

α -Fe₂O₃ 氧化铁纳米颗粒的合成、表征及光催化性能研究

杜庆波¹ 蔡红^{2,3} 朱军^{2,3} 耿涛^{2,3}

(1.皖北卫生职业学院,宿州 234000;2.自旋电子与纳米材料安徽省重点实验室,宿州 234000;
3.宿州学院化学与化工学院,宿州 234000)

摘要 采用溶剂热法,以硝酸铁为铁源,十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂,合成了 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒。采用 X-射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)对样品进行了分析。把 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒用于光催化降解有机染料罗丹明 B,并和商业 Fe₂O₃ 粉体比较,结果发现, α -Fe₂O₃ 光催化活性明显高于商品 Fe₂O₃ 粉体。

关键词 α -Fe₂O₃, 纳米材料, 光催化

Synthesis, characterization and photocatalytic property of iron oxide nanoparticle

Du Qingbo¹ Cai Hong^{2,3} Zhu Jun^{2,3} Geng Tao^{2,3}

(1.Wanbei Health Vocational College, Suzhou 234000; 2.Anhui Key Laboratory of Spin Electron and Nanomaterials, Suzhou 234000; 3.Department of Chemistry & Chemical Engineering, Suzhou College, Suzhou 234000)

Abstract The α -Fe₂O₃ nanoparticles were synthesized using ferric nitrate as Fe source and hexadecyltrimethylammonium bromide as surfactant by a simple solvothermal route, without any template or subsequent calcination. The as-obtained products were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The photocatalytic activity of products was evaluated by photodegradation of RhB dye solution under UV light, and comparing with commercial hematite powder. The results showed that the photocatalytic activity were much higher than that of the commercial hematite powder.

Key words α -Fe₂O₃, nanomaterial, photocatalysis

磁性纳米颗粒,特别是铁的氧化物,在生物医学、生物诊断工程^[1-5]和工业领域^[6-7]有着广泛的应用前景。在铁的各种氧化物, α -Fe₂O₃ 由于其生物安全 and 环境友好的性质及在气敏性、锂离子电池、催化、水分解、水净化、太阳能转换等方面的应用^[8-15]而备受关注。合成铁氧化物纳米颗粒的方法有多种,其中溶剂热法由于操作简单方便,且易于控制产物的形貌和尺寸而被经常采用。Sun 等^[16]采用溶剂热法合成了由纳米片自组装成的 α -Fe₂O₃ 微球,并对其光催化性能进行了研究。Hao 等^[17]采用溶剂热法合成了 α -Fe₂O₃ 纳米片,并研究了其气敏性

和光催化性能。Liu 等^[18]采用溶剂热法合成了多壁 α -Fe₂O₃ 空心球,并对其光催化降解罗丹明 B(RhB)溶液进行了研究。所制备产物的物理化学性质在很大程度上取决合成条件,特别是材料的来源、溶液的浓度和 pH 以及热处理的模式(退火温度,加热和冷却速率)等。研究发现,当退火温度在 500℃ 时,低温铁磁相的 γ -Fe₂O₃ 很容易转变成更稳定的反铁磁相 α -Fe₂O₃^[19]。所以,为了防止形成不需要的产物,优化制备过程是非常重要的。本研究采用溶剂热法合成了 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒,将其用于光催化降解有机染料 RhB,并与商品 Fe₂O₃ 粉体进行了对比。

基金项目:安徽省教育厅省级质量工程项目(2015jyxm692);自旋电子与纳米材料安徽省重点实验室开放课题(2014YKF46);安徽省教育厅自然科学基金项目(KJ2013Z315、KJ2015A271);安徽省高校优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2016342)

作者简介:杜庆波(1974-),男,讲师,博士研究生,主要从事功能纳米材料的合成、表征及性能研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、无水乙醇,均为分析纯,国药集团;蒸馏水,自制。

粉末衍射仪(XRD-6000),日本岛津公司;扫描电子显微镜(S-4800),日本 Hitachi 公司;透射电子显微镜(JEM 2010 F 型),日本电子株式会社;紫外-可见分光光度计(U-3310),日本 Hitachi 公司;超声清洗器(FRQ-1006HT),杭州法兰特超声波科技有限公司;高速离心机(TG16G),湖南凯达科学仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6021 型)江苏扬州市三发电子有限公司。

1.2 α - Fe_2O_3 纳米颗粒的合成

将 1mmol 硝酸铁和 0.6g CTAB 溶于 30ml 无水乙醇中,在磁力搅拌下溶解。将溶液转移至 50mL 的聚四氟乙烯高压釜中,把高压釜放入烘箱中,在 180℃ 加热 12h。反应结束后,过滤,用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次、离心,置于干燥箱中 60℃ 干燥 2h,即可得 α - Fe_2O_3 纳米颗粒。

1.3 光催化实验

将 100mg α - Fe_2O_3 纳米颗粒加入到 100mL RhB 溶液中(初始浓度为 10mg/L),搅拌,将溶液置于暗处 60min,使其达到吸附平衡。然后,将上述溶液置于紫外灯下照射,灯距离液面约为 15cm,每隔 20min 取样,过滤,检测滤液的紫外-吸收光谱,考察 α - Fe_2O_3 纳米颗粒对 RhB 的光催化降解效果。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为所合成 α - Fe_2O_3 纳米颗粒的 XRD 谱图。从图中可以看出,图中峰型尖锐,而且强度较强。所有的衍射峰与赤铁矿的标准值相匹配(α - Fe_2O_3),与文献报道和粉末衍射标准联合委员会(JCPDS: 33-0664)报道数据一致。在 X 射线衍射图中没有检测到其他杂质的相关特征峰,表明合成的是纯

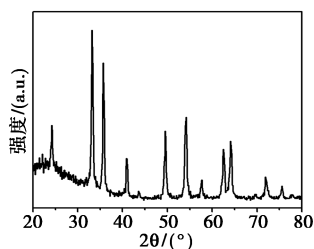


图 1 α - Fe_2O_3 纳米颗粒的 XRD 谱图

α - Fe_2O_3 纳米颗粒。

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 为 α - Fe_2O_3 纳米颗粒的 SEM 与 TEM 图。从图 2(a)可看出,所合成的产物为直径 30~50nm 的近球形颗粒,而且产率很高。图 2(b)是 α - Fe_2O_3 纳米颗粒在放大 20 万倍下的 TEM 图像,可以看出产物为准球型纳米颗粒,其形貌和尺寸与 SEM 图所观察到的结果一致。图 2(c)是 α - Fe_2O_3 纳米颗粒在放大 60 万倍下的 TEM 图,可以看出产物清晰的晶格条纹,说明产物结晶良好,与 XRD 谱图的分析结果一致。

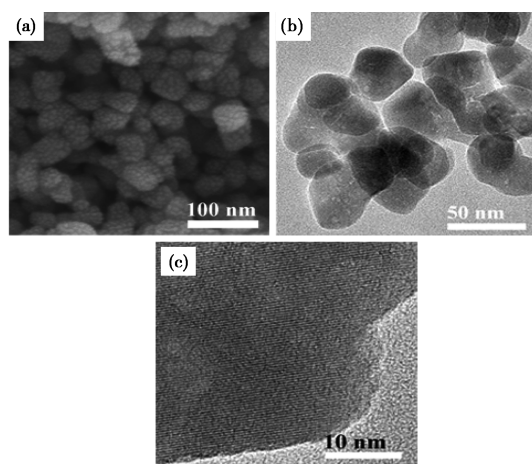


图 2 α - Fe_2O_3 纳米颗粒的 SEM 与 TEM 图

[(a)SEM 图;(b)TEM 图($\times 20$ 万倍);

(c)TEM 图($\times 60$ 万倍)]

2.3 α - Fe_2O_3 纳米颗粒的光催化性能分析

图 3 为不同催化剂作用下 RhB 溶液的紫外-可见吸收光谱图和光催化降解程度曲线图。图 3(a)是以 α - Fe_2O_3 为催化剂,RhB 溶液在紫外光的照射下,不同时间间隔的紫外-可见吸收光谱曲线图。从图中可以看出,随着反应时间的延长,RhB 溶液在 553nm 处的特征吸收峰强度明显降低。图 3(b)是以商品 Fe_2O_3 粉体为催化剂,RhB 溶液在紫外光的照射下,不同时间间隔的紫外-可见吸收光谱曲线图。从图中可以看出,随着反应时间的延长,RhB 溶液在 553nm 处的特征吸收峰强度有所降低,但是不如以 α - Fe_2O_3 为催化剂时降低明显。图 3(c)是 α - Fe_2O_3 纳米颗粒和商品 Fe_2O_3 粉体对 RhB 溶液的光催化降解程度曲线图。从图中可以看出,在 180min 内,以 α - Fe_2O_3 纳米颗粒作催化剂时,RhB 溶液的降解率达 95%;而以商品 Fe_2O_3 粉体为催化剂,RhB 溶液的降解率仅有约 32%。表明以 α - Fe_2O_3 纳米颗粒为催化剂对 RhB 的降解效果优于商品 Fe_2O_3 粉体作催化剂。

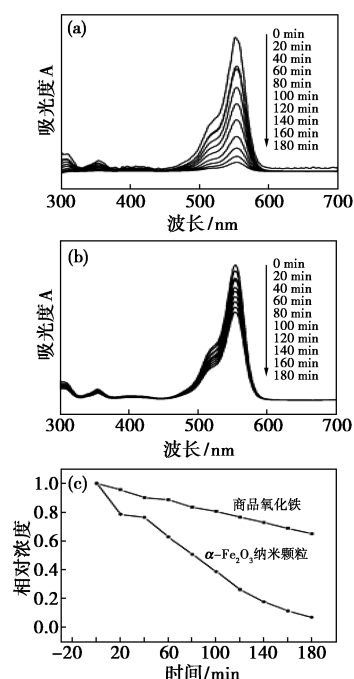


图 3 不同催化剂作用下 RhB 溶液的紫外-可见吸收光谱图和光催化降解程度曲线图

[(a) α - Fe_2O_3 纳米颗粒; (b) 商品 Fe_2O_3 粉体;
(c) 光催化降解程度曲线]

3 结论

采用简单的溶剂热法一步合成了 α - Fe_2O_3 纳米颗粒。以 RhB 为光催化降解模型,研究了 α - Fe_2O_3 纳米颗粒的光催化降解活性,并将其与商品 Fe_2O_3 粉体进行了比较。结果表明,在紫外光的照射下, α - Fe_2O_3 纳米颗粒相对于商品 Fe_2O_3 粉体表现出更优异的光催化活性。

参考文献

- [1] Lee N, Choi Y, Lee Y, et al. Water-dispersible ferrimagnetic iron oxide nanocubes with extremely high r_2 relaxivity for highly sensitive in vivo MRI of tumors[J]. Nano Letters, 2012, 12(6): 3127-3131.
- [2] Huang Y, Wei T, Yu J, et al. Multifunctional metal rattle-type nanocarriers for MRI-guided photothermal cancer therapy[J]. Molecular Pharmaceutics, 2014, 11(10): 3386-3394.
- [3] Balasubramaniam S, Kayandan S, Lin Y N, et al. Toward design of magnetic nanoparticle clusters stabilized by biocompatible diblock copolymers for T_2 -weighted MRI contrast[J]. Langmuir, 2014, 30(6): 1580-1587.
- [4] Bigall N C, Dilela E, Dorfs D, et al. Hollow iron oxide nanoparticles in polymer nanobeads as MRI contrast agents[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(11): 6246-6253.
- [5] Gale E M, Atanasova I P, Blasi F, et al. A manganese alternative to gadolinium for MRI contrast[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(49): 15548-15557.
- [6] Bi D, Xu Y. Improved photocatalytic activity of WO_3 through clustered Fe_2O_3 for organic degradation in the presence of H_2O_2 [J]. Langmuir, 2011, 27(15): 9359-9366.
- [7] Kang J, Kuang Q, Xie Z X, et al. Fabrication of the SnO_2/α - Fe_2O_3 hierarchical heterostructure and its enhanced photocatalytic property[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(16): 7874-7879.
- [8] Penki T R, Shivakumara S, Minakshi M, et al. Porous flower-like α - Fe_2O_3 nanostructure: a high performance anode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 167: 330-339.
- [9] Kwon K A, Lim H S, Sun Y K, et al. α - Fe_2O_3 submicron spheres with hollow and macroporous structures as high-performance anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(6): 2897-2907.
- [10] Sun P, Wang W, Liu Y, et al. Hydrothermal synthesis of 3D urchin-like α - Fe_2O_3 nanostructure for gas sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 173: 52-57.
- [11] Wang C, Cheng X, Zhou X, et al. Hierarchical α - Fe_2O_3 /NiO composites with a hollow structure for a gas sensor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(15): 12031-12037.
- [12] Mushove T, Breault T M, Thompson L T. Synthesis and characterization of hematite nanotube arrays for photocatalysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(16): 4285-4292.
- [13] Zhang C, Ai L, Jiang J. Graphene hybridized photoactive iron terephthalate with enhanced photocatalytic activity for the degradation of Rhodamine B under visible light[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 54(1): 153-163.
- [14] Zandi O, Beardslee J A, Hamann T. Substrate dependent water splitting with ultrathin α - Fe_2O_3 electrodes[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(30): 16494-16503.
- [15] Zhang Y J, Liu L C, Ni L L, et al. A facile and low-cost synthesis of granulated blast furnace slag-based cementitious material coupled with Fe_2O_3 catalyst for treatment of dye wastewater[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 138: 9-16.
- [16] Sun T W, Zhu Y J, Qi C, et al. α - Fe_2O_3 nanosheet-assembled hierarchical hollow mesoporous microspheres: microwave-assisted solvothermal synthesis and application in photocatalysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 463: 107-117.
- [17] Hao H, Sun D, Xu Y, et al. Hematite nanoplates: controllable synthesis, gas sensing, photocatalytic and magnetic properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 462: 315-324.
- [18] Liu Y, Yu C, Dai W, et al. One-pot solvothermal synthesis of multi-shelled α - Fe_2O_3 hollow spheres with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 551: 440-443.
- [19] Ortega D, Garitaonandia J S, Barrera-Solano C, et al. γ - Fe_2O_3 /SiO₂ nanocomposites for magneto-optical applications: nanostructural and magnetic properties[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(26): 2801-2810.

收稿日期: 2016-07-13