

气相法原位合成氧化铁/黄铁矿材料及其光电性能

张亚萍¹, 王金慧¹, 于濂清¹, 王清清¹, 朱海丰¹, 酒同钢²

(1. 中国石油大学(华东)理学院, 山东青岛 266580; 2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东青岛 266101)

摘要:通过水热法在 Ti 基底上制备氧化铁的前驱物 FeOOH, 将长有 FeOOH 的钛片与硫代硫酸钠放入石英坩埚内, 以 Ar 气作为载气, 利用硫代硫酸钠在高温分解得到气相硫单质参与化合反应, 然后通过控制煅烧温度, 制备氧化铁纳米棒阵列与黄铁矿的原位复合产物。利用 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜和拉曼光谱对复合产物的晶型、形貌、成分、物相等进行分析, 以电化学工作站测试 Fe₂O₃/FeS₂ 复合材料的线性扫描伏安曲线、光电流-时间曲线、交流阻抗谱曲线和莫特-肖特基曲线。结果表明, 黄铁矿在 Fe₂O₃ 纳米棒表面均匀生成, 样品在 500 °C 热处理下具有优异的光电化学性能, 其光电流密度可以从 0.32 mA/cm² 提高到 3.68 mA/cm²。

关键词:水热法; 纳米氧化铁; 黄铁矿; 气相沉积

中图分类号: TB 383 **文献标志码:** A

引用格式: 张亚萍, 王金慧, 于濂清, 等. 气相法原位合成氧化铁/黄铁矿材料及其光电性能[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2019, 43(2): 171-176.

ZHANG Yaping, WANG Jinhui, YU Lianqing, et al. In situ synthesis of iron oxide/pyrite composite by vapour deposition process and its photoelectricity properties[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2019, 43(2): 171-176.

In situ synthesis of iron oxide/pyrite composite by vapour deposition process and its photoelectricity properties

ZHANG Yaping¹, WANG Jinhui¹, YU Lianqing¹, WANG Qingqing¹, ZHU Haifeng¹, JIU Tonggang²

(1. College of Science in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Qingdao 266101, China)

Abstract: FeOOH as a precursor of iron oxide was prepared by hydrothermal method on Ti substrate. The titanium sheet with FeOOH and sodium thiosulfate were placed in a quartz crucible. Then, using Ar gas as carrier gas at high temperature, the sodium thiosulfate decomposed into elemental sulfur in the gas phase and participated in the chemical reaction, through which the composite of pyrite and Fe₂O₃ nano arrays was in-situ synthesized on iron oxide nanorod arrays by controlling the calcination temperature. The X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy and Raman spectra were used to analyze the crystal phase, morphology of the composites. The linear sweep voltammetry, photocurrent-time impedance and Mott-Schottky curves of Fe₂O₃/FeS₂ composites were measured by electrochemical workstation. The results show that pyrite can be observed on the surface of the Fe₂O₃ nano arrays. The composite has optimum photo electrochemical properties at the calcination of 500 °C, and its photocurrent density greatly can be increased from 0.32 mA/cm² to 3.68 mA/cm².

Keywords: hydrothermal method; nanoiron oxide; pyrite; vapour deposition

收稿日期: 2018-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21476262); 中央高校基本科研业务费专项(15CX05032A)

作者简介: 张亚萍(1967-), 女, 副教授, 博士, 研究方向为纳米材料的合成、制备及其性能、材料腐蚀与检测。E-mail: zhangyp@upc.edu.cn。

通信作者: 于濂清(1979-), 男, 教授, 博士, 研究方向为高性能磁粉及新能源材料。E-mail: iyy2000@163.com。

过渡金属化合物在光电化学、光伏领域等得到了广泛应用^[1-3],其中黄铁矿(FeS_2)相具有结构稳定、成本低、禁带宽度窄、以及光吸收效率高等特点^[4-6]。利用电化学沉积法、溅射法等技术合成的黄铁矿 FeS_2 薄膜和颗粒比表面积较小^[7]。同时,单一的半导体材料存在缺陷,如 TiO_2 在可见光范围内几乎没有光响应,对于太阳能的利用率较低^[8]。 α -氧化铁($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)资源丰富、化学稳定性好,禁带宽度较窄(2.1 eV),可吸收可见光,但空穴扩散长度短、光生载流子复合率较高^[9-11]。棒状结构的氧化铁有利于电子、空穴分别沿着棒的轴向和径向传输,降低了电子-空穴对的复合。通过特殊纳米阵列结构的设计、复合可提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光电化学性能。笔者用水热法制备氧化铁纳米棒阵列,形成载流子快速传输通路,并用化学气相沉积法在氧化铁表面原位复合黄铁矿,获得优异的光电催化材料。

1 实验

1.1 光电极 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeS}_2$ 的制备

采用水热法制备氧化铁的前驱物 FeOOH (碱式氧化铁)。首先称取 0.27 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.14 g Na_2SO_4 , 将其加入到 20 mL 的去离子水中, 磁力搅拌, 然后将搅拌过的溶液转移到 30 mL 的高压反应釜中, 将钛片斜靠在反应釜内壁上, 120 $^\circ\text{C}$ 下进行水热反应 6 h。选用靠近反应釜内壁的钛片面为工作面, 将带有 FeOOH 的钛片分别用去离子水、无水乙醇轻轻冲洗, 吹干备用。

称取一定量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 块体, 研磨成细小的粉末, 放在石英坩埚的一端。将含有 FeOOH 的样品放在石英坩埚的另一端, 推至管式炉中间, 管式炉中通载气 Ar 气, 实验流程如图 1 所示。常温下通气 0.5 h, 然后开始高温气相沉积, 煅烧温度范围为 450 ~ 550 $^\circ\text{C}$, 升温速率设置为 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温时间为 1 h, 随后自然冷却。

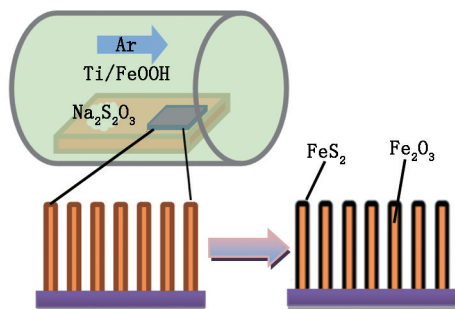


图1 实验流程与复合物生成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of composite preparation

1.2 电化学测试

采用 CHI760E 电化学工作站(上海辰华公司)三电极测试系统进行光电化学测试, 其中 Pt 片为对电极, 样品为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。实验中用氙灯模拟太阳光, 调节距离, 使得测量的有效光能量密度为 100 mW/cm^2 。在浓度为 1 mol/L 的 KOH 电解液中, 线性扫描伏安法测 I - V 曲线、光电流-时间 (I - t) 曲线、交流阻抗谱曲线和莫特-肖特基曲线。其中阻抗谱的频率设定范围为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5$ Hz, 莫特-肖特基曲线测量设定的固定频率为 5 kHz。此外, 为了达到系统的稳定, 三电极系统需在开路状态下稳定 0.5 h。

1.3 表征手段

采用 DX-2700 X 射线衍射仪 (XRD, 中国丹东方圆) 进行物相分析, Cu 靶为辐射源, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 管电压为 40 kV, 工作电流为 30 mA, 扫描角度设为 $20^\circ \sim 70^\circ$ 。采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (SEM), 观察样品的微观形貌和能谱测试, LabRam-010 拉曼显微镜 (Raman) 进行材料结构分析, 激发波长为 514.53 nm。采用紫外吸收光谱测量漫反射, 测量范围为 400 ~ 500 nm。

2 实验结果

2.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeS}_2$ 复合物 XRD、拉曼分析

Fe_2O_3 及其复合物 XRD 图谱见图 2。依据标准卡片 (JCPDS33-0664) ^[12] 可以看出, 各温度条件下制备的复合物中都含有氧化铁和钛的特征峰。随着煅烧温度从 450 $^\circ\text{C}$ 升高到 550 $^\circ\text{C}$, 在 33° 的特征峰和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 36° 峰强度比在不断增强。纯氧化铁在 550 $^\circ\text{C}$ 煅烧后其 XRD 衍射特征峰强度没有明显的变化, 据此可以判断, 复合物的 XRD 图谱中对应位置特征峰强度比的增强是新物质黄铁矿 FeS_2 生成所致, 且煅烧温度越高, 黄铁矿的结晶度或生成量越高。

Fe_2O_3 及其复合物的拉曼光谱见图 3。其中基底峰与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 拉曼特征峰相关, 在约 228 和 499 cm^{-1} 位置处的拉曼峰与氧化铁的 A_{1g} 振动模式相关, 约在 296、413 和 612 cm^{-1} 位置处的拉曼峰与氧化铁 E_g 的振动模式相关^[13]。在 500 $^\circ\text{C}$ 煅烧生成的复合物, 其拉曼特征峰减弱并出现了蓝移, 与氧化铁拉曼特征峰存在较大差异。其中 334 cm^{-1} 位置处特征峰对应黄铁矿的 E_g 二度简并振动模式, 365、381 cm^{-1} 处对应黄铁矿 A_g 对称振动模式, 390 cm^{-1} 处特征峰

对应黄铁矿 T_g 简并振动模式。由此证明,此条件下成功制备了氧化铁与黄铁矿的复合物。此外温度升高至 500 $^{\circ}\text{C}$ 时,黄铁矿的拉曼峰强度明显减弱,说明黄铁矿含量减少,并且开始出现少量的相变^[14]。其中 A_{1g} 、 A_g 、 E_g 、 T_g 均为拉曼光谱参数。

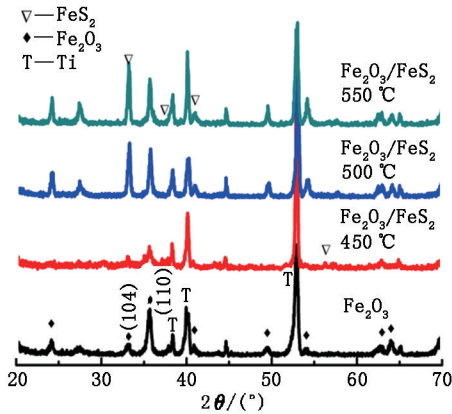


图 2 Fe_2O_3 及其复合物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Fe_2O_3 and its composites

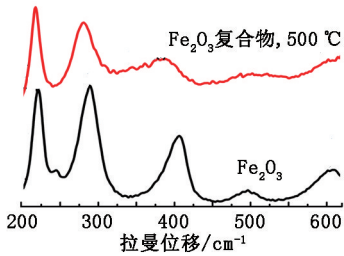


图 3 Fe_2O_3 及复合物的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of Fe_2O_3 and composite

2.2 SEM 和能谱分析

图 4 为 Fe_2O_3 阵列的 SEM 图及 EDS 能谱图。由图 4(a) 和 (b) 看出, Fe_2O_3 纳米棒垂直生长, 直径约 50 nm, 长度 500 nm。由图 4(c) ~ (e) 看出, 在 450 $^{\circ}\text{C}$ 温度下, 在 Fe_2O_3 表面有一层黄铁矿生成, 纳米棒的棒间隙变窄, 并且在表面局部有针叶状的硫存在; 在温度升高至 450 $^{\circ}\text{C}$ 的过程中, S 慢慢地扩散到长有 FeOOH 的区域, 气态 S 与 FeOOH 发生反应生成黄铁矿, 其铁原子及硫原子的扩散速率受温度的影响^[15], 由于这个过程中温度相对较低, 气态 S 未能与 FeOOH 完全反应, 生成了零散的针叶状的硫; 经二硫化碳充分溶解表面硫, 并进行清洗后的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeS}_2$ 复合物中 S 元素的含量仍为 2.70 %, 证明了 FeS_2 化合物的存在。

图 5 为不同温度下制备的复合物的 SEM 形貌图。从图 5(a) 看出, 升温到 500 $^{\circ}\text{C}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解产生的单质气体 S 与 FeOOH 发生反应, 基底上针叶状

形貌消失; 继续升温到 550 $^{\circ}\text{C}$, 样品表面会发生严重的团聚。从图 5 (b) 看出, 复合物中有细小的棒状物质, 是因为在 500 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 内, 随着温度的升高, 表面少量的黄铁矿发生了相变, 析出单斜磁黄铁矿 Fe_{1-x}S (x 为 0 ~ 0.17)^[16]。

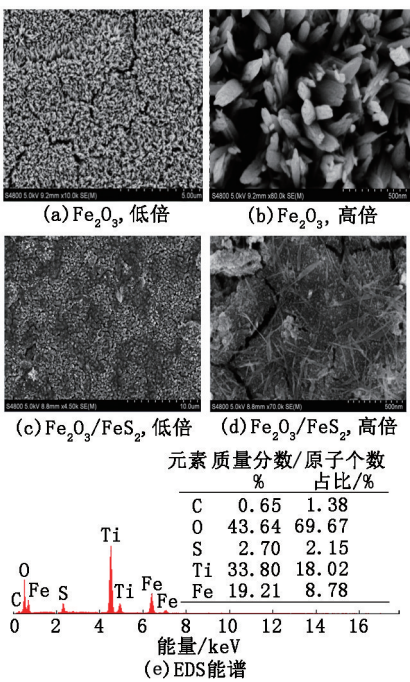


图 4 Fe_2O_3 阵列的 SEM 图及 EDS 能谱

Fig. 4 SEM images of Fe_2O_3 and EDS

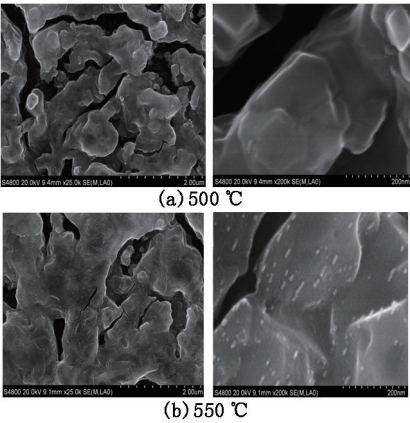


图 5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeS}_2$ 复合物 SEM 图

Fig. 5 SEM images of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeS}_2$ composites

2.3 光电化学性能

图 6 为 Fe_2O_3 及其复合物光电化学性能综合分析图, 其中, C_{sc} 为由电解液钝化反应引起充电状态时的固态界面层的电容。由图 6(a) 看出, 复合后样品起始电位左移, 降至 -0.2 V。低的起始电位有利于电子-空穴的分离, 表明复合黄铁矿改变了原有氧化铁的表面状态^[17], 且氧化铁与黄铁矿复合样品

的 I - V 响应曲线明显高于纯 Fe_2O_3 。在 0.23 V 测试电压下,纯 Fe_2O_3 的光电流密度仅为 $0.32 \text{ mA}/\text{cm}^2$,复合样品中性能最好的为 500°C 温度条件下制备的,其光电流密度为 $3.68 \text{ mA}/\text{cm}^2$,是纯 Fe_2O_3 的 11 倍。光电流密度的显著提高,说明复合物有利于电子-空穴的分离与转移,这归因于 Fe_2O_3 与 FeS_2 之间异质结的形成^[18]。由图 6 (b) 看出, Fe_2O_3 的禁带宽度为 2.1 eV , FeS_2 的禁带宽度为 0.95 eV ^[19],

复合后更有助于光生电子和空穴的分离,抑制其复合,提高光催化的性能。由图 6 (c) 看出,复合物的光电流密度得到了极大提高,这归因于 Fe_2O_3 与 FeS_2 之间形成了异质结,提高了光生电子-空穴对的分离,降低了二者的复合几率。由图 6 (d)、(e) 看出,纯 Fe_2O_3 及其复合物的莫特-肖特基曲线线性部分均呈现出正的斜率,说明制备的样品均为 n 型半导体,导电的主体是电子。

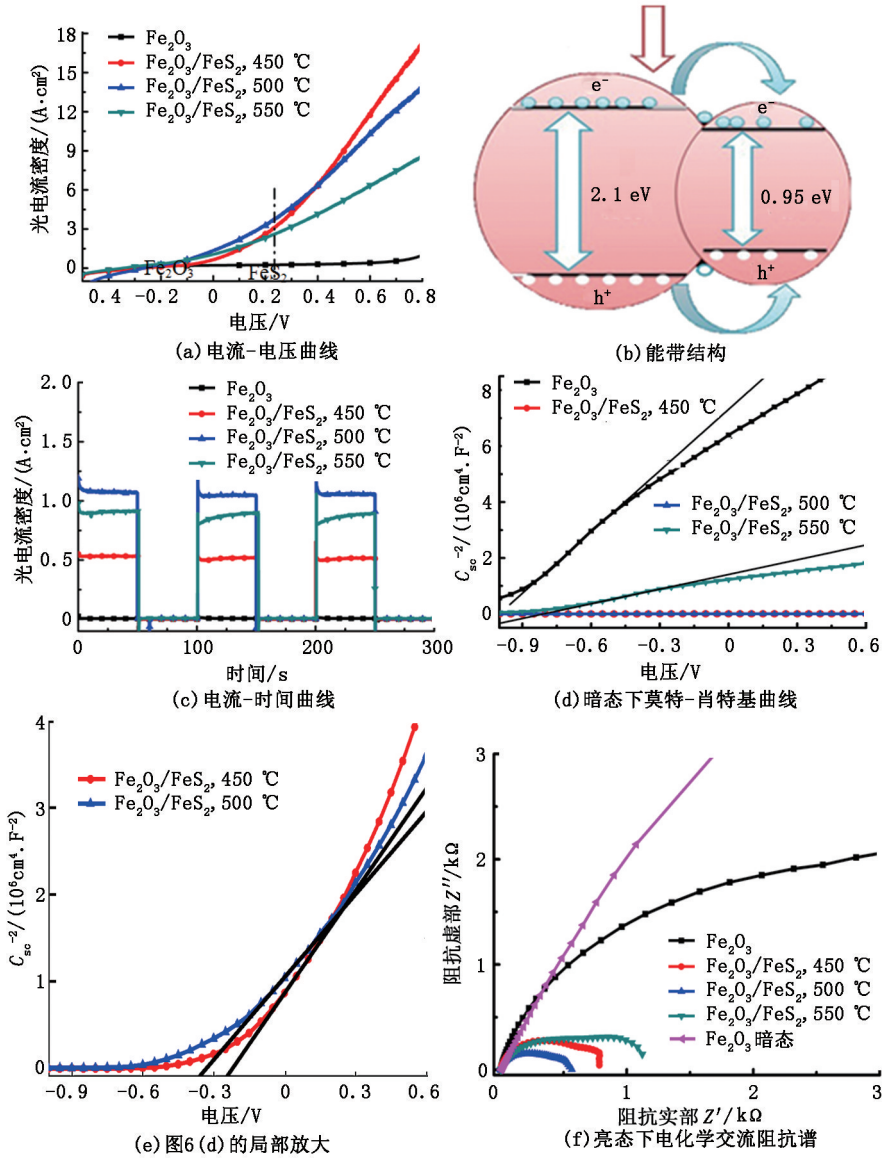


图 6 Fe_2O_3 及其复合物光电化学性能综合分析图

Fig. 6 Photoelectrochemical performance comprehensive analysis diagrams of Fe_2O_3 and its composites

对图 6 (d) 曲线前段进行拟合,计算载流子浓度^[20],得到纯 Fe_2O_3 及其 450°C 、 500°C 和 550°C 温度下复合样品的电子浓度分别为 2.25×10^{21} 、 4.49×10^{24} 、 5.56×10^{24} 和 $1.01 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 。可以看出, 500°C 温度条件下制备的样品载流子浓度最高,说明该复合

物中电子-空穴对能够快速分离与转移^[21-22],具有较大的光电流响应。通过曲线线性部分在 x 轴上的截距,发现纯 Fe_2O_3 及其在 450°C 、 500°C 和 550°C 下复合样品的平带电位 V_b 分别为 -0.98 、 -0.21 、 -0.33 和 -0.78 V (参比 Ag/AgCl),复合后样品的平

带电位得到了提高,其中提高最显著的是450和500℃温度条件下制备的样品。平带电位 V_{fb} 越正,说明复合材料的费米能级越低,有利于复合物中电荷的快速分离,提高了复合材料的光电化学性质。

由图6(f)看出,半圆弧越小,阻抗值越小,可以看出,光照时氧化铁的阻抗减小,证明氧化铁基底的光敏性,说明在光照条件下,半导体内产生了大量的光生电子-空穴对,提高了载流子的浓度。氧化铁与黄铁矿的复合物在光照时的阻抗谱形状相似,近似半圆弧,说明复合物在体相与界面处电荷分离快、转移效率高,这与莫特-肖特基曲线中计算得出的复合物中的载流子浓度大是一致的。在500℃原位复合样品的阻抗最小,载流子浓度最大,呈现出最好的光电化学性能。

3 结 论

(1)通过水热法和气相法合成氧化铁纳米棒阵列与黄铁矿的原位复合产物,随着煅烧温度的升高,生成的复合物逐渐发生团聚。

(2)在500℃温度条件下制备的氧化铁与黄铁矿的原位复合物阻抗最小,载流子浓度最高($5.56 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$),光电化学性能最优。

参考文献:

- [1] YU Lianqing, LI Ming, HUANG Chengxing, et al. Photoelectrochemical properties of N doped black TiO_2 nanotube arrays[J]. Materials Letters, 2018, 216:239-242.
- [2] YU Lianqing, ZHANG Yaping, ZHI Qianqian, et al. Enhanced photoelectrochemical and sensing performance of novel TiO_2 arrays to H_2O_2 [J]. Sensors and Actuator B: Chemical, 2015, 11:111-115.
- [3] 于濂清,张志萍,周小岩,等. Ag改性 TiO_2 纳米管阵列的光电化学性能研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2015, 39(3):183-187.
YU Lianqing, ZHANG Zhiping, ZHOU Xiaoyan, et al. Photoelectrochemical properties of Ag- TiO_2 nanotube arrays[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(3):183-187.
- [4] SMESTAD G, ENNAOUI A, FIECHTER S, et al. Photoactive thin film semiconducting iron pyrite prepared by sulfurization of iron oxides[J]. Thin Solid Films, 1988, 164(1):475-480.
- [5] ENNAOUI A, TRIBUTSCH H. Energetic characterization of the photoactive FeS_2 (pyrite) interface[J]. Solar Energy Materials, 1986, 14(6):461-474.
- [6] BARAWI M, FERRER I J, FLORES E, et al. Hydrogen photoassisted generation by visible light and an earth abundant photocatalyst: pyrite (FeS_2) [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(18):9547-9552.
- [7] MACPHERSON H A, STOLDT C R. Iron pyrite nanocubes: size and shape considerations for photovoltaic application [J]. ACS Nano, 2012, 6(10):8940-8949.
- [8] ZHANG Yaping, ZHU Haifeng, YU Lianqing, et al. MoSe_2 modified TiO_2 nanotube arrays with superior photoelectrochemical performance[J]. Mater Res Express, 2018, 045014(5):1-8.
- [9] YU Lianqing, ZHANG Yaping, HE Jiandong, et al. Enhanced photoelectrochemical properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotubes for water splitting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 753(15):601-606.
- [10] WARREN S C, KISLON V T, HEN D, et al. Identifying champion nanostructures for solar water-splitting [J]. Nature Materials, 2013, 12(9):842-849.
- [11] WANG L, WEI H W, FAN Y J, et al. One-dimensional $\text{CdS}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CdS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ heterostructures: epitaxial and non-epitaxial growth and photocatalytic activity [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(32):14119-14125.
- [12] ZHANG Z, HOSSAIN M F, TAKAHASHI T. Self-assembled hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of azo dye under simulated solar light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95(3/4):423-429.
- [13] BAI H, CHEN C, WU H, et al. Fabrication of ferric oxide/reduced graphene oxide/cadmium sulfide heterostructure photoelectrode for enhanced photoelectrochemical performance[J]. Crystal Research & Technology, 2016, 51(11):656-662.
- [14] BUHRER W, LAFOUGRE E, LUTZ H. Lattice dynamics of pyrite FeS_2 by coherent neutron scattering [J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 1993, 54(11):1557-1565.
- [15] CUMMINS D R, RUSSELL H B, JASINSKI J B, et al. Iron sulfide (FeS) nanotubes using sulfurization of hematite nanowires[J]. Nano Letters, 2013, 13(6):2423-2430.
- [16] 史亚丹,陈天虎,李平,等. 氮气气氛下黄铁矿热分解的矿物相变研究[J]. 高校地质学报, 2015, 21(4):577-583.
SHI Yadan, CHEN Tianhu, LI Ping, et al. Study on mineral phase transition of pyrite thermal decomposition under nitrogen atmosphere [J]. College of Geological Journal, 2015, 21(4):577-583.

- [17] YUN W M, JANG J, NAM S, et al. Organic light-emitting diodes with low turn-on voltages and improved stability featuring a PTCDI-C13:CuPc mixed hole injection layer[J]. *Science of Advanced Materials*, 2014,6(8): 1676-1680.
- [18] FORMAL F L, TREAUULT N, CORNUZ M, et al. Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers[J]. *Chemical Science*, 2011,2(4):737-743.
- [19] SMESTAD G, ENNAOUI A, FIECHTER S, et al. Photoactive thin film semiconducting iron pyrite prepared by sulfurization of iron oxides[J]. *Thin Solid Films*, 1988, 164(1):475-480.
- [20] FORMAL F L, NICOLAS T, CORNUZ M, et al. Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers[J]. *Chemical Science*, 2011,2(4):737-743.
- [21] 王清清. 氧化铁及其复合物的光电化学性能研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东),2016.
- WANG Qingqing. Photoelectrochemical performance of iron oxide and its composites[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2016.
- [22] 张亚萍,黄承兴,董开拓,等. 硫化镉/石墨烯/TiO₂ 纳米棒阵列的光电化学性能[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2016,40(3):175-179.
- ZHANG Yaping, HUANG Chengxing, DONG Kaituo, et al. Photoelectrochemical performance of cadmium sulfide/graphene/TiO₂ nanorod arrays[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2016, 40(3): 175-179.
- (编辑 刘为清)