

多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备、表征 及光催化性能研究

刘 攀 刘继广* 王 锐*

(北京服装学院材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要 在氮气(N_2)保护下,采用常压溶剂热法制备出花状前驱体铁醇盐,之后在空气中 500°C 热处理得到 α -三氧化二铁($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)微球。并对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行表征和分析,研究了其对甲基橙的光催化降解性能。结果表明:制得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球具有较大的比表面积,为 $66.92\text{m}^2/\text{g}$,还具有弱铁磁性特征,饱和磁化强度为 2.11emu/g ,剩磁为 0.55emu/g ,矫顽力为 210.91Oe ,有利于使用磁铁吸附分离。在甲基橙溶液为 10mg/L ,多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的浓度为 0.5g/L ,紫外灯照射 3h 条件下,多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球对甲基橙的降解率最高达到 60.05% 。采用磁铁分离并经过 6 次重复使用后,对甲基橙的降解率为 50.85% ,具有较好的降解性能。

关键词 α -三氧化二铁,花状,磁性,光催化,多孔

Preparation, characterization and photocatalysis of porous flower-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Liu Pan Liu Jiguang Wang Rui

(College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing 100029)

Abstract Flower-like iron alkoxide was synthesized by a solvothermal method under nitrogen(N_2) flow, and porous flower-like α -ferric oxide($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) particles were obtained with a subsequent heat treatment at 500°C in air. The products were characterized and analyzed. The degradation experiment on methyl orange was also carried out. The results shown that the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ had a large specific surface area of $66.92\text{m}^2/\text{g}$. And it was weak ferromagnetic. The saturation magnetization value(M_s), remanence value(M_r) and coercivity value(H_c) were 2.11emu/g , 0.55emu/g and 210.91Oe respectively. When the concentration of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microspheres was 0.5g/L and methyl orange solution was 10mg/L , it had an excellent photocatalytic rate of methyl orange, namely 60.05% after ultraviolet radiation for 3h. It can be collected simply by a magnetite and the degradation rate of methyl orange remained 50.85% after 6 cycles.

Key words $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, flower-like, magnetic property, photocatalysis, porous

伴随工业文明飞速发展,产生了大量工业废水废气。其中,有机污水是工业废水的主要成分,处理不完善会严重威胁人类的健康和生存。光催化降解有机污水是污水净化领域最具潜力的一项技术,在该领域研究和应用最多的是二氧化钛(TiO_2)光催化剂^[1]。虽然 TiO_2 光催化剂具有优异的光催化活性,但是其制备过程复杂且难以回收重复利用。因此,研究和开发一种制备方法简单,光催化效率高且

易回收再利用的光催化剂具有很重要的意义。

而与 TiO_2 类似, α -三氧化二铁($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)是一种重要的 n 型半导体,其禁带宽度较窄($E_g \approx 2.1\text{eV}$),是外界条件下最稳定的铁氧化物,可以有效吸收紫外光和可见光^[2]。它具有原料易得,价格低廉的成本优势,并且具有较高的稳定性、耐候性和磁性等特点,应用前景广阔。迄今为止,不同形貌的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可控合成及简单低维结构单元组装成复杂

基金项目:纺织之光基金(J201601)

作者简介:刘攀(1993-),男,硕士,主要研究方向为铁氧化物、形貌控制。

联系人:刘继广(1970-),男,博士,教授,主要从事功能材料研究。

王锐(1963-),女,博士,教授,主要从事高分子材料的教学和科研工作。

的二维和三维有序超结构的研究受到人们的极大关注。简单的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 如球形^[3]、中空球形^[4]、棒状^[5]、管状^[6]、片状^[7]、飞机形^[8]和立方体^[9]等已成功制得,但是复杂形貌的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的合成和应用研究相对较少。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的尺寸和形貌影响其比表面积、对污水中有机物或重金属离子的吸附能力以及带隙能,从而影响其污水处理性能^[10-12]。与上述各种形貌的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相比,三维有序的多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 组装体具有较大的比表面积,活性位点多,是一种优良的有机污水处理用光催化剂,但是多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的大量制备和在有机物降解上的研究还鲜有报道。

本研究采用一种简单的常压溶剂热法在 N_2 氛围条件下,合成花状前驱体铁醇盐,实现了花状颗粒的大量制备,经过在空气中 500°C 热处理前驱体得到磁性多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球,并研究了其光催化降解有机染料甲基橙的性能及重复使用效率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙二醇(PEG-800, M_r 770~860),天津市光复精细化工研究所;无水乙醇(分析纯),北京化工厂;六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水乙酸钠(NaAc)、乙二醇(EG)、甲基橙,均为分析纯,上海阿拉丁试剂生物科技有限公司。

磁力搅拌器(S10-3 型),上海司乐仪器有限公司;恒速搅拌器(OS20-S 型),上海玲发机电设备有限公司;真空干燥箱(DZF-6050 型),上海一恒科技公司;真空管式烧结炉(OTF-1200X 型),合肥科晶材料科技公司;紫外光灯(ZF-7A 型),上海光豪分析仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, JEM-7500F 型),日本 JEOL 公司;X 射线多晶粉末衍射仪(XRD, D8-Advance 型),德国布鲁克公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet Nexus 670 型),美国尼高力仪器公司;振动样品磁强计(VSM, VSM-3900 型),Princeton Measurements 公司;比表面积及孔径分析仪(BET, ASAP 2010HD88 型),美国麦克仪器公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Evolution 300 型),赛默飞公司。

1.2 花状前驱体的制备

称量 14.4g NaAc 和 70mL EG,采用磁力搅拌器(S10-3 型,上海司乐仪器有限公司) 50°C 搅拌至溶解完全。称量 4g PEG-800, 5.4g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和

80mL EG 采用恒速搅拌器(OS20-S 型,上海玲发机电设备有限公司) 50°C 搅拌溶解,并在溶解完全后通 N_2 30min 排除空气。将以上 2 种液体快速混合均匀,采用恒速搅拌器(OS20-S 型,上海玲发机电设备有限公司)搅拌,转速 300r/min,反应温度 150°C ,在 N_2 的保护下反应 52h。反应结束后自然冷却至室温,静置分离得到黄绿色产物,反复水洗、醇洗各 3 次后,采用真空干燥箱(DZF-6050 型,上海一恒科技公司) 100°C 干燥完全,即制得花状前驱体铁醇盐,密封保存。

1.3 多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的制备

将制得的花状前驱体铁醇盐,采用真空管式烧结炉(OTF-1200X 型,合肥科晶材料科技公司)在空气氛围下,从室温开始以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 500°C 进行热处理,并在 500°C 保持 1h,之后自然冷却至室温,收集红色的终产物,即制得多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球,密封保存以备测试。

1.4 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM, JEM-7500F 型,日本 JEOL 公司)观察样品的形貌。采用 X 射线多晶粉末衍射仪(XRD, D8-Advance 型,德国布鲁克公司)对样品进行晶型分析。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet Nexus 670 型,美国尼高力仪器公司)对样品进行成分分析。采用比表面积及孔径分析仪(BET, ASAP 2010HD88 型,美国麦克仪器公司)对样品的比表面积及孔径进行分析。

在紫外光照射条件下,进行多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的光催化降解甲基橙测试。光照之前,分别将 5mg、10mg、15mg、20mg、25mg 的多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球加入到 50mL 甲基橙溶液(10mg/L)中,对应的光催化剂浓度为 0.1g/L、0.2g/L、0.3g/L、0.4g/L 和 0.5g/L。在黑暗条件下,采用恒速搅拌器(OS20-S 型,上海玲发机电设备有限公司)搅拌 1h,以建立吸附/脱附平衡及暗态反应平衡。采用紫外光灯(ZF-7A 型,上海光豪分析仪器有限公司)作为光源,光源距离液面 5cm,每隔 20min 取样。样品用磁铁吸附分离催化剂,并用滤膜过滤上清液,之后采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Evolution 300 型,赛默飞公司)测滤液在 464nm 处的吸光度(A),根据吸光度计算甲基橙的降解率(D)。多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球对甲基橙的降解率计算见式(1)。

$$D = [(A_0 - A) \div A_0] \times 100\% = [(C_0 - C) \div C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, D 为降解率, %; A_0 为有机物的初始吸光度; A 为有机物降解到某时刻的吸光度; C_0 为有机物的初始浓度, mg/L; C 为有机物降解到某时刻的浓度^[13], mg/L。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的 SEM 图见图 1。从图可以看出, 煅烧后的多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球具有 3D 花球结构, 仅有极少量花球破碎, 表面粗糙, 出现很多纳米孔, 增加了比表面积。

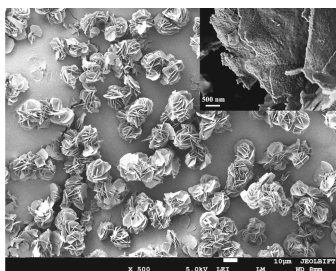


图 1 多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的 SEM 图

2.2 XRD 分析

多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出, 多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的主要衍射峰对应的 2θ 值与标准谱图(JCPDS NO.33-0664)完全一致^[14-17], 所有衍射峰都能指标化为六方晶体结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 所属空间群为 R-3c(No.167), 晶格常数 $a = 0.50356\text{nm}$, $c = 1.37489\text{nm}$, 而且无其他杂峰出现, 且各衍射峰峰形尖锐, 这说明铁醇盐前驱体经过高温煅烧转变成晶化良好的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[18-20]。

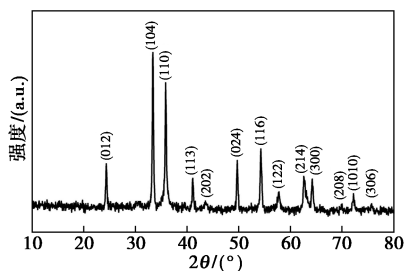


图 2 多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的 XRD 谱图

2.3 FT-IR 分析

前驱体和多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的 FT-IR 谱图见图 3。从图可以看出, 前驱体和多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球, 在 2925cm^{-1} 和 2865cm^{-1} 处是饱和烃 C—H 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, $3100 \sim 3600\text{cm}^{-1}$ 处的宽峰为 O—H 的振动峰, 1090cm^{-1} 处为 C—O 的振动峰, 580cm^{-1} 为 Fe—O

的振动峰, 前驱体在空气气氛下煅烧后, C—H 峰几乎消失, Fe—O 峰增强。

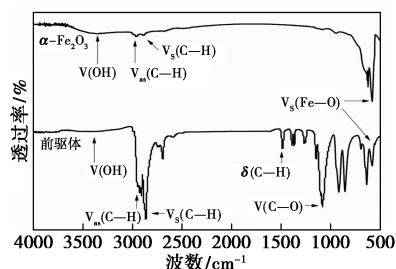


图 3 前驱体和多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的 FT-IR 谱图

2.4 多孔花状样品形成机理

依据上述测试分析, 可以得到磁性多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的形成机理。在晶体生长过程中, 晶体表面能高的晶面总是率先消失^[21]。模板剂 PEG-800 定向吸附于某些晶面上降低了晶面的表面能, 不同晶面的生长速率不同, 反应体系通过成核-生长过程形成较小的薄片。随着反应时间延长, 2D 薄片不断长大, 并通过奥氏熟化机理形成光滑的表面。在 2D 薄片长大到一定尺寸条件下会发生聚集, 自组装形成片与片之间互相穿插的结构, 但是自聚集组装的具体原因还有待探究。随着反应时间延长, 铁醇盐颗粒继续生长组装, 最终形成完整的 3D 花状结构的前驱体。前驱体在高温煅烧过程中失去有机物并以气体形式溢出, 形成了具有多孔结构的 3D 花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

2.5 孔径分析

多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的孔径分布图见图 4。从图可以看出, 多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的孔径分布较宽, 且主要为介孔及少量大孔, 比表面积为 $66.92\text{m}^2/\text{g}$ 。这种多孔状结构有利于反应物进入到花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 孔道内部与更多的催化活性位点作用, 这对提高催化降解甲基橙效率是有利的。

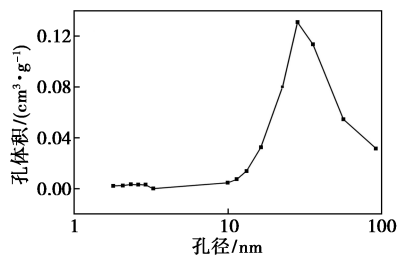


图 4 多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的孔径分布图

2.6 N_2 吸附脱附分析

在 N_2 氛围条件下, 多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的 N_2 吸附-脱附曲线见图 5。从图可以看出, 在 N_2 氛

围条件下,制得的多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的吸附-脱附曲线为Ⅲ型等温线,且在相对压力较高区间($P/P_0=0.8\sim 1.0$),呈现出陡峭的吸附-脱附曲线,其滞后环归属于 H3 型。

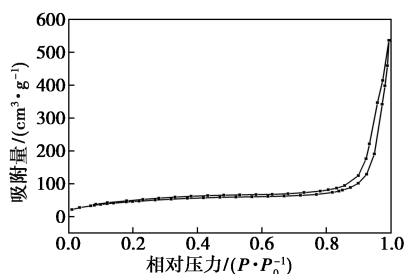


图 5 多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的 N_2 吸附-脱附曲线图

2.7 磁性能分析

多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的室温磁滞回线见图 6。从图可以看出,多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球室温磁滞回线符合弱铁磁性特征,其饱和磁化强度(M_s)为 2.11emu/g ,从图中左上角放大的低磁场强度区域插图可以看出,多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的剩磁(M_r)为 0.55emu/g ,矫顽力(H_c)为 210.91Oe ,其中矫顽力较大归因于花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中薄片的结构上的各向异性,从右下角插图可以看出,多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球能轻易被永磁体吸引到螺口瓶的一侧,故相对于离心、过滤或静置沉降等从污水中分离光催化剂的手段,磁性分离更简单。

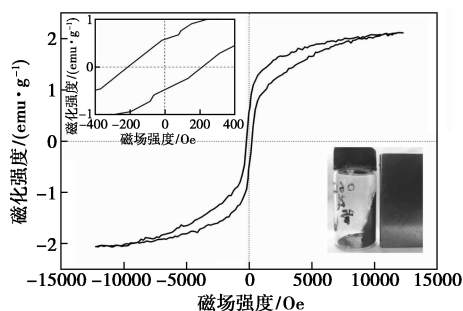


图 6 多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的室温磁滞回线图

2.8 光催化降解性能分析

在甲基橙溶液为 10mg/L 条件下,多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的浓度和光照时间对甲基橙降解率的影响见图 7。从图可以看出,在甲基橙溶液为 10mg/L 条件下,不同浓度的多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球对甲基橙溶液的降解率均随着紫外光照时间的延长而增大,且催化降解反应前期的速率相对快于后期,在紫外光照时间相同条件下,降解率随着多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的浓度增大而增大,在多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球用量较少条件下,紫外光源产生的光子,不能全部转

化成化学能,利用率低,多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球浓度增大意味着相同体积下催化活性位点数增多,能加快光催化反应的速率,在甲基橙溶液为 10mg/L ,多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的浓度为 0.5g/L ,紫外灯照射 3h 条件下,多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球对甲基橙的降解率最高达到 60.05% 。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光催化机制是在光子的激发下电子从价带跃迁到导带,产生电子-空穴对,电子与氧分子结合形成过氧化物,空穴和空穴表面的水形成 $\cdot\text{OH}$,而 $\cdot\text{OH}$ 具有很强的氧化能力,可以与甲基橙发生氧化还原反应,将甲基橙不断降解成小分子。

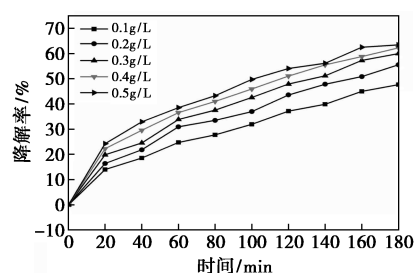


图 7 多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的浓度和光照时间对甲基橙降解率的影响

多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球重复使用次数对甲基橙催化降解率的影响见图 8。从图可以看出,在甲基橙溶液为 10mg/L ,多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球的浓度为 0.5g/L ,紫外灯照射 3h 条件下,多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球对甲基橙的降解率最高达到 60.05% ,经过 6 次重复使用后,多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球对甲基橙的降解率略微下降至 50.85% 。降解率的略微降低归因于重复使用过程中催化剂活性的降低以及分离过程中催化剂的损失。总体上看,降解率的降低幅度不大,这说明光催化剂多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球可以采用永磁铁收集分离重复使用,而且多次重复使用后,其光催化降解甲基橙的效率仍然很高。

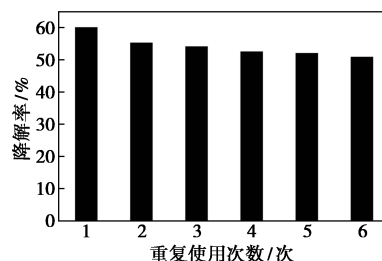


图 8 多孔花状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球重复使用次数对甲基橙催化降解率的影响

3 结论

在 N_2 保护下,通过常压溶剂热法制备出前驱

