

晶面依赖 Fe_2O_3 电催化降解有机污染物性能研究

杨祥龙¹ 沈晚秋² 丁星¹ 陈浩¹

1.华中农业大学理学院,武汉 430070; 2.华中师范大学化学学院/环境与应用化学研究所/
农药与化学教育部重点实验室,武汉 430079

摘要 采用溶剂热法和水热法分别调控合成 2 种不同晶面暴露的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 通过 X-射线粉末衍射、场发射扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜等表征手段证实 2 种 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分别为{001}晶面暴露的纳米片和{110}晶面暴露的纳米棒结构。将 2 种 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 应用于电-Fenton 去除有机污染物, 电催化降解测试表明, 将 2 种 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分别负载在碳纤维(CF)上作为阴极材料降解罗丹明 B、甲基蓝和阿特拉津等有机污染物时, 均表现出稳定的去除能力, 且{110}晶面暴露的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米棒活性远高于{001}晶面暴露的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片。电化学分析结果表明, {110}晶面暴露的 Fe_2O_3 相比于{001}晶面暴露的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 具有更强的电子传递能力, 在通电条件下其表面的 Fe(III)更容易被还原成 Fe(II); 而生成的 Fe(II)会进一步促进 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 等含氧活性物质的生成, 进而提高有机污染物的降解效率。

关键词 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 晶面暴露; 电 Fenton; 罗丹明 B; 阿特拉津

中图分类号 TQ 426.8; X 52 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2018)03-0061-07

随着社会的飞速发展, 环境污染问题日益严峻, 尤其是染料和农药等所带来的水污染问题亟待解决^[1-2]。在众多的水污染处理方法中, 类 Fenton 氧化技术作为典型的高级氧化技术, 凭借其高效、环境友好、循环可逆等优点受到了研究者的广泛青睐^[3-4]。研究者已开发出众多的类 Fenton 氧化技术, 如电 Fenton 技术、气蚀 Fenton 技术、微波 Fenton 技术、非均相 Fenton 技术等^[5-6]。其中, 电 Fenton 技术将电解技术与 Fenton 技术结合, 因具有高活性、催化剂可回收等优点而成为研究热点。例如, Kurt 等^[7]考察了电 Fenton 技术处理皮革工业污水 COD 的降解效能, 发现在 10 min 内, 污水的 COD 去除率可达 60%~70%, 其中硫化物接近完全去除。此外, Babuponnusami 等^[8]构建了异相纳米零价铁光电 Fenton 体系处理苯酚, 发现一定范围内, 通过增大电流密度可明显提高苯酚的降解率。

在电 Fenton 研究领域, 阴极材料的开发是构建高效电 Fenton 体系的关键所在。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是典型的 n 型半导体, 其带隙较窄, 约为 2.0~2.2 eV, 且具有较高的氧化还原电势, 目前在电催化、光催化及锂离子电池等领域均有广泛应用。例如, Apte 等^[9]合

成了粒径为 25~55 nm 的棒状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒, 并将其用于光催化分解 H_2S 。Wang 等^[10]调控制备了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中空微球, 其作为锂离子电池阳极对应的循环容量高达 710 (mA·h)/g。近年来, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为阴极材料, 在电 Fenton 领域亦表现出了极高的活性。以电 Fenton 降解水中污染物为例, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在较低的电位作用下会源源不断地被还原生成 Fe(II), 而 Fe(II)可参与到后续的分子氧活化反应中, 进而产生活性氧物质, 达到降解污染物的目的。此外, Li 等^[11]合成了 $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料, 并将其用于广泛 pH 条件下的 RhB 降解。Zhao 等^[12]以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe}_2\text{O}_3$ /活性炭凝胶为阴极, 也实现了苯酚的高效去除。

材料的表面结构与其理化性质紧密相关, 表面结构的不同意味着其表面原子和电荷分布的差异, 进而决定其活性的差异^[13-14]。自{001}晶面暴露 TiO_2 优异的光催化性能被报道以来, 晶面调控对材料理化性质的影响越来越受到研究者的关注^[15-16]。Zhou 等^[17]研究了光 Fenton 体系下, 不同晶面暴露的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化降解罗丹明 B 的机制, 发现了

收稿日期: 2018-01-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(21607047, 51572101); 湖北省青年基金项目(2016CFB193)

杨祥龙, 博士研究生. 研究方向: 纳米材料及环境催化. E-mail: xianglongyang@foxmail.com

通信作者: 丁星, 博士, 讲师. 研究方向: 纳米材料及环境催化. E-mail: dingx@mail.hzau.edu.cn

α - Fe_2O_3 基于晶面依赖的光催化活性。然而,关于不同晶面暴露的 α - Fe_2O_3 在电 Fenton 降解有机污染物方面的研究却鲜有报道。

基于上述研究背景,笔者采用溶剂热法和水热法分别调控合成了 $\{001\}$ 与 $\{110\}$ 2 种不同晶面暴露的 α - Fe_2O_3 , 并将合成的样品负载于 ACF 上作为阴极材料。以罗丹明 B、甲基蓝及阿特拉津等为目标污染物研究了 $\{001\}$ 晶面暴露 Fe_2O_3 ($001\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 和 $\{110\}$ 晶面暴露 Fe_2O_3 ($110\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 的电催化氧化性能。同时,还通过对照组捕获实验和电化学测试,初步探究了基于 α - Fe_2O_3 晶面依赖的电催化降解活性,揭示污染物降解机制,为后续设计合成高活性催化剂提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

1) 仪器。pH 计, pH S-25 型(上海雷磁); 回旋式振荡器, HY-5 型(金坛市鸿科仪器); X-射线粉末衍射仪, D8 型(德国 Bruker 公司); 扫描电子显微镜, JSM 6700-F 型(日本 JEOL 公司); 透射电子显微镜, JEM-200CX 型(日本 JEOL 公司); 紫外可见漫反射光谱仪, Shimadzu 2550 型(日本 Shimadzu 公司); 氮吸附比表面测定仪, ASAP 2460(美国 Micromeritics 公司)。

2) 试剂。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 、 CH_3COONa 、 NaOH 、 Na_2SO_4 、硫酸、无水乙醇、异丙醇、罗丹明 B(RhB)、甲基蓝(MB)等均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 阿特拉津(atrazine, 标准品, Sigma-Aldrich 公司); 去离子水($18.24 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 材料的制备与表征

1) $\{001\}$ 晶面暴露 α - Fe_2O_3 纳米片的制备^[18]。将 1.092 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体溶于 40 mL 乙醇中, 加入 2.8 mL H_2O 搅拌至溶解, 加入 3.2 g CH_3COONa , 转入 100 mL 反应釜。180 °C 反应 12 h 后, 将样品离心, 水洗, 乙醇洗, 得到的红褐色固体产物在烘箱下烘干, 记为 $001\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

2) $\{110\}$ 晶面暴露 α - Fe_2O_3 纳米棒的制备^[19]。将 1.76 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体与 8.69 g 的 NH_4Cl 固体溶于 100 mL 的蒸馏水中, 搅拌 30 min 至完全溶解后, 转入 120 mL 反应釜。120 °C 反应 12 h 后, 将样品离心, 水洗, 乙醇洗, 得到的黄棕色固体产物在烘箱下烘干, 得到前驱体 FeOOH 。之后将 FeOOH 在马弗炉中 550 °C 煅烧 12 h, 即得到所需

样品, 记为 $110\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

3) 合成材料的表征。采用 XRD、SEM、TEM、BET、电化学测试等方法对复合材料进行表征。

1.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 电极的制备

取 5 mg 合成的氧化铁样品分散至异丙醇与 Nafion 溶液(全氟磺酸型聚合物溶液) 体积比为 20 : 1 的溶液中, 超声 30 min, 待固体完全分散均匀后, 用移液枪将分散液均匀滴到活化碳纤维(ACF)上, 之后于 80 °C 干燥 30 min, 即得 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 电极。

1.4 降解有机污染物的三电极双池体系

实验采用 CHI660D 型电化学分析仪, 在标准的三电极体系中进行测试, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 电极为工作电极, 50 mmol/L 的 Na_2SO_4 溶液为电解质。此外还采用质子交换膜将阴极和阳极隔开, 防止阳极 Pt 氧化对污染物降解的干扰。反应装置如图 1 所示。测试过程中, 电压设为 1.1 V, 并以 5 mL/min 的流量向 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 侧通入空气。实验选取罗丹明 B、甲基蓝和阿特拉津等污染物作为降解对象, 并以罗丹明 B 为模型污染物考察样品的脱色效果和降解过程产生的活性氧物质, 探究反应机制。

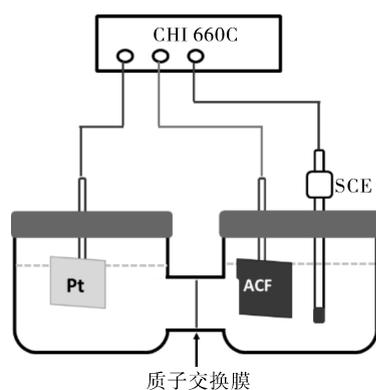


图 1 双池体系降解污染物装置图

Fig.1 Degradation system for target pollutants

1.5 体系中溶解性亚铁含量的测定

在通入 Ar 条件下, 按照反应条件进行 4 h, 然后将 ACF 放入 1 mol/L HCl 中充分超声振荡 1 h, 使反应过程中产生的 Fe(II) 洗脱下来, 所得到的溶液用邻二氮菲显色法测 Fe(II) 含量^[20], 为减少测量误差, 所负载的 Fe_2O_3 为原来总量的 2 倍即 10 mg。

2 结果与分析

2.1 α - Fe_2O_3 的结构表征

1) 晶体结构分析。图 2 为 2 种不同晶面暴露

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的X-射线衍射(XRD)图谱。由图2可发现2种样品都具有较强的衍射峰,衍射峰位置与标准卡片(JCPDS No.33-664)相符,表明2种样品都具有较高的结晶度和纯度。此外,由图2可知,2种样品的衍射峰相对强度不同,反映其晶面暴露的差异。

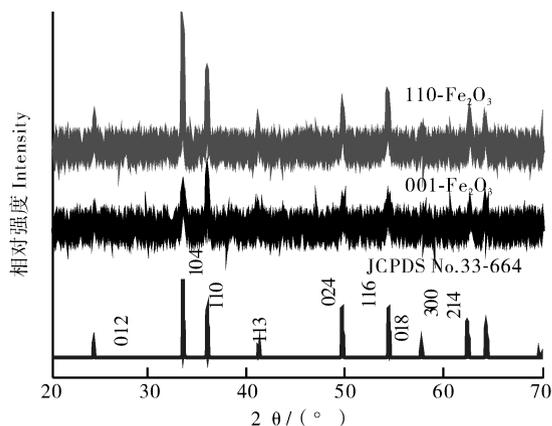


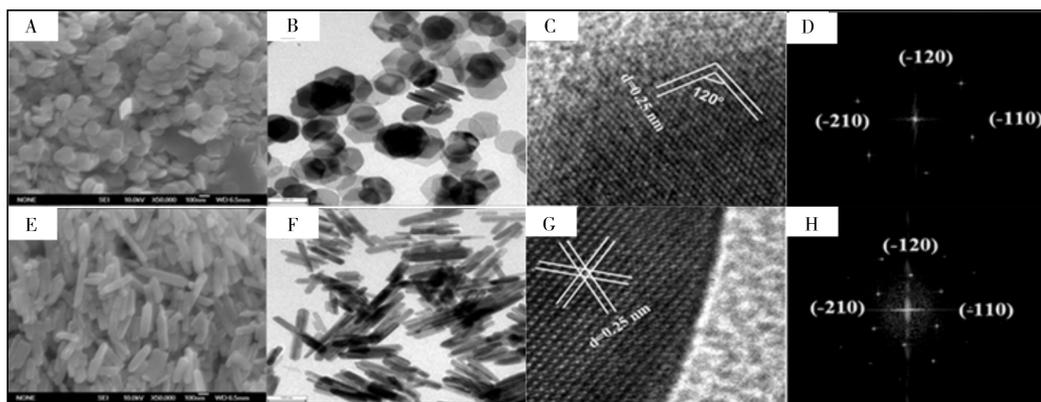
图2 不同晶面暴露的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的XRD图

Fig.2 XRD patterns of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with different exposed facets

2)形貌分析。图3A与3B分别为 $\{001\}$ 晶面暴露 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的扫描电镜(SEM)图和透射电镜(TEM)图。由图3A,B可知,制得的 $001\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 呈规则的正六边形纳米片状,纳米片的宽度约为80 nm,厚度约为16 nm。此外,由图3C的高分辨透射电镜(HRTEM)图可以清楚地测得0.25 nm的晶格间距,对应 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (110) 、 (-120) 或 (-210) 面,与图3D的快速傅里叶变换(FFT)结果一致。与 $001\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不同,图3E的SEM图与图3F的TEM图显示,制备的 $110\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 呈规则的纳米棒状,其长、宽、高分别约为450、80、60 nm。图3G中的晶格间距也为0.25 nm,结合图3H,可推测其对应 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (110) 、 (-120) 和 (-210) 面。由此可得,纳米棒的基本面为 $\{001\}$ 晶面,同时沿着 $\{001\}$ 晶面方向,纳米棒的主要暴露晶面为 $\{110\}$ 晶面。

2.2 不同晶面暴露 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电催化降解有机染料的活性

为了研究不同晶面暴露的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在通电条件



A-D:分别为 $001\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的SEM、TEM、HRTEM和FFT图 SEM images, TEM images, HRTEM images and corresponding FFT patterns of $001\text{-Fe}_2\text{O}_3$; E-H:分别为 $110\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的SEM、TEM、HRTEM和FFT图 SEM images, TEM images, HRTEM images and corresponding FFT patterns of $110\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

图3 $001\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 $110\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的SEM、TEM、HRTEM和FFT图

Fig.3 SEM images, TEM images, HRTEM images and corresponding FFT patterns of $001\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $110\text{-Fe}_2\text{O}_3$

下的降解活性,首先研究了样品降解RhB的性能,结果如图4所示。图4A中的空白实验显示单纯的ACF在通电条件下几乎无RhB降解性能,而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体的负载明显促进了RhB的降解。通电75 min后, $110\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $001\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 降解RhB的效率分别为66%和46%,表明 $110\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的降解活性优于 $001\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。2种 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 去除RhB的速率曲线均符合一级动力学方程(图4B),对应的速率常数分别为 1.3×10^{-2} 、 $7.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。

催化剂的活性与其比表面积紧密相关,为了衡

量比表面积在降解活性上所起作用,将RhB降解速率常数进行归一化处理。在扣除比表面积($S_{\text{Bet}}(001) = 20.9 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{Bet}}(110) = 2.6 \text{ m}^2/\text{g}$)的影响后, $110\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对应的速率常数为 $5.1 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$,明显高于 $001\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对应的 $3.6 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ 。这一结果表明,比表面积不同并不是导致2种 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 降解活性差异的主要原因。

除了比表面的影响,目标污染物所带电荷也是影响其在电极上吸附、降解的重要因素^[21-22]。因此,

除了带负电的 RhB,还选择了带正电荷的染料 MB,以及无色的除草剂阿特拉津进行降解测试,污染物初始质量浓度为 5 mg/L,降解结果如图 5 所示。与 RhB 降解结果类似,无 Fe_2O_3 负载的 ACF 在通电条件下几乎无 MB 和阿特拉津降解活性。且无论是

对 MB 还是对阿特拉津的降解,110- Fe_2O_3 的降解活性均优于 001- Fe_2O_3 。这一结果排除了不同污染物在电极上的吸附性对降解活性的影响,进一步证明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的降解活性与其所暴露的晶面紧密相关。

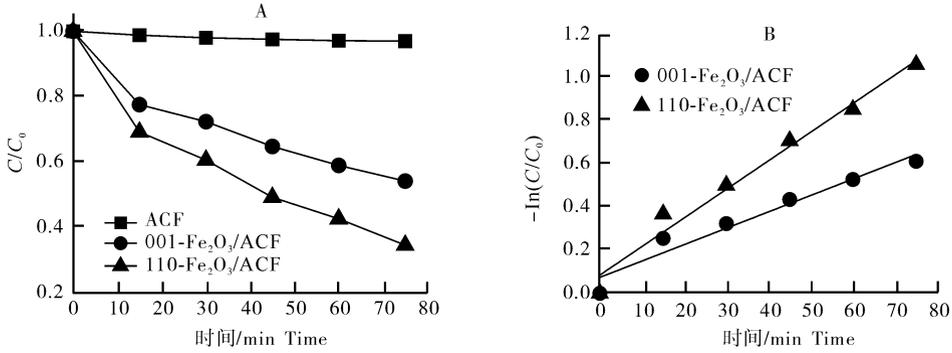


图 4 RhB 的降解曲线(A)和对应的一级动力学拟合(B)

Fig.4 The degradation of RhB and dependence of $-\ln(C/C_0)$ on reaction time

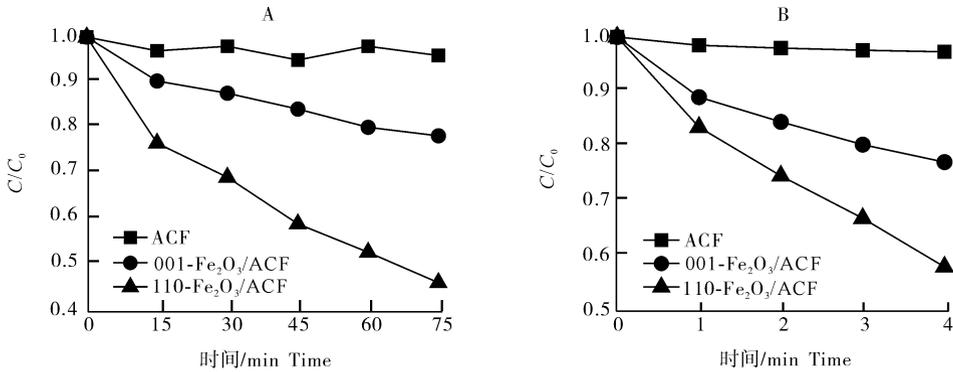


图 5 甲基蓝(A)和阿特拉津(B)的降解曲线

Fig.5 The degradation of MB(A) and atrazine(B)

除了催化活性外,稳定性也是决定催化剂能否应用于实际的重要因素。因此,首先通过循环降解 RhB 实验考察了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 体系 Fe 循环的稳定性。如图 6 所示,无论 Fe_2O_3 的暴露晶面为

{001} 还是 {110} 面,RhB 的降解速率在 3 次循环过程中并没有明显减弱,说明在两种晶面表面,降解反应都能够持续不断地发生。

2.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 体系电催化降解罗丹明 B 机制

为了揭示 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在通电条件下去除有机污染物的机制,选择 RhB 在 110- Fe_2O_3 负载的 ACF 电极上的降解为模型体系进行研究。如图 7A 所示,首先测定了 5 mg 110- Fe_2O_3 负载在 ACF 上和直接置于溶液中 RhB 的降解情况。由图 7A 可知,直接置于溶液中的 110- Fe_2O_3 基本无 RhB 降解活性;而通电情况下, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 电极对 RhB 的降解效果则很强。这一结果表明,降解反应发生在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 电极表面,而不是溶液中。因此,可以推测在通电条件下, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 电极上 110- Fe_2O_3 中的 Fe(III)先被还原为 Fe(II),随后活化分子氧进行下

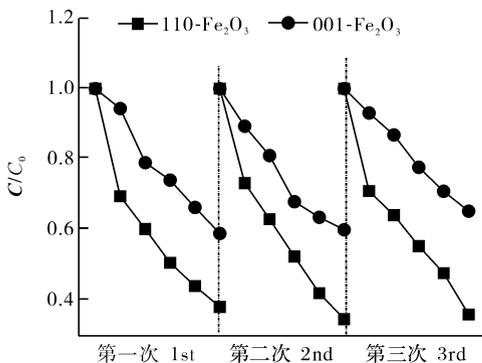


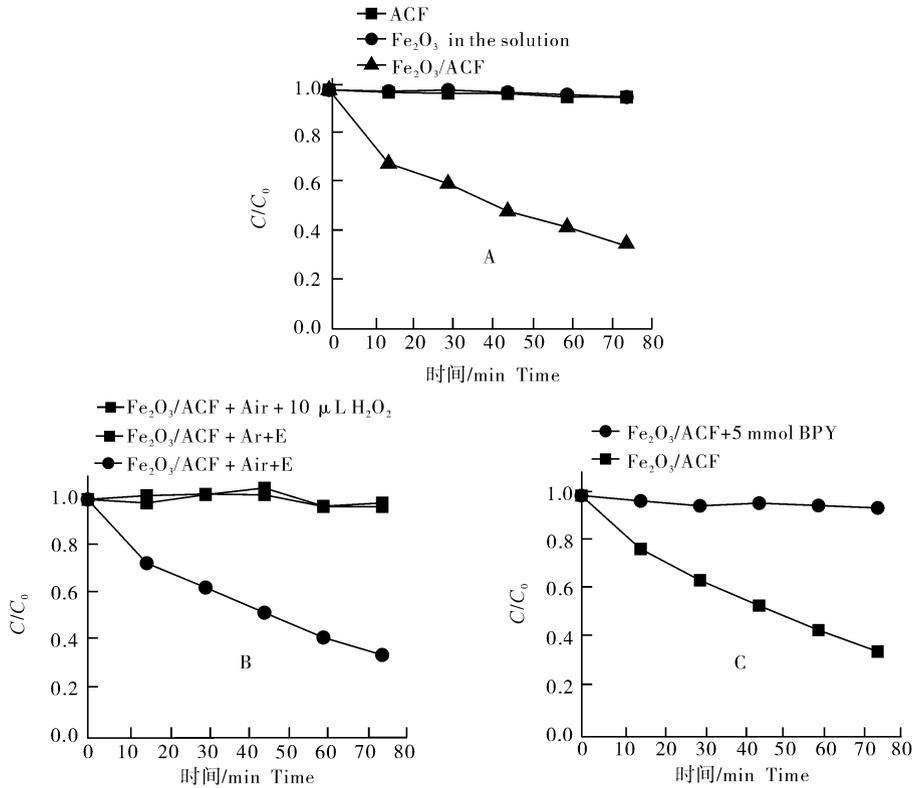
图 6 RhB 降解循环测试

Fig.6 The recycle degradation test of RhB

一步的反应。

为证实猜想,对比在 Fe₂O₃/Air/E(空气、通电),Fe₂O₃/Ar/E(氩气、通电)和 Fe₂O₃/Air/H₂O₂(空气、通电、外加 H₂O₂)体系中 RhB 的降解情况。由图 7B 可知,在 Fe₂O₃/Ar/E 与 Fe₂O₃/Air/H₂O₂ 体系中,RhB 均不能被降解;而 Fe₂O₃/Air/E 体系中 RhB 的降解效率却得到大幅度的提升。这一结果表明,降解反应的发生必须有 O₂ 的参与;且 H₂O₂ 无法直接在 Fe₂O₃/ACF 电极表面分解。只

有在通电的条件下,Fe₂O₃/ACF 电极才能活化分子氧,促进 RhB 的降解。此外,为了证实通电时 Fe₂O₃/ACF 电极上 110-Fe₂O₃ 中的 Fe(III) 先被还原为 Fe(II),采用联吡啶抑制法,通过比较在加入联吡啶前后 RhB 的降解情况确定 Fe(II) 的生成与否。如图 7C 所示,当向体系中加入 5 mmol 联吡啶,RhB 的降解基本上被完全抑制,说明在降解过程中,Fe₂O₃/ACF 电极表面确实先产生了大量 Fe(II)。上述实验结果与我们的推测一致,即在通



A: Fe₂O₃ 负载在 ACF 上或直接置于溶液中降解 RhB The RhB removal with Fe₂O₃ coated on the ACF or in the solution directly; B: 在 Fe₂O₃/Air/E、Fe₂O₃/Ar/E 和 Fe₂O₃/Air/H₂O₂ 体系中降解 RhB The RhB removal by Fe₂O₃/Air/E, Fe₂O₃/Ar/E and Fe₂O₃/Air/H₂O₂ system; C: 加入联吡啶前后 RhB 的降解 The RhB removal in the absence or presence of BPY.

图 7 不同条件下 RhB 的降解

Fig.7 The degradation of RhB under different conditions

电条件下,Fe(III) 先被电还原产生 Fe(II),产生的 Fe(II) 再进一步参与到活化分子氧降解 RhB 的过程中。

为了进一步探明影响 Fe(II) 生成的因素,测试样品在开路电压条件下的阻抗,分析电子在 2 种 α-Fe₂O₃ 上的传输速率。如图 8 所示,110-Fe₂O₃ 的阻抗明显小于 001-Fe₂O₃ 的,说明 Fe(III) 在 110-Fe₂O₃ 上可能更容易接受电子被还原为 Fe(II),进而活化更多的分子氧进行降解反应。

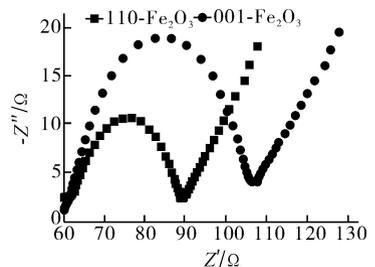


图 8 001-Fe₂O₃ 和 110-Fe₂O₃ 的电化学阻抗图
Fig.8 Electrochemical impedance spectra of 001-Fe₂O₃ and 110-Fe₂O₃

3 讨论

电化学氧化降解污染物实验结果显示,110- Fe_2O_3 的电化学氧化性能远高于 001- Fe_2O_3 ,且表面亚铁在污染物降解过程中起着重要作用。而阻抗分析结果表明,相比于 001- Fe_2O_3 ,110- Fe_2O_3 具有更强的电子传递能力,因而可产生更多的表面亚铁。因此,结合以上分析可推断出合理的反应机制如下:如图 9 所示,在通电条件下,2 种 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对应的电极表面均有 $\text{Fe}(\text{III})$ 被还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ 的现象,如式(1)。由于 110- Fe_2O_3 电子传递速率明显优于 001- Fe_2O_3 ,因此,其表面产生 $\text{Fe}(\text{II})$ 的能力远高于 001- Fe_2O_3 。而已有文献报道电极表面的 $\text{Fe}(\text{II})$ 能促进活性物质的产生^[17]。因此,虽然 2 种晶面表面都有 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成,如式(2)和(3),但由于 110- Fe_2O_3 表面有更多的 $\text{Fe}(\text{II})$ 产生,更多的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 等活性物质会在其表面产生并参与到后续的有机物降解过程中,从而显著提高污染物的降解效率。

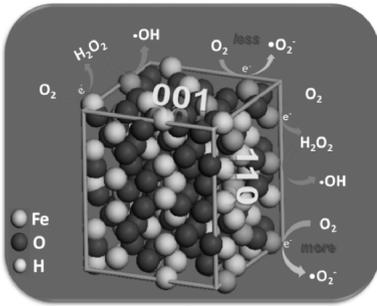
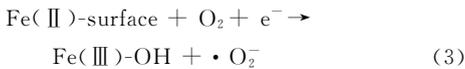
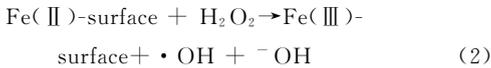
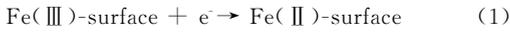


图 9 催化机制示意图

Fig.9 The schematic diagram of mechanism

参 考 文 献

- [1] ZHANG Q, YING G, PAN C, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental science & technology*, 2015, 49: 6772-6782.
- [2] 王尹, 梁晨楠, 杨子欣, 等. 气体模板法 FeMoO_4 中空微球的合成及其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的光催化还原[J]. *华中农业大学学报*, 2017, 36(6): 68-76.
- [3] LI N, WANG P, ZUO C, et al. Microwave-enhanced Fenton process for DMSO-containing wastewater[J]. *Environmental engineering science*, 2010, 27: 271-280.
- [4] KALLEL M, BELAID C, MECCHICI T, et al. Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron[J]. *Chemical engineering journal*, 2009, 150: 391-395.
- [5] 徐明俊. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超薄纳米片的制备及其可见光芬顿降解水中双酚 S 的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [6] 张玉. 微纳米结构铁及铁基复合物类芬顿降解有机物/灭菌性能研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2015.
- [7] KURT U, APAYDIN O, GONULLU M T. Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process[J]. *Journal of hazardous materials*, 2007, 143: 33-40.
- [8] BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron[J]. *Separation and purification technology*, 2012, 98: 130-135.
- [9] APTE S K, NAIK S D, SONAWANE R S, et al. Synthesis of nanosize-necked structure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and its photocatalytic activity[J]. *Journal of the American ceramic society*, 2007, 90: 412-414.
- [10] WANG B, CHEN J S, WU H B, et al. Quasiemulsion-templated formation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hollow spheres with enhanced lithium storage properties[J]. *Journal of the American chemical society*, 2011, 133: 17146-17148.
- [11] LI J, AI Z, ZHANG L. Design of a neutral electro-Fenton system with $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ composite cathode for wastewater treatment[J]. *Journal of hazardous materials*, 2009, 164: 18-25.
- [12] ZHAO H, WANG Y, WANG Y. Electro-Fenton oxidation of pesticides with a novel $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{activated carbon}$ aerogel cathode: high activity, wide pH range and catalytic mechanism[J]. *Applied catalysis B-environmental*, 2012, 125: 120-127.
- [13] ZHAO K, ZHANG L, WANG J, et al. Surface structure-dependent molecular oxygen activation of BiOCl single-crystalline nanosheets[J]. *Journal of the American chemical society*, 2013, 135: 15750-15753.
- [14] 谭海燕, 石新雨, 王权, 等. (111) 晶面暴露的 NiO 纳米催化剂的制备及其 CO 催化氧化性能[J]. *华中农业大学学报*, 2017, 36(4): 50-54.
- [15] YANG H G, SUN C H, QIAO S Z, et al. Anatase TiO_2 single crystals with a large percentage of reactive facets[J]. *Nature*, 2008, 453: 638-641.
- [16] YU J, LOW J, XIAO W, et al. Enhanced photocatalytic CO_2 -reduction activity of anatase TiO_2 by coexposed {001} and {101} facets[J]. *Journal of the American chemical society*, 2014, 136: 8839-8842.
- [17] ZHOU X, LAN J, LIU G, et al. Facet-mediated photodegradation of organic dye over hematite architectures by visible light

- [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2012, 51: 178-182.
- [18] CHEN L, YANG X, CHEN J, et al. Continuous shape- and spectroscopy-tuning of hematite nanocrystals [J]. *Inorganic chemistry*, 2010, 49: 8411-8420.
- [19] WU C, YIN P, ZHU X, et al. Synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanorods: diameter-size and shape effects on their applications in magnetism, lithium ion battery, and gas sensors [J]. *Journal of physical chemistry B*, 2006, 110: 17806-17812.
- [20] HARVEY A, SMART J, AMIS E. Simultaneous spectrophotometric determination of iron(II) and total iron with 1, 10-phenanthroline [J]. *Analytical chemistry*, 1955, 27(1): 26-29.
- [21] FORGACS E, CSERHATI T, OROS G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review [J]. *Environment international*, 2004, 30: 953-971.
- [22] LACHHEB H, PUZENAT E, HOUAS A, et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania [J]. *Applied catalysis B-environmental*, 2002, 39: 75-90.

Electro-catalytic degradation of organic pollutants by facets exposed $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

YANG Xianglong¹ SHEN Wanqiu² DING Xing¹ CHEN Hao¹

1. *College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;*

2. *Key Laboratory of Pesticide & Chemical Biology of Ministry of Education,*

Institute of Environmental & Applied Chemistry, College of Chemistry,

Central China Normal University, Wuhan 430079, China

Abstract Different facets exposed $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were synthesised and utilized to remove organic contaminants via electric-Fenton method. Systemic characterizations including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) reveal that the dominated planes of prepared $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanosheets and nanorods are {001} and {110} facets, respectively. Both 001- Fe_2O_3 and 110- Fe_2O_3 deposited CF cathode demonstrates sustainable activity for electrocatalytic removal of typical organic pollutants including RhB, MB and atrazine. The activity of 110- Fe_2O_3 is much higher than that of 001- Fe_2O_3 . This can be attributed to its stronger ability for $\text{Fe}(\text{II})$ generation based on the corresponding electrochemical analysis, from which the electron transport capacity of 110- Fe_2O_3 is found to be much higher than that of 001- Fe_2O_3 . The resulting $\text{Fe}(\text{II})$ thus accelerates the formation of reactive oxygen species like $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{O}_2^-$, which subsequently promotes the degradation of target contaminants.

Keywords $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; facet exposed; electric Fenton; RhB; atrazine

(责任编辑:陆文昌)