

Fe₃O₄@C纳米球的合成及催化性能研究

周冬冬^{1*}, 汪 洋^{2*}

¹南通江山新能科技有限公司, 江苏 南通

²南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年1月12日; 录用日期: 2023年2月3日; 发布日期: 2023年2月10日

摘 要

在本文中, 通过一步溶剂热的方法合成了直径约为240 nm的Fe₃O₄@C纳米球。利用SEM、Mapping、XPS、ESR对产物的形貌、结构和表面特征进行了详细的表征。在室温条件下, Fe₃O₄@C纳米球的饱和磁化强度为72 emu·g⁻¹。此外, 在过氧化氢溶液中, 所合成的Fe₃O₄@C纳米球显示出优异的催化降解染料污染物的活性。

关键词

四氧化三铁, 溶剂热合成, 催化, 芬顿反应, 降解

Study on Synthesis and Catalytic Performance of Fe₃O₄@C Nanosphere

Dongdong Zhou^{1*}, Yang Wang^{2*}

¹Nantong Jiangshan Xinneng Technology Co., Ltd, Nantong Jiangsu

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jan. 12th, 2023; accepted: Feb. 3rd, 2023; published: Feb. 10th, 2023

Abstract

In this study, Fe₃O₄@C nanospheres with a diameter of about 240 nm was synthesized by one-pot solvothermal method. The morphology, structure, and surface characteristics have been studied through SEM, Mapping, XPS, and ESR. The saturation magnetization of Fe₃O₄@C nanospheres was about 72 emu·g⁻¹ at room temperature. Moreover, the as-synthesized Fe₃O₄@C nanospheres showed excellent catalytic activity for degradation of dye pollutants in H₂O₂ solution.

*通讯作者。

Keywords

Fe₃O₄, Solvothermal Synthesis, Catalysis, Fenton Reaction, Degradation

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 随着社会的快速发展、人类活动的日益丰富, 环境污染问题也日趋严重, 尤其是水环境的污染问题。其中含有高浓度的有机化合物的工业废水是水污染的主要源头之一, 这种类型的工业废水由于其成分复杂, 所以很难通过吸附、沉淀、膜分离等传统生化处理方法彻底去除这些难降解的污染物[1] [2]。高级氧化技术(AOPs)因其氧化性强, 对难降解污染物具有非常好的去除效果, 成为了现代工业废水处理的主要手段。AOPs 主要通过产生具有强氧化性的活性氧物种, 如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧负离子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)等, 利用氧化还原反应、脱氢反应以及亲电加成大 π 键的羟基化反应多渠道降解有机污染物分子[3]。芬顿催化是 AOPs 最常见的方法之一, 主要以 Fe^{2+} 为催化剂、过氧化氢为氧化剂, 通过 Fe^{2+} 与 H_2O_2 之间反应生成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 具有操作简单、反应快、价格低廉及环境友好等优点[4] [5] [6] [7] [8]。

然后, 传统的芬顿催化反应对使用环境条件要求较为苛刻, 在弱酸性的环境中降解效果好, 但在碱性环境中的降解效果会大打折扣。同时净化成本高, 在使用过程中会产生大量的含有铁元素的污泥造成二次污染、催化剂的损失等问题[9] [10]。因此, 为了克服这些缺陷, 发展非均相类芬顿催化剂势在必行。四氧化三铁(Fe_3O_4)由于其 Fe^{2+} 含量高、成本低、生态友好、独特的磁性等优点, 被广泛用作非均相芬顿催化剂材料[11] [12]。但是, Fe_3O_4 芬顿催化剂也存在着易团聚、酸性条件下易分解等缺点。因此, 针对此问题, 我们通过一步溶剂热的方法合成了一种 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 复合材料用作芬顿催化剂。由于内部的 Fe_3O_4 被碳所包裹, 极大改善了催化过程中出现的团聚问题。其次, 由于碳膜的包裹也改善了 Fe_3O_4 被酸腐蚀分解的问题。所合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米球催化剂在过氧化氢存在下对罗丹明 B (RhB) 染料分子的降解显示出优异的催化活性。此外, 还可以通过外加磁铁简单、快速回收催化剂以实现多次循环使用。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

扫描电子显微镜(ZEISS Gemini SEM 300); 紫外 - 可见吸收光谱(UV-Vis); 傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR); X-射线粉末衍射仪; 电子顺磁共振(ESR)。

无水乙醇, 二茂铁, 丙酮等均为分析纯购买自上海阿拉丁试剂有限公司; 实验所用均为去离子水。

2.2. Fe₃O₄@C 纳米球的合成

将 0.1 g 的二茂铁超声溶解在 30 mL 的丙酮溶剂中。接着在搅拌的条件下滴加入 1.0 mL 的浓度为 30% 的双氧水, 继续搅拌 2 小时。将上述溶液转移到 50 mL 的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置于烘箱中加热到 210°C 并反应 48 小时。反应结束后, 高压反应釜自然冷却到室温, 通过离心收集沉淀, 并用丙酮反复洗涤至上清液澄清, 进一步通过真空干燥得到黑色固体。对所得到的产物的其结构、形貌进行 SEM、TEM、红外光谱、紫外可见光谱等表征。

2.3. Fe₃O₄@C 催化降解罗丹明 B(RhB)实验

将 50mg 的 Fe₃O₄@C 粉末加入到浓度为 5μg/mL 罗丹明 B 的溶液的锥形瓶中, 超声分散 10min 后, 加入过氧化氢(H₂O₂), 使得最终溶液中过氧化氢的浓度为 1.0 mol/L。锥形瓶置于振荡器中继续反应, 间隔 20min 取一次溶液离心收集上清液, 通过紫外光谱仪测定溶液中 RhB 的浓度。反应进行 150min 后, 离心收集沉淀, 烘干, 继续重复上述实验过程。

3. 结果与讨论

3.1. Fe₃O₄@C 纳米球的形貌表征

利用一步溶剂热的方法合成了 Fe₃O₄@C, 其形貌如下图 1(a)和图 1(b)所示。从图中 SEM 电镜图片中可以看出合成的产物的形貌是近似球形的纳米颗粒, 分散非常均匀, 粒径分布比较均一, 直径约为 240 nm。进一步放大纳米球可以看出, 其表面凹凸不平比较粗糙。这种表面粗糙进一步提高了纳米颗粒的比表面积以及活性催化位点, 能提高其催化活性。产物的元素组成用 X-射线能谱元素分析进一步确认。如图 1(c)-(e) 中所示, 元素分析结果表明, Fe、C、O 三种元素均匀分布在纳米球中。证明合成的产物主要由铁、碳、氧三种元素组成的 Fe₃O₄@C。

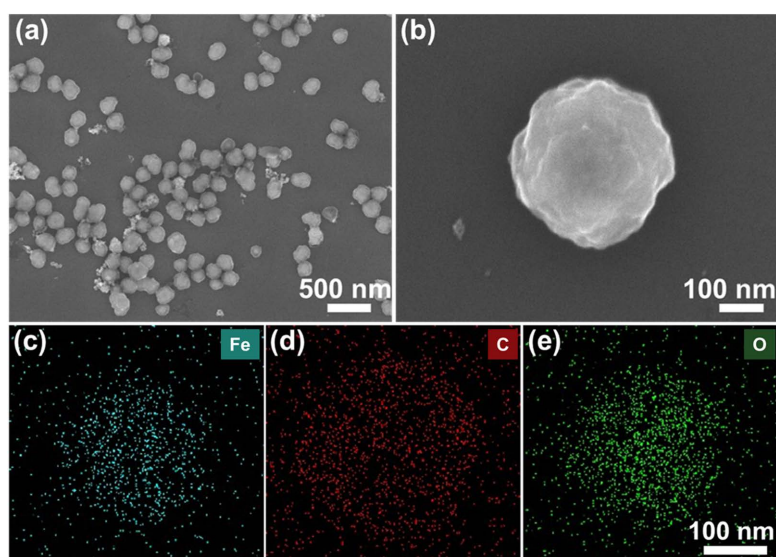


Figure 1. (a) and (b) SEM images of Fe₃O₄@C nanospheres; Element mapping images of Fe₃O₄@C nanospheres: (c) Fe element; (d) C element; (e) O element

图 1. Fe₃O₄@C 纳米球的 SEM (a)及部分放大(b)图片; 产物 Fe₃O₄@C 元素分析(c) 铁元素; (d) 碳元素; (e) 氧元素

3.2. Fe₃O₄@C 纳米球的物相与组成

产物的物相分析是通过粉末 X-射线衍射进行的。如下图 2(a)中所示, 可以看出合成的产物在 2θ 为 30.4°, 35.4°, 43.2°, 53.4°, 57.2°和 62.7°处出现了衍射峰, 分别对应于反尖晶石结构的 Fe₃O₄ 面心立方晶格中的(220), (311), (400), (422), (511)和 (440)晶面。对照特征衍射峰的位置和相对强度, 与标准卡片 JCPDS card no. 19-0629 能很好的吻合, 说明合成的产物确实为 Fe₃O₄@C [13] [14]。进一步表征了产物的磁性, 如图 2(b)中所示为产物 Fe₃O₄@C 的室温下的磁滞回线。从图中可以清晰看出, 剩于磁矩和矫顽力都为零说明 Fe₃O₄@C 是超顺磁性的, 且磁化强度为 72 emu g⁻¹。由于产物 Fe₃O₄@C 具有很强的磁性, 可以很容易的、快速通过外加的磁铁将其从溶液中分离出来, 为催化剂的循环利用与收集提供了一种简单、

快捷的途径。进一步地对产物进行了 XPS 分析。如图 2(c)所示, 从图中可以看出不同元素的 XPS 峰, 分别对应于 Fe(2p)、O(1s)和 C(1s)峰。图 2(d)和图 2(e)是 O(1s)和 C(1s)衍射峰的精细分析。此外, 图 2(f)中强的吸收带在 710.3 eV 和 723.9 eV 分别对应于 Fe(2p_{3/2})和 Fe(2p_{1/2}), 这两个能带是典型的 Fe₃O₄ 结构中的 Fe²⁺ (of FeO)和 Fe³⁺ (of Fe₂O₃)峰[15] [16]。以上结果再次证明合成的产物是 Fe₃O₄@C, 且由于结构中存在 Fe²⁺, 因此可作为一种芬顿反应的催化剂。

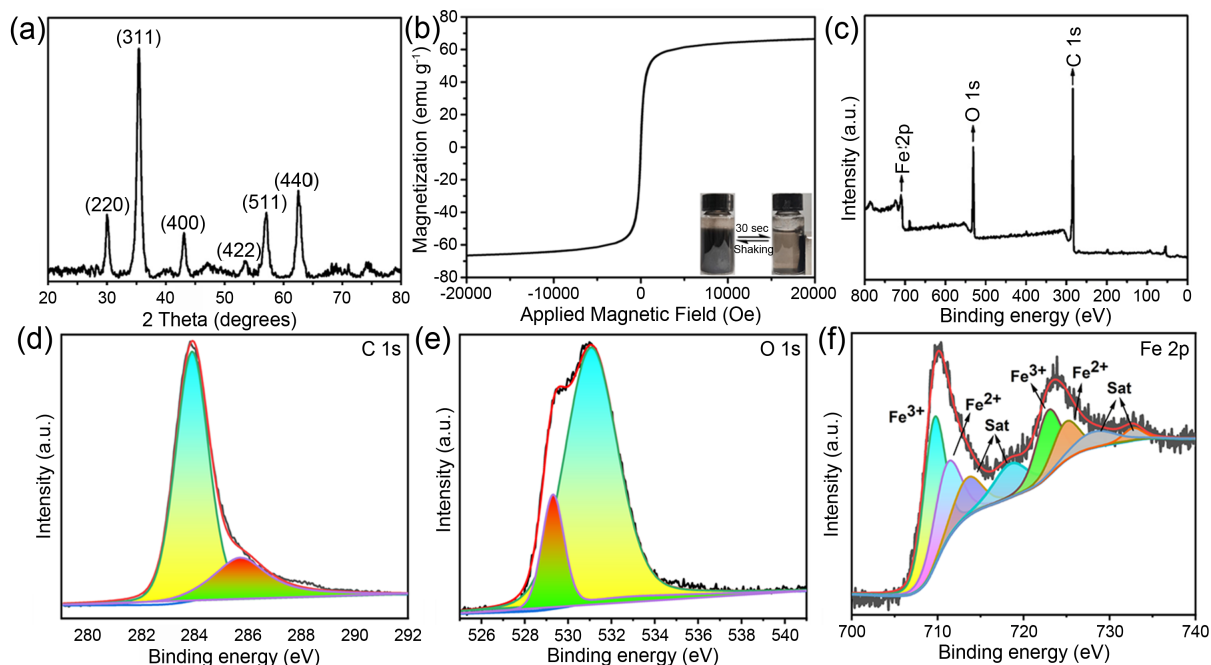


Figure 2. (a) XRD pattern of Fe₃O₄@C nanospheres; (b) Room temperature magnetization curves of Fe₃O₄@C nanospheres; (c) XPS spectra of as-obtained Fe₃O₄@C nanospheres; (d) C 1s; (e) O 1s; (f) Fe 2p

图 2. Fe₃O₄@C 纳米球的(a) XRD 图谱(b) 室温下的磁滞回线; (c) XPS 谱图; (d) C 1s; (e) O 1s; (f) Fe 2p

3.3. Fe₃O₄@C 纳米球的催化降解染料应用研究

所合成的 Fe₃O₄@C 纳米球是一种芬顿反应催化剂, 与过氧化氢反应可以产生强氧化性的羟基自由基。为了验证此反应, 通过 ESR 检测反应生成的产物。如图 3(a)所示, Fe₃O₄@C 纳米球在水溶液中未检测到羟基自由基, 当将其置于 H₂O₂ 溶液中时, 在 ESR 谱图上出现了典型的 1:2:2:1 的羟基自由基的四重峰[17] [18], 说明 Fe₃O₄@C 能够催化 H₂O₂ 产生羟基自由基, 可作为一种芬顿反应催化剂。进一步, 将 Fe₃O₄@C 催化剂置于含有 RhB 染料的过氧化氢溶液中, 研究 Fe₃O₄@C 通过芬顿反应生成羟基自由基并降解染料分子的实验。如图 3(b)所示, 通过紫外可见吸收光谱可以看出, 溶液中 RhB 的浓度随着反应时间的增加逐渐降低, 直至被完全降解。溶液的数码照片也可以清晰看到, 随着反应的进行, 粉红色的 RhB 溶液的颜色逐渐变浅直到完全变为无色透明溶液。从图 3(c)中可以看出, 随着加入的 Fe₃O₄@C 催化剂的增加, 降解效率也随之增加。当加入的 Fe₃O₄@C 浓度为 0.05 mg/mL 时, 150 min 内大约有 40% 的 RhB 染料分子被降解; 随着 Fe₃O₄@C 的浓度提高到 0.15 mg/mL 时, 约 90% 的 RhB 被降解了。此外, 由于所合成的 Fe₃O₄@C 纳米球具有很好的磁响应性, 因此在进行催化降解实验过程中可以通过外加磁铁来实现对催化剂的回收。我们进一步对催化剂的循环催化实验进行了研究。如图 3(d)中所示, 经过五次循环催化降解实验结果表明, Fe₃O₄@C 纳米球对染料分子的催化降解效率没有明显的变化, 说明其良好的稳定性。

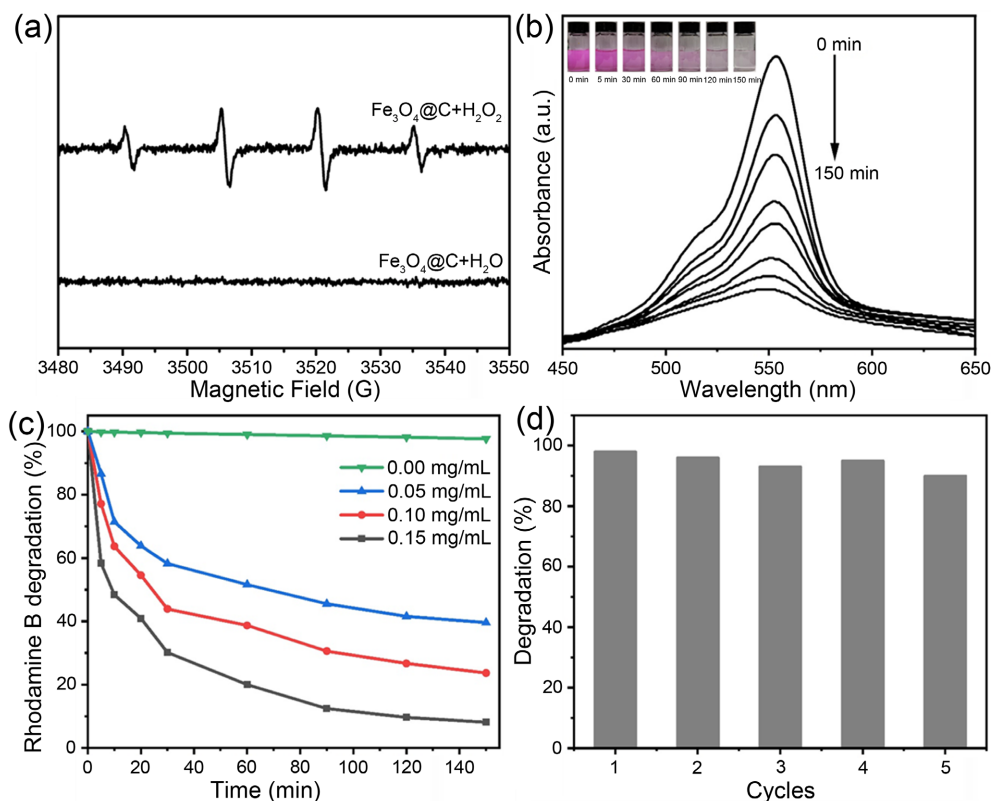


Figure 3. (a) ESR spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ in H_2O or H_2O_2 solution; (b) UV-vis absorbance spectra of RhB; (c) Degradation rate of RhB in H_2O_2 solution with different concentrations of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$; (d) Five cycles of the catalytic degradation of RhB with $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ nanocatalysts

图 3. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 在 H_2O 或 H_2O_2 溶液中的 ESR 谱图; (b) RhB 溶液的紫外可见吸收光谱; (c) 不同浓度的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 在 H_2O_2 溶液中催化降解 RhB 的曲线; (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 催化剂的五次循环降解 RhB 实验的降解效率

4. 结论

在本文中, 我们通过一步溶剂热的方法利用二茂铁和丙酮溶剂反应合成了具有球形结构且分散均匀的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米球, 所得纳米球的平均粒径为 240 nm。进一步通过 SEM、XRD、XPS、ESR 等对所合成的产物进行了形貌、结构、表面特性进行了详细的表征。ESR 结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米球可以通过芬顿反应催化过氧化氢溶液产生具有强氧化性质的羟基自由基。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米球可以利用芬顿反应产生的羟基自由基氧化降解 RhB 染料溶液, 并且显示出非常优异的催化活性。由于合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米球是具有超顺磁性的, 因此催化剂对磁场有很好的响应性, 可以通过外加磁铁来快速实现催化剂的回收。循环催化实验结果表明, 经过 5 次循环实验后纳米催化剂的催化活性没有明显的变化, 说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米球具备良好的稳定性。此外, 本文提供的这种简单、快捷的合成方法可为合成其他 Fenton 催化剂提供一定的理论指导。

基金项目

本项目由国家自然科学基金(批准号: 22007052), 南通大学博士科研启动基金的支持。

参考文献

- [1] Villegas, L.G.C., Mashhadi, N., Chen, M., Mukherjee, D., Taylor, K.E. and Biswas, N. (2016) A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater. *Current Pollution Reports*, **2**, 157-167.

- <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0035-3>
- [2] Alshabib, M. and Onaizi, S.A. (2019) A Review on Phenolic Wastewater Remediation Using Homogeneous and Heterogeneous Enzymatic Processes: Current Status and Potential Challenges. *Separation and Purification Technology*, **219**, 186-207. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.028>
- [3] Wang, N., Zheng, T., Zhang, G. and Wang, P. (2016) A Review on Fenton-Like Processes for Organic Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 762-787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- [4] Ciggin, A., Ozcan, O., Gokcekus, H. and Orhon, D. (2021) Effect of Fenton Oxidation on the Toxicity of Carpet Manufacturing Effluents. *Desalination and Water Treatment*, **215**, 268-278. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26394>
- [5] Wang, W.-L., Wu, Q.-Y., Huang, N., Wang, T. and Hu, H.-Y. (2016) Synergistic Effect between UV and Chlorine (UV/Chlorine) on the Degradation of Carbamazepine: Influence Factors and Radical Species. *Water Research*, **98**, 190-198. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.015>
- [6] Deng, Y. and Zhao, R. (2015) Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, **1**, 167-176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- [7] Karthikeyan, S., Titus, A., Gnanamani, A., Mandal, A.B. and Sekaran, G. (2011) Treatment of Textile Wastewater by Homogeneous and Heterogeneous Fenton Oxidation Processes. *Desalination*, **281**, 438-445. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.019>
- [8] Babuponnusami, A. and Muthukumar, K. (2014) A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**, 557-572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- [9] Liu, Y., Jin, W., Zhao, Y., Zhang, G. and Zhang, W. (2017) Enhanced Catalytic Degradation of Methylene Blue by α -Fe₂O₃/Graphene Oxide via Heterogeneous Photo-Fenton Reactions. *Applied Catalysis B*, **206**, 642-652. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.075>
- [10] Wang, Y., Lin, X., Shao, Z., Shan, D., Li, G. and Irini, A. (2017) Comparison of Fenton, UV-Fenton and Nano-Fe₃O₄ Catalyzed UV-Fenton in Degradation of Phloroglucinol under Neutral and Alkaline Conditions: Role of Complexation of Fe³⁺ with Hydroxyl Group in Phloroglucinol. *Chemical Engineering Journal*, **313**, 938-945. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.133>
- [11] Zhang, X., He, M., Liu, J.-H., Liao, R., Zhao, L., Xie, J., Wang, R., Yang, S.-T., Wang, H. and Liu, Y. (2014) Fe₃O₄@C Nanoparticles as High-Performance Fenton-Like Catalyst for Dye Decoloration. *Chinese Science Bulletin*, **59**, 3406-3412. <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0439-7>
- [12] Xiaoliang, F., Cao, Q., Meng, F., Song, B., Bai, Z., Zhao, Y., Chen, D., Zhou, Y. and Song, M. (2021) A Fenton-Like System of Biochar Loading Fe-Al Layered Double Hydroxides (FeAl-LDH@BC)/H₂O₂ for Phenol Removal. *Chemosphere*, **266**, Article ID: 128992. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128992>
- [13] Wang, Y., Shen, Y., Xie, A., Li, S., Wang, X. and Cai, Y. (2010) A Simple Method to Construct Bifunctional Fe₃O₄/Au Hybrid Nanostructures and Tune Their Optical Properties in the Near-Infrared Region. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 4297-4301. <https://doi.org/10.1021/jp9099804>
- [14] Wang, Y., Li, S., Xing, X., Huang, F., Shen, Y., Xie, A., Wang, X. and Zhang, J. (2011) Self-Assembled 3D Flower-like Hierarchical Fe₃O₄@Bi₂O₃ Core-Shell Architectures and Their Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light. *Chemistry—A European Journal*, **17**, 4802-4808. <https://doi.org/10.1002/chem.201001846>
- [15] Lo, C.K., Xiao, D. and Choi, M.M.F. (2007) Homocysteine-Protected Gold-Coated Magnetic Nanoparticles: Synthesis and Characterisation. *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 2418-2427. <https://doi.org/10.1039/b617500g>
- [16] Wang, C.-T. and Ro, S.-H. (2006) Surface Nature of Nanoparticle Gold/Iron Oxide Aerogel Catalysts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 35-43. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.018>
- [17] Fang, C., Deng, Z., Cao, G.D., Chu, Q., Wu, Y.L., Li, X., Peng, X.S. and Han, G.R. (2020) Co-Ferrocene MOF/Glucose Oxidase as Cascade Nanozyme for Effective Tumor Therapy. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article ID: 1910085. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910085>
- [18] Chang, M., Hou, Z., Jin, D., Zhou, J., Wang, M., Wang, M., Shu, M., Ding, B., Li, C. and Lin, J. (2020) Colorectal Tumor Microenvironment-Activated Bio-Decomposable and Metabolizable Cu₂O@CaCO₃ Nanocomposites for Synergistic Oncotherapy. *Advanced Materials*, **32**, e2004647. <https://doi.org/10.1002/adma.202004647>