DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201701056

磁性 Fe_3O_4 微球的溶剂热法合成及光芬顿性能优化

梁大鑫[1],张巨擘[1],郑 恺[1],邸明宇[1],郭元茹[1],王 威[2]

(1.东北林业大学 材料科学与工程学院,哈尔滨 150040;2.城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学),哈尔滨 150090)

摘 要:为探究 Fe_3O_4 微球的光芬顿性能,在 200 ℃条件下,利用溶剂热法成功制备出具有较好分散性、平均粒径(200±0.5) nm 的 Fe_3O_4 微球,并通过对其原料配比的探究进行样品优化.该合成方法所制备出的 Fe_3O_4 微球在 Photo-Fenton 降解亚甲基蓝方面有优秀的性能,降解率达 95%甚至以上.此外,Fe_3O_4 微球具有易回收的优点,仅利用磁场即可将其分离,且回收率超过 85%甚至 90%.利用回收后的 Fe_3O_4 微球探究其重复利用率,结果表明,重复利用过程中样品催化降解效率与第一次使用时几乎相同.本研究探究了该样品降解亚甲基蓝的最佳反应条件,其中当反应体系中加入 15 mL 过氧化氢且为酸性环境下降解效率达到最大.

关键词:磁性;Fe_3O_4 微球;光芬顿降解;溶剂热

中图分类号:O643.3 **文献标志码**:A **文章编号**:0367-6234(2017)08-0090-08

Solvothermal synthesis of magnetic Fe_3O_4 nanospheres and the optimization of the photo-Fenton reaction performance

LIANG Daxin[1], ZHANG Jubo[1], ZHENG Kai[1], DI Mingyu[1], GUO Yuanru[1], WANG Wei[2]

(1.College of Materials Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2.State Key Laboratory of Urban Water Resources and Water Environment(Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: In order to study photo-Fenton performance of Fe_3O_4 nanospheres, monodispersed Fe_3O_4 nanospheres with a mean diameter of 200 nm were successfully synthesized by a solvothermal method at 200 ℃. As-synthesized Fe_3O_4 nanospheres show excellent photo-Fenton efficiency on the degradation of methylene blue(MB), and the degradation rate was over 95%. Besides, the catalyst was easy to recycle with only a piece of magnet, and the recovery rate can be more than 85%. Moreover, the catalyst can be regenerated with the ultrasonic treatment, and the degradation performance almost remains unchanged. In addition, the degradation efficiency varies with the amount of hydrogen peroxide applied and the pH value of the reaction system. After intensive investigation, the reaction efficiency performs best with 15 mL hydrogen peroxide added in acid atmosphere.

Keywords: magnetic; Fe_3O_4 nanospheres; photo-Fenton degradation; solvothermal

印染、化工、纺织等工业的发展带来许多环境污染问题,其中工业废水对水体的污染尤为严重[1-2].这些工业废水中往往包含许多有害物质,例如有机烃类、苯酚、酚的衍生物、有机染料等[3].传统处理这些污染的方法主要有生物法、物理法和化学法.其中,物理法往往无法完全处理这些污染物,生物法也常存在一些无法降解的有机物,因此,化学处理方法逐渐成为当前处理这些污染的首选.化学法中高级氧化技术(AOPs)因具有反应迅速、反应完全、产物无污染等优点受到了越来越多的关注.AOPs 主要包括 TiO_2/UV、O_3、H_2O_2、Fenton 和类 Fenton 体系等[4-6].在这些方法中,Fenton 法具有其所特有的(Fe^{2+}/ Fe^{3+}/ H_2O_2)体系,相比其他方法能够更快速地产生大量 HO·,且 Fe^{2+}与 Fe^{3+}之间的转化能够使催化剂更加稳定,重复利用率更高[7-8].Fenton 法主要利用 Fe^{2+}与 H_2O_2 进行反应生成大量 HO·,Fe^{2+}被氧化为 Fe^{3+},之后 Fe^{3+}与 H_2O_2 再一次反应继续产生 HO·,Fe^{3+}被还原 Fe^{2+}.在 Fe^{2+}与 Fe^{3+}的转化过程中大量 HO·不断产生,从而达到处理有机污染物的目的[9-10].Fenton 试剂主要包括铁、铁的各种氧化物和其他含铁元素的复杂化合物.其中,Fe_3O_4 具有优于其他 Fenton 类试剂的磁性,在使用中能够利用磁场将其分离,因此,Fe_3O_4 作为 Fenton 试剂能够赋予催化剂更高的回收率,大大减少了催化剂的二次污染.此外,由于 Fe_3O_4 同时具有 Fe^{2+}与 Fe^{3+},也优于其他只含一种化合态的 Fenton 试剂[11].

Fe_3O_4 微球合成目前主要有溶胶-凝胶法[12]、水热法[13-15]、溶剂热法[16-17]、微波法[18-19]等.其中溶剂热法由于具有较稳定反应环境、容易控制粒子粒径、反应不需在超高温度下进行等优点,逐渐取代

收稿日期:2017-01-18
基金项目:黑龙江省自然科学基金(LC201406);
黑龙江省博士后资助经费(LBH-Z13001)
作者简介:梁大鑫(1984—),男,博士,讲师;
王 威(1983—),男,教授,博士生导师
通信作者:梁大鑫,18846450427@163.com

以上合成方法成为 Fe_3O_4 微球合成的主要手段.先前的研究中仅仅探究了乙二胺的用量对样品的影响,并未进一步探究不同原料投料比对样品 photo-Fenton 降解的影响及最佳的 photo-Fenton 反应条件.因此,本文通过控制不同投料比优化 Fe_3O_4 微球溶剂热法的合成,合成出粒径为(200 ± 0.5) nm 的 Fe_3O_4 微球,通过 XRD、SEM、TEM、FT-IR 等手段对合成的样品进行分析.通过对样品晶型分析、表面修饰、比表面积的分析得出亲水性较强、结构稳定的 Fe_3O_4 微球.通过对优化的 Fe_3O_4 微球进行 photo-Fenton 性能优化得到该样品 photo-Fenton 反应的最佳条件.

1　实　验

1.1　实验原料

六水合三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$,AR),天津市光复科技有限公司;无水乙酸钠(CH_3COONa,AR),二甲酚橙(XO,AR);过氧化氢(H_2O_2,30%,AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;乙二醇($HOCH_2CH2OH$,AR)、乙二胺($H_2NCH_2CH_2NH_2$,AR)、无水乙醇(C_2H_5OH),天津市富宇精细化工有限公司.本实验用水为实验室自制蒸馏水.

1.2　实验仪器

日本理学株式会社 D/MAX2200 型 X-射线衍射仪(XRD);日本 HITACHI 公司 H-7650 型透射电子显微镜(TEM);美国 Nicolet 公司 Magna-IR560 型傅里叶变换红外光谱(FTIR);日本电子株式会社 SM-6700F 扫描电子显微镜(SEM);上海岩征实验仪器有限公司 YZ-GHX-A 型光化学反应仪;精微高博公司 JW-BK132F 型比表面及孔径分析仪;北京普析通用仪器有限公司 TU-1901 型双光束紫外可见光分光光度计.

1.3　Fe_3O_4 微球的制备

以表 1 投料比将原料分别置于烧杯中,量取 48 mL乙二醇分别加入上述烧杯中,利用超声波清洗仪超声 30 min.将烧杯置于水浴恒温锅中恒温至 50 ℃,加入预热至 50 ℃的乙二胺强烈搅拌至溶液澄清.将混合溶液分别倒入高压反应釜中于 200 ℃反应 6 h,反应结束后利用磁场将样品分离,分别用无水乙醇和蒸馏水反复清洗 3~5 次.然后置于真空干燥箱干燥.

1.4　Fe_3O_4 微球 photo-Fenton 性能优化

取制备好的 5 种不同比例的 Fe_3O_4 微球 20 mg 分别置于烧杯中,加入亚甲基蓝溶液(200 mL,20 mg/L)中,迅速加入过氧化氢溶液(15 mL)并混合均匀后,超声 15 min,将超声后混合溶液置于光化学反应仪中进行 photo-Fenton 降解反应.反应每进行 10 min 取 10 mL 溶液,直到反应进行至 60 min,利用紫外光谱分析其降解率.

表 1　反应物加入量配比

Tab.1　Ratio for the amount of reactants

实验药品编号	六水合三氯化铁/g	无水醋酸钠/g	乙二醇/mL	乙二胺/mL
1	1.000 0	3.000 0	48	10
2	1.000 0	4.000 0	48	5
3	1.000 0	4.000 0	48	10
4	1.000 0	5.000 0	48	5
5	1.000 0	5.000 0	48	10

取最优投料比一组的 Fe_3O_4 微球 20 mg 加入到 200 mL 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液中.分别加入 30%过氧化氢溶液 13、14、15、16、17 mL 并混合均匀后,超声 15 min,将超声后混合溶液置于光化学反应仪中进行 photo-Fenton 降解反应.反应每进行 10 min 取 10 mL 溶液,直到反应进行至 60 min,利用紫外光谱分析其降解率.

取 5 组 200 mL 20 mg/L 亚甲基蓝溶液于烧杯中,滴加 HCl 溶液分别调节溶液 pH 为 1、2、3、4、5,取 20 mg Fe_3O_4 微球分别加入其中.加入 30%过氧化氢溶液 15 mL(最优用量)并混合均匀后,超声 15 min,将超声后混合溶液置于光化学反应仪中进行 photo-Fenton 降解反应.反应每进行 10 min 取 10 mL溶液,直到反应进行至 60 min,利用紫外光谱分析其降解率.

1.5　回收再生磁性 Fe_3O_4 微球光芬顿降解亚甲基蓝

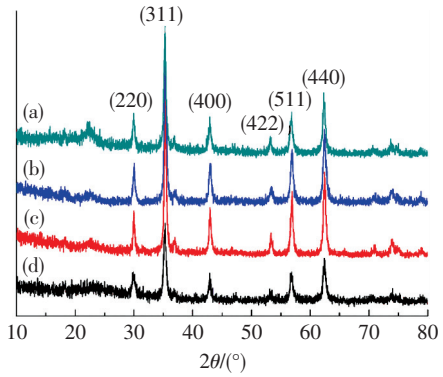
取 200 mL 的 20 mg/L 亚甲基蓝溶液于烧杯中,用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液分别调节溶液 pH 至上述实验最优 pH 下,取 20 mg 磁性 Fe_3O_4 微球分别加入其中.加入过氧化氢溶液(以性能优化实验最佳用量为准)并混合均匀后,超声 15 min,将超声后混合溶液置于光反应仪中进行 photo-Fenton 降解反应.每进行 10 min 取 10 mL 溶液,直到反应进行至 60 min,利用紫外光谱分析其降解率.反应结束后,利用磁场将磁性 Fe_3O_4 分离,将分离后固体用去离子水和乙醇各超声洗涤 3 遍后,于 70 ℃真空度为-0.07 MPa 的真空干燥箱中干燥.利用回收后催化剂重复上述实验 9 次.

2　结果与讨论

2.1　晶体结构

利用 X 射线衍射对样品进行分析,结果如图 1 所示,不同投料比所合成样品的 XRD 图谱基本相同,不同原料投料比对生成样品的晶体结构无较大影响.其特征峰分别为 30.10°, 35.32°, 42.86°,

53.48°, 56.96°, 62.44°, 其对应样品晶面分别为(220), (311), (400), (422), (511), (440). 其中(311)晶面对应的衍射峰最强. 以图 1(c)图谱为例利用德拜-谢乐公式以(311)晶面为基准进行结构基元计算, 得到所制备 Fe_3O_4 微球结构基元为 7.72 nm. 此外, 在 XRD 图谱中未发现杂质峰, 这也表明所制备的 Fe_3O_4 微球较为纯净.



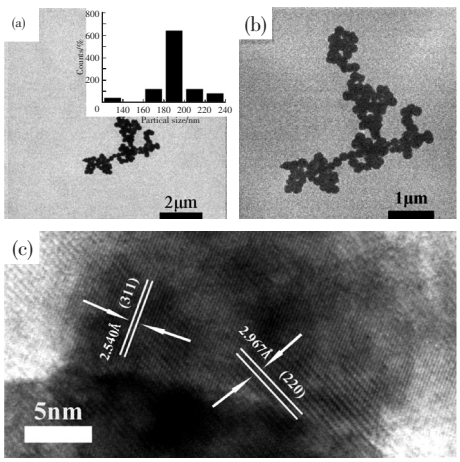
(a) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O):m(CH_3COONa):m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:3:10$;
(b) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O):m(CH_3COONa):m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:4:5$;
(c) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O):m(CH_3COONa):m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:4:10$;
(d) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O):m(CH_3COONa):m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:5:5$

图 1 Fe_3O_4 微球的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectrum of as-synthesis Fe_3O_4 nanospheres

2.2 表面形貌分析

如图 2 所示, 最优条件下(投料比为 $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O):m(CH_3COONa):m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:4:10$)制备出的 Fe_3O_4 微球粒子粒径分布比较均匀, 其粒径基本分布于 200 nm 以内, 表面结构以准球形居多, 无明显团聚现象. 除此之外, 如图 2(c)所示, 两个晶面的晶面间距经过测量分别为 2.540 和 2.976 nm, 与立方 Fe_3O_4 的 311 晶面和 220 晶面的晶面间距相符, 这与 XRD 计算结构相符, 因此, 证明了 XRD 结果的准确性.



(a) 平均粒径(200 ± 0.5) nm 的 Fe_3O_4 微球的 TEM 图像; (b) Fe_3O_4 微球的 TEM 图像; (c) Fe_3O_4 微球的高分辨 TEM 图像

图 2 Fe_3O_4 微球的 TEM 图像及粒径分析

Fig.2 TEM picture of as-synthesized Fe_3O_4 nanospheres and particle size analysis

2.3 表面基团分析

图 3 为 Fe_3O_4 微球表面修饰情况. 其中, 可以明显地发现 598, 710, 1 210 cm^{-1} 伯胺 N-H, C-N 的特征振动峰. 此外, 在 3 500 cm^{-1} 有强而宽的-OH 振动峰, 580 cm^{-1} 为 Fe_3O_4 特征吸收峰. 可以证明所合成催化剂被-NH_2, -OH 成功修饰. 因此, 本文所制备的催化剂表面的亲水性、抗氧化性大大提高, 从而增加了溶液中亚甲基蓝分子与 Fe_3O_4 微球的接触概率.

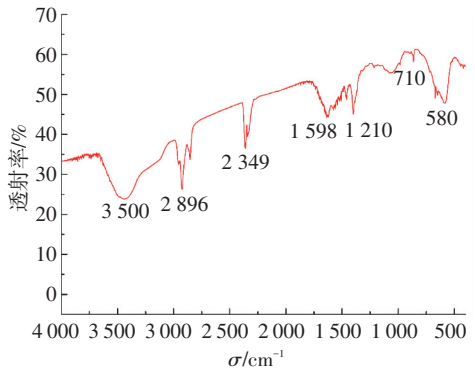


图 3 Fe_3O_4 微球的红外谱图

Fig.3 FTIR of as-synthesis Fe_3O_4 nanospheres

2.4 投料比对降解率的影响

利用紫外-可见光分光光度计测试不同比例制备的磁性 Fe_3O_4 微球作催化剂降解前后亚甲基蓝的紫外光谱. 由紫外光谱可以发现, 在反应开始至反应 20 min亚甲基蓝特征峰强度明显减弱, 反应进行 40 min特征峰基本消失. 为了方便分析各个投料比之间的差异, 图 4、5 对各组不同降解时间下亚甲基蓝紫外光谱和每 10 min 的降解率进行分析比较. 如图 5 所示, 反应开始后, 前 30 min 的反应速率较大, 随着反应进行开始接近反应平衡状态(反应大约进行至 40 min). 更重要的是, 当反应结束时(反应进行 60 min)每组样品的降解率约为 90%. 由图 5 可以明显看出, $m(FeCl_3):m(CHCOONa)=1:4$ 且加入乙二胺 10 mL 时效率最高, 其反应至 40 min 时降解率 100%.

如图 6 所示, $m(FeCl_3):m(CHCOONa)=1:4$、乙二胺加入量为 10 mL 时, 粒径分布较均匀, 样品的分散性较好. 此外, 如表 2 所示, 最优投料比($m(FeCl_3 \cdot 6H_2O):m(CH_3COONa):m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:4:10$)制备的样品比表面积相对于其他条件下所制备的样品大, 这也解释了其降解效率优于其他组样品的原因.

2.5 H_2O_2 添加量对降解率的影响

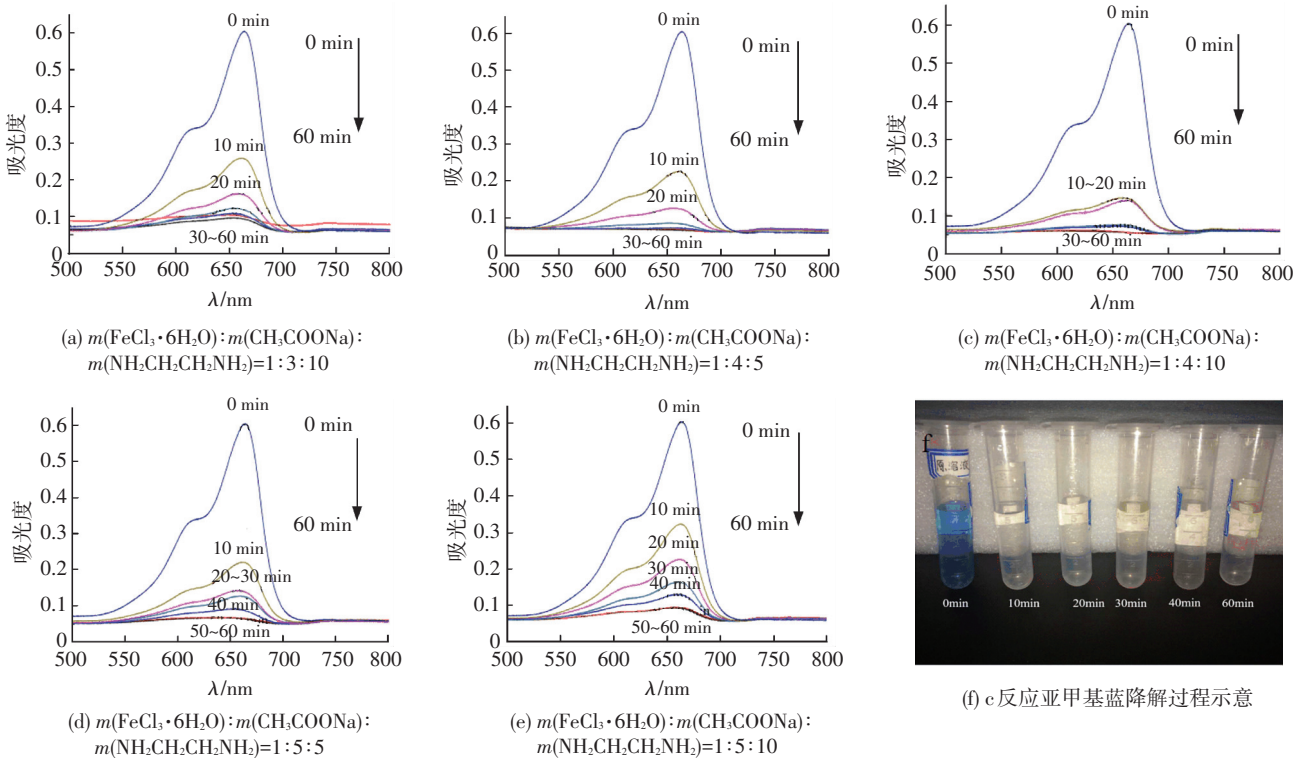
为了研究不同 H_2O_2 的量作反应物之间的差异, 对各组不同降解时间下亚甲基蓝紫外光谱和降解率进行对比分析, 结果如图 7、8 所示. 每组样品反应至 60 min 时降解率均为(92±0.5)%, 如图 8 所示. 其中效果最好为 H_2O_2 加入量为 15 mL 时, 其反应至 60 min 降解率为 95%. 分析表明, 当 H_2O_2 加入量

为 13~15 mL 时,由于 H_2O_2 浓度增大反应体系中的 ·OH 大量增加,亚甲基蓝的降解率在 90%~100% 范围内依次增加.然而,随着 H_2O_2 浓度的进一步提高,亚甲基蓝降解率由 100% 至 90% 逐渐下降.这种趋势可以解释 H_2O_2 反应液增加产生更多 ·OH 羟基自由基 ·OH 耦合终止自由基发生时所用的 H_2O_2.因此,当 H_2O_2 添加量大于 15 mL,导致降解速率的降低.此外,H_2O_2 在高浓度时,清除了高度有效的 ·OH,并产生了反活性物质,如 ·OOH 自由基,使得此反应降低了攻击亚甲基蓝分子的概率.

表 2　不同投料比合成的样品 BET 比表面积

Tab. 2　BET specific surface area of samples with different initial ratio of reactants

$m(FeCl_3 \cdot 6H_2O) : m(CH_3COONa) : m(NH_2CH_2CH_2NH)$	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)
1 : 3 : 10	38.664 5
1 : 4 : 5	38.664 5
1 : 4 : 10	48.566 8
1 : 5 : 5	40.875 9
1 : 5 : 10	35.289 4



(a) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O) : m(CH_3COONa) : m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:3:10$

(b) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O) : m(CH_3COONa) : m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:4:5$

(c) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O) : m(CH_3COONa) : m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:4:10$

(d) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O) : m(CH_3COONa) : m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:5:5$

(e) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O) : m(CH_3COONa) : m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:5:10$

(f) c 反应亚甲基蓝降解过程示意

图 4　不同反应物配比所合成磁性 Fe_3O_4 微球降解亚甲基蓝紫外–可见光谱及 c 反应亚甲基蓝降解过程实物

Fig.4　UV-vis spectrum of MB during photo-Fenton process by Fe_3O_4 nanospheres synthesized with different initial ratio of reactants and the picture of real products of "c" degradation reaction

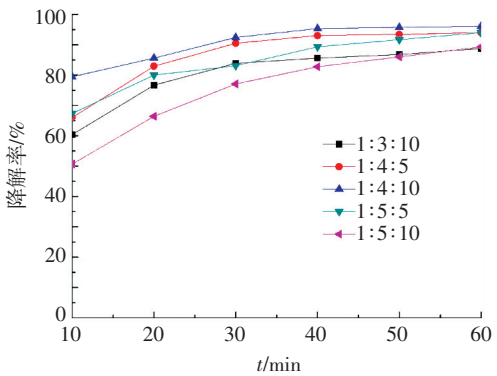
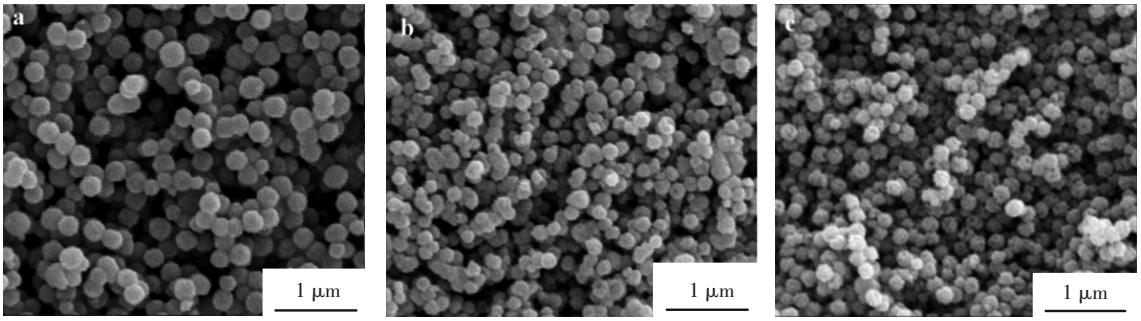


图 5　不同反应物配比时亚甲基蓝降解率

Fig.5　Degradation rate of MB with reacted time by as-synthesis Fe_3O_4 nanospheres with different initial ratio of reactants

2.6　pH 对反应体系降解率的影响

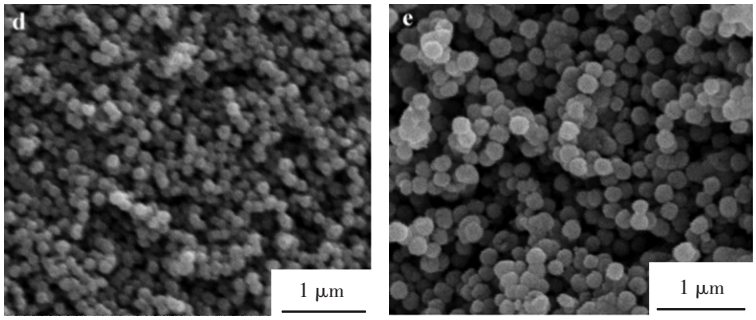
为了研究不同 pH 条件下光芬顿反应的差异,对各组不同降解时间亚甲基蓝紫外光谱和降解率进行分析比较,结果如图 9、10 所示.每组样品在反应开始至反应进行 30 min 反应速率较快,至 40 min 时反应接近平衡状态,反应结束(反应进行60 min)后每组样品降解率均在 95% 以上.如图 10 所示,在 pH=1时,降解速率最强,随着 pH 增加,降解速率依次减弱.这表明,当 pH 低于 3 时,形成的 H_3O^{2+}将提高 H_2O_2 的活性.同时,pH 为 3 以上时,形成的 · OH 和 Fe^{2+}水解对降解的亚甲基蓝进行了阻碍.pH 显著影响反应过程中的降解,较低的 pH 可以导致更短的时间达到平衡反应.如图 10 所示,在 pH=1~5 内降解速率虽然有差异,但是反应进行至 60 min 时亚甲基蓝的降解率都达 90%.Fe_3O_4 纳米催化剂可以克服只能作用在狭窄 pH 范围的光芬顿反应,使得 Fe_3O_4 纳米催化剂成为降解废水中亚甲基蓝的良好催化剂.



(a) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O):m(CH_3COONa):m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:3:10$

(b) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O):m(CH_3COONa):m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:4:5$

(c) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O):m(CH_3COONa):m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:4:10$

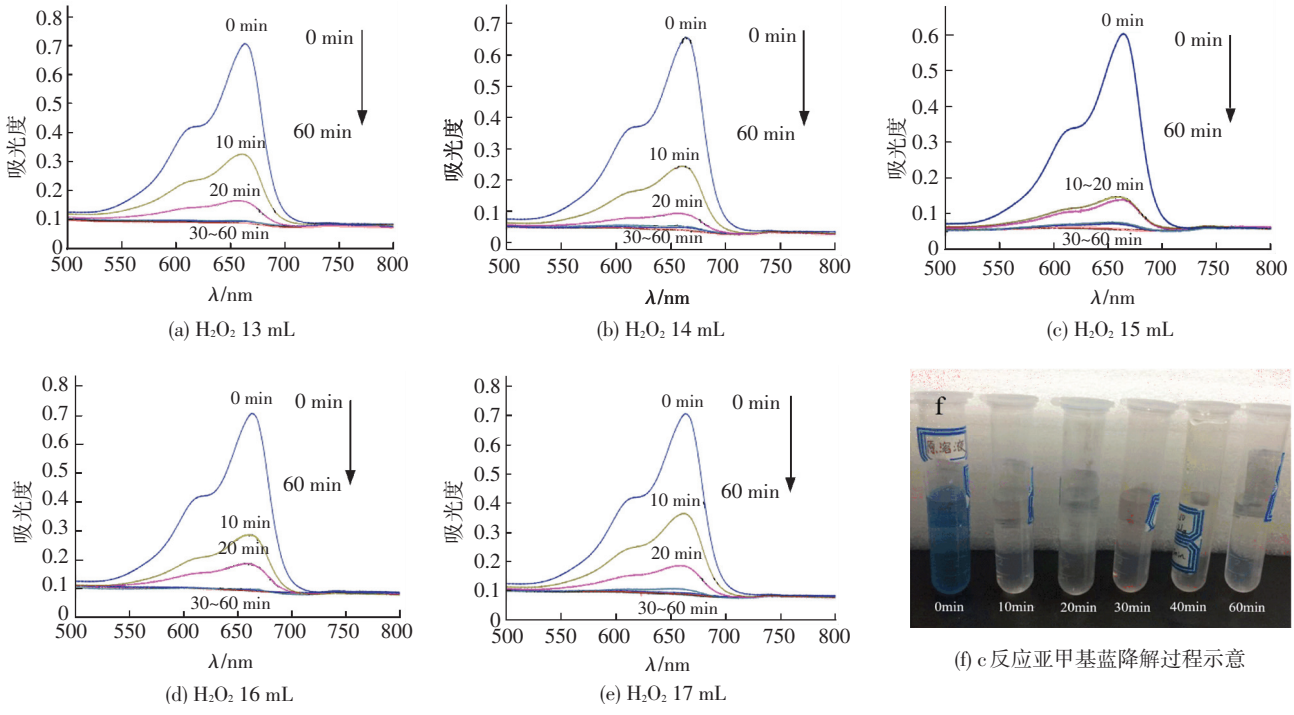


(d) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O):m(CH_3COONa):m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1::5:5$

(e) $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O):m(CH_3COONa):m(NH_2CH_2CH_2NH_2)=1:5:10$

图 6 不同反应物配比所合成 Fe_3O_4 微球 SEM 图像

Fig.6 SEM picture of as-synthesized Fe_3O_4 nanospheres with different initial ratio of reactants



(a) H_2O_2 13 mL

(b) H_2O_2 14 mL

(c) H_2O_2 15 mL

(d) H_2O_2 16 mL

(e) H_2O_2 17 mL

(f) c 反应亚甲基蓝降解过程示意

图 7 不同过氧化氢用量所合成磁性 Fe_3O_4 微球降解亚甲基蓝紫外-可见光谱及 c 反应亚甲基蓝降解过程示意

Fig.7 UV-vis spectrum of MB during photo-Fenton by Fe_3O_4 nanospheres synthesized with different initial amount of H_2O_2 and the picture of real products of "c" degradation reaction

2.7 催化剂回收率稳定性分析

经过反复试验发现由于合成的 Fe_3O_4 具有较强磁性,利用磁场可以容易地将催化剂从反应体系中分离.表 3 列举了 10 组催化剂回收稳定性试验数据,可以看出催化剂回收率有 7 组超过了 90%,除了其中一组回收率为 83.00%,其余 9 组回收率都超过

了 85.00%.由此可见,本研究合成的催化剂具有较好的回收率,大大降低了应用成本.

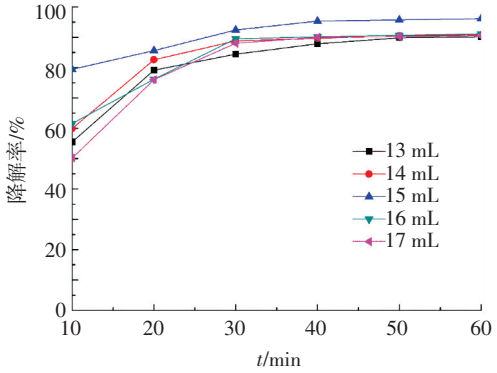


图 8　加入不同过氧化氢时亚甲基蓝降解率

Fig.8　Degradation rate of MB with reacted time with different initial amount of H_2O_2

对合成的 photo-Fenton 催化剂进行再生利用,结果如表 4 所示,循环 10 次以后催化剂的效率与第一次无较大差别.在循环过程中虽然降解率随循环次数的增多有下降的趋势,但是当催化剂第 10 次循环的过程中降解率也仅从 96.83%降至 94.75%,并无较大的下降趋势.因此,合成的 photo-Fenton 催化剂具有较好的循环利用效率.

本研究所合成样品经过回收再生后使用,催化降解效率并未随使用次数有明显的下降.然而,在一些文献中,其催化降解效率随使用次数的增多有明显的下降(见表 5).由此可得,本研究所合成的样品具有较高的重复利用率,这也赋予了该样品具有较高的经济价值.

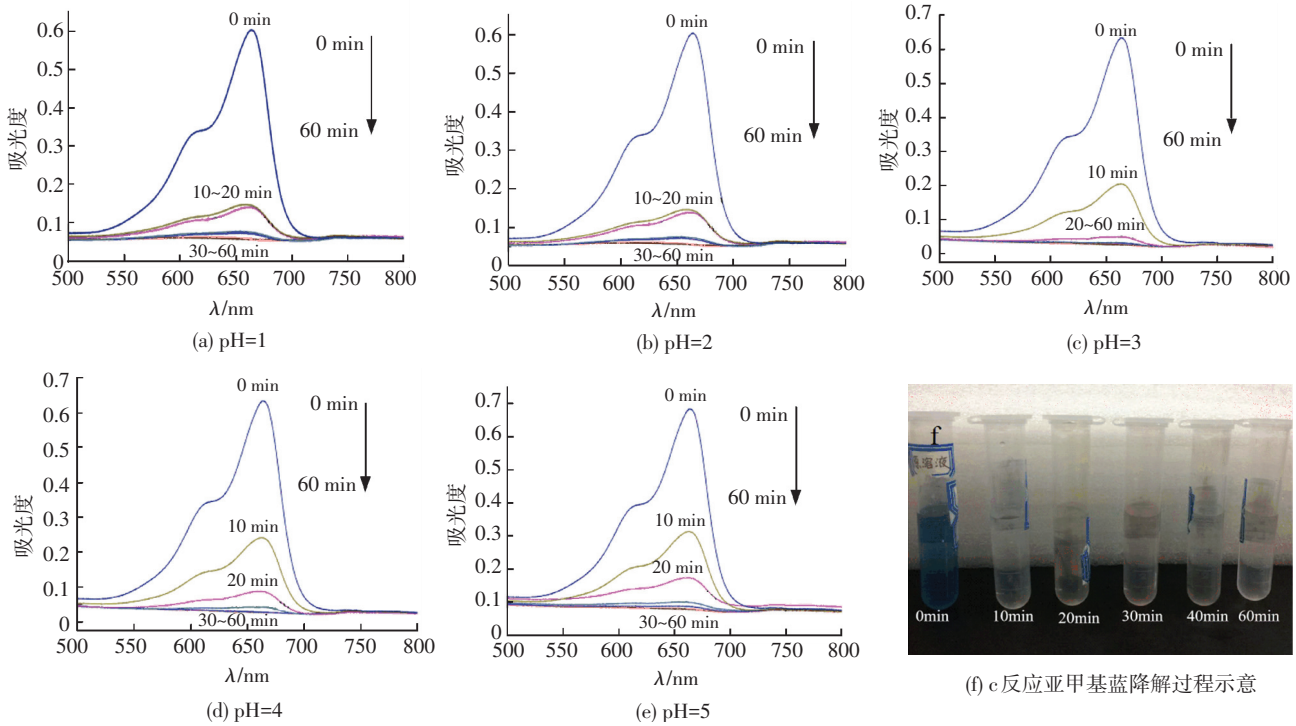


图 9　不同 pH 所合成磁性 Fe_3O_4 微球降解亚甲基蓝紫外−可见光谱及 a 反应亚甲基蓝降解过程实物

Fig.9　UV-vis spectrum of MB during photo-Fenton degradation by as-synthesized Fe_3O_4 with different pH value and the picture of real products of "a" degradation reaction

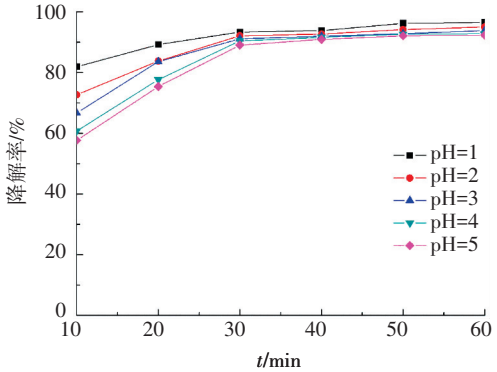


图 10　不同 pH 亚甲基蓝降解率

Fig.10　Degradation rate of MB with reacted time at different pH value

表 3　催化剂的回收率稳定性分析

Tab.3　Stability analysis of recovery rate of catalyst

催化前催化剂质量/mg	催化后回收的催化剂质量/mg	回收率/%
20.0	18.2	91.00
20.0	17.8	89.00
20.0	19.1	95.50
20.0	18.6	93.00
20.0	19.0	95.00
20.0	19.3	96.50
20.0	17.5	87.50
20.0	16.6	83.00
20.0	18.9	94.50
20.0	19.6	98.00

表 4　催化剂再生循环利用率

Tab.4　Recycle efficiency of catalyst

循环次数	反应结束后亚甲基蓝吸光度	原溶液亚甲基蓝吸光度	降解率/%
1	1.862	0.059	96.83
2	1.862	0.060	96.78
3	1.862	0.060	96.78
4	1.862	0.061	96.72
5	1.862	0.066	96.46
6	1.862	0.067	96.40
7	1.862	0.080	95.70
8	1.862	0.091	95.17
9	1.862	0.095	94.90
10	1.862	0.098	94.75

表 5　样品再生后降解率与文献数据对比　%

Tab.5　Degradation rates after regeneration compared with reported results

样品编号	第 1 次循环降解率	第 5 次循环降解率	第 10 次循环降解率
Fe_3O_4 nanospheres	96.68	95.48	96.58
S1[20]	98.76	90.00	75.50
S2[21]	95.00	86.00	—
S3[22]	100.00	70.00	—

2.8　催化剂高效率分析

如图 11 所示,在最优环境下反应开始 10 min 后,亚甲基蓝的降解率达 80%以上,反应开始30 min 后亚甲基蓝降解率接近 95%.本部分将进一步分析催化剂高效率的原因.

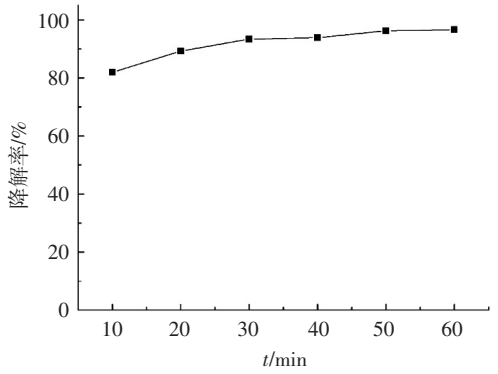


图 11　最优条件下亚甲基蓝降解率与时间关系

Fig.11　Variation of photo-Fenton degradation rate of MB with reacted time

利用溶剂热法制备样品为样品生成提供了一个稳定的反应环境,如图 2 所示,样品的粒径分布均一、分散性好、团聚较少,从微观结构上解释了催化剂高效率的原因;在反应物中加入了乙二胺作为添加剂,如图 3 样品红外光谱所示,分析得出乙二胺在样品表面上成功修饰,由于$-NH_2$ 的存在提高了样品的亲水性,从而提高了样品对溶液中染料分子的吸附,从表面基团上解释了催化剂高效率的原因;如图 1 所示样品的 XRD 图无杂质峰,且峰强而尖,由此说明所制备样品晶化程度较好,从结构的角度解释了催化剂高效率的原因;在上述优化反应条件的过程中,由于 H^+、·OH 等对反应过程的影响已在上部分论述,此部分不再过多赘述.

3　结　论

1)利用控制变量法对样品合成的原料进行对比,得到最佳样品配比,并成功利用溶剂热法制备出直径在 200 nm 以内的单分散 Fe_3O_4 微球.

2)当反应物初始比值 $m(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$: $m(CH_3COONa)$: $m(NH_2CH_2CH_2NH_2)$= 1 : 4 : 10,所制备样品形貌较好,粒径分布均匀且 BET 比表面积优于其他配比样品.

3)不同条件下样品对亚甲基蓝的降解都能达 90%以上.

4)过氧化氢添加量为 15 mL 且在 pH = 1 的环境下,降解率达到最大,此条件为最优反应条件.

5)催化剂易回收,仅磁场便可分离,并且回收率超过 85%,重复利用时降解效率未随着使用次数的增大而下降.

6)Fe_3O_4 微球在整个酸性条件下不被腐蚀并且可以稳定存在及使用,且在较大的过氧化氢范围内具有较高的催化效率,利用此条件合成的样品其原料价格低廉.Fe_3O_4 微球作为 photo-Fenton 催化剂具有较高的经济效益和广阔的应用前景.

参考文献

[1] NGUYEN T D, PHAN N H, Do M H, et al. Magnetic Fe_2MO_4 activated carbons: fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2/3): 653-61. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.068.

[2] DAUD N K, AHMAND M A, HAMEED B H. Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe-Montmorillonite K10 catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(1): 111-116. DOI: 10.1016/j.cej.2010.08.072.

[3] JING J, LIU M, COLVIN V L, et al. Photocatalytic degradation of nitrogen-containing organic compounds over TiO_2 [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2011, 351(61): 17-28.

[4] RAY M B, CHEN J P, WANG L K, et al. Advanced oxidation processes[J]. Treatise on Water Science, 2006, 4(2): 377-408.

[5] RODRIGUEZ A, ROSAL R, PERDIGON-MELON J A, et al. Ozone-based technologies in water and wastewater treatment [J]. Handbook of Environmental Chemistry, 2008(5): 127-175.

[6] TAI C, PENG J F, LIU J F, et al. Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 2004,527(1):73-80.

[7] PIGNATELLO J J, OLIVEROS E, MACKAY A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, 36(1):1-84. DOI: 10.1080/10643380500326564.

[8] TORRADE F, GARCIA J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions[J]. Dyes and Pigments, 2014, 100:184-189. DOI: 10.1016/j.dyepig.2013.09.004.

[9] MALATO S, FERNANDEZ P, MALDONADO M I, et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends[J]. Catalysis Today, 2009, 147(1):1-59. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.

[10] LIPCZYNSKA-KOCHANY E, KOCHANY J. Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH[J]. Chemosphere, 2008, 73(5): 745-750. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.028.

[11] GE Y, XIANG Y, HE Y, et al. Preparation of Zn-TiO_2/RH/Fe_3O_4 composite material and its photocatalytic degradation for the dyes in wastewater[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 57(21):9837-9844.

[12] SUN G, DONG B, CAO M, et al. Hierarchical dendrite-like magnetic materials of Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3, and Fe with high performance of microwave absorption[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(6):1587-1593.

[13] ZHANG H, ZHU G. One-step hydrothermal synthesis of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles immobilized on polyamide fabric[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(11): 4952-4959. DOI: 10.1021/cm103441u.

[14] MUKHOPADHYAY A, JOSHI N, CHATTOPADHYAY K, et al. A facile synthesis of PEG-coated magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and their prevention of the reduction of cytochromec[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(1): 142-149. DOI: 10.1021/am201166m.

[15] HU A, CHEN X, TANG Q, et al. Hydrothermal controlled synthesis of Fe_3O_4 nanorods/graphene nanocomposite for high-performance lithium ion batteries[J]. Ceramics International, 2014, 40(9):14713-14725. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.06.060.

[16] HUANG Y, ZHANG L, HUAN W, et al. A study on synthesis and properties of Fe_3O_4 nanoparticles by solvothermal method[J]. Glass Physics and Chemistry, 2010, 36(3): 325-331. DOI: 10.1134/s1087659610030090.

[17] ZHANG J, YAO Y, HUANG T, et al. Uniform hollow Fe_3O_4 spheres prepared by template-free solvothermal method as anode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2012, 78: 502-507. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.06.045.

[18] NI S, LIN S, PAN Q, et al. Hydrothermal synthesis and microwave absorption properties of Fe_3O_4 nanocrystals[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(5): 055004. DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/055004.

[19] HOJATI-TALEMI P, AZADMANJIRI J, SIMON G P. A simple microwave-based method for preparation of Fe_3O_4/carbon composite nanoparticles[J]. Materials Letters, 2010, 64(15): 1684-1687. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.04.040.

[20] BORUAH P K, SHARMA B, KARBHAL I, et al. Ammonia-modified graphene sheets decorated with magnetic Fe_3O_4 nanoparticles for the photocatalytic and photo-Fenton degradation of phenolic compounds under sunlight irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 325:90-100. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.11.023.

[21] MA J, GUO S, GUO X, et al. A mild synthetic route to Fe_3O_4@TiO_2-Au composites: Preparation, characterization and photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 1117-1125. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.07.040.

[22] XIA J, WANG A, LIU X, et al. Preparation and characterization of bifunctional, Fe_3O_4/ZnO nanocomposites and their use as photocatalysts[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(23):9724-9732. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.05.114.

(编辑　刘　彤)