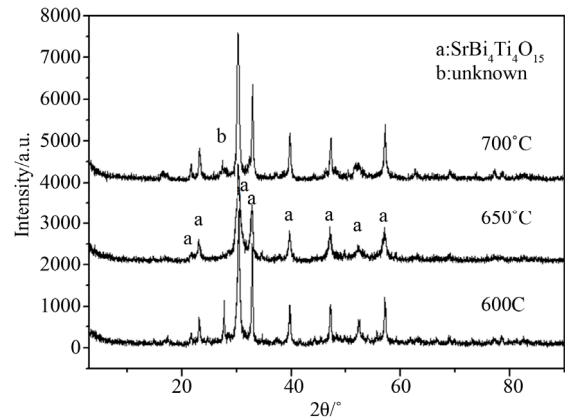


Figure 3. XRD patterns of products at different calcining temperatures
图 3. 不同煅烧温度下所得粉体的 XRD 图谱

3.5. SEM 形貌分析

图 4 是在最佳实验条件下合成的 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体的 SEM 照片。从图中可以看出, 在该条件下所制备的粉体结晶比较疏松, 有较多的气孔, 粒径变化范围较大且没有规则的几何外形。

3.6. 光催化活性

图 5 为在最佳实验条件下合成的 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体在金卤灯光照下对甲基橙的降解率与时间的关系。由图可知, 制备的 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体具有较高的光催化活性, 降解率几乎和时间成正比关系, 210 min 对甲基橙的降解率达到了 96.6%。

3.7. 紫外可见漫反射谱图

图 6 为最佳实验条件下合成的 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体的

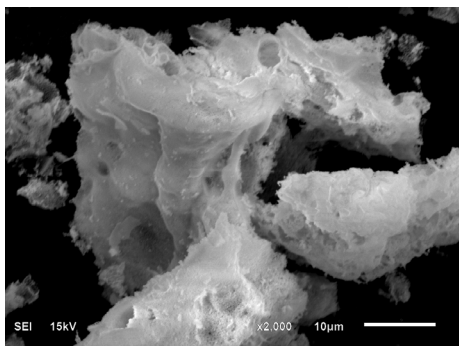


Figure 4. SEM images of products obtained at the optimized conditions

图 4. 最佳条件下所得 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体的 SEM 照片

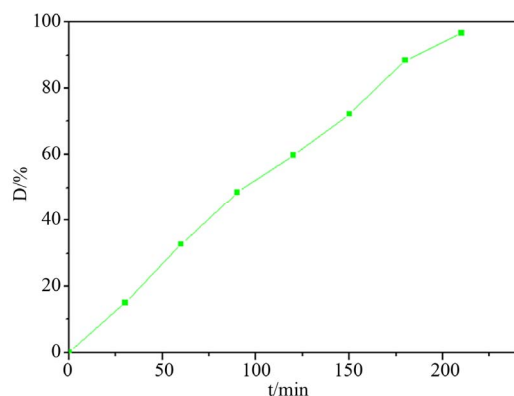


Figure 5. Degradation percentage of methyl orange by SrBi₄Ti₄O₁₅

图 5. SrBi₄Ti₄O₁₅ 对甲基橙的降解率

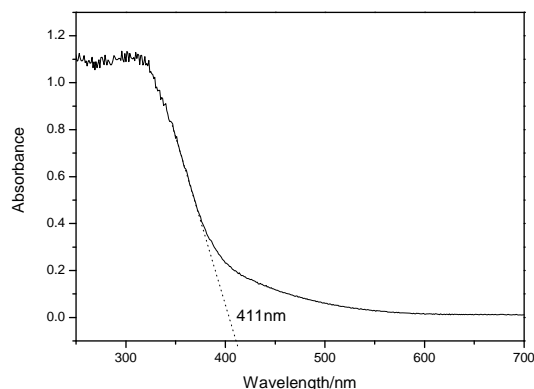


Figure 6. UV-Vis diffuse reflectance spectra of SrBi₄Ti₄O₁₅

图 6. SrBi₄Ti₄O₁₅ 紫外 - 可见漫反射光谱图

紫外 - 可见漫反射光谱。从图中可以看出, 在该条件下所得 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体在紫外区均有较强吸收。根据其吸收边可估算该产物的带隙, 估算公式为: $E_g = 1240/\lambda_g$, 式中, E_g 和 λ_g 分别表示材料的带隙(单位: eV)和其漫反射边延长线与横轴交点处的波长值(单位: nm)。根据计算 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体的带隙为 3.01 eV, λ_g 为 411 nm。

4. 结论

1) 用 Pechini 溶胶 - 凝胶法可以合成出单相 SrBi₄Ti₄O₁₅ 粉体, 柠檬酸量、溶液 pH 值、乙二醇用量、煅烧温度对产物物相有重要的影响。

2) 所合成的产物 SrBi₄Ti₄O₁₅ 的结构较疏松, 对紫外光有吸收, 显示一定的光催化降解甲基橙的性能。

参考文献 (References)

- [1] A. Z. Simões, M. A. Ramirez, C. S. Riccardi, E. Longo and J. A. Varela. Effect of the microwave oven on structural, morphological and electrical properties of SrBi₄Ti₄O₁₅ thin films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by a softchemical method. *Materials Characterization*, 2008, 59(6): 675-680.
- [2] 王晓军, 雒卫廷. 氧空位对 SrBi₄Ti₄O₁₅ 铁电陶瓷电性能的影响[J]. 山西大同大学学报(自然科学版), 2012, 28(6): 20-22.
- [3] 单丹, 朱钊, 金灿, 陈小兵. B 位等价掺杂 SrBi₄Ti₄O₁₅ 铁电材料的性能研究[J]. 物理学报, 2009, 58: 7235-7240.
- [4] 范素华, 徐静, 胡广达, 王培吉, 张丰庆. 溶胶 - 凝胶法制备掺钙钛酸铋铁电薄膜[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(2): 237-241.
- [5] 张志德, 林霖, 金玲. Sr_{1-x}Ba_xBi₄Ti₄O₁₅ 铁电陶瓷性能研究[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(3): 12-14.
- [6] H. Hao, H. X. Liu and S. X. Ouyang. Structure and ferroelectric property of Nb-doped SrBi₄Ti₄O₁₅ ceramics. *Journal of Electroceramics*, 2009, 22(4): 357-362.
- [7] B. J. Kennedy, Q. D. Zhou, Ismunandar, Y. Kubota and K. Kato. Cation disorder and phase transitions in the four-layer ferroelectric Aurivillius phases ABi₄Ti₄O₁₅ (A = Ca, Sr, Ba, Pb). *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(6): 1377-1386.
- [8] Z. J. Xu, R. Q. Chu, J. G. Hao, G. R. Li and Q. R. Yin. A novel hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization synthesis and piezoelectric properties of SrBi₄Ti₄O₁₅ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(3): 910-913.
- [9] J. B. Sun, H. Sun, W. Wang, H. Cai and X. B. Chen. Great enhancement in remnant polarisation of SrBi₄Ti₄O₁₅ thin films by A-site doping of Fe³⁺ ions. *Chinese Physics B*, 2009, 18(10): 4511-4514.
- [10] H. Sun, X. Y. Mao, W. Wang and X. B. Chen. Ferroelectric properties of La and V co-substituted SrBi₄Ti₄O₁₅ films prepared by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009, 52(2): 197-201.
- [11] 郝华, 刘韩星, 欧阳世翕. 熔盐法合成钛酸铋铁[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(7): 815-817.
- [12] Z. J. Xu, R. Q. Chu, J. G. Hao, G. R. Li and Q. R. Yin. Citrate-oxide method to prepare SrBi₄Ti₄O₁₅ powders and ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 479(1-2): 500-504.
- [13] R. Q. Chu, Z. J. Xu, Z. G. Zhu, G. R. Li and Q. R. Yin. Synthesis of SrBi₄Ti₄O₁₅ powder and ceramic via auto-combustion of citrate-nitrate gel. *Materials Science and Engineering: B*, 2005, 122(2): 106-109.
- [14] 刘献明, 张瑞, 尹卫东. 改进 Pechini 法制备铋铁氧体纳米颗粒及其表征[J]. 机械工程材料, 2012, 36(2): 58-61.
- [15] 王芳, 贾佩云, 邱玉章, 孙元平. CaWO₄-YNbO₄ 固溶体的 Pechini 溶胶 - 凝胶法合成及其发光性能[J]. 合成化学, 2011, 19(6): 705-708.