

# 超声振荡制备纳米 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 及其光催化脱色性能研究

贺进进<sup>1,2</sup>, 钟俊波<sup>1,2</sup>, 李建章<sup>1,2</sup>, 肖正华<sup>1,2</sup>, 曾俊<sup>1,2</sup>

(1. 绿色催化四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000; 2. 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:**采用并流沉淀法并在超声辅助下制备了纳米  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 以甲基橙为模拟污染物对  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  的光催化脱色性能进行考察, 并用比表面(BET)、X-射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对所制备的纳米  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  进行了表征。结果表明, 超声震荡对纳米  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  的比表面参数、形貌、晶粒大小和光生电子-空穴的分离效应能产生显著的影响, 从而使其光催化性能得到了显著提高。在  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  中起催化作用的主要是空穴, 超声制备  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  的光催化活性是无超声制备  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  的 1.5 倍。

**关键词:**  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 超声; 并流沉淀法; 光催化性能

**中图分类号:** O64

**文献标志码:** A

光催化技术是一项极具应用前景的新型环境处理技术, 它具有低能耗、易操作、无二次污染和所需原料少等突出优点, 已成为最有开发前景的绿色环保型处理技术<sup>[1]</sup>。纳米  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (赤铁矿) 是一种 n 型半导体,  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  能带间隙窄 (2.2 eV), 最大吸收波长为 560 nm, 可有效地利用太阳光中的大部分可见光<sup>[2,4]</sup>。同时纳米  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  还具有良好的化学稳定性以及廉价、原料丰富、环境友好和高抗腐蚀性等优点<sup>[5-7]</sup>。纳米  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  在太阳光光照下可以与有机污染物分子发生氧化还原反应, 使有机污染物降解为无毒的无机小分子<sup>[8,9]</sup>。

超声波方向性好、穿透能力强。当超声波通过液体介质时, 液体介质会产生超空化现象。利用超声空化技术, 通过空化时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等作用, 可以较大幅度地减少纳米粒子间的结合力, 从而有效地阻止团聚现象的产生<sup>[10]</sup>。

本文采用并流沉淀法并辅以超声振荡制备了纳米  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 以甲基橙为模拟污染物, 考察了超声振荡对纳米  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  光催化性能的影响, 获得了一些有意义

的结论。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及主要试剂

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), SGY-II 型光化学反应仪(开封市宏兴科教仪器厂), TDL-5-B 台式低速离心机(湖南新科科学仪器有限公司), AS5150B 型超声波清洗器(天津奥特赛恩斯仪器有限公司; 槽内尺寸(mm): 300(W) × 150(L) × 150(D); 功率: 180 W; 频率: 50 kHz); X-射线衍射仪(丹东方圆仪器公司 DX-2600 型); JSM-5700F 型扫描电子显微镜; 实验用水为去离子水;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、氨水、甲基橙、异丙醇、草酸铵、苯醌、硝酸、高氯酸、NaOH 和无水乙醇(均为分析纯)。

### 1.2 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的制备

称一定量的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与硝酸配制成指定浓度的溶液, 以氨水为沉淀剂, 将  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液与  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液恒流混合(实验中沉淀 pH 为 8.5), 生成的沉淀在超声波清洗器超声振荡 30 min。沉淀用去离子

收稿日期: 2012-11-22

项目基金: 四川理工学院研究生创新基金项目(Y201216); 自贡市科技局基金项目(2012X07); 四川省教育厅基金项目(11ZA127)

作者简介: 贺进进(1986-), 男, 陕西榆林人, 硕士生, 主要从事光催化方面的研究, (E-mail) lyl63@sina.com

水洗涤,直至滤液中无氯离子( $\text{Ag}^+$ 检测),经 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥得到前驱体。将前驱体于马弗炉中 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 $2\text{ h}$ 后得到光催化剂粉体。

### 1.3 光催化性能测试

以甲基橙为模拟污染物,在光化学反应仪上考察 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光催化脱色反应性能。往石英试管中加入 $50\text{ mg}$   $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体,然后加入 $50\text{ mL}$ 浓度为 $10\text{ mg/L}$ 的甲基橙溶液,用高氯酸或 $\text{NaOH}$ 调节反应液 $\text{pH}$ 为 $7.0$ ,在 $500\text{ W}$ 的高压汞灯下光照,间隔取样,离心分离后取上清液在 $\lambda = 460\text{ nm}$ 测定甲基橙溶液的吸光度,甲基橙溶液浓度与吸光度的关系符合朗伯-比尔定律。所有数据测试3次取平均值。

### 1.4 样品表征

采用 $\text{JSM}-5700\text{F}$ 型扫描电子显微镜观察纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体颗粒形貌。采用X-射线衍射仪测定 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶相结构,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406\text{ nm}$ ,电流 $25\text{ mA}$ ,管压 $40\text{ kV}$ ,扫描速度 $2\text{ }^\circ/\text{min}$ 。用 $\text{Autosorb}-\text{SSA}-4200$ 比表面测定仪测定 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的比表面(BET)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

所制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的比表面参数见表1。由表1可知,经过超声震荡的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的比表面参数发生了显著的变化。经过超声处理后的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的比表面积增大,孔容增加,孔半径变小。由于超声波的空化效应可以降低溶液的相对过饱和度,从而抑制前驱体的二次成核和晶核的进一步长大,有利于微小颗粒的形成,从而增加比表面积。光催化反应主要在催化剂表面进行,吸附是光催化反应的前提,比表面能影响光催化反应。这可以从光催化活性结果得到印证。

表1  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的比表面参数

制备条件	比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	孔容 ( $\text{cc/g}$ )	孔半径 ( $\text{nm}$ )
无超声振荡	103	0.053	10.2
超声震荡	131	0.068	9.2

由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的XRD图可知(图1),不同条件下制备得到的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射峰与JCPDS卡片(No. 80-1542)一致,这表明所制备催化剂为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。在衍射图上无其它物质相存在,说明样品纯度高。由Scherrer公式 $L = k\lambda / (B\cos\theta)$ 可计算出其平均晶粒尺寸( $\lambda$ 是衍射角辐射的波长,本实验中 $\lambda = 1.5405$ ;  $k = 0.89$ ;  $B$ 为半峰高的线宽,  $\theta$ 为衍射角)。没有经过超声处理所制得的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的平均晶粒尺寸为 $37.2\text{ nm}$ ,经超声震

荡制得的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的平均晶粒尺寸为 $30.7\text{ nm}$ 。经过超声处理后, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的平均晶粒尺寸变小、比表面积增大,从而使其催化活性提高。

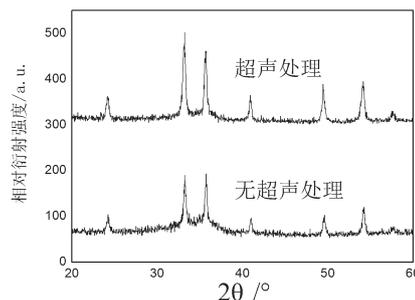


图1 不同条件下制备的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的XRD图

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的SEM图可知(图2),超声振荡对制备材料的形貌有明显的影响,未经超声振荡的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 成块状结构,其大小不均匀且颗粒较大,孔结构不发达。经超声振荡的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒较小其比较均匀,孔结构相对丰富。小的颗粒和相对丰富的孔结构有利于增大比表面积,这有利于提高光催化活性,这也与光催化活性结果相一致。

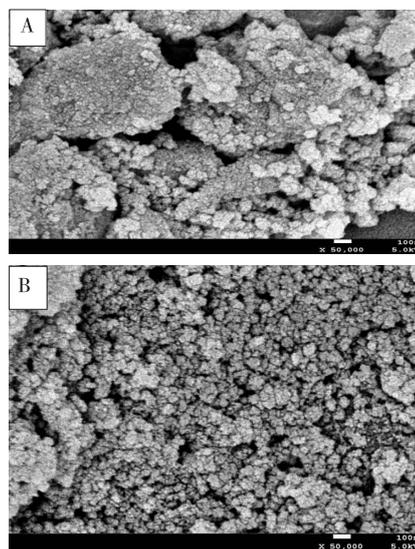
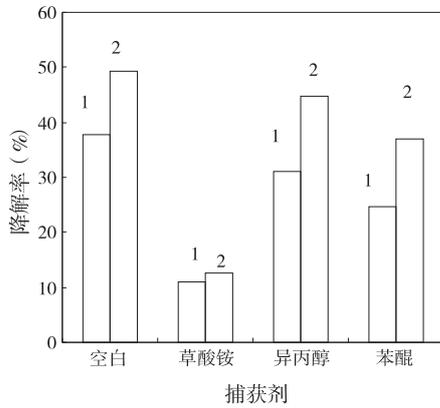


图2 不同条件制备的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的SEM图

图3为加入自由基捕获剂( $0.1\text{ mmol/L}$ )对纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化脱色性能的影响。由图3可以看出不同自由基捕获剂对纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化脱色性能的影响是不一样的,其中异丙醇影响最小,影响最大是草酸铵。由于异丙醇捕获的是羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),苯醌捕获的是 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,草酸铵捕获的是 $\text{H}^+$ ,以上结果说明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化主要是空穴进攻。加入草酸铵后超声制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对甲基橙脱色率幅度大于未超声制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对甲基橙脱色率,这说明在光催化降

解体系中超声制备的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  产生的  $\text{H}^+$  多于未超声制备的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  产生的  $\text{H}^+$ , 从而在一定程度上表明超声制备的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  光生电子-空穴的分离效应较高, 高的光生电子-空穴的分离效应有利于提高光催化性能。

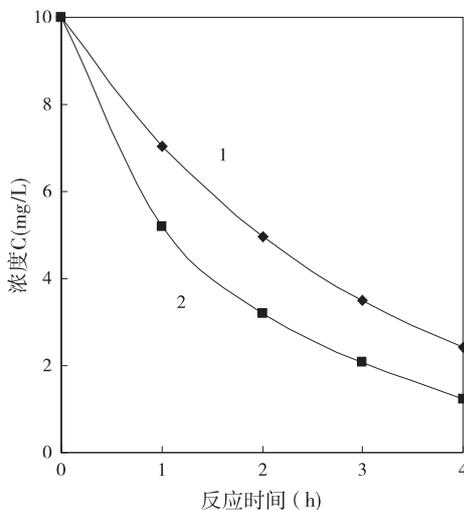


(光照 1 h; 1. 没有超声处理; 2. 超声处理)

图 3 不同捕获剂对纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  光催化性能的影响

## 2.2 光催化脱色性能

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  光催化甲基橙脱色的动力学曲线如图 4 所示。以  $\ln(C_0/C_t)$  对光照时间  $t$  (h) 作图,  $C_0$  为起始时刻甲基橙浓度,  $C_t$  为  $t$  时刻甲基橙溶液浓度, 图 4 表明, 甲基橙光催化反应符合一级动力学方程, 其速率方程可表示为  $\ln(C_0/C_t) = kt$ , 式中  $k$  表示反应速率常数。甲基橙在没有经过超声处理的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  光催化剂上的脱色速率常数  $k$  为  $0.349\text{ h}^{-1}$ , 在经过超声振荡后  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  光催化剂上的脱色速率常数  $k$  为  $0.526\text{ h}^{-1}$ 。由此可知, 超声振荡制备的纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  对甲基橙脱色速率常数约为未超声所制备样品的 1.5 倍。



(1. 无超声振荡; 2. 超声振荡)

图 4 纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  光催化甲基橙脱色的动力学曲线

经过超声处理的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  光催化性能明显提高, 这是因为沉淀法制备纳米氧化铁常因前驱体易团聚, 制得的纳米颗粒粒径较大且分散性不好。超声波的空化效应可以降低溶液的相对过饱和度, 从而抑制前驱体的二次成核和晶核的进一步长大, 有利于微小颗粒的形成, 增加了比表面积, 从而使活性中心增多, 提高了催化剂的催化活性。同时超声空化作用产生的高温和在固体颗粒表面产生的大量的微小气泡也大大降低了微小晶粒的比表面自由能, 抑制了晶核的聚集与长大。另外超声空化产生的冲击波和微射流对颗粒的剪切与破碎作用也有效地破坏了晶核和微粒间团聚<sup>[2]</sup>。

## 3 结论

以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和氨水为原料, 采用并流沉淀法并辅助超声振荡制备了纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 以甲基橙为有机模拟污染物对  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的光催化脱色性能进行考察。结果表明:

(1) 经过超声处理的纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  由于颗粒变小, 比表面积变大。

(2) 超声振荡制备的纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶粒尺寸为  $30.7\text{ nm}$ , 小于无超声振荡制备的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶粒尺寸; 与未超声比较, 超声振荡制备的纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  为更均匀的块状结构; 更小粒度的纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  具有较高的光生电子-空穴的分离效应。

(3) 具有较大比表面积的纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  对甲基橙脱色速率常数约为较小比表面积样品的 1.5 倍。

## 参考文献:

- [1] 王世敏, 许祖勋, 傅晶. 纳米材料制备技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 阳征会, 龚竹青, 马玉天. 高纯纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粉体的制备及表征[J]. 中南大学学报, 2006, 37(3): 488-490.
- [3] Gajendra K, Pradhan K, Parida M. Fabrication, Growth Mechanism and Characterization of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanorods[J]. Am. Chem. Soc., 2011, 3(1): 317-323.
- [4] Wang L L, Fei T, Lou Z. Three-Dimensional Hierarchical Flowerlike  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanostructures Synthesis and Ethanol-Sensing Properties[J]. Am. Chem. Soc., 2011, 3(10): 4689-4694.
- [5] Zhang Z, Hossain M F, Takahashi T. Bubble-like Cd Se nanoclusters sensitized  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays for improvement in solar cell[J]. Appl. Catal. B: Environ,

- 2010,95(11):423-429.
- [6] Li W J, Toprakci O, Alcoutlabi M.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle-Loaded Carbon Nanofibers as Stable and High-Capacity Anodes for Rechargeable Lithium-Ion Batteries[J]. Am. Chem. Soc., 2012, 65(1):2062-2065.
- [7] Mohapatra S, John S E, Banerjee S. Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotube[J]. Chem. Mater, 2009, 21(14):3048-3055.
- [8] Kijima N, Yoshinaga M, Awaka J, et al. Structural, EPR, optical and magnetic properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles[J]. Solid State Ionics, 2011, 192(10):293-297.
- [9] Shao W C, Ying J Z. Hierarchically Nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hollow Spheres: Preparation, Growth Mechanism, Photocatalytic Property, and Application in Water Treatment [J]. J. Phys. Chem., 2008, 112(1): 6253-6257.
- [10] 姜雄华, 李成海. 超声波—固相法制备纳米氧化铁工艺研究[J]. 化工技术开发, 2006, 35(5):9-10.

## Fabrication and Photocatalytic Performance of $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared Under the Ultrasonic Vibration

HE Jin-jin<sup>1,2</sup>, ZHONG Jun-bo<sup>1,2</sup>, LI Jian-zhang<sup>1,2</sup>, XIAO Zheng-hua<sup>1,2</sup>, ZENG Jun<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Green Catalysis of Sichuan Institute of High Education, Zigong 643000, China; 2. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** Nano-structured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is prepared by a parallel flow method under the ultrasonic vibration. The photocatalytic performance of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is investigated by utilizing photocatalytic decolorization of methyl orange as model organic pollutant.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared is characterized by BET, XRD and SEM. The results show that ultrasonic vibration can influence greatly the specific surface parameters, SEM image, particle size and the photoinduced charge separation rate, thus leading to better photocatalytic performance. Hole plays main role in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalysis. The photocatalytic performance of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by ultrasonic vibration is 1.5 times of that of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared without ultrasonic vibration.

**Key words:**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ultrasonic vibration; parallel flow precipitation method; photocatalytic performance