

α -Fe₂O₃ 空心球的水热法制备及其对苯酚的吸附性能

袁晓卫¹ 杨 骞¹ 刘 琦^{*,1,2} 于丽丽¹ 陈 群¹ 徐 正²

(¹江苏工业学院化学化工学院,江苏省精细石油化工重点实验室,常州 213164)

(²南京大学配位化学国家重点实验室,南京 210093)

摘要:以铁氰化钾、磷酸二氢铵等为反应物,采用水热法合成了 α -Fe₂O₃ 空心球,并用 XRD,TEM,FESEM(场发射扫描电镜)、UV-Vis 和低温氮吸附脱附对其进行了表征。结果表明, α -Fe₂O₃ 空心球直径在 200~560 nm 之间,其 BET 比表面积为 80 m²·g⁻¹,平均孔径为 8.5 nm。考察了反应时间、反应物用量和反应温度等对 α -Fe₂O₃ 空心球形貌和大小的影响,提出了其可能的形成机理。研究了室温下 α -Fe₂O₃ 空心球吸附苯酚的性能,吸附达平衡时,其吸附苯酚的量达 97 mg·g⁻¹。

关键词:氧化铁空心球; 纳米材料; 吸附

中图分类号: O614.83[†]; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)02-0285-08

α -Fe₂O₃ Hollow Spheres: Hydrothermal Synthesis and Phenol Adsorption Performance

YUAN Xiao-Wei¹ YANG Qian¹ LIU Qi^{*,1,2} YU Li-Li¹ CHEN Qun¹ XU Zheng²

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering and Jiangsu Province Key Laboratory of Fine Petro-chemical Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, Jiangsu 213164)

(²The State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Using potassium ferricyanide, NH₄H₂PO₄ as the reactants, α -Fe₂O₃ hollow spheres were synthesized by a hydrothermal method. The samples were characterized by TEM, XRD, FESEM(field-emission scanning electron microscope), UV-Vis spectroscopy and low temperature nitrogen adsorption-desorption. The results show that the diameter of α -Fe₂O₃ hollow spheres is 200~560 nm, and the BET surface area and the average diameter of pore is 80 m²·g⁻¹ and 8.5 nm, respectively. The effect of the reaction time, the amount of reactant and the reaction temperature on the morphology and size of α -Fe₂O₃ hollow spheres was examined. The formation mechanism of the hollow spheres was proposed. The adsorption performance of α -Fe₂O₃ hollow spheres to phenol was investigated at room temperature, and the capacity for phenol adsorption was 97 mg·g⁻¹ when the balance of adsorption was reached.

Key words: α -Fe₂O₃ hollow spheres; nanomaterials; adsorption

空心球纳米结构材料具有较低的密度和较高的表面积等独特的性质,在催化、低密度结构材料、药物载体、化学传感器和电极材料等许多领域都有潜在的应用价值^[1],有关这类材料的制备和性能研究是目前纳米材料研究的一个热点领域,其中金属、金属氧化物空心球的制备尤其受到人们的关

注。制备空心球纳米结构材料,一般来说,有两条途径。一条途径是基于利用各种可移去的模板来制备空心球结构材料,这样的模板包括硬模板和软模板,如聚合物微球^[2]、二氧化硅纳米微米级小球^[3-4]、微胶束液滴^[5]、液晶^[6]、表面活性剂囊泡^[7]、聚合物胶束^[9]、功能表面活性剂胶束^[12]、金属纳米粒子^[13]等,比如刘琦

收稿日期:2009-08-12。收修改稿日期:2009-11-23。

国家自然科学基金(No.20671045, 20971060);南京大学配位化学国家重点实验室自然科学基金和江苏省科技创新团队资助项目。

*通讯联系人。E-mail:liuqi62@163.com; Tel: 0519-86330185; 会员登记号:S060018987P。

第一作者:袁晓卫,女,25岁,硕士研究生;研究方向:功能纳米材料。

等^[12]利用水热处理 $\text{Ni}(\text{DS})_2$ 和 NaH_2PO_2 的碱性溶液制备了纳米/微米级的镍空心球。另一条途径是利用一些物理现象, 比如 Kirkendall 效应或 Ostwald 陈化^[14-17], 来制备空心球纳米结构材料, 比如, Alivisatos 和其合作者^[14]利用 Kirkendall 效应合成了氧化钴空心纳米晶。利用温和的水热过程^[18-19], γ -辐射^[20], 超声波法^[21]也可以制备空心球纳米结构材料。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是一种 n 型半导体材料, 常温下能隙 $E=2.2\text{ eV}$, 在催化剂^[22]、颜料、光电极^[23]和传感器^[24]方面有广泛的应用。基于氧化铁的性能和应用, 人们合成了各种形状的氧化铁纳米粒子, 例如球形, 立方体, 椭球, 纺锤型, 圆盘型, 六角型和花形等^[25]。由于氧化铁空心纳米结构材料在催化、医药载体、锂离子电池和水处理等许多领域上都有潜在的应用, 有关它的合成也引起了人们关注^[26-30]。Thomas 等^[26]利用金属盐和碳氢化合物为原料, 经过锻烧等步骤, 制备了氧化铁等各种金属氧化物空心球; Chen 等^[27]利用二甲苯作溶剂, 制备了针形的空心氧化铁; 最近, Chu 等^[17]采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)辅助的水热法制备了氧化铁空心球; 而 Tang 等^[28]采用水热法合成了针形和球形的空心氧化铁。但开发合成步骤简便、成本低、产率高的制备 Fe_2O_3 空心球的新方法, 仍然很有价值。本文利用铁氰化钾等为原料, 采用水热法高产率制备了球壳具有介孔结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球, 并研究了其吸附苯酚的性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

样品的 XRD 采用日本理学 D/Max2500PC 型 X-射线衍射仪测定, $\text{Cu K}\alpha$ (经 $K\alpha_2$ 剥离处理, $\lambda=0.154056\text{ nm}$), 石墨单色器滤波, 功率: $40\text{ kV}\times 100\text{ mA}$, 扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ$, 闪烁计数器记录 X 射线的强度; 样品的透射电镜图利用荷兰 PHILIPS-FEI 公司 TECNAI-12 透射电子显微镜测定, 加速电压 120 kV ; 样品的扫描电镜图及能谱图利用日本日立公司 S-4800 扫描电子显微镜测定, 加速电压 15 kV ; 样品的 N_2 吸附-脱附等温线和相应的孔径分布图是在 Micromeritics 公司 ASAP2010C 表面孔径吸附仪上记录。样品的紫外-可见光谱图在 UV-2501PC 紫外-可见光谱仪上记录。实验中所用的试剂及溶剂均为国产分析纯, 使用前未经纯化。

1.2 Fe_2O_3 空心球的制备

氧化铁空心球的典型制备: 将铁氰化钾(0.375 g),

无水硫酸钠(0.081 g) 和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(0.02 g) 依次加入到内衬聚四氟乙烯的高压釜(容积为 50 mL)中, 再加入 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸二氢铵溶液 40 mL , 在室温下搅拌使之完全溶解, 待溶液为橙黄色透明溶液时, 将高压釜密封, 放入烘箱, 在 180°C 恒温 8 h 后, 让其自然冷却至室温。将样品放在离心管中在 $12\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心分离 3 min , 分离出洋红色沉淀, 依次用去离子水、无水乙醇洗涤数次, 60°C 干燥 6 h , 得到 0.084 g 洋红色粉体, 产率 92% 。改变温度、反应时间等条件下的合成参照上述方案。

1.3 吸附实验

称取 10 mg 苯酚, 放入 250 mL 烧杯中, 用适量去离子水溶解后, 按定量分析要求配成浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚水溶液, 用精密 pH 试纸测苯酚水溶液显酸性, 然后配制 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 用其调节苯酚溶液 pH 值, 使其 $\text{pH}=8$ 。然后加 0.1 g 氧化铁空心球于该溶液中。进行苯酚的吸附实验时, 在整个过程中要保持不断的搅拌。在实验过程中, 定时将一定量的溶液取出, 经离心机离心后取上层清液进行吸光度检测。

1.4 分析测试

样品检测在 UV-2501PC 紫外-可见光谱仪上进行。首先通过紫外-可见光谱仪在紫外和可见光区域对不同浓度苯酚溶液进行全程扫描, 并绘出其紫外-可见吸收光谱曲线, 如图 1 所示。由图 1 可以看出, 苯酚的最大吸收波长为 292 nm 。然后在苯酚的最大吸收波长处测量各样品的吸光度。以 C/C_0 随时间的变化来表示氧化铁空心球吸附苯酚的吸附率, 其中: $C/C_0=A/A_0$, C, A 分别为吸附某一时刻溶液的浓度和吸光度; C_0, A_0 分别为初始浓度和吸光度。

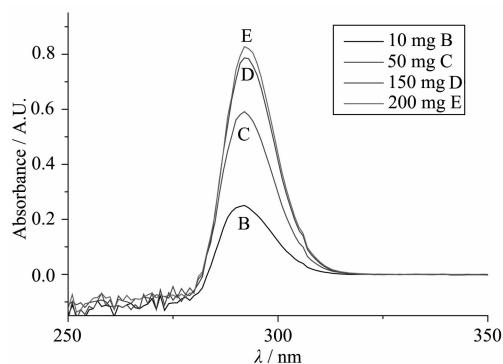


图 1 不同浓度苯酚溶液的紫外-可见吸收光谱
Fig.1 UV-Vis spectra of phenol solution in different concentrations

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2A 是典型合成所得产物的 XRD 图,图中出现了 α - Fe_2O_3 的衍射峰,其峰位置和 α - Fe_2O_3 的标准图中相应的峰位置一致(PDF 86-0550),衍射峰的强度较弱,表明典型合成所得 Fe_2O_3 空心球产物结晶度不高;图 2B 为样品 700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 5 h 后的 XRD 图,图中的主要衍射峰与 α - Fe_2O_3 的标准图一致(PDF 86-0550),但还出现了归属于 Fe_2P 的 2 个弱的衍射峰(PDF 89-3680)以及归属于 FeP_4 的 1 个弱的衍射峰(PDF 79-0486),表明产物中还有少量 Fe_2P 和 FeP_4 。峰形尖而窄,表明煅烧后,产物的晶粒的粒径增大,依据 Scherrer 公式计算所得晶粒的平均粒径为 31.4 nm。

2.2 Fe_2O_3 的 TEM 和 SEM 分析

图 3A,B 是典型合成所得产物的 TEM 图,从图 3A 中可以看出,颗粒颜色中间较浅,边缘加深,表明粒子具有空心结构,且球壳的表面比较粗糙。从图 3B 还可以看到破的 α - Fe_2O_3 空心球,进一步说明 α - Fe_2O_3 粒子具有空心结构。产物中还有一些花生状的空心结构,可能是由于相邻的球长大到一定尺寸后碰在一起,最后共同生长而成。 α - Fe_2O_3 空心球粒径分布在 200~560 nm 范围内,平均粒径为 380 nm,平

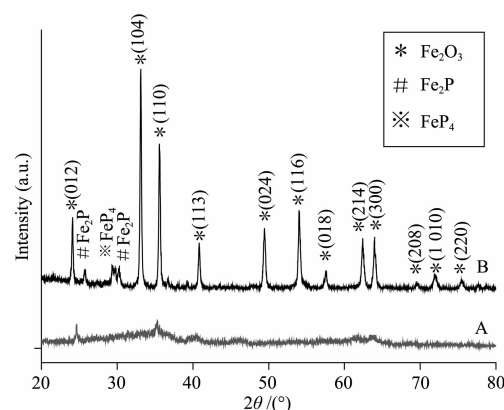


图 2 典型合成所得 Fe_2O_3 空心球(A)和 700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后的产物(B)的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of typical synthetic Fe_2O_3 hollow spheres (A) and the product calcined at 700 $^{\circ}\text{C}$ (B)

均壳厚为 50 nm。从图 3C 可知, α - Fe_2O_3 空心球是由更小的纳米粒子聚集而成,这些纳米粒子的大小在 2~10 nm 之间。从扫描电镜图(图 3D)可以明显看到破的 α - Fe_2O_3 空心球,这进一步说明产物是由 α - Fe_2O_3 空心球组成。从产物的能谱图(EDS)可以看出(图 3E),产物含有大量的 Fe、O 元素,以及少量的 P、K、C 元素,结合 XRD 图的分析可知,Fe、O 元素来自产物中的主要成分 α - Fe_2O_3 ,P 元素来自产物中的少量的 Fe_2P 和 FeP_4 ,C 元素来自做扫描电镜时用的铜网上的碳膜及吸附的表面活性剂(CTAB),K 元素的

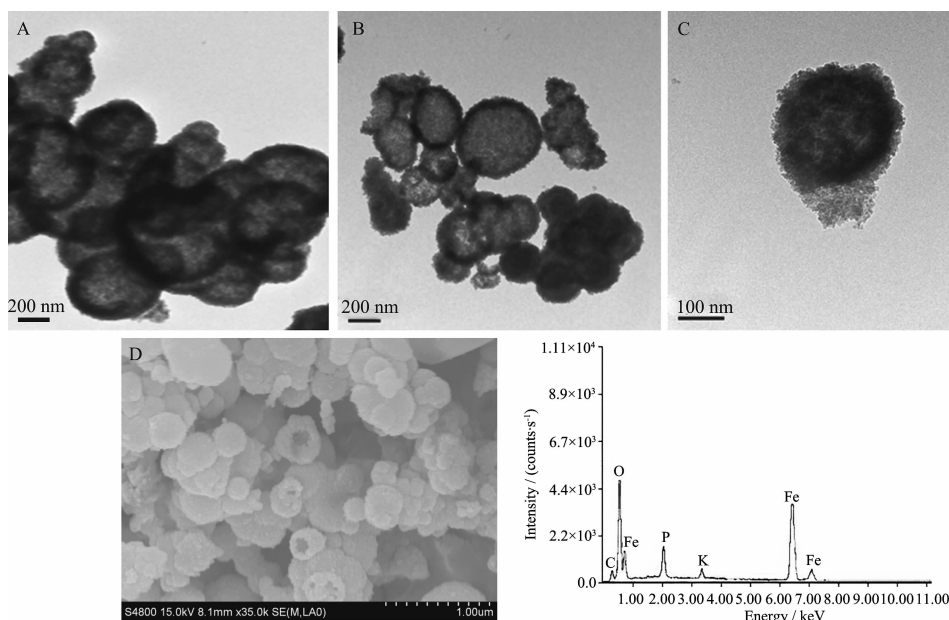


图 3 (A,B)典型合成所得 Fe_2O_3 空心球的 TEM 图;(C)单个 Fe_2O_3 空心球的 TEM 图;
(D)典型合成所得 Fe_2O_3 空心球的 SEM 图;(E)产物的 EDS 图

Fig.3 (A, B) TEM of of Fe_2O_3 hollow spheres; (C) TEM of a single Fe_2O_3 hollow sphere; (D) SEM of Fe_2O_3 hollow spheres; (E) EDS spectrum of Fe_2O_3 hollow spheres

存在,表明产物还吸附了少量的钾离子。

2.3 Fe_2O_3 的紫外-可见光谱

室温下,将一定量所制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球样品超声分散在无水乙醇中,测得样品的紫外-可见吸收光谱如图4所示。从图4可知,所制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球样品在波长 569 nm 处显示很好的激子吸收,与体相材料的激子吸收峰相比产生了红移^[31]。由于半导体纳米微粒的吸收带隙主要受到电子-空穴量子限域性、电子-库仑相互作用能和介电效应引起的表面极化能的影响。样品的吸收峰红移说明库仑作用能和表面极化能大于量子尺寸效应的影响^[32]。

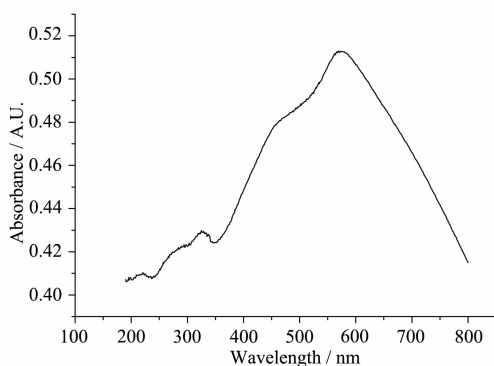


图4 Fe_2O_3 空心球的紫外-可见吸收光谱

Fig.4 UV-Vis spectra of Fe_2O_3 hollow spheres

2.4 Fe_2O_3 空心球的比表面积

图5显示的是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球的孔径分布图和相应的 N_2 吸附-脱附等温线。吸附-脱附等温线属于第Ⅲ类型。该 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球的 BET 比表面积为 $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径在 3.2, 10.8 和 16.8 nm 出现 3 个峰值, 平均孔径为 8.5 nm, 这说明空心球壳具有介孔结构, 也表明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球是由小的纳米粒子构成。与市售的粒径为 $0.2 \mu\text{m}$ 的 Fe_2O_3 的比表面积 ($3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 相比, 用水热法制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球的比表面积较大。

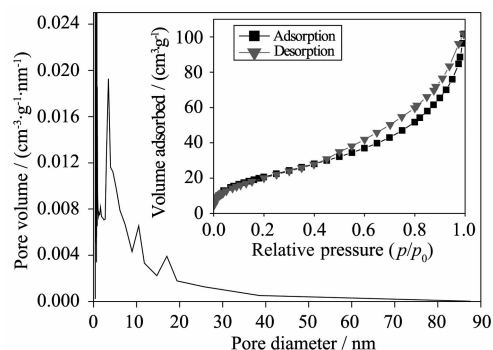


图5 Fe_2O_3 空心球的孔径分布图和相应的氮气吸附-脱附等温线(插图)

Fig.5 Pore size distribution and the corresponding nitrogen adsorption-desorption isotherm (inset) of Fe_2O_3 hollow spheres

2.5 影响 Fe_2O_3 空心球形貌和大小的因素

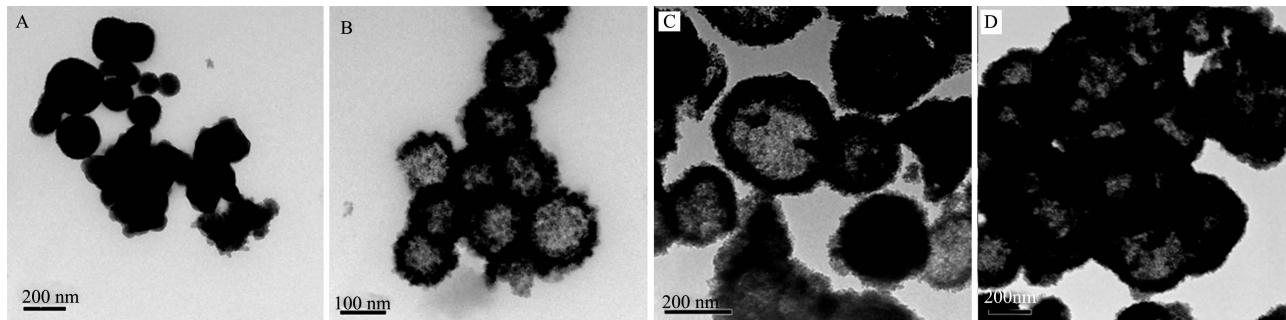
在合成 Fe_2O_3 的反应中,反应物的用量、反应时间、温度是几个重要的反应条件,下面就这几个方面对产物的形貌和大小的影响进行讨论。

2.5.1 反应时间的影响

图6A,B,C,D 分别是反应时间为 1, 2, 4 和 12 h, 其他反应条件与典型合成 Fe_2O_3 空心球相同时的 TEM 图。随着反应时间的增加,其形状大小有所变化。当反应时间为 1 h 时,产物主要由 Fe_2O_3 实心粒子构成的。当反应时间增加到 2 h 时,产物由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球构成,其粒径范围主要在 125~190 nm 之间。当反应时间分别增加到 4, 12 h 时,产物也都是由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球组成,但粒径范围分别在 220~380 nm 和 200~575 nm 之间,而反应时间为 8 h 时,所得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球的粒径范围主要在 200~560 nm 之间(见图3),从上面的实验结果来看,反应时间达到 8 h 后, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球的粒径范围变化不大。

2.5.2 反应温度的影响

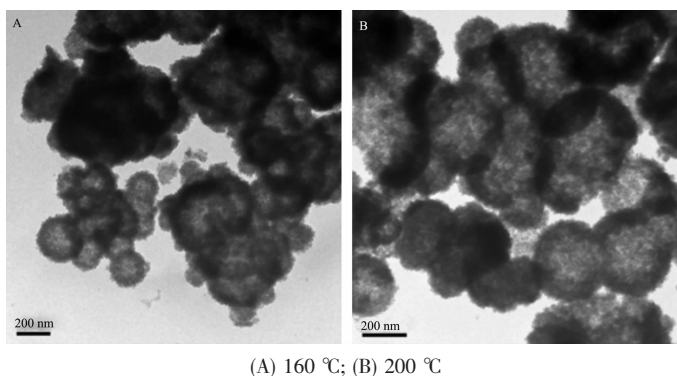
图7显示了不同的反应温度对 Fe_2O_3 空心球形



(A) 1 h; (B) 2 h; (C) 4 h; (D) 12 h

图6 不同反应时间所得 Fe_2O_3 的 TEM 图

Fig.6 TEM images of Fe_2O_3 with different reaction times

图7 不同反应温度制得的 Fe_2O_3 粒子的 TEM 图Fig.7 TEM images of Fe_2O_3 particles prepared with different temperatures

貌和大小影响。当反应温度降低到 160 $^{\circ}\text{C}$ 时,产物主要还是 α - Fe_2O_3 空心球,粒径分布集中在 200~260 nm 之间(图 7A);当反应温度升高到 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, α - Fe_2O_3 空心球粒径分布集中在 200~376 nm 之间(图 7B);都有团聚现象。

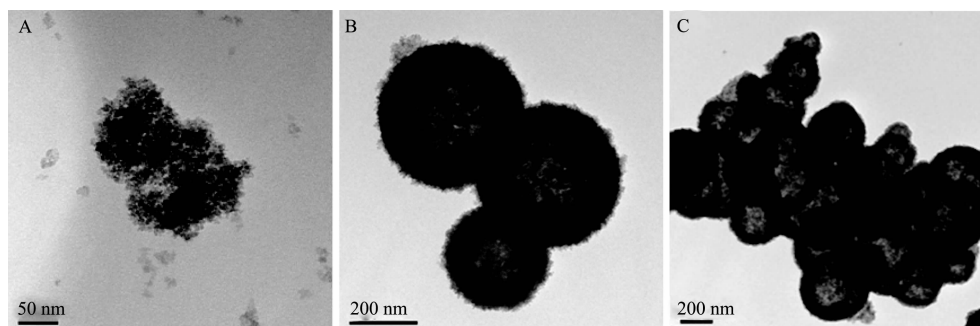
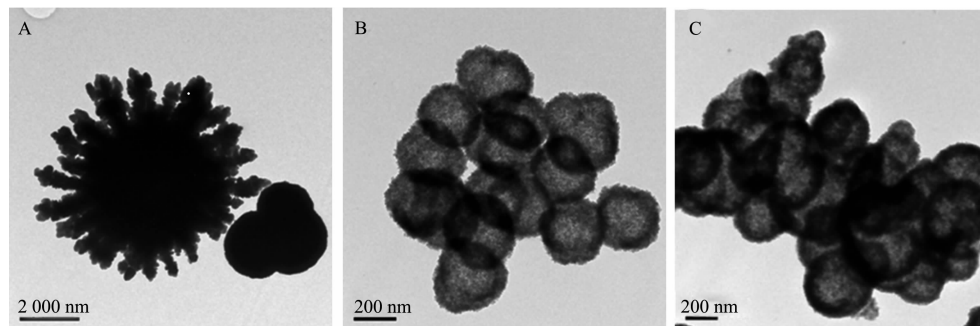
2.5.3 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 用量的影响

图 8A 和 8B 是 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 用量分别为 0.187 5 和 0.375 g,其他反应条件和典型合成 α - Fe_2O_3 空心球相同时所得 α - Fe_2O_3 的 TEM 图。从图 8A 可以看出, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 用量减少一半时,产物是小的 Fe_2O_3 粒

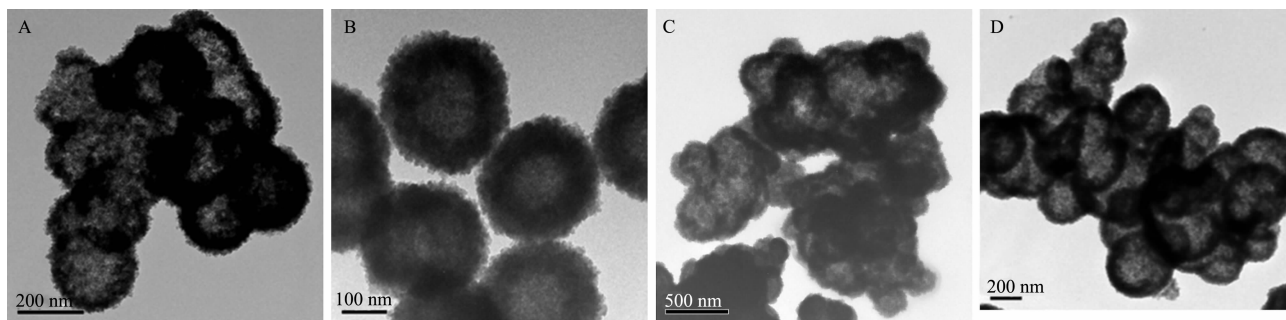
子聚集成的实心粒子构成。当 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 用量增大一倍时,产物是 α - Fe_2O_3 空心球,其粒径在 220~420 nm 之间(图 8B)。 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 用量减少,意味着 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子离解产生的 α - Fe_2O_3 纳米粒子数量少, α - Fe_2O_3 纳米粒子易聚集成的空隙少的纳米结构,内部空隙少则不易转化形成空心球结构(见下面的形成机理部分)。

2.5.4 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 用量的影响

图 9A,B 是 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的浓度分别为 0.005 和 0.02 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,其他反应条件和典型合成相同时所得

图8 不同 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 用量制得的 Fe_2O_3 粒子的 TEM 图Fig.8 TEM images of Fe_2O_3 particles prepared with different amounts of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 图9 用不同浓度的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 制得的 Fe_2O_3 粒子的 TEM 图Fig.9 TEM images of Fe_2O_3 particles prepared with different concentrations of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

的 Fe_2O_3 的 TEM 图。当 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的浓度减少到 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,产物中既有实心粒子也有齿轮状的粒子(图 9A)。当 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的浓度增大到 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,产物还是由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球构成,其粒径集中在 $270 \sim 360 \text{ nm}$ 之间(图 9B)。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的浓度增加,溶液的酸度增加, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子的离解度增加,从上面的实验结果来看, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子的离解度增加有利于 Fe_2O_3 空心球的形成,这也意味着 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球的形成中起了重要的作用。



(A) 0.01 g of CTAB; (B) 0.04 g of CTAB; (C) 0 g of CTAB; (D) 0.02 g CTAB(The amount used in typical synthesis)

图 10 不同 CTAB 用量制得的 Fe_2O_3 粒子的 TEM 图

Fig.10 TEM images of Fe_2O_3 particles prepared with different amounts of CTAB

2.6 Fe_2O_3 空心球的可能形成机理

依据上述实验事实,我们推测 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球的形成过程可能涉及如下步骤:首先, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 缓慢地离解出铁离子;然后,铁离子与水作用形成 FeOOH 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,形成聚集体的 FeOOH 受热开始分解为 H_2O 和 Fe_2O_3 ^[33]。由于聚集颗粒为纳米粒子,因此产生的聚集体内部为松散结构,存在许多空隙。当加热时间进一步延长,反应所产生的 H_2O 会存在于聚集体内部空隙中。水热条件下,空隙中存在的 H_2O 电离产生 H^+ 和 OH^- ,其中 H^+ 促进了聚集体中的 FeOOH 和 Fe_2O_3 的溶解。该过程一方面使构成单个聚集体的分子趋向于有序排列,最终产生有序结构;另一方面使体系中产生了更多的空隙^[30]。相关反应方程式如下:



根据奥斯特瓦尔德熟化机制,在聚集体内的各个空隙处,小空隙处曲率半径小。其对应的 Gibbs 自由能相对高于曲率半径大的地方(即大空隙处),使

2.5.5 CTAB 用量的影响

图 10A、B 和 C 是十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)用量分别为 0.01, 0.04 g 和不加 CTAB,其他反应条件和典型合成相同时所得 Fe_2O_3 的 TEM 图。当 CTAB 用量为 0.01 g 时,产物由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球构成,但团聚严重(图 10A);当 CTAB 用量为 0.04 g 时,产物由分散较均匀的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球构成(图 10B);当不加 CTAB 时,产物由不规则的空心结构粒子构成,且团聚明显(图 10C)。这些结果说明 CTAB 主要是起了防止空心球团聚的作用。

小空隙周围物质溶解相对快,现象上表现为小空隙逐渐变大,不断和邻近空隙合并,变成较大空隙。如此往复,最终使聚集体变为中空结构。有关 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球的详细形成机理还有待于进一步的考察和研究。

2.7 Fe_2O_3 空心球吸附苯酚的性能

我们选用苯酚作为本实验的研究对象,来考察 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球对有机污染物的吸附能力,是因为苯酚是污染水的有毒酚类物质中的一种。苯酚溶液的初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=8$ 。影响半导体材料光催化活性的因素较多,除了催化剂的用量、降解物的浓度等以外,还与催化剂的形貌有关。我们对自制的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球及普通的实心 Fe_2O_3 (平均粒径 32 nm ,按文献方法合成^[34])进行的吸附苯酚的对比实验结果(见图 11)也证实了这一结论。由图 11 知,不同形状的 Fe_2O_3 其吸附效果不同。图 11 为苯酚溶液浓度随吸附时间的变化图。图中的 A 曲线表示的是典型合成所得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球的吸附曲线,从该曲线可知,随着吸附时间的增加,溶液中的苯酚浓度逐渐降低,直至 300 min 后苯酚浓度基本保持不变, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球对苯酚的吸附量为 $97.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球对苯酚的吸附可能跟氧化铁空心球表

面和苯酚之间的静电吸引作用有关。将使用过一次的 α - Fe_2O_3 空心球经过 350 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 后重复使用(煅烧后的氧化铁粒子仍然为空心结构,见图 12),所得的吸附曲线见图 11B,再生的 α - Fe_2O_3 空心球对苯酚的吸附量达 $96.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 240 min 后苯酚浓度

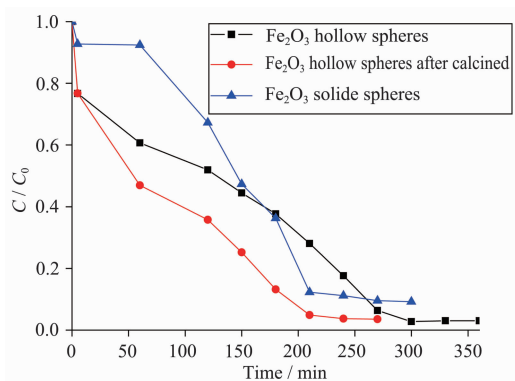


图 11 Fe_2O_3 空心球和 350 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后的产物及实心粒子对苯酚的吸附曲线

Fig.11 Phenol adsorption curve of Fe_2O_3 hollow spheres, the product calcined at 350 $^{\circ}\text{C}$ and the Fe_2O_3 solid

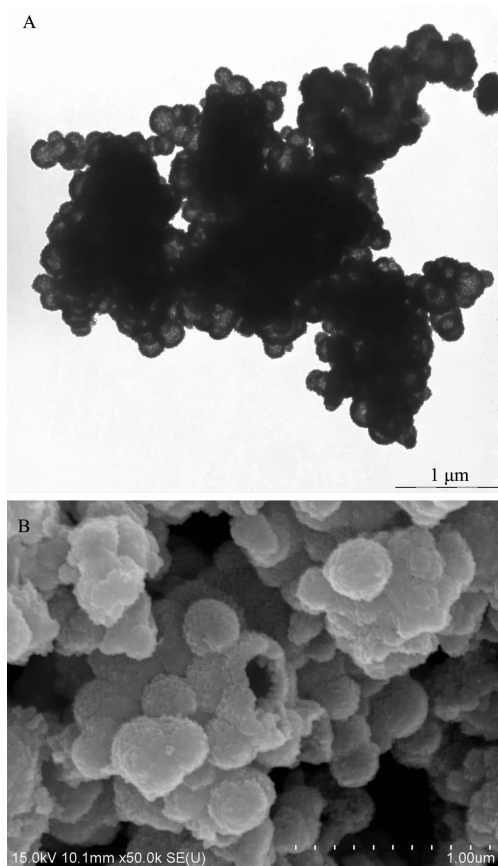


图 12 350 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后, Fe_2O_3 空心球的 TEM 图(A)和 SEM 图(B)

Fig.12 TEM (A) and SEM (B) of Fe_2O_3 hollow spheres obtained after calcination at 350 $^{\circ}\text{C}$

基本保持不变。从曲线 C 可知, Fe_2O_3 实心粒子对苯酚的吸附量达 $87.61 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 210 min 后苯酚浓度基本保持不变。上述结果表明 Fe_2O_3 空心球吸附苯酚的性能优于实心 Fe_2O_3 粒子。

3 结 论

我们利用铁氰化钾, 磷酸二氢铵等作为反应物, 以 CTAB 作表面活性剂, 采用水热法高产率地合成了球壳具有介孔结构的 α - Fe_2O_3 空心球。 Fe_2O_3 空心球对苯酚具有良好的吸附性能。

参考文献:

- [1] (a)Hu Y, Jiang X Q, Ding Y, et al. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**(11): 933-937
(b)Caruso F. *Chem. Eur. J.*, **2000**,**6**(3):413-419
- [2] (a)Caruso F, Caruso R A, Mhward H. *Science*, **1998**,**282**:1111-1114
(b)Wang L, Sasaki T, Ebina Y, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(11):4827-4832
(c)Caruso F, Shi X, Caruso R A, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**(10):740-744
(d)Radtschenko I L, Sukhorukov G B, Gaponik N, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**(22):1684-1687
- [3] Kim S, Kim M, Lee W Y, et al. *J. Am.Chem. Soc.*, **2002**,**124**(26):7642-7643
- [4] Wang D, Caruso F. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(5):1909-1913
- [5] (a)Bao J C, Liang Y Y, Xu Z, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(21):1832-1835
(b)Walsh D, Lebeau B, Mann S. *Adv. Mater.*, **1999**,**11**(4):324-328
- [6] Braun P V, Stupp S I. *Mater. Res. Bull.*, **1999**,**34**(3):463-469
- [7] (a)Fowler C E, Khushalani D, Mann S. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**:1968-1971
(b)Fowler C E, Khushalani D, Mann S. *Chem. Commun.*, **2001**, **19**:2028-2029
(c)Huang J, Xie Y, Li B, et al. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**(11):808-811
(d)Tartaj P, González-Carreo T, Serna C J. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**(21):1620-1624
- [8] (a)Hubert D H W, Jung M, German A L. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**(17):1291-1294
(b)Schmidt H T, Ostafin A E. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(7):532-532
- [9] Liu T B, Xie Y, Benjamin Chu. *Langmuir*, **2000**,**16**(23):9015-9022

- [10]Zhang D B, Qi L M, Ma J M, et al. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(20):1499-1502
- [11]Qi L M, Li J, Ma J M. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(4):300-303
- [12]Liu Q, Liu H, Han M, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**(16):1995-1999
- [13](a)Sun Y G, Xia Y N. *Science*, **2002**,**298**:2176-2179
(b)Sun Y G, Brian Mayers, Xia Y N. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:641-646
- [14]Yin Y D, Robert M R, Can K E, et al. *Science*, **2004**,**304**:711-714
- [15]Yang J H, Qi L M, Lu C H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**(4):598-603
- [16]Liu B, Zeng H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(51):16744-16746
- [17]Li L L, Chu Y, Liu Y. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(5):2123-2127
- [18](a)Zhan J H, Lin H P, Mou C Y. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:621-623
(b)Chen D H, Chen D R, Jiao X L, et al. *J. Chem. Mater.*, **2003**,**13**:2266-2270
- [19]Wang X, Li Y D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:3497-3500
- [20]Hu Y, Chen J F, Chen W M, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(9):726-729
- [21]Arul Dhas N, Kenneth S, Suslick. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:2368-2369
- [22]Brown A S S, Hargreaves J S J, Rijniersce B. *Catal. Lett.*, **1998**,**53**:7-13
- [23]Ohmori T, Takahashi H, Mametsuka H, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**,**2**:3519-3522
- [24]Sun H T, Cantalini, C Faccio, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**,**79**:927-937
- [25]Zhong L S, Hu J S, Liang H P, et al. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**:2426-2431
- [26]Titirici M M, Antonietti M, Thomas A. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**:3808-3812
- [27]Lu J, Chen D, Jiao X L. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**,**303**(2):437-443
- [28]Zeng S Y, Tang K B, Li T W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:10217-10225
- [29]Lian S Y, Wang E B, Gao L, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2006**, **41**:1192-1198
- [30]YU Hai-Yun(俞海云), CHEN Guo-Zhu(陈国柱), SUN Si-Xiu(孙思修), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**12**(12):2116-2118
- [31]Sherman D M, Waite T D. *Am. Mineral*, **1985**,**70**:1262-1269
- [32]LI Dan-Zhen(李旦振), ZHEN Yi(郑宜), FU Xian-Zhi(付贤智). *Chinese J. Mater. Res.(Cailiao Yanjiu Xuebao)*, **2000**,**14**:639-642
- [33]Cao M, Liu T, Gao S, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:2-6
- [34]LU Jun(陆俊), HE Yu-Zhou(何雨舟), GUO Yan-Hui(郭艳辉), et al. *Zhejiang Chemical Industry (Zhejiang Huagong)*, **2005**,**37**(6):6-8