

# 纳米赤铁矿电极光电催化特性及苯酚降解活性研究

任桂平, 孙曼仪, 鲁安怀, 李艳, 丁竑瑞

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 矿物环境功能北京市重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

**摘要:** 伴随环境污染问题日益加剧, 借助半导体材料实现光能的光电转化在催化及环境领域引起广泛关注。本文借助电化学方法快速高效地合成不同沉积时间纳米赤铁矿薄膜电极。X射线衍射(XRD)、Raman光谱测试表明其成分为赤铁矿物相;原子力显微镜(AFM)观测颗粒尺寸约 $52.1(\pm 1.48) \text{ nm} \times 50.5(\pm 1.49) \text{ nm}$ ,表面高度起伏分布于 $70\sim 100 \text{ nm}$ ,且分布特征符合正态分布规律。紫外可见漫反射吸收谱显示电极可显著吸收 $350\sim 600 \text{ nm}$ 波长范围可见光,计算得禁带宽度约 $2.0\sim 2.1 \text{ eV}$ 。光电化学实验光电流密度-时间曲线及电流-电压曲线表明电极有良好的可见光光电催化活性,且反应符合Langmuir-Hinshelwood多相反应动力学模型。进一步选取效果较显著的沉积时间 $10 \text{ min}$ 电极研究其光电催化降解苯酚活性, $0.65 \text{ V vs. SCE}$ (饱和甘汞电极)恒电势光照条件下 $6 \text{ h}$ 苯酚降解率达 $62\%$ ,拟合一级动力学反应模型可知,反应速率常数 $k$ 为 $0.16 \text{ h}^{-1}$ ( $R^2=0.996$ )。综上,本文研究结果显示电化学法简单高效合成的纳米赤铁矿具有良好半导体性能且能够可见光光电催化降解苯酚等有机污染物。

**关键词:** 赤铁矿;光电催化;光电流;苯酚

中图分类号: P579; P578.4<sup>+4</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)06-0825-08

## Photoelectrochemical performance of nano-hematite electrode and photoelectrocatalytic activity toward oxidation of phenol

REN Gui-ping, SUN Man-yi, LU An-huai, LI Yan and DING Hong-rui

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** As the problem of environmental pollution has become increasingly aggravated, the conversion of solar energy catalyzed by semiconductor material has caused much concern in the field of catalytic and environmental protection. Nano-hematite electrodes with different deposition time were synthesized by electrochemical method more quickly and effectively in this paper. X-ray Diffraction (XRD) and Raman spectroscopy confirmed that the electrode had single phase of hematite. Morphology information was obtained by Atomic Force Microscope (AFM). The nano-hematite had a particle size of  $52.1(\pm 1.48) \text{ nm} \times 50.5(\pm 1.49) \text{ nm}$ , and the surface height was concentrated in the range of  $70\sim 100 \text{ nm}$ , which was consistent with the normal distribution law. Moreover, the UV-Vis Diffuse Reflectance spectra illustrated the significant absorption of visible light from  $350 \text{ nm}$  to  $600 \text{ nm}$ , and the calculating result of band gap was about  $2.0\sim 2.1 \text{ eV}$ . In photoelectrochemical experiments, the photocurrent density-time curve and I-V curves indicated that the electrode had great photoelectrocatalysis activity and the reaction process accorded with the Langmuir-Hinshelwood kinetics model. Furthermore, 10-minute-deposited hematite electrode was used to investigate the activity of photoelectrocatalytic degra-

收稿日期: 2016-12-03; 接受日期: 2017-06-23

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”计划(2014CB846001); 国家自然科学基金(41230103, 41522201, 41402032)

作者简介: 任桂平(1991-), 男, 博士, 材料及环境矿物学专业, E-mail: renguiping@pku.edu.cn; 通讯作者: 丁竑瑞(1985-), 助理研究员, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: dhr@pku.edu.cn。

dation of phenol. The results showed that degradation rate of phenol reached 62% after 6 h under a constant potential of 0.65 V versus SCE (Saturated Calomel Electrode) and the constant of reaction rate  $k$  was  $0.16 \text{ h}^{-1}$  ( $R_2=0.996$ ) when the first-order kinetics reaction model was fitted. It is thus shown that the electrochemically deposited nano-hematite possesses satisfying conductive properties and the capability of degrading phenol and other organic pollutions.

**Key words:** hematite; photoelectrocatalysis; photocurrent; phenol

**Fund support:** The Subject of National "973" Project (2014CB846001); National Natural Science Foundation of China (41230103, 41522201, 41402032)

伴随着工业化急速发展,严重的环境污染问题接踵而至。近年来,大气污染、土壤污染、水体污染逐渐成为人们所共同面临的问题,而传统物理法、化学法、生物法等处理方法在环境治理中也逐渐显示出各自局限性。1972年,  $\text{TiO}_2$  电极光电催化作用的发现作为新契机开拓了光源驱动的多元催化研究新纪元(Fujishima, 1972; 刘守新等, 2006)。以  $\text{TiO}_2$  为代表的光催化以及光电催化在降解染料、农药、芳香化合物等有机污染物等环保领域取得迅猛发展(Philippidis *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2009; Shinde *et al.*, 2012; Neumann-Spallart *et al.*, 2013)。然而  $\text{TiO}_2$  禁带宽度为 3.2 eV, 可被紫外波段激发但可见光吸收甚少,这限制了  $\text{TiO}_2$  在可见光光催化方面的广泛应用(Yang *et al.*, 2014),因此通过各种离子掺杂、结构改性等手段减小禁带宽度以及寻找可见光条件下光催化材料成为新的发展需求。

赤铁矿在自然界的土壤和岩石中广泛存在,其环境属性近年来引起不少学者关注,在处理水中六价铬、吸附土壤重金属、燃煤固硫等方面(鲁安怀等, 2000, 2015)也展现出优良的环境效应;作为地表分布最广泛的高价态氧化物矿物之一,其与微生物胞外电子传递研究也被不同领域学者广泛关注(Lovley, 2008; Ren *et al.*, 2016)。而作为一种 n 型半导体材料,其 2.2 eV 的禁带宽度使其可吸收太阳光 30%~40% 可见光(Sivula *et al.*, 2011; Vura-Weis *et al.*, 2013),更使得其在气敏传感器、催化剂、吸附剂、锂离子电池、磁性材料等领域得到广泛应用(Wu *et al.*, 2006)。然而较之其他材料,赤铁矿廉价、易得且有着良好的可见光吸收能力,对于可见光光电催化降解污染物或许有着不可忽视的应用潜力。

目前赤铁矿材料常用制备方法有水热法(Sue *et al.*, 2010)、喷雾热解法(Cesar *et al.*, 2006)、磁控溅射法(Miller *et al.*, 2004)、溶胶-凝胶法(Park *et*

*al.*, 2009)、电沉积法(Kleiman-Shwarsstein *et al.*, 2009)等,但每种合成方法都存在些许弊端。本文通过简单高效的电化学合成方法在 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide)电极上制备  $\gamma\text{-FeOOH}$  前驱体,退火处理后获得纳米赤铁矿薄膜电极,通过光谱学等手段表征其半导体属性,以光电化学测试研究不同沉积时间的赤铁矿电极光电催化特性差异,继而选取光电流较高的电极进一步探究该电极光电催化降解苯酚活性,评价了赤铁矿电极可见光光电催化在环境污染处理方面的可行性,并在一定程度上拓宽了环境矿物学研究领域范畴。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 纳米赤铁矿电极制备

利用电化学方法合成纳米赤铁矿电极(Spray and Choi, 2009)。首先合成  $\gamma\text{-FeOOH}$  前驱体,采用三电极体系阳极电化学法:对电极为 213 型铂电极(1 cm×1 cm)、参比电极为 4 mol/L KCl Ag/AgCl 电极、工作电极为 FTO 电极(2.5 cm×2 cm),FTO 使用前依次经过丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗 30 min(Hsu *et al.*, 2012),介质溶液为 75℃ 的 0.02 mol/L  $\text{FeCl}_2$  溶液, pH=4。1.2 V vs. Ag/AgCl 恒定电势由电化学工作站(CHI 760E, 上海辰华仪器有限公司)控制,沉积时间分别为 5、10、15、20、25 min。制得  $\gamma\text{-FeOOH}$  前驱体电极后使用氮气吹干,后置于马弗炉 520℃ 环境下退火 30 min 可得不同厚度赤铁矿电极。

### 1.2 纳米赤铁矿电极表征与分析

纳米赤铁矿电极物相使用北京大学分析测试中心 X 射线粉晶衍射仪(Rigaku Dmax-2400, JAPAN)测定分析,测试电压 40 kV, 电流 100 mA, X 射线源为 Cu 靶的  $K\alpha_1$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) 射线, 步长 0.02°, 扫描速度 4°/min, 扫描范围 20°~80°。

赤铁矿电极拉曼光谱信息使用北京大学地球与空间科学学院仪器测试中心显微共焦激光拉曼光谱仪(Renishaw inVia Reflex, UK)采集,使用50×物镜采集信号。激光波长为532 nm、激光强度5%、束斑直径约1 μm、光栅2400刻线、单次曝光1 s、累计5次。

赤铁矿电极形貌、粒度及高度信息使用北京大学地球与空间科学学院仪器测试中心原子力显微镜(Bruker Dimension ICON, USA)测定,探针型号ScanAsyst Air,在智能扫描(ScanAsyst Mode)模式下获得形貌图像,同时使用NanoScope Analysis软件对电极表面粒度测量及高度统计分析。

紫外可见漫反射吸收谱信息由北京大学分析测试中心紫外-可见-近红外吸收光谱仪(UV3600PLUS, JAPAN)采集,以BaSO<sub>4</sub>粉末为参比扫描波长范围为350~1000 nm,所有数据皆扣除空白FTO吸收基线。

### 1.3 光电化学测试分析体系

光电化学实验反应装置为立方体石英反应器(5 cm×5 cm×5 cm),电解质体积80 mL,实验体系选用三电极体系:对电极为213型铂电极、参比电极为饱和甘汞电极、工作电极为赤铁矿FTO电极。光电流密度-时间曲线电解质溶液为0.1 mol/L NaOH溶液(Liu *et al.*, 2012)以及0.1 mol/L NaOH+1 mol/L乙醇电解液;梯度空穴捕获剂溶液为0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1 mol/L乙醇+0.1 mol/L NaOH电解液。可见光由配有风冷散热器的白光LED(Light Emitting Diode)光源提供,装置采用背照式照光法,辐照强度为60 mW/cm<sup>2</sup>,定时阻挡光源检测电极产生光电流-时间曲线,电化学工作站提供0.65 V(vs. SCE)恒电势(Liu *et al.*, 2012),文中电势无特殊说明,全部相对于饱和甘汞电极。

### 1.4 苯酚光电催化降解体系构建

苯酚光电催化降解反应装置为配有聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)封盖的圆柱状石英反应器,容积30 mL,实验反应溶液25 mL,每小时取样采用4-氨基安替比林发测定溶液苯酚含量(Chen *et al.*, 1998),使用紫外可见分光光度计(Evolution 220, Thermo Scientific)测定510 nm处吸光度计算苯酚降解情况。可根据公式 $R = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$ 计算 $t$ 时刻苯酚降解率( $R$ )。其中 $R$ 、 $C_0$ (mg/L)、 $C_t$ (mg/L)分别代表降解率、初始时刻苯酚浓度和 $t$ 时刻苯酚浓度。降解速率模型可用

一级动力学模型公式 $\ln(C_t/C_0) = -kt$ 拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米赤铁矿电极物相及半导体特征

XRD分析赤铁矿电极主要矿物物相为赤铁矿(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),XRD图谱24.14°、33.15°、35.61°、43.52°、49.48°、64.0°分别对应赤铁矿(012)、(104)、(110)、(202)、(024)、(300)6个特征衍射晶面(PCPDF: 33-0664)。图谱可见空白FTO及赤铁矿峰位信号,无其他杂质矿物相峰位,且随电化学沉积时间加长,赤铁矿各峰位信号逐渐加强(图1)。

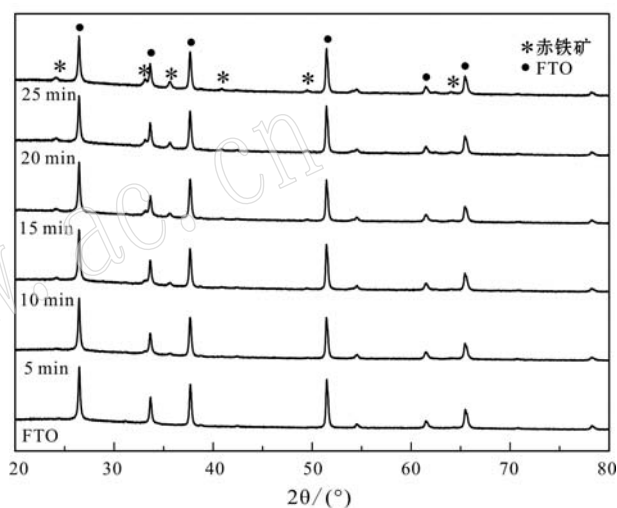


图1 不同沉积时间赤铁矿电极XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of hematite electrode with different deposition time spans

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>属于三方晶系,其拉曼活性主要包括2个A<sub>1g</sub>声子振动模(225, 498 cm<sup>-1</sup>)和5个E<sub>g</sub>振动模(247、293、299、412、613 cm<sup>-1</sup>),但其拉曼频移为293 cm<sup>-1</sup>和299 cm<sup>-1</sup>处谱带只有在低于100 K时才可以见到2个谱峰,常温下都以1个谱峰存在(De Faria *et al.*, 1997; Cesar *et al.*, 2006)。合成电极拉曼谱图与之非常吻合,说明其成分为 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。随电化学沉积时间加长,1320 cm<sup>-1</sup>峰高增大,半峰宽减小,赤铁矿为反磁性材料,该峰位起初被认为是两量磁子相互作用过程所致(De Faria *et al.*, 1997),后认为是旧红外分类系统中660 cm<sup>-1</sup>所致,具体成因尚存在争议(Massey *et al.*, 1990; Shim and Duffy, 2002)。电极拉曼谱图表明不同沉积时间下电极上均为赤铁矿单一物相(图2)。

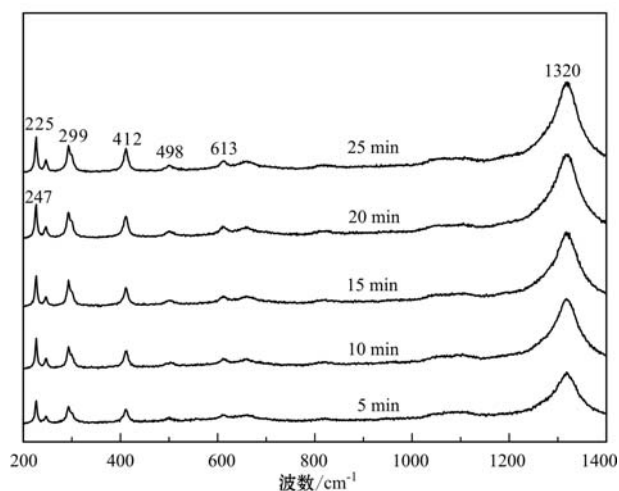


图2 赤铁矿电极 Raman 图谱

Fig. 2 Raman spectrum of hematite electrodes

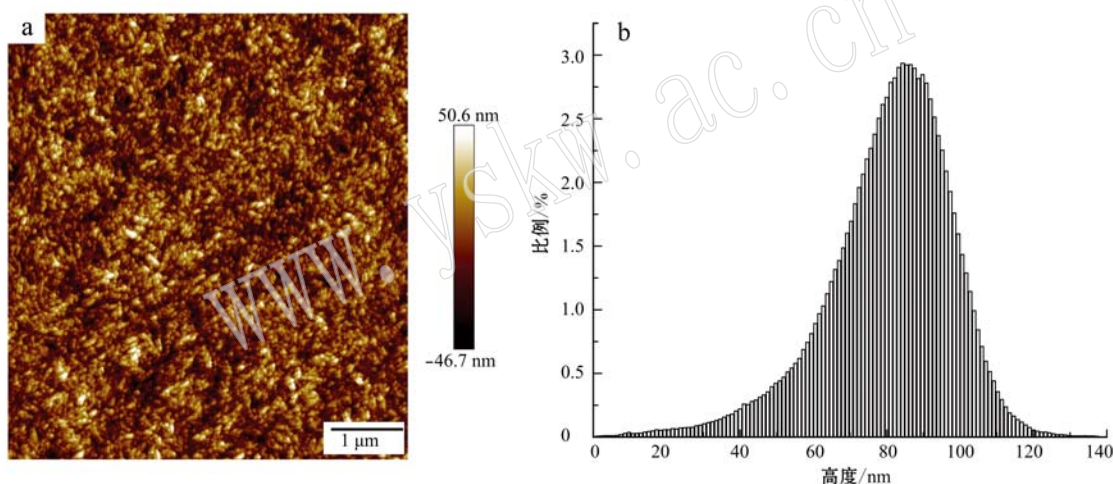


图3 赤铁矿电极 AFM 形貌图(a)和赤铁矿高度分析图(b)

Fig. 3 AFM graph hematite electrode (a) and height distribution maps of hematite electrode (b)

作为一种具有较强电子-声子耦合效应和电子-电子相关性的过渡金属半导体材料,赤铁矿具有复杂的电子结构以及优越的光学性质,其在紫外区域的吸收是由  $O^{2-}$  2p 到  $Fe^{3+}$  3d 轨道直接电子跃迁造成的,而在可见光区域的吸收是由于  $Fe^{3+}$  3d-3d 轨道电子自旋禁阻激发造成的,在 400 nm 处和 500 nm 处的 2 个吸收峰分别对应间接电子跃迁和直接电子跃迁过程 (Liu *et al.*, 2012; Vura-Weis *et al.*, 2013),因此赤铁矿电极具有良好的可见光吸收特性。

## 2.2 光电化学特征分析

为明确赤铁矿电极可见光光电催化特性,对各电极进行光电化学测试。实验表明 0.1 mol/L

为明确电极三维形貌特征,选择沉积时间为 25 min 赤铁矿电极进行原子力显微镜微观形貌图观测,可见电极表面赤铁矿薄层光滑平整,呈颗粒状均匀分布(图 3a)。通过原子力显微镜 NanoScope Analysis 软件测量电极表面颗粒尺寸,集中分布于  $52.1(\pm 1.48)$  nm  $\times$   $50.5(\pm 1.49)$  nm,对电极表面进行高度分析,可知其集中分布于 70~100 nm 范围,统计分析整体高度符合正态分布函数曲线(图 3b)。

紫外可见吸收光谱测试赤铁矿电极对可见光吸收范围,实验发现各电极对 350~600 nm 波长范围的可见光皆表现出良好吸收能力(图 4),根据谱图吸收陡边进行线性回归拟合,通过波长坐标轴截距计算赤铁矿电极光学禁带宽度为 2.0~2.1 eV,与文献中报道一致(Akl, 2004; Vayssieres *et al.*, 2005)。

NaOH 介质环境中,光照出现后,电极电流密度都显著提升近  $20 \mu A/cm^2$ ,断开光源后,电流瞬间减小至光照前状态,且现象重复性好(图 5a),尤其在含有 1 mol/L 乙醇的电解液中,光电流密度增加量更为显著(表 1)。对比两种介质环境下光电流变化量,沉积时间 10 min 的电极亮暗条件下增长量最大,在有乙醇介质环境中可达  $36.3 \mu A/cm^2$ ,因此选择此电极进行后续线性扫描伏安测试以及动力学方程拟合。

半导体材料光电催化效率与光电子-空穴分离密切相关,选取光电流密度(图 5a)最大的前 3 个赤铁矿电极研究在不同电势条件下电极催化活性差异。对比光照和暗态下在 0.1 mol/L NaOH 以及 0.1 mol/L NaOH+1 mol/L 乙醇电解液中电流-电压曲线

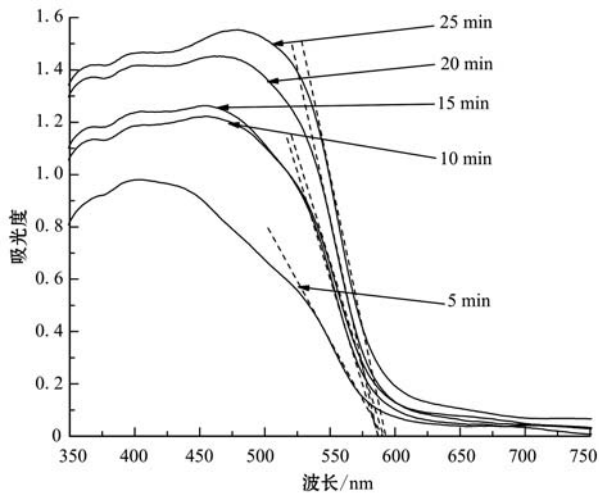


图 4 紫外-可见漫反射吸收谱

Fig. 4 Uv-vis diffuse reflection absorption spectrum

(图 5b)可知:在小于 0.5 V 低电压区,不同介质环境下暗态电流密度约为零。在 0.1 mol/L NaOH 介质中,光照时,各电压区电流都有所提升,但增幅仅为 0.3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  左右,且在 0.57 V 电势时达到最大值 0.83  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。溶液中加入乙醇作为空穴捕获剂后,电势大于 0.5 V 后光电流电流密度急剧提升,较暗电流增长近 5 倍,且沉积时间为 10 min 的电极增长量最大,说明在大于 0.57 V 恒电势条件下光电子-空穴能够有效分离,此时电极光电催化效率显著提高。

表 1 赤铁矿电极乙醇电解液中亮暗光电流密度表  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Table 1 Photocurrent density of electrodes under light and dark conditions in alcohol solution

	FTO	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min
暗电流	2.7	140.6	143.8	150.7	146.8	133.2
光电流	2.9	166.6	179.1	176.8	180.5	163.8
净增量	0.2	26.0	36.3	26.1	33.7	30.6
增长率/%	107.4	118.5	124.5	117.3	122.9	123.0

半导体材料光电催化过程中载流子浓度与溶液介质条件密切相关,为明确赤铁矿电极光电流对溶液中空穴捕获剂浓度响应情况,选用光电流提升效果较好的赤铁矿电极(沉积时间 10 min)分析 0~1 mol/L 梯度浓度乙醇作为空穴捕获剂条件下光电流差异。Langmuir-Hinshelwood 动力学方程在非均相催化反应动力学中应用广泛,也用于描述异相光化学氧化反应过程(Georgieva *et al.*, 2006),可描述为公式:

$$v = kK_p C_m / (1 + K_p C_m) \quad (1)$$

其中  $k$  为光氧化速率常数,  $K_p$  是吸附平衡常数,  $C_m$  (mol/L) 为捕获剂初始浓度。在异相光化学反应过程中,反应速率取决于表面产生的光电子-空穴对数量,载流子进入外电路产生光电流,因此电流密度可反映出反应速率(Georgieva *et al.*, 2006),因此公式(1)可转换为公式(2):

$$i_{ph} = AC_m / (C + BC_m) \quad (2)$$

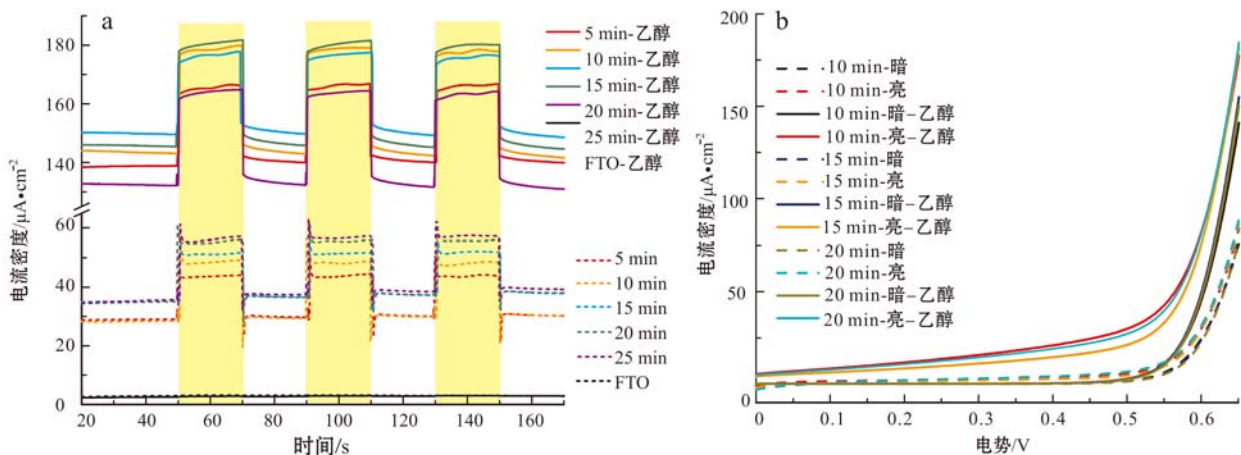


图 5 不同沉积时间赤铁矿电极光电流密度-时间曲线(a)和光照和暗态下的电流-电压曲线(10 min)(b)

Fig. 5 Photocurrent density-time curve of hematite electrode with different deposition time spans (a) and current-voltage curve under light and dark conditions (10 min) (b)

其中  $A$ 、 $B$ 、 $C$  皆为常数,公式(2)进一步转换可得公式(3):

$$1/I_{ph} = 1/A' + 1/B'C_m \quad (3)$$

其中  $A'$ 、 $B'$  为常数,由此可知  $1/I_{ph}$  与  $1/C_m$  呈线性关系,在不同浓度的乙醇环境下实验结果呈线性关系( $R^2=0.992$ )(图6)。在乙醇低浓度范围内,光电流增长幅度高,此阶段空穴为主导因素;高乙醇浓度下,电流密度变化较小,捕获剂饱和,反应速率

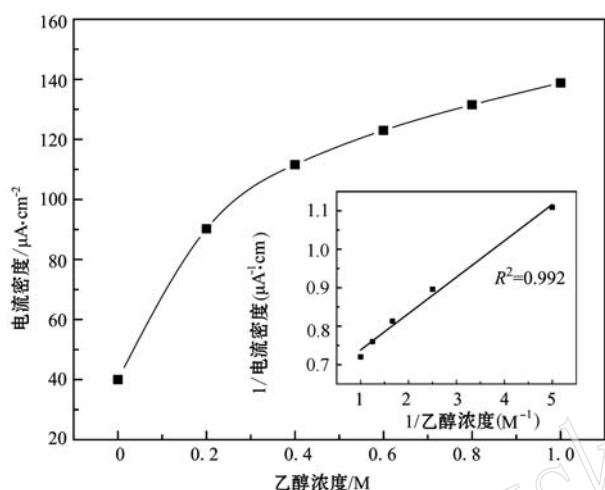


图6 光电流密度-梯度乙醇浓度曲线

(内嵌图:光电流密度倒数-乙醇浓度倒数函数关系图)

Fig. 6 Photocurrent response of hematite in the presence of alcohol with different concentrations (Insert photo: The plot of the reciprocal photocurrent as a function of the reciprocal alcohol concentration)

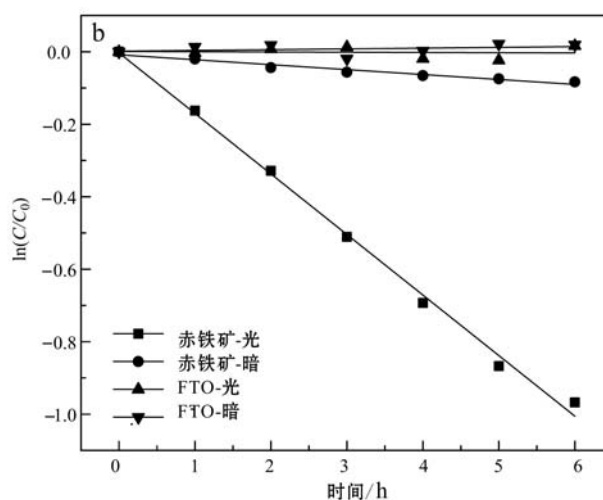
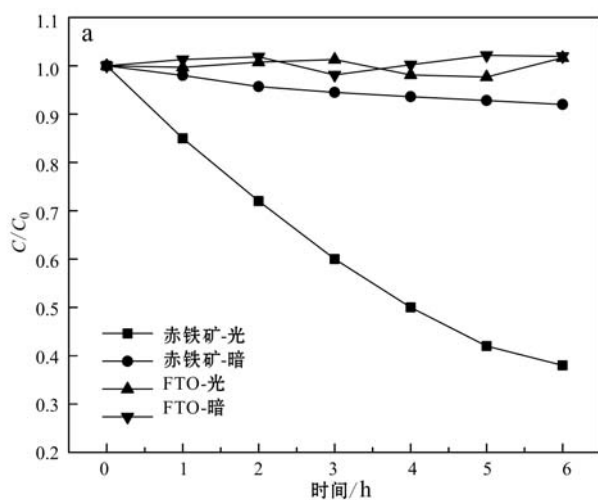


图7 苯酚光电催化降解曲线(a)和光暗条件下一级动力学模拟曲线(b)

Fig. 7 Kinetic curves of phenol photoelectrochemical degradation (a) and pseudo-first order kinetics plots curves with and without light irradiation (b)

较难进一步提升,分析可知赤铁矿电极光电化学催化反应进程符合 Langmuir-Hinshelwood 模型。

### 2.3 光电催化降解苯酚特性分析

光电化学实验表明赤铁矿电极拥有较好的可见光催化活性,选用沉积时间为 10 min 的电极研究其可见光光电催化苯酚降解活性。苯酚浓度为 10 mg/L,分析对比苯酚在光照-暗室差异条件下空白 FTO 及赤铁矿初始电极 0.65 V 恒电势条件下降解曲线(图7)可知:空白 FTO 电极在有无光照条件下苯酚皆未出现降解,与 FTO 光电流密度小(表1)相吻合。在赤铁矿电极处于暗室条件时,光催化无法出现从而无法产生光电子-空穴对,苯酚呈现少量减少趋势,可能是由于电极表面吸附所致。光照激发条件下,赤铁矿电极产出光电子-空穴对,恒电位电场条件抑制其复合使其呈定向迁移,苯酚被空穴或者空穴产生的自由基氧化(Cheng *et al.*, 2007; Shinde *et al.*, 2013)。实验表明 0.65 V 恒电势光照条件下,沉积时间为 10 min 的赤铁矿电极 6 小时光电催化苯酚降解率可达 62%,拟合一级动力学反应模型可知,反应速率常数  $k$  为  $0.16 \text{ h}^{-1}$  ( $R^2 = 0.996$ )。对比 Ti-TiO<sub>2</sub> 复合电极在 1.0 V 恒电位以及 300~400 nm 波长光照条件下  $k = 0.216$  (Benani *et al.*, 2015),可知赤铁矿可见光激发下对降解苯酚具有良好反应活性。

### 2.4 纳米赤铁矿光电催化机理分析

纳米赤铁矿电极表现出良好的半导体特性,作

为良好的过渡金属半导体材料, 2.0~2.1 eV 禁带宽度使其对 350~600 nm 波长范围光具有较好吸收能力; 可见光光电催化反应过程稳定, 符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型。可见光光电催化降解苯酚过程中, 可见光照射到电极表面, 赤铁矿产生光生电子-空穴对。阳极电势下, 定向电场形成, 光生电子-空穴对反向迁移, 空穴与溶液苯酚反应, 可以直接氧化苯酚, 亦可以在电极表面在溶液环境中形成羟基自由基, 进而氧化苯酚成中间产物甚至为  $\text{CO}_2$  (Shinde *et al.*, 2013)。因此赤铁矿电极表现出良好的可见光光电催化降解苯酚活性(图 8)。

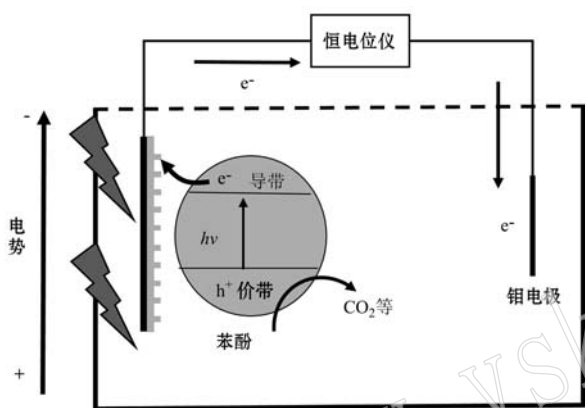


图 8 纳米赤铁矿光电催化降解苯酚机理示意图

Fig. 8 The schematic diagram of photoelectrocatalytic degradation for phenol by hematite electrode

### 3 结论

本文借助电化学方法通过时间控制法高效地合成  $\gamma\text{-FeOOH}$  前驱体, 在退火相变后制得不同厚度的纳米赤铁矿电极。XRD、Raman、AFM 对其物相及形貌进行了分析, 证实其为物相均匀单一, 颗粒尺寸为  $52.1(\pm 1.48) \text{ nm} \times 50.5(\pm 1.49) \text{ nm}$ , 表面高度集中分布于 70~100 nm 范围的纳米赤铁矿。UV-vis 表明赤铁矿电极可吸收 350~600 nm 波长范围可见光, 计算得其禁带宽度为 2.0~2.1 eV, 是良好的可见光激发半导体材料。光电流-时间曲线及电流-电压曲线等光电化学测试显示电极具有良好光电催化活性, 且光电催化反应过程符合 Langmuir-Hinshelwood 模型。0.65 V vs. SCE 恒电势可见光光照条件下, 沉积时间为 10 min 赤铁矿电极 6 h 对苯酚光电催化降解率可达 62%, 拥有较高反应活性。本文为环境矿物学研究领域提供可借鉴的光电催化研究法, 同时对赤铁矿可见光光电催化处理溶液中苯

酚等有机污染物提供了新思路。

### References

- Akl A A. 2004. Optical properties of crystalline and non-crystalline iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis[J]. Applied Surface Science, 233(1): 307~319.
- Bennani Y, Appel P and Rietveld L C. 2015. Optimisation of parameters in a solar light-induced photoelectrocatalytic process with a  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  composite electrode prepared by paint-thermal decomposition[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 305: 83~92.
- Cesar I, Kay A, Gonzalez Martinez J A, *et al.* 2006. Translucent thin film  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  photoanodes for efficient water splitting by sunlight: nanostructure-directing effect of Si-doping[J]. Journal of the American Chemical Society, 128(14): 4 582~4 583.
- Chen L C, Ho Y C, Guo W S, *et al.* 2009. Enhanced visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of phenol by carbon nanotube-doped  $\text{TiO}_2$  electrodes[J]. Electrochimica Acta, 54(15): 3 884~3 891.
- Chen Y, Wang S and Zhou T. 1998. Spectrophotometric determination of trace phenol in water after preconcentration on an organic solvent-soluble membrane filter[J]. Analytical Letters, 31(7): 1 233~1 245.
- Cheng X F, Leng W H, Liu D P, *et al.* 2007. Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped  $\text{WO}_3$  photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light[J]. Chemosphere, 68(10): 1 976~1 984.
- De Faria D L A, Venancio Silva S and De Oliveira M T. 1997. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 28(11): 873~878.
- Fujishima A. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 238: 37~38.
- Georgieva J, Armanov S, Valova E, *et al.* 2006. Preparation and photoelectrochemical characterisation of electrosynthesised titanium dioxide deposits on stainless steel substrates[J]. Electrochimica Acta, 51(10): 2 076~2 087.
- Hsu Y K, Chen Y C, Lin Y G, *et al.* 2012. Birnessite-type manganese oxides nanosheets with hole acceptor assisted photoelectrochemical activity in response to visible light[J]. Journal of Materials Chemistry, 22(6): 2 733~2 739.
- Kleiman-Shwarscstein A, Huda M N, Walsh A, *et al.* 2009. Electrodeposited aluminum-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  photoelectrodes: experiment and

- theory[J]. *Chemistry of Materials*, 22(2): 510~517.
- Liu Shouxin and Liu Hong. 2006. *Application and Foundation of Photocatalysis and Photoelectrocatalysis*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1~10(in Chinese with English abstract).
- Liu Y, Yu Y X and Zhang W D. 2012. Photoelectrochemical properties of Ni-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by electrodeposition[J]. *Electrochimica Acta*, 59: 121~127.
- Lovley D R. 2008. Extracellular electron transfer: wires, capacitors, iron lungs, and more[J]. *Geobiology*, 6(3): 225~231.
- Lu Anhuai. 2015. New advances in environmental properties of minerals [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 34(6): 795~802(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai, Lu Xiaoying, Ren Ziping, *et al.* 2000. New advances in environmental mineralogy of natural oxides and hydroxides of iron and manganese[J]. *Earth Science Frontiers*, 7(2): 473~483(in Chinese with English abstract).
- Massey M J, Baier U, Merlin R, *et al.* 1990. Effects of pressure and isotopic substitution on the Raman spectrum of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: identification of two-magnon scattering[J]. *Physical Review B*, 41(11): 7822.
- Miller E L, Paluselli D, Marsen B, *et al.* 2004. Low-temperature reactively sputtered iron oxide for thin film devices[J]. *Thin Solid Films*, 466(1): 307~313.
- Neumann-Spallart M, Shinde S S, Mahadik M, *et al.* 2013. Photoelectrochemical degradation of selected aromatic molecules[J]. *Electrochimica Acta*, 111: 830~836.
- Park C, Walker J, Tannenbaum R, *et al.* 2009. Sol-gel-derived iron oxide thin films on silicon: Surface properties and interfacial chemistry[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(9): 1843~1846.
- Philippidis N, Sotiropoulos S, Efstathiou A, *et al.* 2009. Photoelectrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO<sub>2</sub>/Ti electrodes[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 204(2): 129~136.
- Ren G, Ding H, Li Y, *et al.* 2016. Natural hematite as a low-cost and earth-abundant cathode material for performance improvement of microbial fuel cells[J]. *Catalysts*, 6(10): 157.
- Shinde S S, Bhosale C H and Rajpure K Y. 2012. Oxidative degradation of acid orange 7 using Ag-doped zinc oxide thin films[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 117: 262~268.
- Shinde S S, Bhosale C H and Rajpure K Y. 2013. Kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis: role of hydroxyl radicals[J]. *Catalysis Reviews*, 55(1): 79~133.
- Shim S H and Duffy T S. 2002. Raman spectroscopy of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 62 GPa [J]. *American Mineralogist*, 87(2~3): 318~326.
- Sivula K, Le Formal F and Grätzel M. 2011. Solar water splitting: progress using hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoelectrodes[J]. *Chem. Sus. Chem.*, 4(4): 432~449.
- Spray R L and Choi K S. 2009. Photoactivity of transparent nanocrystalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes prepared via anodic electrodeposition[J]. *Chemistry of Materials*, 21(15): 3701~3709.
- Sue K, Sato T, Kawasaki S, *et al.* 2010. Continuous hydrothermal synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles using a central collision-type micro-mixer for rapid and homogeneous nucleation at 673 K and 30 MPa [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(18): 8841~8846.
- Vayssieres L, Sathe C, Butorin S M, *et al.* 2005. One-dimensional quantum-confinement effect in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrafine nanorod arrays[J]. *Advanced Materials*, 17(19): 2320~2323.
- Vura-Weis J, Jiang C M, Liu C, *et al.* 2013. Femtosecond M<sub>2,3</sub>-edge spectroscopy of transition-metal oxides: photoinduced oxidation state change in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(21): 3667~3671.
- Wu C, Yin P, Zhu X, *et al.* 2006. Synthesis of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanorods: diameter-size and shape effects on their applications in magnetism, lithium ion battery, and gas sensors[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(36): 17806~17812.
- Yang K, Pu W, Tan Y, *et al.* 2014. Enhanced photoelectrocatalytic activity of Cr-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes modified with polyaniline[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27: 777~784.

## 附中文参考文献

- 刘守新, 刘 鸿. 2006. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社材料科学与工程出版中心, 1~10.
- 鲁安怀. 2015. 矿物学环境属性研究新进展[J]. 岩石矿物学杂志, 34(6): 795~802.
- 鲁安怀, 卢晓英, 任子平, 等. 2000. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J]. 地学前缘, 7(2): 473~483.