

Solid-State Synthesis of α -Fe₂O₃ Nanomaterials and Photocatalytic Degradation Performance on Methylene Blue

Bijun Wang¹, Jinsong Liu^{1*}, Ziquan Li¹, Jiewen Huang¹, Yunpeng Li², Mengqi Cong¹, Bing Feng¹, Jiankang Chen¹, Kongjun Zhu³, Jinhao Qiu³

¹College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu

²Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Science, Fuzhou Fujian

³State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu

Email: jsliu@nuaa.edu.cn

Received: Feb. 2nd, 2016; accepted: Feb. 20th, 2016; published: Feb. 23rd, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Precursors were synthesized by a solid-state synthesis method. And α -Fe₂O₃ nanomaterials were obtained by thermal decomposition of precursors at different calcination temperatures. The crystal structure, microstructure morphology and optical properties of the α -Fe₂O₃ nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, Field scanning electron microscopy (FESEM), and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The results show that the energy gap and particle size of the α -Fe₂O₃ nanomaterials increase with annealing temperature. But they are all less than bulk α -Fe₂O₃ (2.2 eV). The α -Fe₂O₃ nanoparticles prepared at 500°C for 2 h exhibit the highest visible-light photocatalytic efficiency of 70.60% and photodegradation rate constant, k , of $6.78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectively. Too high or too low heat treatment temperature will result in the decrease of photocatalytic efficiency, which is mainly affected by band gap and electron-hole recombination probability.

Keywords

Solid-State Synthesis, α -Fe₂O₃, Nanomaterial, Photocatalysis

*通讯作者。

α -Fe₂O₃纳米材料的固相合成及光催化降解亚甲基蓝性能

王碧军¹, 刘劲松^{1*}, 李子全¹, 黄洁文¹, 李云朋², 丛孟启¹, 冯冰¹, 陈建康¹, 朱孔军³, 裘进浩³

¹南京航空航天大学, 材料科学与技术学院, 江苏 南京

²中国科学院, 福建物质结构研究所, 福建 福州

³南京航空航天大学, 机械结构力学及控制国家重点实验室, 江苏 南京

Email: jslu@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2016年2月2日; 录用日期: 2016年2月20日; 发布日期: 2016年2月23日

摘要

采用固相法首先制备前驱体, 然后不同温度热处理得到 α -Fe₂O₃纳米材料, 采用XRD、FTIR、FESEM、DRS等多种表征手段分析了材料的晶体结构、微观形貌与光学性能。结果表明, 热处理温度升高, α -Fe₂O₃纳米材料粒径逐渐增大, 其带隙宽度也逐渐升高, 但均小于体相 α -Fe₂O₃的带隙宽度(2.2 eV)。500℃热处理2 h所得 α -Fe₂O₃纳米材料具有最高的可见光光催化效率和光降解速率常数, 其分别为70.60%和 $6.78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 太高或太低的热处理温度均会导致光催化效率降低, 这主要受带隙大小和电子-空穴复合机率影响。

关键词

固相合成, α -Fe₂O₃, 纳米材料, 光催化

1. 引言

长期以来, 社会发展中的不科学手段使得人类生存环境不断恶化, 发展环境修复技术才能确保社会健康发展并可持续延伸。半导体光催化利用丰富的自然光或室内人工照明中合适的带隙能量来激发出电子-空穴对, 其迁移到半导体表面后会引发或加速特定氧化还原反应, 有效分解或氧化有毒物质从而修复环境。这种光催化已成为多种绿色地球和再生能源项目中最有前途的技术之一。太阳光入射到地球的能量中, 紫外线、可见光和近红外线的比例分别为: 5%、48%与44% [1] [2]。因此, 选则一种能够充分利用可见光的材料显得十分有意义。铁元素在地壳中含量非常丰富, 来源丰富、价格低廉、对环境无毒害, 其氧化物 α -Fe₂O₃结构稳定, 带隙宽度约为2.2 eV, 能够很好地响应可见光。目前, 不同形貌的 α -Fe₂O₃纳米材料已经采用固相法、水热溶剂热法、水解法、共沉淀法等制备了[3]-[8]。例如, Xu等[9]采用水热法, 以C₄MimBF₄为添加剂, 合成了 α -Fe₂O₃空心多面体, 在可见光下, 对RhB具有很好的降解效果。Yang等[10]以水热法制备的FeCO₃为前驱体, 在650℃热分解得到了具有非传统形貌的 α -Fe₂O₃微米球。亦可先合成前驱体 α -FeOOH或 β -FeOOH [11] [12], 进而通过热处理可得到 α -Fe₂O₃。

这些合成方法相比较来说, 固相合成工艺简单、产率高, 能够容易的得到粒径较小的纳米材料[13]-[17]。因此, 本文我们试图通过固相反应首先得到前驱体, 进而通过热分解获得 α -Fe₂O₃纳米材料, 研究不同温

度热处理对材料结晶、光学和可见光光催化降解亚甲基蓝的影响。

2. 实验

2.1. α -Fe₂O₃的合成

分别称取 1.988 g FeCl₂·4H₂O (10 mmol)和 1.423 g Na₂S₂O₈ (6 mmol)，置于玛瑙研钵中研磨约 5 min，然后依次加入加入 1.442 g SDS (5 mmol)和 1 ml 的去离子水，继续研磨 30 min，随着研磨的进行，混合物的颜色逐渐变成黄色，证明了固相反应的发生。将产物用去离子水洗涤、过滤，室温干燥即可得到前驱体。然后将前驱体置于马弗炉中 450℃~600℃加热 2 h 即可得到产物 α -Fe₂O₃。

2.2. 样品表征

本实验采用日本理学 Miniflex 600 型 X-射线衍射仪对所制备的样品进行物相表征。测试条件：Cu 靶 K α 激发，电压、电流分别为 40 kV、15 mA，衍射角 2θ 的范围为 10°~80°，扫描速度为 5°/min。采用德国 Bruker VERTEX 70 型红外光谱仪鉴别样品表面与分子中的官能团或化学键，波数范围：400~4000 cm⁻¹。采用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜对样品进行微观形貌表征。采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Lambda 950 UV-Vis-NIR 分光光度计，对样品进行光学性能测试，参比物为 BaSO₄，波长范围：250~800 nm。

2.3. 光催化测试

光催化实验在自行搭建的光催化实验装置上进行，采用 150 W 氙灯在 300 ml 的夹层烧杯中进行光催化反应，并用滤波片滤掉 $\lambda < 420$ nm 的光，本实验采用的亚甲基蓝溶液浓度为 7 mg/L、体积为 120 ml，光催化剂用量为 20 mg。光催化实验开始前，将制备的 α -Fe₂O₃ 光催化剂置于装有亚甲基蓝的夹层烧杯中，黑暗条件下磁力搅拌 1 h，使得 α -Fe₂O₃ 粉末与亚甲基蓝分子间的吸附 - 解吸过程达到动态平衡。然后从中取出 4 ml 上层溶液置于离心管内，以 9000 r/min 的转速，离心 5 min，取上清液用 UV-vis 2550 型紫外 - 可见分光光度计进行吸光度测试。光催化实验开始后，每隔 45 min 取 4 ml 待测模拟污染物，离心后取上清液测试吸光度，记录波长 663 nm 处的吸光度值 A。根据拟合得到的吸光度 A 与浓度 C 的方程表达式：

$$A = 0.1863C - 0.01823$$

判定系数 $R^2 = 0.99871$ ，相关系数 $R = 0.99935$

之后再根据降解率公式：

$$D_t = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

就可以计算出光催化降解率。其中， C_0 是光催化剂与亚甲基蓝分子达到吸附 - 解吸平衡后的浓度， C_t 是光催化进行到 t 时刻时的浓度。

3. 结果与讨论

3.1. X-射线衍射分析(XRD)

图 1(a)是前驱体 XRD 图谱，我们发现，没有反应物的衍射峰出现，说明通过研磨过程的确发生了反应，得到了新的物质。对其加热后得到的 XRD 图谱如图 1(b)所示，与标准 PDF 卡片(NO. 33-0664)对照发现，在 24.138°、33.152°、35.611°、49.479°、54.089°、62.449°和 63.989°处的衍射峰分别对应于六方相 α -Fe₂O₃ 的(012)、(104)、(110)、(024)、(116)、(214)和(300)晶面。从图中还可以看出，随着热处理温度的升高，衍射峰的强度逐渐增强，并且(104)晶面的衍射峰强度总是比(110)晶面的衍射峰强度高，说明产物

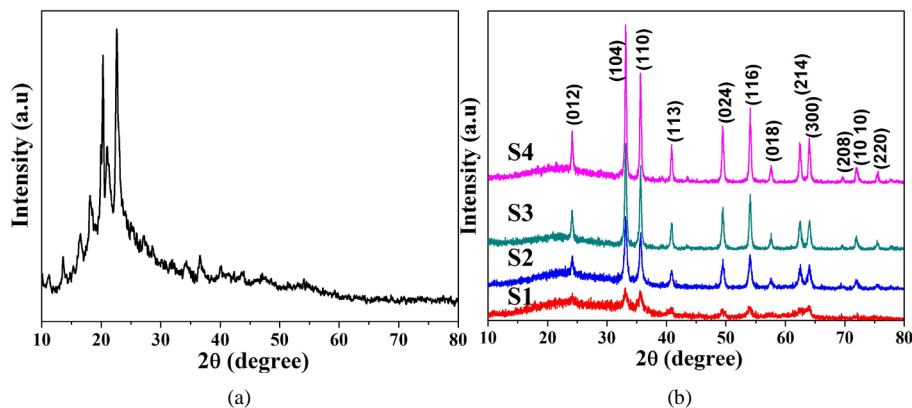


Figure 1. (a) XRD pattern of the precursor; (b) XRD patterns of the as-prepared products S1-S4 obtained at 450°C - 600°C

图 1. (a) 前驱体的 XRD 图谱; (b) 450°C~600°C 所得产物 S1-S4 的 XRD 图谱

的结晶性在逐渐增强,并且具有(104)晶面择优取向。根据 Scherrer 公式,从(104)和(110)晶面计算了产物的晶粒大小。结果如表 1 所示,产物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶粒尺寸处于纳米级,随热处理温度升高,尺寸在逐渐增大。

3.2. 傅里叶转换红外线光谱分析(FTIR)

图 2 为前驱体的 FTIR 光谱图,可以鉴别样品表面的官能团。从图中可以看出,样品在 3251 和 1650 cm^{-1} 处的吸收峰对应于结晶水中 O-H 键的弯曲和伸缩振动峰。2848、2921 和 1469 cm^{-1} 处的吸收峰对应的是残留表面活性剂 SDS 中的 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰。1071 和 1220 cm^{-1} 的吸收峰对应于 $-\text{OSO}_3$ 的振动峰,587 cm^{-1} 处的吸收峰对应 Fe-O 的伸缩振动峰,870 和 980 cm^{-1} 的吸收峰可能是由 Fe 原子与 O-H 键的弯曲振动引起的。

3.3. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的微观形貌表征与分析

图 3 是所得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的 FESEM 图,前驱体在 450°C 下热处理得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子轮廓不是很明显(如图 3(a))。当热处理温度升到 500°C 时,如图 3(b), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的轮廓已经能够明显看出。当继续升高温度到 550°C 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子清晰可见,球型颗粒直径约为 28 nm (如图 3(c))。当 600°C 时,可以看出(图 3(d)), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的球型团聚颗粒,粒子直径约为 36 nm,这与表 1 中的结果比较符合。

3.4. 紫外 - 可见漫反射吸收光谱分析(DRS)

紫外 - 可见漫反射吸收光谱能够直观的反映出样品对紫外可见光的吸收情况。如图 4(a)所示, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子在 300~550 nm 范围内有强烈的吸收,波长大于 550 nm 后吸收有所减弱,并且随着加热温度的升高,吸收强度逐渐变弱,这可能来源于它们带隙的变化。根据 Tauc 方程,构建 $(ah\nu)^2-h\nu$ 曲线可以从其中得到不同 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的带隙宽度。如图 4(b)所示,可得产物 S1, S2, S3 和 S4 的带隙宽度分别为 1.55、1.60、1.91 和 2.01 eV,均小于体相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的带隙宽度(2.2 eV)。并且,随着温度的升高,S1~S4 的带隙宽度逐渐增大,如图 4(c)所示,因而导致了对大波长可见光的吸收能力变弱。热处理温度影响着产物的结晶度与粒子大小,因而调制着产物的带隙宽度。

3.5. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的光催化性能研究

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子对亚甲基蓝的可见光光催化降解曲线和降解率如图 5(a), 图 5(b)所示。可见光照射

Table 1. The average crystallite size of the α -Fe₂O₃
表 1. α -Fe₂O₃ 的平均晶粒尺寸

Sample	(104) (nm)	(110) (nm)	Average crystallite size (nm)
S1	15.4	17.2	16.3
S2	21.1	18.1	19.6
S3	24.5	27.1	25.8
S4	32.3	33.5	32.9

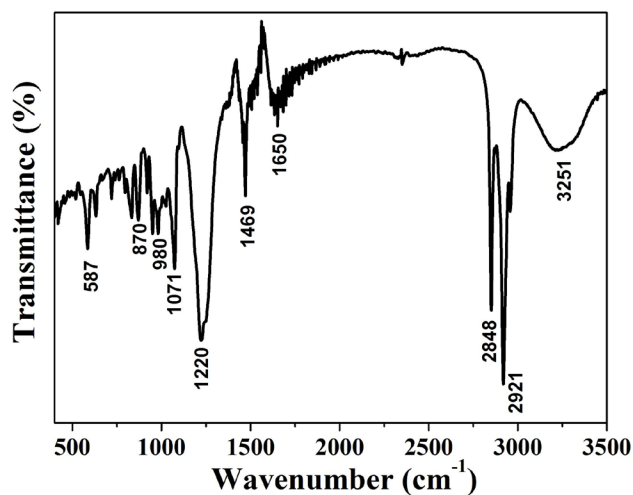


Figure 2. FTIR spectra of the precursor
图 2. 前驱体的傅里叶转换红外线光谱

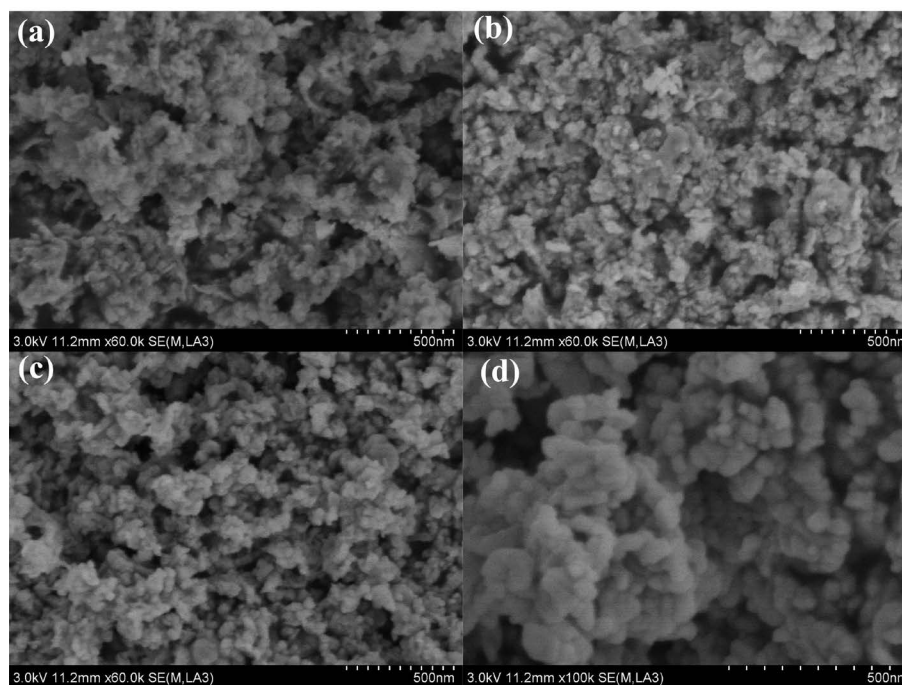


Figure 3. FESEM images of the α -Fe₂O₃ nanoparticles (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4
图 3. α -Fe₂O₃ 纳米粒子的 FESEM 图片 (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

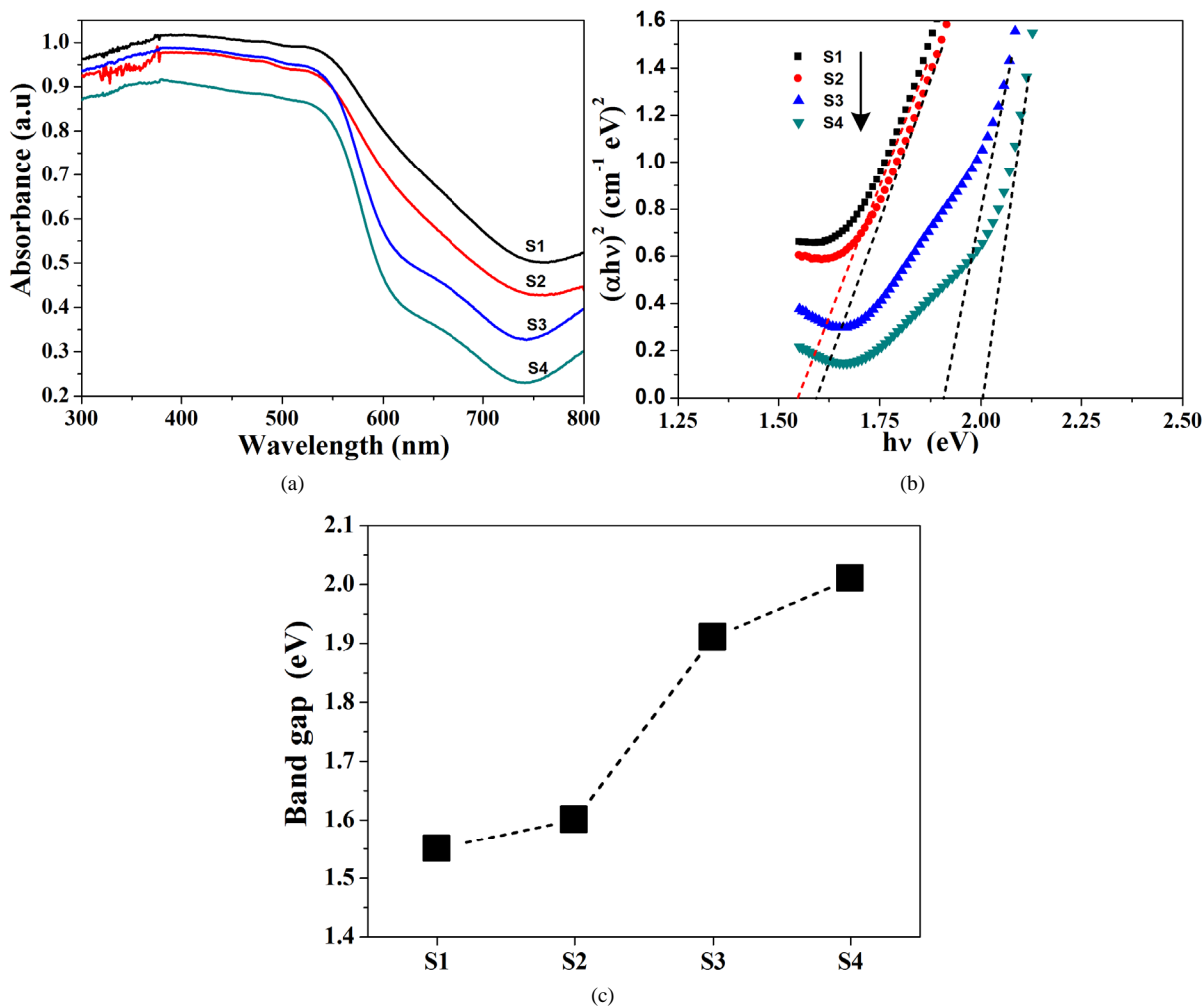
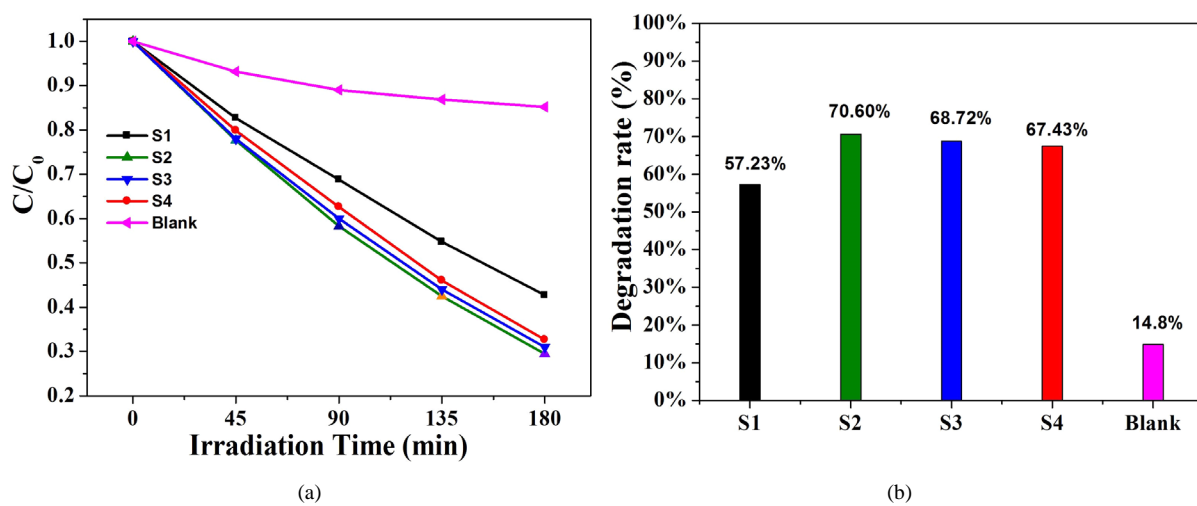


Figure 4. Optical properties and band gap spectra of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles (a) UV-vis diffuse reflection spectra of the products S1-S4; (b) Curves of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ of the products S1-S4; (c) Band gap tendency curve of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles

图 4. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的光学性能及带隙图谱 (a) 产物 S1-S4 的 DRS 图谱; (b) 产物 S1-S4 的 $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ 曲线; (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的带隙走势图



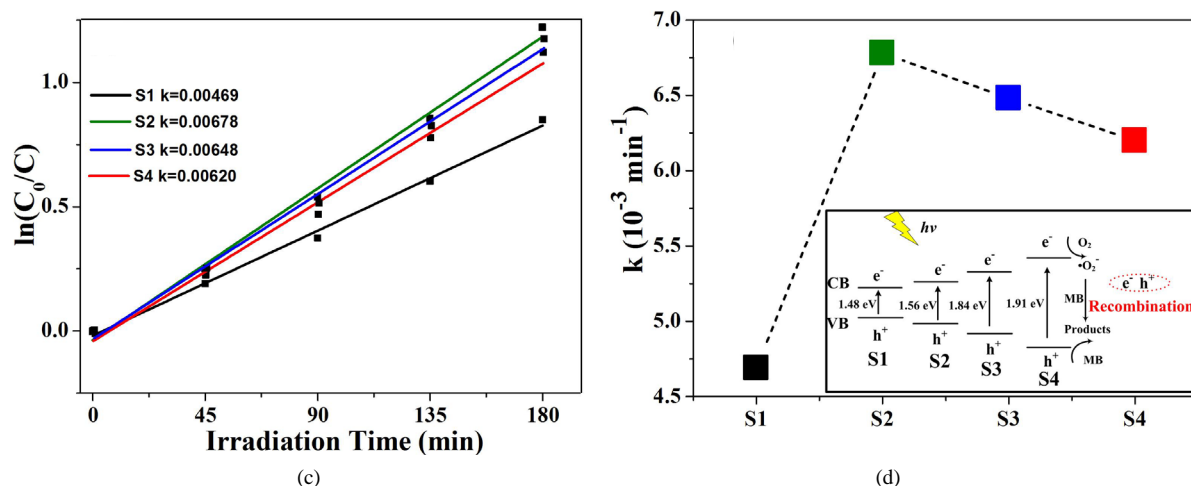


Figure 5. Visible-light photocatalytic properties images of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles (a) Curves of relative photodegradation rate of MB; (b) Histograms of photodegradation rate of MB; (c) First-order kinetics fitting curves of photodegradation of MB; (d) Tendency curves of the degradation rate constants k , inset is the schematic diagram of photo-excited electron-hole separation and recombination in the photodegradation of MB dyes process

图 5. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的可见光光催化性能图 (a) 亚甲基蓝相对降解率曲线; (b) 亚甲基蓝降解率直方图; (c) 降解亚甲基蓝一级动力学拟合图; (d) 反应速率常数 k 的变化趋势图, 插图为光降解亚甲基蓝过程的光激发电子-空穴分离、复合示意图

条件下亚甲基蓝的自降解率为 14.8%，加入 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子光照 180 min 后，对亚甲基蓝的降解率明显提高，样品 S1 的光催化效率为 57.23%，而样品 S2 具有最高的可见光光催化效率 70.60%，温度升高后得到的样品 S3 和 S4 光催化效率有所降低，分别为 68.72% 和 67.43%。一般认为，样品的光催化效率与其能带结构有关。在可见光照射下，样品会产生光生电子-空穴对，一部分电子-空穴对立即复合，一部分迁移到催化剂表面，直接氧化分解 MB，或产生超氧自由基 $\cdot O_2^-$ 分解 MB，只有当半导体材料具有合适的带隙宽度时，电子-空穴复合率才会最低，从而使其具有最高的光催化效率，如图 5(d) 插图所示。

光催化降解亚甲基蓝符合一级动力学方程：

$$\ln(C_0/C) = kt$$

其中， C_0 和 C 分别为模拟污染物亚甲基蓝溶液的初始浓度和 t 时刻的浓度， t 为光催化降解时间， k 为光催化降解过程的反应速率常数。通过计算 $\ln(C_0/C)$ 并对时间 t 做线性拟合，可以得出不同产物光催化降解亚甲基蓝的一级动力学曲线和整个过程的反应速率常数 k 。从图 5(c) 中可以看出，样品 S1, S2, S3 和 S4 的反应速率常数 k 分别为 4.69×10^{-3} 、 6.78×10^{-3} 、 6.48×10^{-3} 和 $6.20 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。其变化趋势如图 5(d) 所示，在 500℃ 下热处理所得产物 S2 的 k 值最大，与降解效率的变化趋势类似。

4. 结论

- 1) 通过前驱体的热分解获得了不同尺寸的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子，热处理温度升高，粒子晶粒尺寸逐渐增大。
- 2) 热处理温度升高， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料的带隙宽度逐渐升高，但均小于体相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的带隙宽度(2.2 eV)。
- 3) 500℃ 热处理 2 h 所得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料具有最高的可见光光催化效率和光降解速率常数，其分别为 70.60% 和 $6.78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。

4) 太高或太低的热处理温度均会导致光催化效率降低, 这主要受带隙大小和电子-空穴复合机率影响。

致 谢

感谢江苏省博士后创新基金(1202016C)、江苏高校优势学科建设工程资助项目对本文的资助。

参考文献 (References)

- [1] Hashimoto, K., Irie, H. and Fujishima, A. (2005) TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, 8269-8285. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>
- [2] Roy, S.C., Varghese, O.K., Maggie, P. and Grimes, C.A. (2010) Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons. *Acs Nano*, **4**, 1259-1278. <http://dx.doi.org/10.1021/nn9015423>
- [3] Ma, J.M., Lian, J.B., Duan, X.C., Liu, X.D. and Zheng, W.J. (2010) Alpha-Fe₂O₃: Hydrothermal Synthesis, Magnetic and Electrochemical Properties. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 10671-10676. <http://dx.doi.org/10.1021/jp102243g>
- [4] Xu, J.S. and Zhu, Y.J. (2011) Hierarchically Hollow Microspheres Self-Assembled with Nanosheets: Surfactant-Free Solvothermal Synthesis, Magnetic and Photocatalytic Properties. *CrystEngComm*, **13**, 5162-5169. <http://dx.doi.org/10.1039/c1ce05252g>
- [5] Townsend, T.K., Sabio, E.M., Browning, N.D. and Osterloh, F.E. (2011) Photocatalytic Water Oxidation with Suspended Alpha-Fe₂O₃ Particles-Effects of Nanoscaling. *Energy & Environmental Science*, **4**, 4270-4275. <http://dx.doi.org/10.1039/c1ee02110a>
- [6] Dang, S.N., Lu, S.X., Xu, W.G. and Sa, J. (2008) Dark-Degradation of Reactive Brilliant Blue X-BR in Aqueous Solution Using Alpha-Fe₂O₃. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 5018-5021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.027>
- [7] Bharathi, S., Nataraj, D., Senthil, K. and Masuda, Y. (2013) Shape-Controlled Synthesis of Alpha-Fe₂O₃ Nanostructures: Engineering Their Surface Properties for Improved Photocatalytic Degradation Efficiency. *Journal of Nanoparticle Research*, **15**, 1-13. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-012-1346-y>
- [8] 景苏, 鲁新宇. 室温固相法合成纳米 FeOOH 及 Fe₂O₃[J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2002, 24(6): 52-55.
- [9] Xu, B., Huang, B.B., Cheng, H., Wang, Z., Qin, X. and Zhang, X. (2012) Alpha-Fe₂O₃ Hollow Structures: Formation of Single Crystalline Thin Shells. *Chemical Communications*, **48**, 6529-6531. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cc33032f>
- [10] Yang, T., Huang, Z., Liu, Y., Fang, M., Ouyang, X. and Hu, M. (2014) Controlled Synthesis of Porous FeCO₃ Microspheres and the Conversion to α -Fe₂O₃ with Unconventional Morphology. *Ceramics International*, **40**, 11975-11983. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.035>
- [11] Chaudhari, N.K. and Yu, J.S. (2008) Size Control Synthesis of Uniform β -FeOOH to High Coercive Field Porous Magnetic α -Fe₂O₃ Nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 19957-19962. <http://dx.doi.org/10.1021/jp808589y>
- [12] Song, H.J., Zhang, X.Q., Chen, T. and Jia, X.H. (2014) One-Pot Synthesis of Bundle-Like β -FeOOH Nanorods and Their Transformation to Porous α -Fe₂O₃ Microspheres. *Ceramics International*, **40**, 15595-15602. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.037>
- [13] Mishra, M. and Chun, D.M. (2015) Alpha-Fe₂O₃ as a Photocatalytic Material: A Review. *Applied Catalysis A: General*, **498**, 126-141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.023>
- [14] 徐如人. 无机合成与制备化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 128-162.
- [15] 周益明, 忻新泉. 低热固相合成化学[J]. 无机化学学报, 2004, 15(3): 273-292.
- [16] 贾殿赠. 纳米材料的低热固相自组装及机理研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2005, 42(2): 44-45.
- [17] 刘劲松, 李子全, 曹洁明. 金属氧化物硫化物纳米材料的低温固相合成[J]. 化学进展, 2009, 21(12): 2542-2550.