

球粒状和棒状纳米赤铁矿光电化学特性研究

孙曼仪, 任桂平, 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: 本文以乙二醇为诱导剂通过电化学沉积法成功合成了球粒状及棒状纳米赤铁矿。X射线衍射光谱(XRD)和Raman光谱结果表明, 球粒状赤铁矿粒径 20 ± 5 nm; 棒状赤铁矿截面直径约 20 nm, 长 90 ± 10 nm; 二者物相皆为单一均匀的赤铁矿。紫外-可见吸收光谱显示两种赤铁矿在 300~550 nm 范围内均有较好吸收, Tauc 方程计算球粒状和棒状赤铁矿禁带宽度分别为 2.00 eV 和 1.99 eV。Mott-Schottky 拟合结果表明 1 M KOH 溶液体系中, 棒状赤铁矿载流子浓度为 $1.95 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 高于球粒状赤铁矿 ($3.16 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)。进一步的光电化学实验表明: 0.6 V (vs. Ag/AgCl) 电势下棒状赤铁矿光照下电流密度较暗电流提升 550%, 球粒状赤铁矿电流密度提升 77%。研究证实, 赤铁矿形貌对其半导体特性及光电化学特性有影响, 且棒状赤铁矿电极表现出更好的可见光响应特性, 具有更佳的光电催化潜力。

关键词: 赤铁矿; 形貌; 光电化学; 半导体矿物

中图分类号: P579; P578.4⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)06-0817-08

Photoelectrochemical performance of nanosphere and nanorod hematite

SUN Man-yi, REN Gui-ping, 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: In this study, nanosphere and nanorod hematite were synthesized through electrode position, and both were confirmed as the pure and sole phase of hematite by XRD and Raman. Morphological observations by SEM of electrodes showed that the diameter of nanosphere hematite particles was 20 ± 5 nm, and nanorod hematite particles synthesized in electrolyte containing ethylene glycol had the length of 90 ± 10 nm and the diameter of about 20 nm. They both exhibited significant absorption in the range of 300~550 nm in the UV-Vis spectroscopy, and the calculated bandgap width for nanosphere and nanorod hematite was 2.00 eV and 1.99 eV, respectively. The calculated carrier density for nanospheres was $3.16 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and that for nanorods was $1.95 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, fitted through Mott-Schottky curves measured in 1 M KOH solution. The results of photoelectrochemical experiments indicated that the current density of nanorods was lifted up to 5.5 times with illumination compared with that under dark condition under the potential of 0.6 V (vs. Ag/AgCl). Nevertheless, the fact that the current density of nanospheres rose by just about 77% indicated that, although both nanosphere and nanorod hematite exhibited photoelectric response, the nanorods performed a more remarkable capacity in photoelectrocatalysis.

Key words: hematite; morphology; photoelectrochemistry; semiconductive mineral

收稿日期: 2017-08-22; 接受日期: 2017-10-16

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); 博士后基金(2014M550552)

作者简介: 孙曼仪(1995-), 女, 硕士研究生, 材料及环境矿物学专业, E-mail: smy_gem@outlook.com; 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。

Fund support: National Basic Research Program of China(2014CB846001); Natural Science Foundation of China(41230103, 41522201); China Postdoctoral Science Foundation Funded Project(2014M550552)

赤铁矿是广泛分布于地表的一种铁氧化物矿物,常以微晶或者纳米团聚体存在于土壤、沉积物及水体中(Waychunas *et al.*, 2005; Theng and Yuan, 2008)。在地球科学领域,赤铁矿的吸附/解吸与氧化还原作用影响着重金属离子和环境污染物的迁移、转化及元素的生物地球化学循环过程(Waychunas *et al.*, 2005)。已有众多研究对赤铁矿去除重金属离子(如六价铬)(鲁安怀等, 2000; Huang *et al.*, 2016)及与微生物的交互作用(包括异化金属还原作用和微生物成矿)(Allen *et al.*, 2006; Cutting *et al.*, 2009; Bose *et al.*, 2009)等环境功能进行了深入的研究。

作为一种具有可见光响应的半导体材料,赤铁矿禁带宽度为 1.9~2.2 eV,可吸收超过 20% 的太阳光,其在 pH>4 的条件下具有稳定的光电催化性能(Kennedy and Anderman, 1983; Guo, 2007)。赤铁矿的光催化氧化能力被发现具有有机污染物降解效果: Karunakaran 等(2006)曾对赤铁矿光催化降解苯胺过程的多种降解速率影响因素进行了系统研究; Wang 等(2009)发现赤铁矿能够光催化降解有机染料。以上优势使得赤铁矿多年来一直是光电催化领域的研究热点之一(Hardee and Bard, 1976; Pawar *et al.*, 2015),而赤铁矿的光电催化性能目前也逐渐受到环境矿物学研究领域的重视,它在地表关键带多个圈层的相互作用中扮演重要角色(Kato *et al.*, 2013; 鲁安怀等, 2014)。如,赤铁矿的半导体属性能够促进其与微生物交互作用的胞外电子传递作用(Qian *et al.*, 2014; Ren *et al.*, 2016)。

赤铁矿的光电催化作用较其单一光催化作用能提供更高的催化效率,近年来不断出现各种纳米赤铁矿电极合成新工艺及其光电催化性能研究的新进展(Frinking *et al.*, 2013; Cao *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2016)。无论是光催化还是光电催化,赤铁矿的微观形貌是影响其催化效果的重要因素之一(Björksten *et al.*, 1994)。研究人员已经通过各种方法合成出多种微观形貌的纳米赤铁矿电极: Beermann 等(2000)运用水热法合成垂直于基底的赤铁矿纳米棒阵列,有助于电子和空穴的传导,但是其电流密度并不高; Sivula 等(2010)通过凝胶法获得多孔结构纳米赤铁矿,其缺陷位点较多,容易产生电子空穴复合

中心,不利于光电转化效率的提高; Shinde 等(2012)利用电化学沉积法制备出纳米花状的赤铁矿电极,这种结构表面粗糙度很高,增大了其与电解液的接触面积,导致催化剂电流增大。不同形貌的赤铁矿光吸收表面积、产生的光生电压、光生电子-空穴复合速率都存在差异,从而表现出不同的光电催化能力。

前人研究多从材料学角度研究不同形貌赤铁矿的材料属性差异,而针对赤铁矿的环境矿物学属性研究忽略了微形貌对于其自然作用的影响。天然赤铁矿纳米颗粒形貌多样,可呈棒状、板状和粒状等(朱蕊, 2011),本文采用电化学沉积法(Fu *et al.*, 2014)模拟天然赤铁矿形貌合成两种赤铁矿纳米集合体——球粒状和棒状,同时对二者进行了显微形貌及物相分析、半导体性能以及光电化学特性对比研究,以期对揭示复杂自然环境中不同微形貌天然赤铁矿的光电催化环境属性提供实验参考。

1 实验材料与方法

1.1 纳米赤铁矿制备

纳米赤铁矿电极分两步进行: 首先通过电化学沉积在 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide)导电玻璃基底上合成前驱体; 之后退火处理制得电极(Spray and Choi, 2009)。FTO 使用之前依次通过丙酮、乙醇和去离子水各超声清洗 30 min。电化学沉积在三电极体系中进行,其中 FTO 电极为工作电极(有效面积 2.5 cm×3.8 cm)、213 型铂电极(1 cm×1 cm)为对电极、Ag/AgCl 电极(4 mol/L KCl)为参比电极,电解质溶液为 0.02 mol/L FeCl₂ 溶液(盐酸调节 pH=4.1; 反应温度 75℃),外加恒定电极电势 1.2 V(vs. Ag/AgCl, 25℃)(CHI 760E, 上海辰华仪器有限公司)。另外,棒状赤铁矿电极前驱体以乙二醇-去离子水(1:8, 体积比)为溶剂配置 0.02 mol/L FeCl₂ 溶液在相同条件下合成(Fu *et al.*, 2014)。完成沉积过程后,所有样品以去离子水洗净、氮气吹干,置于马弗炉中 520℃ 高温加热 1 h 后进行退火处理,可获得两种纳米赤铁矿薄膜(2.5 cm×3.8 cm)。

1.2 赤铁矿形貌及厚度分析

赤铁矿形貌利用北京大学生命科学学院公共仪

器中心环境扫描电子显微镜(ESEM, Quanta EFG 450)表征,测试前样品表面喷Au处理,测试条件为:工作电压20 kV,工作距离10.6 mm。

赤铁矿电极厚度使用北京大学地球与空间科学学院矿物环境功能北京市重点实验室原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension ICON, USA)测定,使用ScanAsyst Air探针,通过NaonoScope Analysis软件对电极进行厚度分析,样品随机选取3个区域进行测试并取平均值。

1.3 纳米赤铁矿物相分析

纳米赤铁矿物相使用北京大学分析测试中心X射线粉晶衍射仪(XRD, Rigaku Dmax-2400, Japan)分析,测试电压40 kV,电流100 mA,X射线源为Cu靶的 $K\alpha_1$ 射线($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),扫描速度 $4^\circ/\text{min}$,步长 0.02° ,扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 。

利用北京大学地球与空间科学学院矿物环境功能北京市重点实验室激光共焦显微拉曼光谱仪(Confocal Raman Microspectrometer, Renishaw in Via Reflex, UK)完成赤铁矿薄膜的拉曼光谱测试。激光波长532 nm,激光强度5%,束斑直径约 $2 \mu\text{m}$,光栅2400刻线,单次曝光时间1 s,累计曝光5次,扫描范围: $200 \sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ 。实验过程中以 $50\times$ 物镜采集信号。

1.4 赤铁矿能带结构及光电化学特性分析

电极紫外-可见吸收光谱利用北京大学地球与空间科学学院矿物环境功能北京市重点实验室紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Thermo Scientific Evolution220, USA)采集,波长扫描范围为 $300 \sim 780 \text{ nm}$,所有结果都已扣除空白FTO的吸收光谱。

Mott-Schottky和光电化学实验均采用1.1中类似的三电极体系,工作电极为负载纳米赤铁矿薄膜

的FTO电极,电解质溶液为1 M KOH,测试温度为室温,其余条件与1.1中一致。Mott-Schottky测试扫描范围为 $-0.65 \sim 0.25 \text{ V}$,频率为10 kHz。光电响应实验中,光照采用白光LED灯背照式照射,辐照强度为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。线性伏安测试扫描范围是 $-0.1 \sim 0.6 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl),并且在 0.6 V (vs. Ag/AgCl, 25°C)恒定电势条件下测定光电流密度-时间曲线。

2 结果与讨论

2.1 形貌特征

两种合成纳米赤铁矿样品的环境扫描电镜二次电子像显示二者微观形貌差异显著。图1a为球粒赤铁矿,纳米颗粒呈紧密堆积球形颗粒状,直径 $20 \pm 5 \text{ nm}$,整体无序,部分颗粒首尾连接。图1b为棒状赤铁矿的纳米颗粒,呈拉长的棒状,截面直径约20 nm,长 $90 \pm 10 \text{ nm}$,大部分棒状颗粒长边平行或近平行于基底呈倒伏状,未表现出明显的定向排列,整体堆积较松散。加入乙二醇使电解液粘度增大,导致电极-溶液界面处离子扩散难度增加,纳米颗粒沉积在FTO表面的难度增大,颗粒间隙变大;热处理过程,黏附的乙二醇充分挥发,引导拉伸颗粒形成棒状结构。这种松散堆积的棒状结构有利于增加电极与电解液的有效接触面积(Fu *et al.*, 2014)。

通过分析原子力显微镜对样品边缘的形貌测试数据,计算得到球粒状和棒状赤铁矿薄膜厚度分别为: $80 \pm 10 \text{ nm}$ 和 $90 \pm 10 \text{ nm}$,即二者厚度基本相近。膜的厚度是影响半导体薄膜光电催化性能的重要因素(Beermann *et al.*, 2000),选择厚度相近的样品薄膜将有助于后续实验中忽略厚度因素对光电催

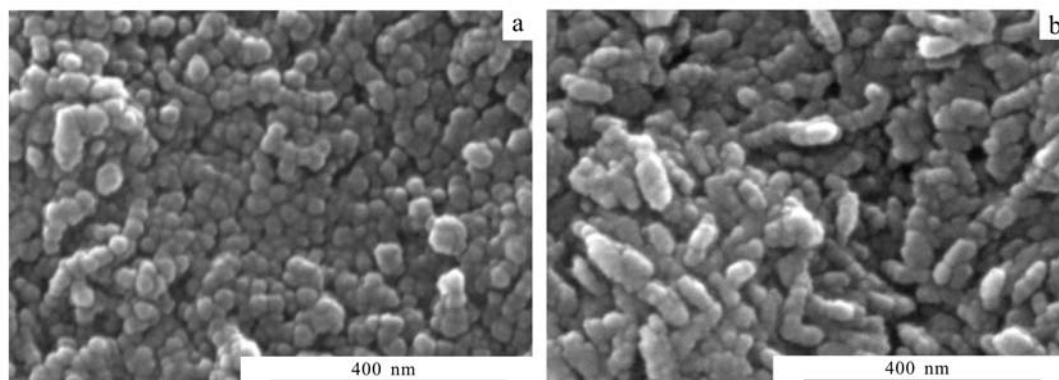


图1 球粒赤铁矿(a)、棒状赤铁矿(b)扫描电镜形貌

Fig. 1 SEM morphologies of nanosphere hematites (a) and nanorod hematites (b)

化效果的影响。

2.2 物相分析

分析 XRD 衍射图谱(图 2)可知: 24.10°、33.17°、35.64°、49.53°、63.90°(棒状赤铁矿)及 24.10°、33.23°、35.63°、49.58°、63.94°(球粒状赤铁矿)的特征衍射峰分别对应赤铁矿的(012)、(104)、(110)、(024)和(300)衍射面(PCPDF: 33~0664), 证明两种方法合成的矿物均为单一赤铁矿物相。另外, 两种合成纳米赤铁矿没有呈现明显的晶面取向或者结晶度的差异, 与扫描电镜下观察到的纳米颗粒无序性一致。另外, 两个衍射图谱分别在 54.47°和 54.43°处出现的衍射峰左侧出现了明显宽化拖尾现象, 归因于 SnO₂ 在 54.76°处的衍射峰包络了赤铁矿在 54.10° 处的衍射峰。

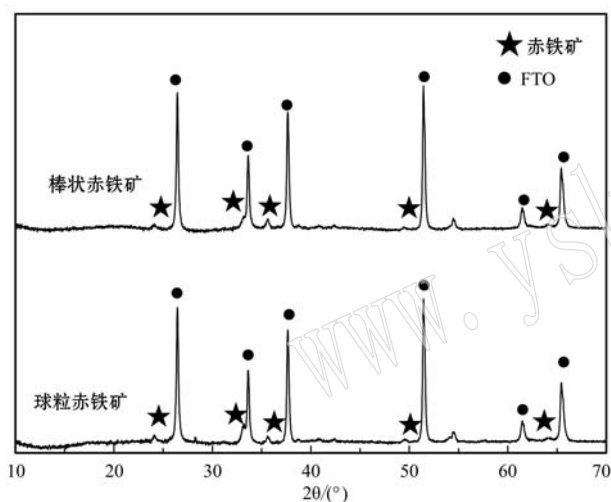


图 2 两种赤铁矿薄膜 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of nanosphere and nanorod hematites

赤铁矿具有 7 个拉曼活性的振动模, 包括 2 个 A_{1g} 振动模和 5 个 E_g 振动模, 室温下 293 cm⁻¹ 和 299 cm⁻¹ 处的 2 个谱峰会合并形成 1 个单峰(Faria *et al.*, 1997)。两种合成纳米赤铁矿的拉曼光谱结果基本一致且与典型赤铁矿的拉曼光谱十分吻合, 与 XRD 结果相符, 表明合成矿物物相为赤铁矿: 球粒赤铁矿的特征拉曼位移分别位于 224、244、290、409、502 和 609 cm⁻¹; 棒状赤铁矿的特征拉曼位移分别位于 224、244、290、408、497 和 608 cm⁻¹(图 3a)。有研究认为 657 cm⁻¹ 处出现的拉曼位移与一对磁量子的相互作用有关, 1 314 cm⁻¹ 处的谱峰为倍频峰(Faria *et al.*, 1997; Shim *et al.*, 2002)。根据前人研究显示(Faria and Lopes, 2007), 657 cm⁻¹ 比 613 cm⁻¹ 的相对强度与高温下物相转变形成的赤铁矿的结晶有序度有关, 其相对于 613 cm⁻¹ 的相对强度越大, 有序度越差, 则棒状赤铁矿较球粒状赤铁矿结晶有序度稍差。另外, 电化学沉积形成的二者前驱体拉曼光谱(图 3b)分别在 243、371、243、366 cm⁻¹ 处体现了特征峰指示纤铁矿相(γ-FeOOH)。图谱中出现较强的荧光背景和较宽的半高宽, 表明产物结晶度较差。

2.3 能带结构分析

UV-Vis 吸收光谱显示球粒赤铁矿和棒状赤铁矿均对 300~550 nm 范围内的紫外-可见光表现出优良的吸收能力(图 4)。根据 Tauc 公式(1)拟合计算赤铁矿带隙(Pankove and Jacques, 1971):

$$\alpha h\nu = A_0(h\nu - E_g)^m \quad (1)$$

公式中, α 为吸收系数; $h\nu$ 为光子能量(eV); E_g 为

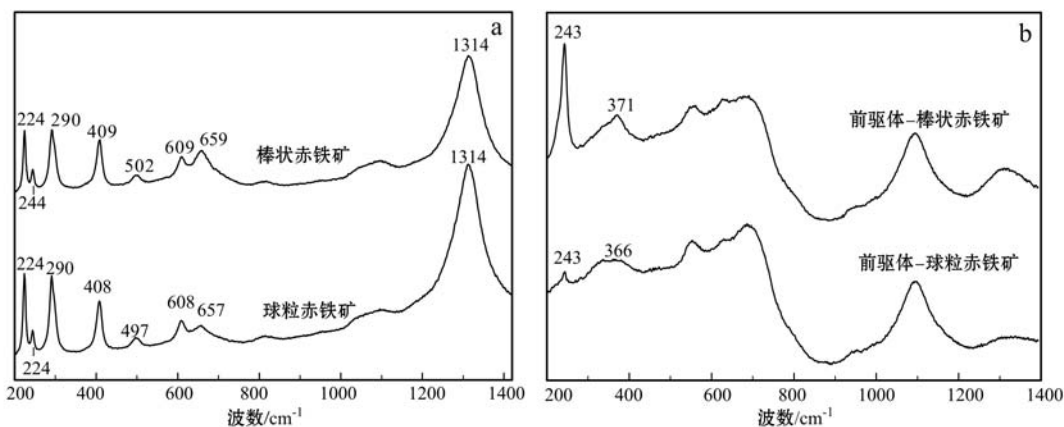


图 3 两种赤铁矿薄膜(a)和前驱体(b)的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of nanosphere, nanorod hematites (a) and precursors (b)

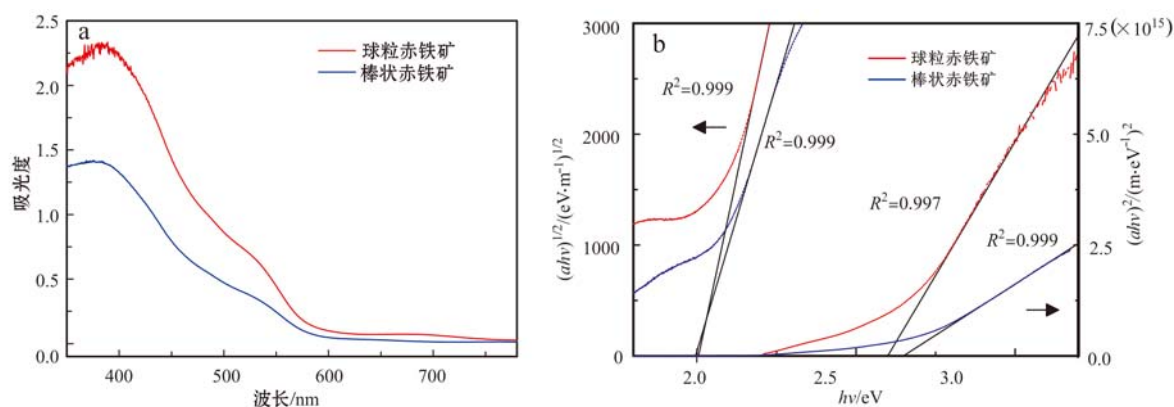
图4 两种赤铁矿紫外-可见吸收谱(a)和间接带隙与直接带隙 $\alpha\alpha\alpha\alpha$ 曲线图(b)

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra (a) and Tauc plots (b) of hematite

带隙能量(eV); A_0 和 m 都是常数,对于直接电子跃迁, $m = 0.5$;对于间接电子跃迁, $m = 2$ 。

球粒赤铁矿和棒状赤铁矿的间接带隙分别为 2.00 eV 和 1.99 eV,对应 621 nm 和 624 nm 的激发波长,波长小于对应波长的光可激发相应赤铁矿电子跃迁。直接带隙分别为 2.60 eV 和 2.65 eV。计算结果表明,发现两种赤铁矿的带隙差别较小。前人常用 Tauc 法分析赤铁矿的带隙,认为其是间接带隙半导体。间接带隙跃迁归属于 Fe d-d 轨道电子跃迁,大于 3.2 eV (<387.5 nm)的能量会激发 O 2p 轨道到 Fe 3d 轨道的直接电子跃迁(Debnath and Anderson, 1982)。有研究依据 Hartree-Fock 方法及密度泛函等理论计算和 X 射线吸收及放射谱等实验测试的方法分析赤铁矿的能带结构认为:赤铁矿价带主要由 O 2p 轨道为主的杂化轨道组成,甚至只有 O 2p 轨道(Ma *et al.*, 1993; Catti *et al.*, 1995; Velev *et al.*, 2005)。该结论与 Tauc 法分析得出的赤铁矿能带组成结构不同,它并不认同赤铁矿中存在前述两种不同跃迁方式产生的空穴-电子对,而是仅存在一种能量跃迁状态。相关研究有待固体物理学领域进一步确认。

平带电位是表征溶液体系中的半导体材料电子能级结构的重要参数。在分析带隙的基础上,进行阻抗-电位测试并通过 Mott-Schottky 公式对赤铁矿薄膜的平带电位和载流子浓度等信息进行计算分析(Sukhotin *et al.*, 1989):

$$C^{-2} = 2(E - E_{fb} - kT/q) \epsilon \epsilon_0 q A^2 N_d \quad (2)$$

其中, C 是空间电荷层电容(F/cm^2); ϵ 是半导体介电常数,赤铁矿的介电常数为 $0.8 F \cdot cm^{-1}$; ϵ_0 是真空介电常数; q 为基本电荷; A 为电极面积; N_d 是在

载流子浓度(cm^{-3}); E 为电极电位(V); E_{fb} 为半导体平带电位(V); k 为玻尔兹曼常数; T 是温度(K)。室温下, kT/q 约 25 mV,可忽略不计。

Mott-Schottky 曲线(图 5)拟合结果斜率均为正,证明赤铁矿是 n 型半导体,与前人结论一致(Debnath and Anderson, 1982)。根据拟合曲线计算可知:球粒赤铁矿与棒状赤铁矿的平带电位分别为 -0.61 V 和 -0.40 V,相对较低的平带电位意味着球粒赤铁矿的光生空穴-电子对将更难复合(Kleiman *et al.*, 2009)。将拟合结果代入公式(2)可知:球粒赤铁矿与棒状赤铁矿的载流子浓度分别为 $3.16 \times 10^{20} cm^{-3}$ 和 $1.95 \times 10^{21} cm^{-3}$,棒状赤铁矿载流子浓度约为球粒赤铁矿的 6 倍,较大的载流子浓度会产生较大的电流。计算结果与前人计算电化学沉积法合成的赤铁矿电极载流子浓度数量级一致

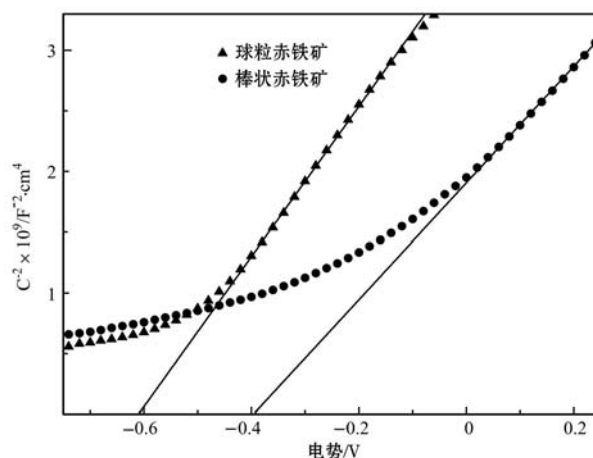


图5 两种赤铁矿 Mott-Schottky 曲线拟合结果

Fig. 5 Mott-Schottky plots of nanosphere and nanorod hematite with 10 kHz

(Praveen *et al.*, 2011)。

2.4 光电响应特性对比

为了进一步探究二者光电响应性能的实际差异,分别对两种合成纳米赤铁矿样品分别进行线性伏安扫描测试。球粒赤铁矿和棒状赤铁矿在有光和无光条件下的线性伏安扫描结果(图 6)表明:棒状赤铁矿产生的光电流强于球粒赤铁矿,且在 0.4~0.6 V 电势范围内,这种优势尤其明显。0.6 V 电势下光电流密度-时间曲线中(图 6 嵌入图),棒状赤铁矿和球粒赤铁矿暗电流密度数值相近,棒状赤铁矿的光电流密度明显大于球粒赤铁矿。对比无光照条件,有光照条件下棒状赤铁矿产生的电流密度从 0.008 mA/cm² 提升至 0.052 mA/cm²,提升率达 550%;然而球粒赤铁矿的电流密度仅提升了 0.044 mA/cm²,提升率约 77%(表 1)。二者在无光照条件下的暗电流相近,在有光照条件下电流密度相差 7 倍,棒状赤铁矿对光照的响应明显强于球粒赤铁矿,具有更好的光电催化潜力。根据扫描电镜二次电子像的结果,棒状赤铁矿棒状颗粒的松散堆积使赤铁矿表面的有效光响应位点增多,因此产生了更大的光电流。

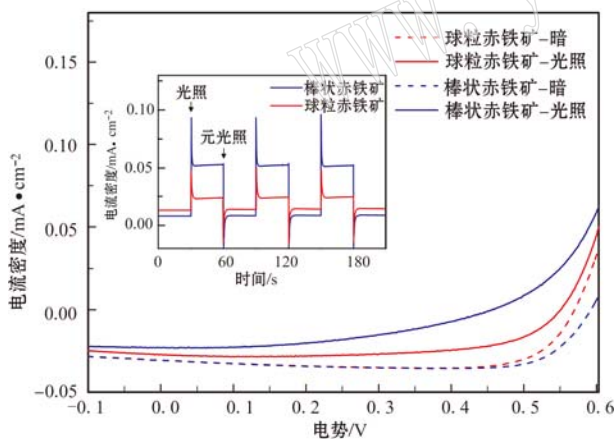


图 6 光照和暗态下的线性伏安扫描曲线(内嵌图: 0.6 V 电势下光电流密度-时间曲线)

Fig. 6 Linear sweep voltammetric curve under light and dark conditions (insert photo: photocurrent density-time curves of hematite under the voltage of 0.6 V, vs. Ag/AgCl)

表 1 0.6 V(vs. Ag/AgCl)电势下赤铁矿电极亮暗电流密度
Table 1 Photocurrent density of electrodes under lights and dark conditions (voltage: 0.6 V, vs. Ag/AgCl)

	暗电流密度/ mA·cm ⁻²	光电流密度/ mA·cm ⁻²	提升量/ mA·cm ⁻²	提升 率/%
球粒赤铁矿	0.013	0.023	0.010	76.90
棒状赤铁矿	0.008	0.052	0.044	550.00
相对值	0.615	2.261	4.400	7.15

3 结论

本文基于电化学沉积法合成出厚度相近的球粒和棒状纳米赤铁矿电极,确认了二者矿物物相皆为均匀单一、无明显结晶学取向特征的赤铁矿。

(1) 棒状赤铁矿表现出的光电响应效果明显优于球粒赤铁矿:棒状赤铁矿的光照电流密度相比无光条件下提升率达 550%,球粒赤铁矿的电流密度提升率仅为 77%,相差 7 倍。

(2) 光电响应能力出现差异的原因主要在于棒状赤铁矿的棒状颗粒结构及相对松散的颗粒堆积增大了其与溶液的有效接触面积,增加了在溶液中的有效光响应位点,在赤铁矿-溶液界面处产生的载流子浓度为球粒赤铁矿的 6 倍,最终产生了更大的光电流和更优的光电响应效果。

References

- Allen C C, Probst L W, Flood B E, *et al.* 2006. Meridiani Planum hematite deposit and the search for evidence of life on Mars-iron mineralization of microorganisms in rock varnish[J]. *Icarus*, 171(1): 20~30.
- Beermann N, Vayssieres L, Lindquist S E, *et al.* 2000. Photoelectrochemical studies of oriented nanorod thin films of hematite[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(7): 2 456~2 461.
- Bjoerksten U, Moser J and Graetzel M. 1994. Photoelectrochemical studies on nanocrystalline hematite films[J]. *Chemistry of Materials*, 6(6): 858~863.
- Bose S, Jr M F H, Gorby Y A, *et al.* 2009. Bioreduction of hematite nanoparticles by the dissimilatory iron reducing bacterium *Shewanella oneidensis* MR1[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(4): 962~976.
- Cao D, Luo W, Feng J, *et al.* 2014. Cathodic shift of onset potential for water oxidation on a Ti⁴⁺ doped Fe₂O₃ photoanode by suppressing the back reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 7(2): 752~759.
- Catti M, Valerio G and Dovesi R. 1995. Theoretical study of electronic, magnetic, and structural properties of alpha-Fe₂O₃ (hematite)[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 51(12): 7 441.
- Cutting R S, Coker V S, Fellowes J W, *et al.* 2009. Mineralogical and morphological constraints on the reduction of Fe(III) minerals by

- Geobacter sulfurreducens[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14): 4 004~4 022.
- Debnath N C and Anderson A B. 1982. Optical-spectra of ferrous and ferric oxides and the passive film—a molecular-orbital study[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(10): 2 169.
- Faria Dlad and Lopes F N. 2007. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 45(2): 117~121.
- Faria Dlad, Silva S and deOliveira M. 1997. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28: 873~878.
- Franking R, Li L, Lukowski M A, *et al.* 2013. Facile post-growth doping of nanostructured hematite photoanodes for enhanced photoelectrochemical water oxidation[J]. *Energy & Environmental Science*, 6(2): 500~512.
- Fu L, Yu H, Li Y, *et al.* 2014. Ethylene glycol adjusted nanorod hematite film for active photoelectrochemical water splitting[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(9): 4 284~4 290.
- Guo J. 2007. Hematite nanoarrays promise water photo-oxidation by solar irradiation[J]. *Spie Newsroom*, 39(8): 339.
- Hardee K L and Bard A J. 1976. ChemInform Abstract: semiconductor electrodes. V. The application of chemically vapor deposited iron oxide films to photosensitized electrolysis[J]. *Chemischer Informationsdienst*, 7(43): 1 024~1 026.
- Huang X, Hou X, Song F, *et al.* 2016. Facet-dependent Cr(VI) Adsorption of Hematite Nanocrystals[J]. *Environmental Science & Technology*, 50(4): 1 964.
- Karunakaran C and Senthilvelan S. 2006. FeO-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline[J]. *Electrochemistry Communications*, 8(1): 95~101.
- Kato S, Hashimoto K and Watanabe K. 2013. Iron-oxide minerals affect extracellular electron-transfer paths of geobacter spp[J]. *Microbes & Environments*, 28(1): 141.
- Kennedy J H and Anderman M. 1983. Photoelectrolysis of water at α -Fe₂O₃ electrodes in acidic solution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 130(4).
- Kleiman-Shwarsctein A, Huda M N, Walsh A, *et al.* 2009. Electrodeposited aluminum-doped α -Fe₂O₃ photoelectrodes: experiment and theory [J]. *Chemistry of Materials*, 22(2): 510~517.
- Li C, Wang T, Luo Z, *et al.* 2016. Enhanced charge separation through ALD-Modified Fe₂O₃/Fe₂TiO₅ nanorod heterojunction for photoelectrochemical water oxidation[J]. *Small*, 12(25): 3 415~3 422.
- Lu Anhuai, Li Yan, Wang Xin, *et al.* 2014. The photoelectron generation from semiconducting minerals and its effects in critical zone[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(3): 256~264(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).
- Ma Y, Johnson P D, Wassdahl N, *et al.* 1993. Electronic structures of α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ from O K-edge absorption and emission spectroscopy[J]. *Phys. Rev. B*, 48(4): 2 109.
- Pankove and Jacques I. 1971. Optical Processes in Semiconductors[M]. *Optical Processes in Semiconductors* Prentice-Hall, 805~807.
- Pawar R C, Pyo Y, Ahn S H, *et al.* 2015. Photoelectrochemical properties and photodegradation of organic pollutants using hematite hybrids modified by gold nanoparticles and graphitic carbon nitride[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 176~177(3): 654~666.
- Praveen Kumar, Poonam Sharma, Rohit Shrivastav, *et al.* 2011. Electrodeposited zirconium-doped α -FeO thin film for photoelectrochemical water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(4): 2 777~2 784.
- Qian F, Wang H, Ling Y, *et al.* 2014. Photoenhanced electrochemical interaction between Shewanella and a hematite nanowire photoanode [J]. *Nano Letters*, 14(6): 3 688.
- 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.
- Shim, Duffy S H and Thomas S. 2002. Raman spectroscopy of Fe₂O₃ to 62 GPa[J]. *American Mineralogist*, 87(2~3): 318~326.
- Shinde P S, Go G H and Lee W J. 2012. Facile growth of hierarchical hematite (α -Fe₂O₃) nanopetals on FTO by pulse reverse electrodeposition for photoelectrochemical water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 22(21): 10 469~10 471.
- Sivula K, Zboril R, Le Formal F, *et al.* 2010. Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 132(21): 7 436.
- Spray R L and Choi K S. 2009. Photoactivity of transparent nanocrystalline Fe₂O₃ electrodes prepared via anodic electrodeposition[J]. *Chemistry of Materials*, 21(15).
- Sukhotin A M, Grilikhes M S and Lisovaya E V. 1989. The influence of

- passivation on the kinetics of the dissolution of iron-I. Outer layer of the passivating film as a heavy doped thin semiconductor and mott-schottky equation [J]. *Electrochimica Acta*, 34(2): 109~112.
- Theng B K G and Yuan G. 2008. Nanoparticles in the soil environment [J]. *Elements*, 4(6): 395~399.
- Velev J, Bandyopadhyay A, Butler W H, *et al.* 2005. Electronic and magnetic structure of transition-metal-doped alpha-hematite [J]. *Physical Review B*, 71(20): 5 208.
- Wang Xinghong, Li Zhang, Ni Yonghong, *et al.* 2009. Fast preparation, characterization, and property study of α -Fe₂O₃ nanoparticles via a simple solution-combusting method[J]. *J. Phys. Chem. C*, 113(17): 7 003~7 008.
- Waychunas G A, Kim C S and Banfield J F. 2005. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: Unique properties and contaminant scavenging mechanisms[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 7 (4~5): 409~433.
- Zhu Rui. 2011. Extraction, characterization and adsorption of inorganic nanoparticles in soils[D]. Zhejiang University (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 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.
- 鲁安怀, 李 艳, 王 鑫, 等. 2014. 关键带中天然半导体矿物光电子的产生与作用[J]. *地学前缘*, 21(3): 256~264.
- 朱 蕊. 2011. 土壤中无机纳米颗粒提取、表征及其重金属吸附研究[D]. 浙江大学.