

Fe₃O₄ 纳米微球的溶剂热法合成及其对二甲酚橙的催化降解研究

牛文军 沈亚乐 许 静 马柳磊 赵玉华 沈 明*

(扬州大学化学化工学院, 扬州 225002)

摘要: 以 FeCl₃·6H₂O 为单一铁源、1,2-丙二醇为还原剂和溶剂、尿素为均相沉淀剂、顺丁烯二酸为添加剂,通过简单一步溶剂热法于 160 °C 制备出了形貌均一、单分散性好、尺寸约为 200 nm 的 Fe₃O₄ 纳米微球。所制备的 Fe₃O₄ 纳米微球不仅具有很高的磁化强度,而且在利用过氧化氢氧化降解二甲酚橙(XO)的过程中显示出很好的催化活性。紫外可见分光光度法考察表明,不加入 Fe₃O₄ 催化剂时,1 h 内双氧水对二甲酚橙的脱色率仅为 6.2%,而加入 Fe₃O₄ 纳米微球后,双氧水对二甲酚橙的脱色率在 1 h 内即可达到 100%,循环使用 10 次后,Fe₃O₄ 纳米微球仍保持高的催化活性和结构稳定性。

关键词: Fe₃O₄ 纳米微球; 溶剂热法; 催化降解; 二甲酚橙

中图分类号: O611.62; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2110-09

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.267

Solvothermal Synthesis of Fe₃O₄ Nanospheres and Study on the Catalytic Degradation of Xylenol Orange

NIU Wen-Jun SHEN Ya-Le XU Jing MA Liu-Lei ZHAO Yu-Hua SHEN Ming*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225002, China)

Abstract: This paper reports a facile one-pot solvothermal approach for the preparation of 200nm-size Fe₃O₄ nanospheres with uniform morphology and monodispersity at 160 °C. During this preparation process, FeCl₃·6H₂O was used as a single iron source, 1, 2-propylene glycol as solvent and reducing agent, urea as a homogeneous precipitant and maleic acid as an additive. The as-prepared Fe₃O₄ nanospheres not only had high magnetization saturation value and but also displayed high catalytic activity during the process of xylenol orange (XO) being oxidized degradation by hydrogen peroxide (H₂O₂). The measurement of UV-Vis spectra indicated that the decolorization rate of xylenol orange was only 6.2% with the oxidation of hydrogen peroxide without Fe₃O₄ catalyst. However, when Fe₃O₄ nanospheres were added to the solution, they showed excellent catalytic activity and the decolorization rate of XO could be increased to 100% within 1 h. The experiment also revealed that Fe₃O₄ nanospheres remained high catalytic activity and stability of material structure after recycling catalyzing of 10 times.

Key words: Fe₃O₄ nanospheres; solvothermal method; catalytic degradation; xylenol orange

四氧化三铁(Fe₃O₄)纳米颗粒属于立方晶系,具有反尖晶石的结构,它除了具有纳米材料所具备的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等一般特性以外,还具有顺磁效应、高表面活

性及催化活性等特性,已广泛地被应用于磁记录、磁流体、微波吸收、水处理、光催化、电子材料等领域^[1-2]。近年来,具有室温超顺磁性、良好磁响应性和生物安全性的 Fe₃O₄ 纳米颗粒因其在磁热疗、磁共

收稿日期:2013-03-16。收修改稿日期:2013-04-13。

国家自然科学基金(No.21273194);江苏科技支撑计划-社会发展基金(No. BE2012705);江苏省大学生实践创新训练计划基金(No. 2012JSSPITP1372)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: shenming@yzu.edu.cn; 会员登记号: S06N7798M1006。

振成像、磁靶向药物和细胞分离等生物医学领域的广阔应用前景而成为科学研究的热点,对 Fe₃O₄ 纳米结构的控制合成和表面修饰等也倍受人们关注^[3-4]。

在控制制备 Fe₃O₄ 纳米结构的众多方法中,以共沉淀法^[5-6]、水热法^[7-8]、溶剂热法^[9-10]、金属有机前驱体热分解法^[11,12]和微乳液法^[13]等报道居多,其中水热法或溶剂热法由于具有工艺简单、设备便宜、易于批量生产、可直接得到结晶良好的产品以及容易获得合适化学计量比和晶粒形貌等优点^[14],在控制合成 Fe₃O₄ 纳米结构的研究中常受到推崇,而在溶剂热合成体系中还原性多元醇的使用^[9,15]、合适添加剂的运用和水含量的控制通常可以获得水体系中难以获得的目标产物,从而更加丰富了 Fe₃O₄ 纳米结构控制合成的路径^[16-17]。

目前,随着现代塑料、橡胶、皮革、印染、纺织等工业的发展,有机染料对环境的污染已日趋严重。将富含有机染料的工业废水排放到自然水域后,不仅影响到水体本身的性质:如色度、酸碱度等,而且会对水生生物的健康及整个生态系统形成极大的威胁^[18-19]。在众多处理染料的方法(主要包括生物降解法、反渗透法、物理吸附法和化学降解法等)中,化学降解法因其对染料废水脱色率高、降解程度彻底等优点受到广大环境科学工作者的普遍青睐,而化学降解法中运用传统的 Fenton 反应原理^[20,21]通过 Fe₃O₄ 纳米结构等催化 H₂O₂ 分解产生氧化性极强的·OH 自由基来氧化分解有机污染物的非均相催化反应体系近年来受到了越来越多的重视^[22-23]。作为一种应用广泛、工业排放量大的有机染料二甲酚橙(XO),因其分子结构的特点已成为难降解和对环境危害严重的有机污染物之一,常被研究者用作模拟工业废水,其利用 Fenton、类 Fenton 或 Photo-Fenton 催化反应通过绿色氧化剂 H₂O₂ 实施降解的过程,既符合绿色化学的要求,也使纳米 Fe₃O₄ 作为催化剂得到了更多的应用,而具有方便回收、能重复利用和适应 pH 范围广等优势“大尺寸”、高稳定性、强磁性的 Fe₃O₄ 纳米微球催化剂也有望在未来工业废水处理中发挥更重要的作用。

本文即以控制合成强磁性、易分离、高稳定性的 Fe₃O₄ 纳米微球催化剂为目标,采用液相化学合成方法,以 FeCl₃·6H₂O 为单一铁源,两亲性 1,2-丙二醇为还原剂和溶剂,尿素为均相沉淀剂,顺丁烯二酸为添加剂,通过简单一步溶剂热法于 160 ℃合成出形貌均一、单分散性好的 Fe₃O₄ 磁性纳米微球,并对所

合成产品的形貌、晶体结构和磁性质等进行了表征;以 Fe₃O₄ 纳米微球作为催化剂,考察了过氧化氢对二甲酚橙的氧化脱色过程,结果显示所制备的 Fe₃O₄ 纳米微球对该氧化脱色反应具有良好的催化作用,且在循环使用 10 次后仍保持较高的催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:六水合三氯化铁(FeCl₃·6H₂O,AR)、尿素(CO(NH₂)₂,AR)、顺丁烯二酸(C₄H₄O₄,AR)、1,2-丙二醇(C₃H₈O₂,AR)、30%过氧化氢(H₂O₂,AR)、二甲酚橙(C₃₁H₃₂N₂O₁₃S,CP)、无水乙醇(C₂H₅OH,AR)等试剂均购置于国药集团试剂有限公司;实验用水均为二次蒸馏水。

仪器:样品的形貌与尺寸观察测试分别采用 Tecnai-12 透射电子显微镜(TEM,荷兰,Philips 公司),加速电压为 120 kV;S-4800 II 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,日本,Hitachi 公司),加速电压为 30 kV;Tecnai G2 F30 S-Twin 高倍透射电镜(HR-TEM,美国,FEI 公司),工作电压为 300 kV;样品的晶体结构采用 D8 Advance Superspeed X 射线粉末多晶衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司),Cu 靶($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),石墨单色器,所选衍射角范围 10°~80°(2 θ),扫描间隔 2 $\theta=0.04^\circ$,测定时工作电压为 40 kV,工作电流为 200 mA;ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国,Thermo 公司),铝靶,辐射能量 $h\nu=1\ 486.6\ \text{eV}$,测试时样品室的真空度为 $3.56\times 10^{-5}\ \text{Pa}$;Tensor 27 傅里叶红外光谱(FTIR,德国,Bruker 公司,KBr 压片),选定扫描范围为 4500~450 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹;UV-2550 紫外-可见分光光度计(UV-Vis,日本,Shimadzu 公司);EV7 振动样品磁强计(VSM,美国,ADE 公司),外加磁场范围为-8 000~8 000 Oe,室温条件下测试。

1.2 Fe₃O₄ 纳米微球的制备

Fe₃O₄ 纳米微球的典型制备方法如下:在 10.0 mL 广口玻璃瓶中,分别加入 0.80 mmol FeCl₃·6H₂O、0.48 mmol 顺丁烯二酸、2.23 mmol 尿素和 7.0 mL 1,2-丙二醇,置于磁力搅拌器上快速搅拌,继续超声混合数分钟得橙黄色透明溶液后转移到 25 mL 内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中,于 160 ℃高温环境下恒温反应 12 h。待反应结束后让反应釜自然冷却至室温,将反应液转移至广口玻璃瓶中进行磁分离,倾出上清液后的黑色沉淀物分别用无水乙醇、

无水乙醇-水混合溶剂洗涤数次。分离后的黑色样品于 60 ℃条件下真空干燥 12 h 后得磁性干粉末并留待后续表征和催化性能研究。在保持其它条件不变的情况下,改变添加剂顺丁烯二酸的用量,重复上述实验,即可获得顺丁烯二酸添加量对所制备 Fe_3O_4 微球尺寸和单分散性的影响。

1.3 Fe_3O_4 纳米微球对二甲酚橙的吸附作用

取 10.0 mg Fe_3O_4 纳米微球加入 60.0 mL $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二甲酚橙(XO)水溶液,添加 10.0 mL 蒸馏水后将体系超声分散 10 min,再置于 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 水浴在快速机械搅拌下进行吸附试验。每隔一段时间,用磁铁分离 Fe_3O_4 纳米微球,测定澄清液的紫外-可见吸收光谱,以考察 Fe_3O_4 纳米微球对二甲酚橙的吸附作用和吸附达到平衡的时间。

1.4 Fe_3O_4 纳米微球对降解二甲酚橙的催化作用

将 10.0 mg Fe_3O_4 纳米微球催化剂与 60.0 mL $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二甲酚橙(XO)水溶液和 10.0 mL 30% 过氧化氢水溶液混合,超声分散后置于快速机械搅拌下进行催化降解试验。每隔一段时间,将催化剂磁性分离,取澄清液进行紫外-可见光谱测试,考察 Fe_3O_4 纳米微球对二甲酚橙的催化降解性能。按下式将二甲酚橙溶液的吸光率转换成脱色率: $X =$

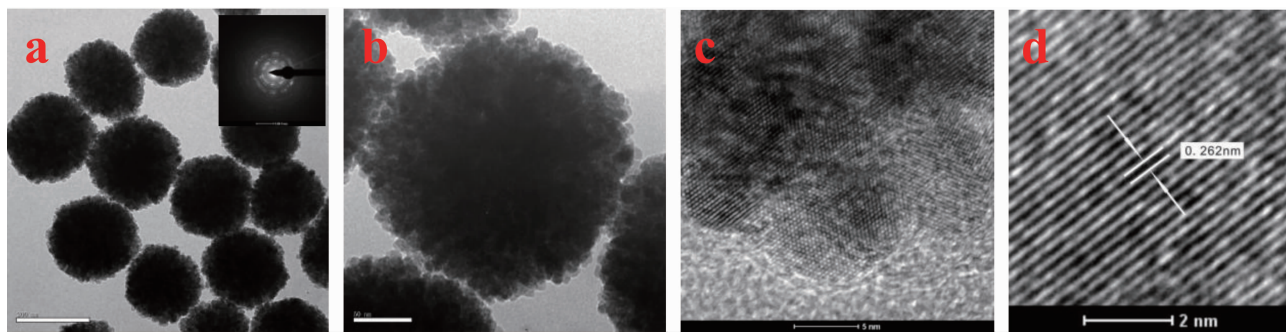
$(A_0 - A_t)/A_0 \times 100\%$, 式中, A_0 为溶液的初始吸光率, A_t 为 t 时刻溶液的吸光率。

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 纳米微球的合成与物相分析

2.1.1 Fe_3O_4 纳米微球的形貌及尺寸表征

图 1 给出了以两亲性多元醇 1,2-丙二醇作为还原剂和溶剂、尿素为均相沉淀剂、顺丁烯二酸为保护剂和分散剂,以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为单一铁源经简单一步低温溶剂热法所制备 Fe_3O_4 纳米微球的透射电镜照片。由图 1(a)可见,所得 Fe_3O_4 纳米颗粒呈现心球体结构,且形貌和尺寸较为均一,统计得粒径约为 200 nm,而插图的选区电子衍射照片显示其 Fe_3O_4 纳米微球为多晶结构。仔细观察放大后的照片(图 1b)可见,所制备的 Fe_3O_4 纳米微球是由粒径约在 10 nm 左右的 Fe_3O_4 微粒自组装堆砌而成,且球体表面较为粗糙。高分辨透射电镜照片(图 1c)进一步证实组成 Fe_3O_4 纳米微球的结构单元是球状 Fe_3O_4 纳米粒子,其粒子的晶格条纹清晰可辨。图 1(d)给出了 Fe_3O_4 纳米粒子的相邻晶面间距约为 0.262 nm,对应于典型面心立方 Fe_3O_4 晶体的(311)晶面,与样品的 X 射线衍射结果其(311)晶面呈现最强峰相吻合^[2,10]。



The scale bars are 200 (a), 50 (b), 5 (c) and 2 nm (d), respectively

图 1 低温溶剂热法制得 Fe_3O_4 纳米微球的 TEM(a、b)和 HR-TEM(c、d)照片

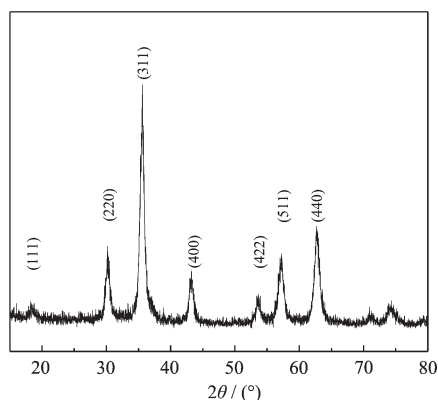
Fig.1 TEM (a, b) and HR-TEM (c, d) images of Fe_3O_4 nanospheres prepared by low-temperature solvothermal method

2.1.2 Fe_3O_4 纳米微球的晶体结构表征

图 2 为所制备 Fe_3O_4 纳米微球的典型 XRD 图。在 30.22° 、 35.62° 、 43.22° 、 53.54° 、 57.26° 和 62.76° 处显示出较强的衍射峰,它们分别对应于 Fe_3O_4 晶体的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面,其中在 $2\theta=35.62^\circ$ 处的衍射峰为最强峰,而在 18.62° 处显示出较弱的衍射峰,对应于(111)晶面,这与 Fe_3O_4 晶体的 XRD 标准图谱(PDF No. 85-1436)相一致,说明通过本实验方法所制备的 Fe_3O_4 纳米微球具有面心立

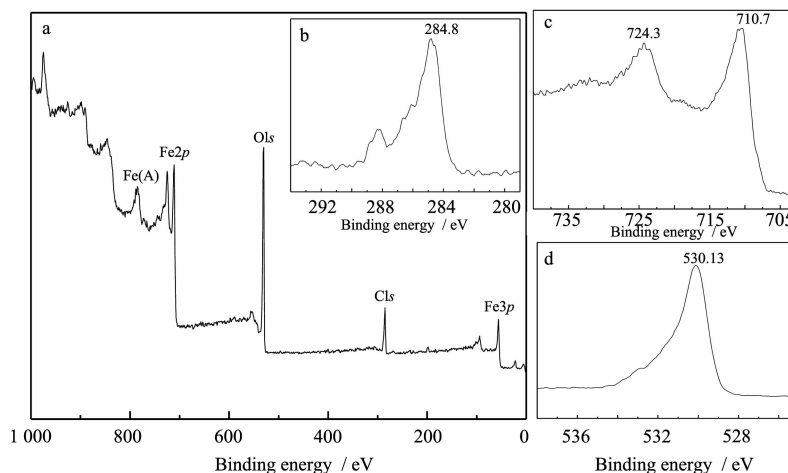
方结构。选择最强衍射峰(311)晶面为基准,根据 Debye-Scherrer 公式^[24]: $d = k\lambda/(\beta \cos\theta)$, 式中 d 为 Fe_3O_4 纳米粒子的直径, k 为 Scherrer 常数(其值为 0.89), β 为衍射峰半高宽度, θ 为衍射角度,计算得堆砌成 Fe_3O_4 纳米微球的小颗粒直径约为 9.8 nm,该值与 HR-TEM 的观察结果(图 1c)相一致。图谱中未发现其它任何杂质峰存在,表明本实验所制得的 Fe_3O_4 纳米微球具有很高的纯度。

众所周知,铁氧化物中 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有相

图 2 所制备 Fe_3O_4 纳米微球的 XRD 图Fig.2 XRD pattern of Fe_3O_4 nanospheres

同的 XRD 图,很难依据其将二者区分开^[25]。因此,有必要通过其它实验对所制备的产品作进一步的结构鉴定,其中 X 射线光电子能谱测试则是获取样品元

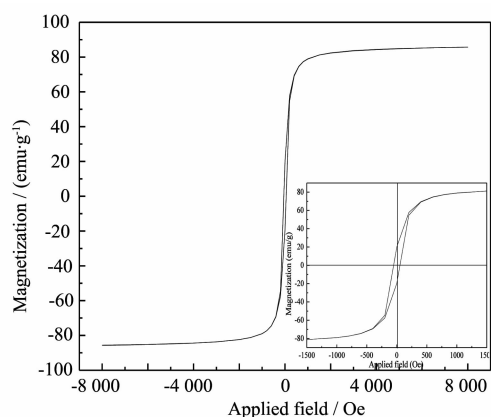
素信息和区分 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的很好方法。图 3 给出了所制备样品进行 X 射线光电子能谱测试的全谱及主要元素谱。由全谱图 3(a)可见,样品中除含有 Fe、O 元素以外(两元素谱峰的放大图谱分别见图 3c 和图 3d),还含有 C 元素,其 $\text{C}1s$ 的 XPS 谱图如图 3(b)所示,结合能约为 284.8 eV。图 3(c)清楚显示,Fe 元素呈现两个分裂峰,结合能分别是 710.7 和 724.3 eV,分别对应于 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 两种价态,属于四氧化三铁中铁的特征电子结合能。根据这一事实可以排除所制备的 Fe_3O_4 纳米材料中含有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的可能,因为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中 Fe 的化合价全部是+3 价,且电子结合能应在 720 eV 左右^[26]。图 3(d)是对 O 元素谱峰进行拟合的结果,发现只在 530.13 eV 处有一结合能峰,说明 O 元素全部处于 2 价。XPS 全谱中检测到的 C 元素,可能是 Fe_3O_4 纳米粒子表面残留的少量有机分子所致。

图 3 所制备 Fe_3O_4 纳米微球的 XPS 谱图Fig.3 (a) XPS spectrum for the Fe_3O_4 nanospheres, (b) XPS spectrum of $\text{C}1s$, (c) XPS spectrum of $\text{Fe}2p$, (d) XPS spectrum of $\text{O}1s$

2.1.3 Fe_3O_4 纳米微球的磁学性质研究

从图 4 给出的 Fe_3O_4 样品的磁滞回线可以看出,所制备 Fe_3O_4 纳米微球的磁化强度 M 随外磁场强度 H 的增加而增大,且在较小磁场范围迅速增加到某一饱和值 M_s (技术饱和磁化强度)后不再随外磁场强度的增加而增大。但此过程是一个不可逆过程,即减小 H 时 M 值不再沿基本磁化曲线变化而是减得较慢。当外磁场强度 H 减小到零时,所制备的 Fe_3O_4 纳米材料仍存在一定磁化强度 M_R (剩余磁化强度),直到加载反方向磁场强度 H_c (矫顽力)时(见图 4 插图), M 才变为零,这种现象即为所谓的“磁滞”,亦

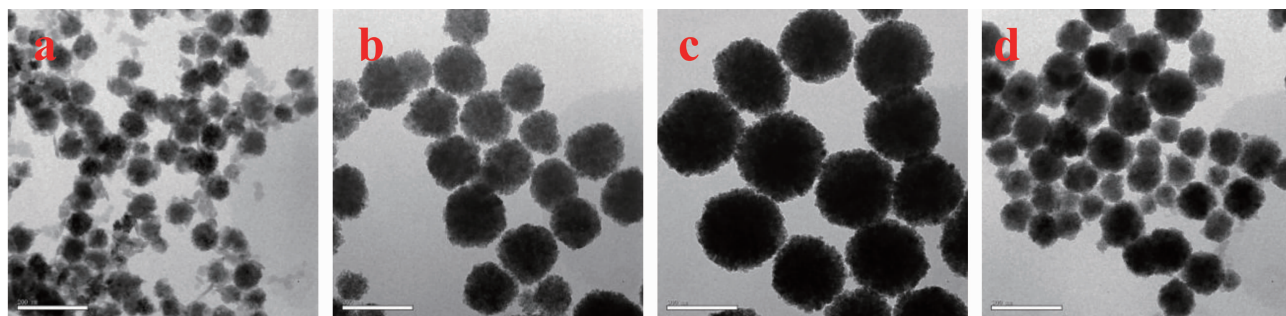
即所制备 Fe_3O_4 纳米微球的磁滞回线不过原点,属于铁磁性材料范畴,其饱和磁化强度(M_s)为 $85.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,矫顽力(H_c)为 51.7 Oe。一般来讲,当 Fe_3O_4 纳米材料的尺寸小于 20 nm 时,其在磁学上会表现出超顺磁性,并且纳米级材料的饱和磁化强度往往较块体材料低很多。本文所制备的 Fe_3O_4 纳米微球具有一定矫顽力和较高饱和磁化强度的主要原因可能是:该微球虽然由很多尺寸约 10 nm 的 Fe_3O_4 小粒子组装形成,但尺寸已远大于单个小粒子而达到约 200 nm,且粒子间具有紧密堆积的形式,因此具有了较高的饱和磁化强度而呈现出一定的铁磁性^[2,8]。

图 4 所制备 Fe_3O_4 纳米微球的磁滞回线Fig.4 Hysteresis loop of as-prepared Fe_3O_4 nanospheres

2.1.4 顺丁烯二酸对 Fe_3O_4 形貌及尺寸的影响

图 5 为固定其它条件不变仅改变分散剂顺丁烯二酸浓度时所得 Fe_3O_4 纳米材料的透射电镜照片。由图可见,顺丁烯二酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$)用量对 Fe_3O_4 纳米材料的形貌和尺寸有较大的影响。随顺丁烯二酸浓度的增大, Fe_3O_4 纳米微球出现了从不均匀小粒径微球向大粒径微球再过渡到不规则形状小微粒的变化。当体系中不添加顺丁烯二酸时,所得 Fe_3O_4 纳米微球的粒径仅为 70 nm 左右(如图 5a 所示),而粒子的均匀性较差。当向反应体系中添加 0.24 mmol 顺丁烯二酸时,所得产品在形貌上依然呈现球形(见图 5b),但微球粒径明显较未加顺丁烯二酸时为大,达到约 170 nm,且粒子的单分散性有所提高。当继续增大一倍顺丁烯二酸用量时,所制备的 Fe_3O_4 仍具

有球状聚集体形貌,但其尺寸只略有增大,粒径约为 200 nm 左右(见图 5c),而粒子的单分散性却明显高于前两者。当继续增大顺丁烯二酸用量至 0.96 mmol 时,所得 Fe_3O_4 纳米微球形貌依然是似球状(图 5d),但粒子的尺寸却明显减小,单分散程度则较前者为差(比较图 5d 与图 5c)。其可能的原因是,在未加顺丁烯二酸时, Fe^{3+} 离子在较高温度下被 1,2-丙二醇部分还原并随着尿素分解增强体系碱性的情况下顺利形成 Fe_3O_4 纳米粒子,而纳米粒子间将进行随机的聚集长大以达到降低 Fe_3O_4 微球表面能的目的。当向体系中加入顺丁烯二酸后,其羧基对铁离子的静电吸引无疑在某种程度上起到对铁离子的富集作用,而双羧基的存在一方面可以达到对新生成 Fe_3O_4 纳米粒子的保护作用,另一方面可以在 Fe_3O_4 纳米粒子间起到桥梁作用,从而有利于较大尺寸 Fe_3O_4 微球的形成。同时,顺丁烯二酸的添加,既可以调控反应体系的酸碱度,使得体系中 Fe_3O_4 的成核速率放缓,而使顺丁烯二酸分子的桥梁作用得以更好发挥,从而能够得到粒径较大的 Fe_3O_4 纳米微球,又可以作为保护剂和分散剂促进所制备 Fe_3O_4 微球粒径的均匀和单分散程度的提高。然而,过高的顺丁烯二酸浓度不仅明显影响溶液的起始 pH 值,而且明显增加对纳米 Fe_3O_4 微球小聚集体的保护作用,从而造成部分晶核生长受到阻碍。因此,当顺丁烯二酸浓度增加到一定程度时,所制备 Fe_3O_4 微球的尺寸反而会呈现减小的趋势,尺寸分布亦会宽化。



(a) 0 mmol, (b) 0.24 mmol, (c) 0.48 mmol, (d) 0.96 mmol

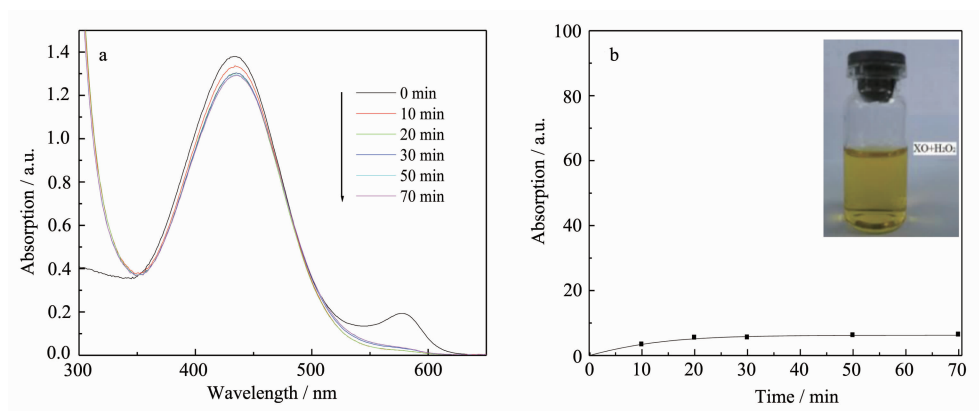
图 5 不同顺丁烯二酸浓度时所得 Fe_3O_4 纳米材料的 TEM 照片Fig.5 TEM images of Fe_3O_4 nanomaterials at different concentrations of maleic acid(The scale bar=200 nm)

2.2 Fe_3O_4 纳米微球对降解二甲酚橙的催化作用

2.2.1 过氧化氢化二甲酚橙

图 6(a)给出了在不加 Fe_3O_4 催化剂条件下仅将 XO 溶液与 H_2O_2 溶液混合并超声后不同时间所测体

系的紫外-可见光谱。由图可见,在 XO 的最大吸收波长 436 nm 处其吸光率随时间的延长只略有降低,说明在无 Fe_3O_4 催化剂的条件下 H_2O_2 对 XO 的降解速率非常缓慢。以脱色率表示的 H_2O_2 对 XO 降

图 6 添加 H_2O_2 后 XO 溶液的紫外-可见光谱(a)和 H_2O_2 对 XO 的降解性能(b)Fig.6 UV-Vis spectra of XO aqueous after adding H_2O_2 (a) and degradation capability of H_2O_2 for XO (b)

解性能曲线(见图 6b)更清楚地表明,将 XO 溶液与 H_2O_2 溶液混合并超声 70 min 后,其脱色率仅为 6.2%,此时体系的颜色仍呈现 XO 的柠檬黄色(见图 6b 插图)。

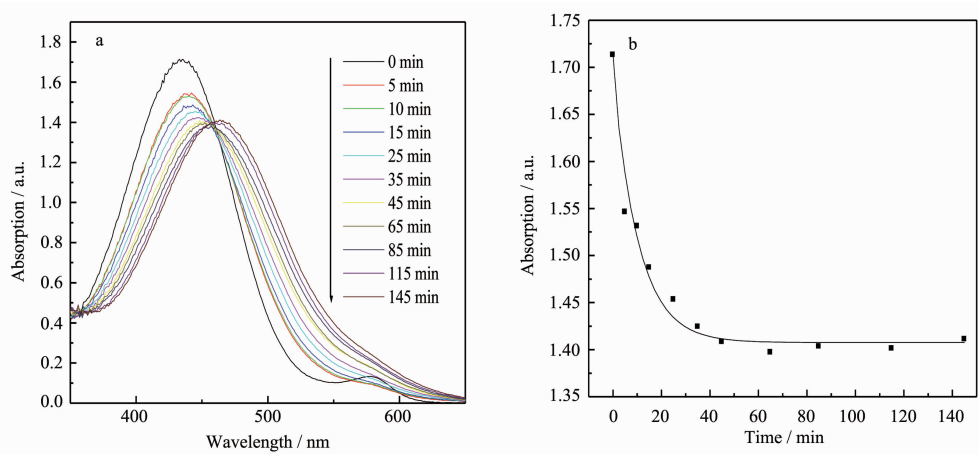
2.2.2 Fe_3O_4 微球对二甲酚橙的吸附试验

为了判断所制备的 Fe_3O_4 纳米微球催化剂对二甲酚橙的降解机制是化学催化还是物理吸附,我们首先进行了 Fe_3O_4 纳米微球对二甲酚橙的吸附-脱附试验。图 7 给出了添加 Fe_3O_4 纳米微球后二甲酚橙溶液的紫外-吸收光谱随时间的变化(见图 7a)及 Fe_3O_4 纳米微球对 XO 的吸附性能曲线(见图 7b)。图 7(a)显示,所制备的 Fe_3O_4 纳米微球对染料 XO 有一定的吸附作用,约 1 h 左右即可达到吸附-脱附平衡,说明所制备的 Fe_3O_4 纳米微球能够通过物理吸附作用减少体系中的 XO 含量,从图 7(b)曲线可见,

达到吸附-脱附平衡时, Fe_3O_4 纳米微球催化剂对二甲酚橙的吸附率可达到 17.8%。

2.2.3 Fe_3O_4 纳米微球催化过氧化氢氧化二甲酚橙

图 8 给出了以所制 Fe_3O_4 纳米微球(参见 2.1.1)为催化剂,催化 H_2O_2 氧化二甲酚橙水溶液时不同时间体系的紫外-可见吸收光谱及催化活性曲线。由图 8(a)可以看出,添加少量 Fe_3O_4 纳米微球催化剂后,向已达吸附-脱附平衡的二甲酚橙溶液中加入 H_2O_2 时即可引起 XO 在 436 nm 处的特征吸收峰强度降低,且随反应时间的延长,特征吸收峰强度会快速下降,约 46 min 后几乎看不到二甲酚橙的吸收峰,说明 Fe_3O_4 纳米微球明显催化了 H_2O_2 氧化二甲酚橙的过程,缩短了 H_2O_2 对二甲酚橙脱色的时间。图 8(b)所展示的 Fe_3O_4 对 XO 的催化活性曲线更清楚地显示本文所制备的 Fe_3O_4 纳米微球对二甲酚橙

图 7 Fe_3O_4 吸附对 XO 紫外可见吸收光谱影响(a)及 Fe_3O_4 对 XO 的吸附性能(b)Fig.7 Evolution of UV-Vis spectra of XO with the time under Fe_3O_4 nanospheres adsorption (a) and adsorption capability of Fe_3O_4 for XO (b)

降解过程具有良好的催化效果,在短短 60 min 时间内脱色率即可达到 100%。图 8(b)中的插图分别显示了 Fe_3O_4 纳米微球在二甲酚橙水溶液中达吸附-脱附平衡时(不加 H_2O_2)和 Fe_3O_4 纳米微球催化 H_2O_2 氧化 XO 褪色的数码照片。由照片可见,催化前反应体系呈 XO 的柠檬黄色,而 Fe_3O_4 纳米微球催化 H_2O_2 氧化 XO 1 h 后溶液呈现无色透明状,说明在 Fe_3O_4 纳米催化剂存在下溶液中的 XO 分子已被 H_2O_2 分子

氧化降解。上述结果表明,本文所制备的 Fe_3O_4 纳米微球不仅对 H_2O_2 氧化 XO 的反应表现出很好的催化活性,而且由于 Fe_3O_4 纳米微球具有较高的饱和磁化强度而表现出良好的磁响应功能,该催化剂能够非常方便地利用外加磁场将其吸引到容器壁附近,成功地实现与反应体系的分离,达到对反应体系进行磁控分离的目的,因此,所制备的大尺寸 Fe_3O_4 纳米微球能够充分满足催化降解模拟工业废水的要求。

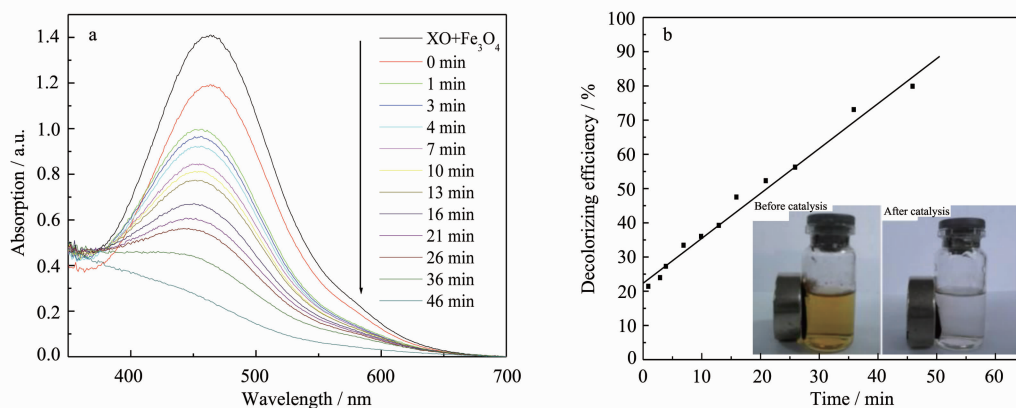


图 8 Fe_3O_4 催化降解 XO 紫外可见光谱(a)及 Fe_3O_4 对 XO 的催化活性(b)

Fig.8 UV-Vis spectra of XO under Fe_3O_4 catalytic degradation (a) and catalytic activity of Fe_3O_4 for XO (b)

2.2.4 Fe_3O_4 纳米微球催化剂可循环催化探究

众所周知,磁性纳米催化剂分离方便,使用它既省时又环保,但从绿色化学和经济成本的角度来讲,人们总是希望催化剂在容易分离的基础上,能够保持高活性并可以循环使用。为此,本文考察了所制备 Fe_3O_4 纳米催化剂的可循环使用率。图 9 所示为 Fe_3O_4 纳米催化剂可循环催化降解 XO 的直方图。从图中可以看出该催化剂的前 3 次催化,都能保证

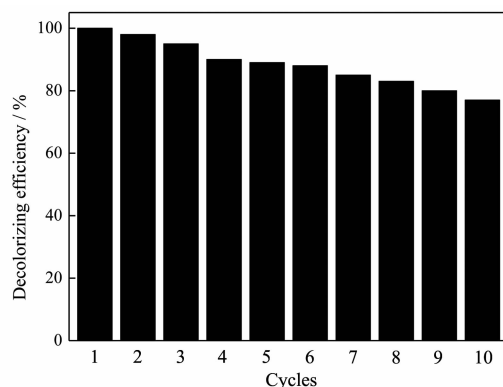


图 9 Fe_3O_4 纳米催化剂循环催化降解 XO 的直方图

Fig. 9 Histogram of Fe_3O_4 nanospheres recycling catalytic degradation for XO

XO 的降解率在 60 min 内高达 95%以上;从第 4 次开始,随着循环次数的增加,XO 的降解率略有下降,即催化剂的催化活性随循环次数的增加呈现缓慢下降趋势;当采用 Fe_3O_4 纳米微球循环催化到第 10 次时,其催化剂仍具有较高的催化活性,可使 XO 脱色率在 60 min 内达到 77.5%。而实验显示,若通过适当延长催化反应时间或略微增加氧化剂过氧化氢的用量等途径均可使循环催化剂对 XO 的降解率达到 100%。结果表明,采用我们所制备的高单分散性、“大尺寸” Fe_3O_4 纳米微球催化剂不仅易于分离,而且具有较高的催化活性和良好的可循环使用性。

2.2.5 Fe_3O_4 纳米微球催化前后形貌及结晶化行为

图 10(a)和图 10(b)分别给出了以所制备的 Fe_3O_4 纳米微球为催化剂催化降解二甲酚橙试验前及经 10 次循环使用后样品的透射电镜照片。比较 TEM 照片可见,在循环催化降解 10 次后 Fe_3O_4 纳米颗粒仍呈现均匀的球状结构和高单分散性,统计得粒径仍为 200 nm 左右,且 Fe_3O_4 纳米微球仍为微小 Fe_3O_4 纳米粒子的紧密聚集状态,即在循环催化降解二甲酚橙 10 次后, Fe_3O_4 纳米微球仍保持着良好的形貌继承性和结构稳定性。对应两个样品的 X 射线

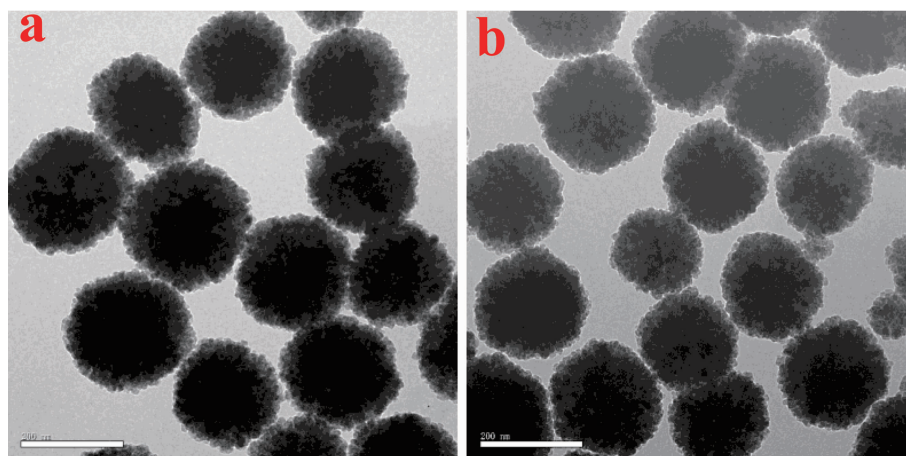
图 10 Fe_3O_4 纳米微球作为催化剂催化前后的 TEM(a,b)照片

Fig.10 TEM images of Fe_3O_4 nanospheres before (a) and after (b) recycling catalyzing of 10 times(The scale bar =200 nm)

衍射分析结果如图 11 所示。结果显示,循环催化 10 次后回收的样品(对应于图 11b)与所制备的 Fe_3O_4 纳米微球(对应于图 11a)具有相同的 XRD 谱,亦即催化后回收的样品仍为面心立方结构,且从图谱中未发现任何其它杂质峰,说明循环催化 10 次后的 Fe_3O_4 纳米微球仍然具有很高的纯度。

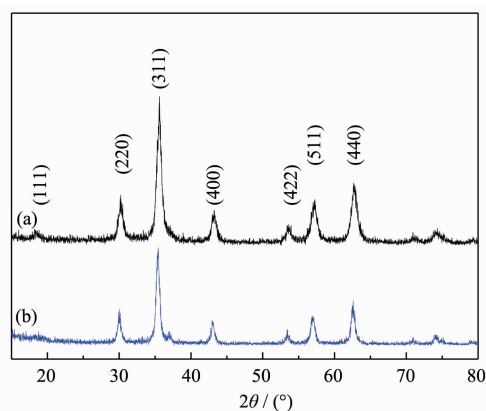
图 11 Fe_3O_4 纳米微球(a)及循环催化 10 次后回收样品的 XRD 图(b)

Fig.11 XRD patterns of Fe_3O_4 nanospheres (a) and after recycling catalyzing of 10 times (b)

3 结 论

本研究以两亲性多元醇 1, 2-丙二醇作为还原剂和溶剂,尿素为均相沉淀剂,顺丁烯二酸为保护剂和分散剂, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为单一铁源,通过简单一步低温溶剂热法制备了形貌均一、单分散性好、粒径约为 200 nm 的 Fe_3O_4 纳米微球。X 射线衍射表征显示该样品为面心立方结构,且从 XRD 图中未发现任何其

他杂质峰,即通过本实验所得的纳米微球具有很高的纯度;XPS 表征也进一步证实所制备的纳米微球为 Fe_3O_4 ,且无其它铁氧化物存在。VSM 表征显示所制备的 Fe_3O_4 纳米微球饱和磁化强度 M_s 为 $85.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,矫顽力 H_c 为 51.7 Oe。以所制备的 Fe_3O_4 纳米微球为催化剂,进行了过氧化氢降解有机染料(二甲酚橙)的研究。紫外可见分光光度法考察表明,不加入 Fe_3O_4 催化剂时,1 h 内 H_2O_2 对二甲酚橙的脱色率仅为 6.2%,而加入 Fe_3O_4 纳米微球做为催化剂时,双氧水对二甲酚橙的脱色率在 1 h 内即可达到 100%,且循环催化降解十次后, Fe_3O_4 纳米微球仍表现出良好的催化活性和对 XO 有机染料的降解效率,同时 Fe_3O_4 纳米微球依然保持着形貌和结构的高度稳定性。

致谢:感谢扬州大学测试中心的老师们在材料形貌与结构表征过程中所提供的帮助。

参考文献:

- [1] HONG Ruo-Yu(洪若瑜). *Magnetic Nanoparticles and Magnetic Fluid*(磁性纳米粒和磁性流体). Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [2] Laurent S, Forge D, Port M, et al. *Chem. Rev.*, 2008,108(6): 2064-2110
- [3] Lu A H, Salabas E L, Schuth F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007,46(8):1222-1244
- [4] QIAO Rui-Rui(乔瑞瑞), ZENG Jian-Feng(曾剑峰), JIA Qiao-Juan(贾巧娟), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, 2012,28(5):993-1011

- [5] Zhou J, Qiao X Y, Binks B P, et al. *Langmuir*, **2011**,**27**: 3308-3316
- [6] HE Guang-Yu(何光裕), ZHANG Yan(张艳), QIAN Mao-Gong(钱茂公), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(11):2306-2312
- [7] Cheng W, Tang K B, Qi Y X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**, **20**:1799-1805
- [8] JIAO Hua(焦华), YANG He-Qing(杨合情), SONG Yu-Zhe(宋玉哲), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2007**,**65** (20):2336-2342
- [9] Deng H, Li X L, Peng Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**117**:2842-2845
- [10] Zhu M Y, Diao G W. *J. Phys. Chem. C.*, **2011**,**115**:1380-1387
- [11] Xu Z C, Hou Y L, Sun S H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**: 8698-8699
- [12] LIU Bo-Jie(刘波洁), LI Xue-Yi(李学毅), CHEN Wei(陈威), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(3):784-788
- [13] Ding H L, Zhang Y X, Wang S, et al. *Chem. Mater.*, **2012**, **24**:4572-4580
- [14] GAO Qian(高倩), ZHANG Ji-Lin(张吉林), HONG Guang-Yan(洪广言), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2011**,**32**(3):552-559
- [15] LU Ping(路苹), ZHANG Ji-Lin(张吉林), SUN De-Hui(孙德慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(7):1177-1182
- [16] Cao S W, Zhu Y J, Chang J. *New Journal of Chemistry*, **2008**,**32**(9):1526-1530
- [17] JI Jun-Hong(季俊红), JI Sheng-Fu(季生福), YANG Wei(杨伟), et al. *Process. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2010**,**22**(8): 1566-1574
- [18] McCarty P L, Bae J, Kim J. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**,**45**: 7100-7106
- [19] Ali I. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:5073-5091
- [20] Brillas E, Sires I, Oturan M A. *Chem. Rev.*, **2009**,**109**(12): 6570-6631
- [21] ZHANG Nai-Dong(张乃东), ZHENG Wei(郑威), *Chem. Ind. Eng. Prog. (Huagong Jinzhan)*, **2001**,**12**:1-3
- [22] Wang M Q, Wang N, Tang H Q, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**,**2**:187-194
- [23] Wang N, Zhu L H, Wang M Q, et al. *Ultrason. Sonochem.*, **2010**(**17**):78-83
- [24] Kaufman H S, Fankuchen I. *Anal. Chem.*, **1949**,**21**(1):24-29
- [25] Pinna N, Grancharov S, Beato P, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(11):3044-3049
- [26] Sun G B, Dong B X, Cao M H, et al. *Chem. Mater.*, **2011**,**23** (6):1587-1593