

# 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 核壳材料降解水中亚甲基蓝

于文肖<sup>1</sup>, 罗 鸣<sup>2</sup>, 马 争<sup>1</sup>, 赵恒新<sup>1</sup>, 刘 辉<sup>2</sup>, 魏 雨<sup>2</sup>

(1. 河北师范大学 汇华学院, 石家庄 050091;

2. 河北师范大学 化学与材料科学学院; 河北省无机纳米材料实验室, 石家庄 050016)

**摘 要:**以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为核, 以  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  为壳层, 合成出一种核壳结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米复合材料. 采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和 X-射线衍射仪(XRD)等表征手段对核壳材料的形貌、组成及结构等进行了表征, 并将其应用于亚甲基蓝溶液的降解. 结果表明:核壳结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子粒径约为 50~80 nm. 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为 0.23 mol/L,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  投加量为 5 g/L, pH 值为 2, 亚甲基蓝溶液初始质量浓度为 5.0 mg/L, 60 min 内亚甲基蓝的降解可达 98.7%.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子经过 3 次循环使用后, 对亚甲基蓝仍具有较好的降解能力.

**关键词:**核壳结构;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 磁性; 亚甲基蓝; 降解

**中图分类号:**O643.3; TQ424.2

**文献标志码:**A

近年来随着印染工业的兴起, 印染废水大幅度地增加. 亚甲基蓝是一种典型的有机碱性染料, 在印染行业应用非常广泛, 常用于麻、蚕丝织物、纸张等的染色以及竹、木的着色. 由于亚甲基蓝结构稳定, 难以降解, 在环境中长期滞留, 已经成为一种重要的水质污染源<sup>[1-2]</sup>. Fenton 试剂法作为一种高级氧化技术, 因其具有氧化性能强、成本低、操作简单、应用广泛等优点, 在染料废水处理方面备受关注<sup>[3-4]</sup>. 但是, 传统的均相 Fenton 试剂法存在催化剂流失严重, 铁离子残留浓度高, 易形成二次污染等缺陷<sup>[5-6]</sup>. 近年来, 各种非均相 Fenton 试剂的开发和制备成为众多研究者关注的热点. 将铁离子固定在合适的载体上, 形成的非均相 Fenton 试剂不仅具有均相 Fenton 反应的优点, 同时避免了因铁离子的大量流失而造成的二次污染, 降低了处理成本<sup>[7-8]</sup>.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  具有良好的催化性能, 化学稳定性、价廉、无毒等优点, 在工业废水有机物处理应用中极具潜力. 有研究表明,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  作为 Fenton 反应的试剂时能与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生非均相 Fenton 反应, 并且  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  由于其在水溶液中的不溶性, 反应过程中产生的少量  $\text{Fe}^{3+}$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生羟基自由基的同时, 能有效防止铁氢氧化物的生成<sup>[9-12]</sup>. 然而, 具有高比表面积和高催化活性的纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子, 依然存在难回收, 分离困难的局限性.

多组分核-壳异质材料的出现突破了单一组分的应用限制, 可以将磁性纳米粒子和催化剂相结合, 不仅能提高催化剂耐用性而且有助于催化剂的分离和回收. 因此, 很多科研工作者将具有良好磁性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子引入催化剂中, 制得核壳型纳米催化材料, 如  $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[13]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ <sup>[14]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ <sup>[15]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{石墨烯}$ <sup>[16]</sup>, 不仅表现出对有机物的降解性能, 并且可以进行有效地磁分离回收. 在前期的研究中, 我们成功制备出具有核壳结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  复合材料, 能够高效的吸附去除水中的三价铬, 并可在外磁场作用下快速实现固液分离<sup>[17]</sup>. 但是, 将磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  复合作为 Fenton 试剂应用于有机污染物去除的研究未见报道. 本研究将具有优良磁性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和廉价易得的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  相结合, 以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒为核,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  为壳, 制备得到一种具有典型核壳结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子, 并将其应用于水溶液中亚甲基蓝的降解研究.

收稿日期:2015-07-16; 修回日期:2016-03-10.

基金项目:国家自然科学基金(21277040); 河北师范大学汇华学院科学研究项目(20140404).

第1作者简介:于文肖(1980-), 女, 河北唐县人, 河北师范大学讲师, 研究方向为纳米材料的制备及其性质研究.

通信作者:魏 雨, E-mail: weiyu@mail.hebtu.edu.cn.

## 1 实验

### 1.1 试剂

亚甲基蓝(分析纯),硫酸亚铁(分析纯),过氧化氢(30%),浓硫酸(分析纯),氢氧化钠(分析纯),实验用水为去离子水.

### 1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备

在磁力搅拌下向 80 mL 1.0 mol/L  $\text{FeSO}_4$  溶液中缓慢地加入 6 mol/L NaOH,调节 pH 值等于 11.5,迅速加入 1.4 mL 30%的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,搅拌 30 min 后加入 1.0 mol/L 的  $\text{FeSO}_4$  溶液 40 mL,用 6 mol/L NaOH 调溶液的 pH 为 11.5 形成共沉淀,而后转移到沸腾回流装置内,沸腾回流 2.5 h 得到黑色产物,然后冷却,用蒸馏水洗涤数次置于干燥箱内 50 °C 烘干,即得黑色纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### 1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备

制备方法参考文献<sup>[18]</sup>:将 2.5 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁粉加入 75 mL 2.0 mol/L 的  $\text{FeSO}_4$  溶液,超声 30 min.用 6 mol/L 的 NaOH 调节溶液的 pH 为 8.7~9.0,之后加入 7.2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,搅拌 30 min,溶液转化为红棕色.在搅拌下,用 3 mol/L 的 NaOH 调节体系的 pH 为 7,然后加入 30 mL 1 mol/L  $\text{FeSO}_4$  溶液,使  $n_{\text{Fe(II)}}/n_{\text{Fe(III)}} = 0.02$ .再次调节体系的 pH 为 7,并最终将反应溶液定容至 300 mL 此时  $\text{Fe(III)}$  浓度为 0.5 mol/L,将所得的悬浮液沸腾回流 1 h,磁性分离后用去离子水洗涤数次,然后在 60 °C 中烘干,得到最终产品.

### 1.4 表征

产物的物相组成及晶型采用 X 射线衍射仪(德国布鲁克 D8ADVANCE)测定;产物的形貌采用日本扫描电子显微镜(SEM)(S-4800,日本 Hitachi)测定;产物的结构采用日立透射电子显微镜(TEM)(HITACHI H-7650)观察;采用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)测定亚甲基蓝溶液的吸光度.

### 1.5 亚甲基蓝的催化降解

移取一定体积的亚甲基蓝溶液,加入一定量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  并定容到 30 mL,调节溶液的 pH 值,加入一定量的过氧化氢,并以此作为反应开始时间,超声 10 min 后,放到恒温振荡器,在 25 °C 下振荡 60 min,取出样品,磁性分离,取上层清液用紫外可见分光光度计在波长 665 nm 处测其吸光度.研究溶液的 pH 值、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量、亚甲基蓝的初始质量浓度和催化剂用量对降解亚甲基蓝废水的影响.降解效果用降解率来表示,降解率  $\eta$  用下式计算:

$$\eta = \frac{(\rho_0 - \rho_t)}{\rho_0} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中, $\rho_0, \rho_t$  分别为水溶液中亚甲基蓝的初始和反应时间为  $t$  时的质量浓度,  $A_0$  和  $A_t$  分别为反应初始和反应  $t$  时溶液的吸光度.

用  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  催化降解亚甲基蓝 60 min 后,将催化剂磁性分离,用蒸馏水洗涤数次再次加入亚甲基蓝溶液中进行 Fenton 反应,考察其重复利用的可行性.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 样品 XRD 分析

通过 XRD 衍射仪对  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  核壳材料进行晶相分析.图 1 为复合材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的 XRD 谱图.通过与立方相的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  标准 PDF 卡片(PDF 85-1436)对比,图 1 中(220)(311)(400)(511)(440)特征衍射峰与立方相的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的标准衍射峰匹配一致,而(012)(104)(113)(024)(116)(300)特征衍射峰与六方相的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  特征衍射峰谱图(PDF,79-0007)出峰位置吻合,这说明  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  已成功包覆在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面.

### 2.2 样品的形貌表征

图 2 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的 SEM 图(图 2(a))和 TEM 图(图 2(b)).从图 2(a)可以看出,所得

样品呈球形,尺寸分布较为均匀.从 TEM 图可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  复合纳米粒子直径在 50~80 nm 之间. TEM 图中衬度较高的黑色部分是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  内核,外层均匀分布的衬度较低的灰色部分是  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  壳层,壳层厚度约为 10 nm,并且均匀的包覆在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  内核表面.

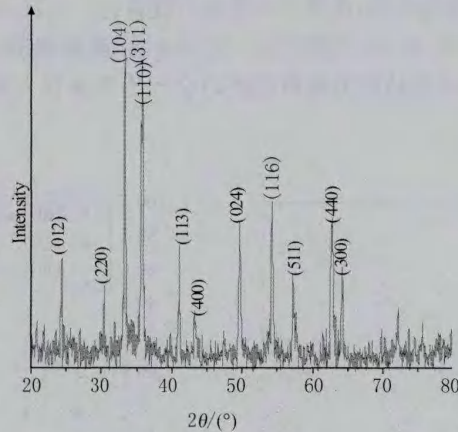
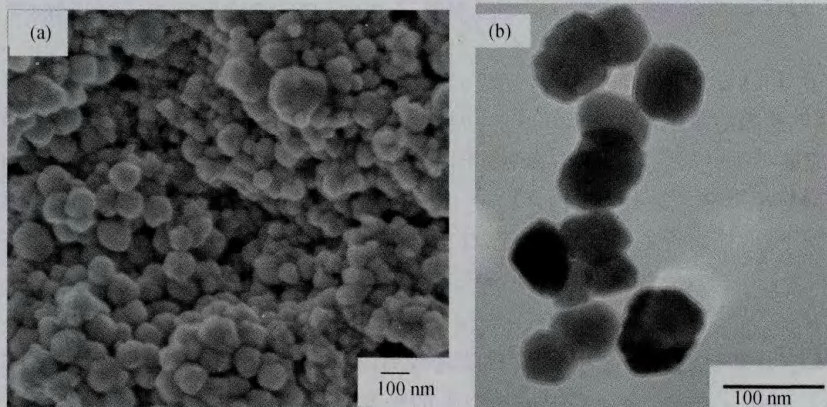


图1 样品的XRD谱图



(a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的SEM照片

(b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的TEM照片

图2  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子SEM和TEM图片

### 2.3 亚甲基蓝的降解

图3表示亚甲基蓝溶液初始质量浓度为 5.0 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度为 0.23 mol/L, pH 值为 2 的条件下,以自制  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  为催化剂,亚甲基蓝降解过程紫外可见光谱扫描图.由图6可看出,在亚甲基蓝在波长 665 nm 处有最大吸收特征峰,随着反应时间的进行,该处的吸收峰强度逐渐减弱,表明共轭发色团遭到破坏,当反应时间为 60 min 时,其最大吸收峰几近消失,亚甲基蓝的降解率达到 98.7%,表明亚甲基蓝分子被较好的氧化分解了.

图4为亚甲基蓝在不同条件下降解率随时间的变化关系.由图4可知,只有  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中,反应时间为 60 min 时,亚甲基蓝的降解率仅为 12.1%.只有催化剂的条件下,亚甲基蓝的降解率为 48.2%.当  $\text{H}_2\text{O}_2$  和催化剂同时存在的条件下,亚甲基蓝降解率明显提高,反应 60 min 时亚甲基蓝的降解率达到 98.7%,远远大于二者单独投加时的效果.这说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在一个协同降解的作用.

#### 2.3.1 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量的影响

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  作为一种芬顿试剂,降解亚甲基蓝的关键步骤是产生具有强氧化性的羟基自由基  $\cdot\text{OH}$ ,而  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加入量直接影响  $\cdot\text{OH}$  的量和生成的速率,进而影响亚甲基蓝的去除.在亚甲基蓝的初始质量浓度为 5 mg/L,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的投加量为 5 g/L, pH 值为 2 的条件下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度对降解率影响见

5,由图5可知,在反应时间为60 min时随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量的增加,亚甲基蓝的降解率随之增加,这是因为随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量增加,Fe(II)催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产生的·OH浓度增大,因而降解率增大.当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量达到0.23 mol/L时,亚甲基蓝的降解率达到最大值,之后再增大H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的用量,降解率略有下降.这主要是因为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度过高时,过量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对·OH发生反应,生成了氧化能力较弱的·O<sub>2</sub>H,从而降低了亚甲基蓝的降解率<sup>[19]</sup>.另外,由图5可见,当未添加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>时,亚甲基蓝有一定的去除,降解率接近50%,说明Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对亚甲基蓝有一定的吸附作用,也可能是因为超声过程中会产生羟基自由基<sup>[20-22]</sup>,在Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化作用下,氧化分解部分亚甲基蓝.

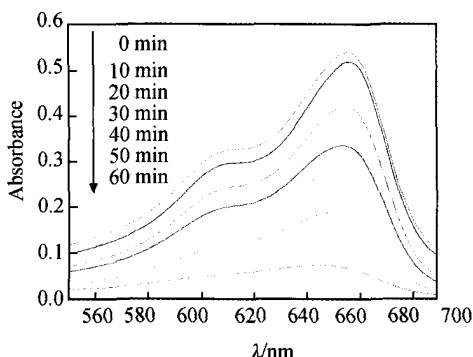


图3 亚甲基蓝降解过程紫外可见光谱扫描图

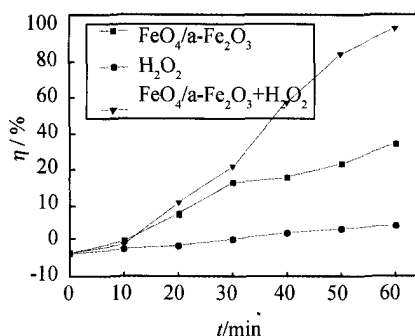
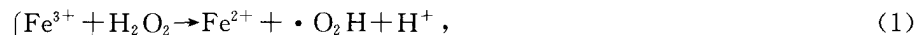


图4 不同条件下亚甲基蓝的降解效果

### 2.3.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 投加量的影响

在亚甲基蓝的初始质量浓度为5.0 mg/L,溶液pH为2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度为0.23 mol/L的条件下,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的投加量对亚甲基蓝降解率的影响如图6所示.由图6可知,随着Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的投加量的增加,亚甲基蓝的降解率随之增大,但当Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>投加量大于5 g/L时,再增加用量反而对亚甲基蓝的降解不利,出现下降.体系产生强氧化性羟基自由基·OH方式如下(见式(1)(2)):



Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的投加量增加,Fe<sup>3+</sup>含量随之增加,有利于催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解生成羟基自由基,因而降解率增大,但是Fe<sup>3+</sup>过高一方面会使单位时间内产生的羟基自由基过多,羟基自由基会结合而被清除,如(3)式所示;另一方面也会发生副反应(见式(4)、(5)):



由于在该反应中会消耗羟基自由基,影响亚甲基蓝的去除效率.在本实验条件下,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的投加量为5 g/L,亚甲基蓝的降解率最高.

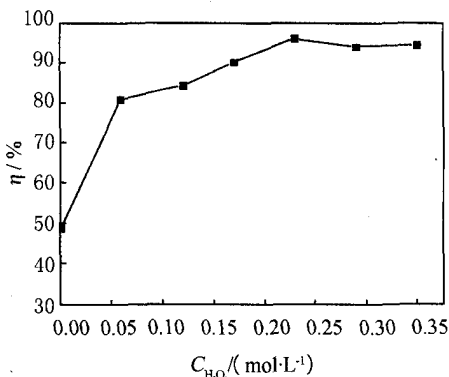


图5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度对亚甲基蓝降解率的影响

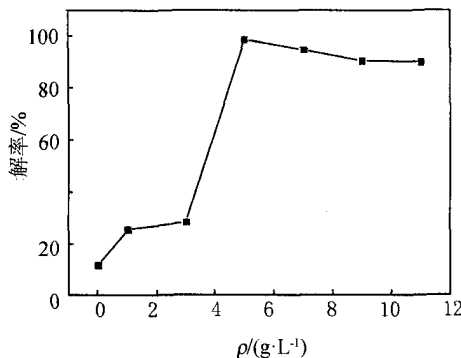


图6 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的投加量对亚甲基蓝降解率的影响



### 2.3.3 pH值的影响

在亚甲基蓝的初始质量浓度为  $5.0 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的投加量为  $5 \text{ g/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $0.23 \text{ mol/L}$  的条件下, pH 对亚甲基蓝降解率的变化如图 7. 由图 7 可以看出, pH 值在 2—3 时, 亚甲基蓝溶液的降解率较高, 当 pH 大于 3 时, 随着溶液的 pH 值的升高, 亚甲基蓝的降解率显著降低. 这主要是因为 pH 值增高不仅抑制了羟基自由基的产生, 而且使溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力.

### 2.3.4 亚甲基蓝初始质量浓度的影响

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的投加量为  $5 \text{ g/L}$ , pH 为 2,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度为  $0.23 \text{ mol/L}$  的条件下, 考察亚甲基蓝初始浓度不同对降解率的影响, 结果如图 8 所示. 由图 8 可见, 降解率随着亚甲基蓝浓度的增大, 降解率先升高, 当质量浓度为  $5.0 \text{ mg/L}$  时, 其降解率最大, 浓度大于  $5 \text{ mg/L}$  时, 降解率下降. 因为在其他条件不变的情况下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子与  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用产生的  $\cdot\text{OH}$  数目一定时, 随着亚甲基蓝质量浓度的增大, 亚甲基蓝分子受到  $\cdot\text{OH}$  攻击的概率增大, 因而降解率增大; 但当亚甲基蓝质量浓度达到  $5.0 \text{ mg/L}$  时, 随着浓度的增加, 与当量活性  $\cdot\text{OH}$  相互作用的亚甲基蓝分子数目增多, 因此作用于单位分子的活性基团减少, 去除效率降低. 在本实验条件下, 亚甲基蓝初始质量浓度为  $5 \text{ mg/L}$  时, 此质量浓度和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的投加量达到最佳比例, 对亚甲基蓝的降解率最大. 因此, 在本实验条件下, 亚甲基蓝的初始质量浓度选择  $5.0 \text{ mg/L}$  为佳.

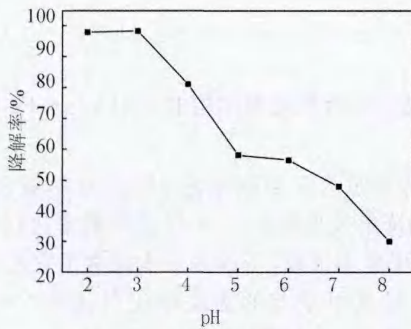


图7 pH值对降解率的影响

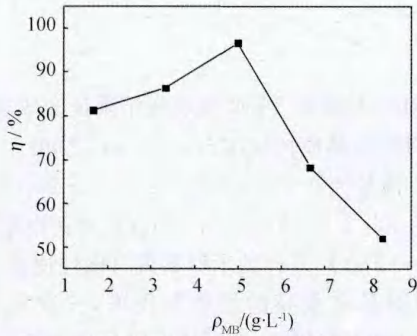


图8 亚甲基蓝的初始质量浓度对降解率的影响

### 2.3.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的磁性和循环利用

磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  赋予了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子具有很好的磁性分离性能.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  在外加磁场的的作用下分离效果, 如图 9 所示. 从图 9 可以看出, 在外加磁场作用下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  迅速聚集到器壁侧部和顶部, 实现了催化剂与反应体系的快速分离. 这证实了该样品具有很好的磁性, 对于提高催化剂的回收及重复利用率非常重要.

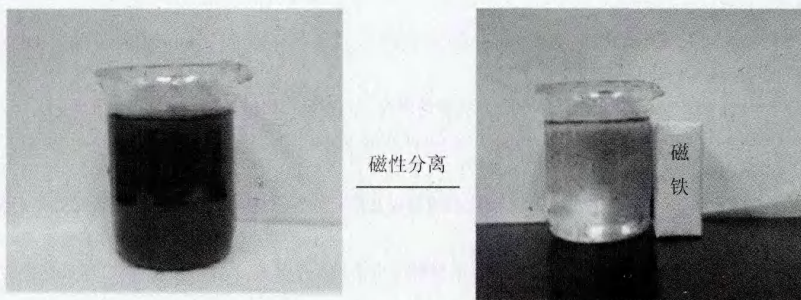


图9  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  在外加磁场作用下的分离效果

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的重复使用次数对亚甲基蓝的降解率的影响见图 10. 由图 10 可见, 随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  重复使用次数的增加, 亚甲基蓝溶液的降解率下降, 但是降解率变化幅度不大, 经过三次回收利用后



其降解率仍可以达到 76.5%。说明磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  催化剂催化降解性能较稳定,在实际操作中可循环使用,节约成本。

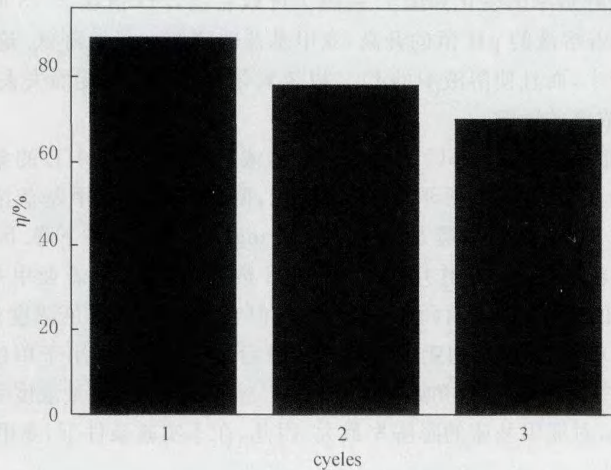


图10  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的重复使用次数对亚甲基蓝降解率的影响

### 3 结 论

1)通过 XRD、SEM 和 TEM 等表征结果证实成功制备了具有核壳型结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  复合纳米材料,该材料呈球形,晶粒粒径在 50~80 nm 之间。

2)在  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为 0.23 mol/L,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的投加量为 5 g/L,溶液 pH 值为 2,亚甲基蓝的初始质量浓度为 5.0 mg/L 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  对亚甲基蓝的降解效果最好,60 min 降解效率达到 98.7%。

3)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  复合纳米材料具有磁性使其更易于分离回收,所以进一步探索了它的回收利用率。实验证明,该材料具有很高的回收利用率,三次回收后对亚甲基蓝的去除率仍可达到 76.5%。  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  作为环境友好材料,在环境污染处理方面具有良好的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.
- [2] 孟范平,易怀昌.各种吸附材料在印染废水处理中的应用[J].材料导报,2009,23(13):69-73
- [3] Duesterberg C K, Mylon S E, Waite T D. pH effects on iron-catalyzed oxidation using Fenton's reagent[J]. Environmental science & technology, 2008, 42(22): 8522-8527.
- [4] Sun J H, Shi S H, Lee Y F, et al. Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(3): 680-683.
- [5] Liou R M, Chen S H, Hung M Y, et al. Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2005, 59(1): 117-125.
- [6] 陈芳艳,倪建玲,唐玉斌.光助 Fenton 氧化法降解水中六氯苯的研究[J].环境工程学报,2008, 2(7): 938-941.
- [7] Banić N, Abramović B, Krstić J, et al. Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO<sub>2</sub> as a heterogeneous photo-Fenton catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 107(3): 363-371.
- [8] 陈岩,冯静,刘天斌,等. Fenton 试剂 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 光催化剂的合成及催化降解有机染料废水性质的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(4): 102-106.
- [9] 向莹,钟书华,何瑜,等. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子复合纤维素膜降解有机染料亚甲基蓝[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2013, 35(3): 350-353.
- [10] Guo L, Chen F, Fan X, et al. S-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of acid orange 7 and phenol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96(1): 162-168.
- [11] Zhang G Y, Feng Y, Xu Y Y, et al. Controlled synthesis of mesoporous  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanorods and visible light photocatalytic property[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(3): 625-630.
- [12] Watts R J, Udell M D, Kong S, et al. Fenton-like soil remediation catalyzed by naturally occurring iron minerals[J]. Environmental En-

- gineering Science, 1999, 16(1): 93-103.
- [13] 王 姣, 郭 佳, 张渊明. 磁性光催化剂  $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  降解亚甲基蓝的研究[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(5): 544-549.
- [14] Zhou Y, Zhu Y, Yang X, et al. Au decorated  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  magnetic composites with visible light-assisted enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. RSC Advances, 2015.
- [15] 叶林静, 关卫省, 宋优男, 等. 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  核壳材料的制备及降解四环素类抗生素[J]. 应用化学, 2013, 30(09): 1023-1029.
- [16] 何光裕, 张艳, 钱茂公, 等. 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /石墨烯 Photo-Fenton 催化剂的制备及其催化活性[J]. 无机化学学报 2012, 28(11): 2306-2312.
- [17] 于文肖, 安静平, 教惠娟, 等. 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  核壳材料的制备及处理含铬(III)废水的应用[J]. 水处理技术, 2015, 41(6): 46-54
- [18] Liu H, Guo H, Li P, et al. Transformation from  $\delta\text{-FeOOH}$  to hematite in the presence of trace Fe (II)[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2009, 70(1): 186-191.
- [19] 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.
- [20] 曹雁平, 袁英髦, 朱雨辰. 低强度超声场中羧基自由基分光光度法检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(5): 1320-1323
- [21] Neppolian B, Jung H, Choi H, et al. Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled fenton process and persulfate ion[J]. Water Research, 2002, 36(19): 4699-4708.
- [22] Mark G, Tauber A, Laupert R, et al. OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution-Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1998, 5(2): 41-52.

## Magnetic Core-Shell Structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Material For Degradation of Methylene Blue in Water

YU Wenxiao<sup>1</sup>, LUO Ming<sup>2</sup>, MA Zheng<sup>2</sup>, ZHAO Hengxin, LIU Hui<sup>2</sup>, WEI Yu<sup>2</sup>

(1. College of Huihua, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091, China; 2. College of Chemistry and Material Science, The Key laboratory for Inorganic Nanomaterials of Hebei Province, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

**Abstract:** A core-shell structured  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposite was synthesized with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as a core and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  as a shell layer. The core-shell structured material was characterized in morphology, composition, structure by means of SEM, TEM and XRD, and applied to degradation of methylene blue solution. The results showed the core-shell structured  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticle has a particle size of about 50 to 80 nm. When  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was added in an amount of 5 g/L, the degradation rate of methylene blue, of which original concentration is 5.0 mg/L, within 60 min could achieve 98.7% in the presence of 0.23 mol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  at pH of 2. After being recycled for 3 times,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles still exhibited good ability to degrade methylene blue.

**Keywords:** core-shell structure;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; magnetic; methylene blue; degradation