

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2019.01.008

# 中空碳纳米棒负载 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备及催化性能研究

孟庆男, 崔娟妮, 赵 康

(西安理工大学, 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

**摘要:** 以商用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒为前驱体, 利用溶胶凝胶法一步完成了二氧化硅和间苯二酚-甲醛树脂壳层的包覆, 在 5% 氢气气氛下, 同时实现了三氧化二铁的还原和树脂的碳化, 最终以 NaOH 溶液刻蚀掉二氧化硅, 成功制备了中空碳纳米棒负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4@h\text{-C}$ )。结果表明, 所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@h\text{-C}$  结构完整,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的负载量较高, 为 62.6%, 其比饱和磁化强度高达 58.5 emu/g, 易于回收再利用。该材料在  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化亚甲基蓝的实验中表现出良好的催化活性和重复使用性。通过对比实验可以证明, 中空结构对催化性能的提升起到了重要作用。

**关键词:** 碳;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 中空结构; 催化

中图分类号: O614.84+1

文献标志码: A

文章编号: 1006-4710(2019)01-0047-06

## Synthesis of hollow carbon nanorods supported $\text{Fe}_3\text{O}_4$ and their catalytic properties

MENG Qingnan, CUI Juanni, ZHAO Kang

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Hollow carbon nanorods supported  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@h\text{-C}$ ) were prepared using commercial  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanorods as starting material, which were coated with both silica and resorcinol-formaldehyde resin layers in one-pot, with the reduction of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanorods and carbonization of the resin layer achieved by heat treatment in 5%  $\text{H}_2$  atmosphere. The results showed that the  $\text{Fe}_3\text{O}_4@h\text{-C}$  nanorods had an intact structure, high  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  loading of 62.6% and a large saturation magnetization of 58.5 emu/g, making them easy to recycle. The as-prepared  $\text{Fe}_3\text{O}_4@h\text{-C}$  nanorods exhibited good catalytic activity and reusability in catalytic oxidation of methylene blue by  $\text{H}_2\text{O}_2$ . By conducting control experiments, it was confirmed that the hollow structure played an important role in enhancing the catalytic performance.

**Key words:** carbon;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; hollow structure; catalysis

近年来,随着经济的不断发展,我国的水污染问题日益严重,对国民健康和社会发展构成了严重威胁。Fenton 技术是利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解产生的  $\cdot\text{OH}$  来降解水中有机污染物的一种方法,由于其绿色、高效,受到了研究人员的广泛重视<sup>[1]</sup>。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料作为一种常用的非均相 Fenton 反应催化剂,不仅活性高,还克服了均相 Fenton 反应中易产生铁污泥、铁盐无法重复利用等缺点。但磁性纳米粒子存在不稳定、易团聚、容易被氧化等缺点,限制了其催化性能的发挥<sup>[2]</sup>。目前,常用的方法是将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负载在惰性载体中。对于载体,不但要起到防止  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳

米材料聚集的作用,还需保证水中有机污染物能到达催化剂表面<sup>[3-6]</sup>。

碳在常温下非常稳定,能够耐强酸、强碱,与有机物及氧化物相比更适合作为纳米催化剂的载体<sup>[3]</sup>。此外,中空结构碳材料具有比表面积大、密度小,以及良好的吸附性和通过性,已被广泛应用于催化领域<sup>[7]</sup>。因此,本文选取商用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒为前驱体,利用“一锅法”实现二氧化硅和间苯二酚-甲醛树脂的包覆,随后通过热处理同时实现树脂壳层的碳化和内部  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的还原,最终制备中空碳纳米棒负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4@h\text{-C}$ )。所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@h\text{-C}$

收稿日期: 2018-07-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51502241, 51672211)

作者简介: 孟庆男,男,讲师,博士,研究方向为中空及核壳材料。E-mail: mengqn@xaut.edu.cn

在亚甲基蓝的催化降解反应中显示出良好的催化活性和重复使用性能。中空结构不但有利于阻止纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的聚集,还能保证其与有机污染物充分接触,有利于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料催化性能的提升。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒,购自阿拉丁试剂公司。无水乙醇、氨水(质量分数 25%)、正硅酸乙酯(TEOS)、间苯二酚、乙醇、甲醛、NaOH 均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为去离子水。

JEOL-2010 型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社; Nicolet Avatar 360 型红外光谱仪(FTIR),PerkinElmer 公司; Lambda 750 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),PerkinElmer 公司; SiemensD-5005 型 X 射线衍射仪(XRD),Bruker 公司; DTG-60H 型热重分析仪(TGA),日本岛津公司。

### 1.2 催化材料的制备

称取 0.479 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒,加入到 32 mL 去离子水、128 mL 乙醇和 3 mL 氨水的混合液中,搅拌 30 min 后加入 1 mL 正硅酸乙酯(TEOS)。10 min 后,向溶液中加入 0.2 g 间苯二酚,再隔 10 min 加入 0.28 mL 甲醛。磁力搅拌 8 h 后,将产物离心、洗涤、干燥,所得产物在 5% 氢气、95% 氮气的气氛中 500 °C 还原、碳化,保温 2 h。最后用 1 mol/L 的 NaOH 刻蚀  $\text{SiO}_2$  中间层,得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@h\text{-C}$  纳米棒。作为对比,在制备过程中不加 TEOS 制备四氧化三铁-碳核壳型( $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ )纳米棒;在制备过程中不加间苯二酚和甲醛制备纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米棒。

文章中关于粒径和尺寸的数据,均通过 Photoshop 软件测量 TEM 照片得到,每次测量不少于 20 组数据,然后取平均值。

### 1.3 催化性能测定

将 200 mL(50 mg/L)亚甲基蓝溶液调节到指定温度和 pH 值,然后称取 20 mg 的催化剂样品分散于溶液中,搅拌 30 min 至吸附平衡,加入一定量的双氧水溶液(30%);通过紫外-可见分光光度计对亚甲基蓝溶液在 665 nm 处的吸光度进行检测,并计算其降解率<sup>[1]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化材料的结构与形貌

图 1 是在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒表面包覆二氧化硅和间苯二酚-甲醛树脂后,产物在氮气下的 TGA 测试结果。从曲线上可以看出,失重是分两个阶段的。第

一阶段是 200 °C 以下,这阶段的失重主要是因为样品中的少量水分和其他挥发性的小分子杂质的损失;第二阶段是从 200 °C 开始的,在这个阶段,树脂逐渐碳化,当温度上升到 800 °C 以上时,曲线趋于直线,此时样品的失重率约为 17%<sup>[8]</sup>。根据 TGA 曲线,样品的热处理温度选择 500 °C,既可保证树脂的碳化,又能防止  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在高温下转化为单质铁<sup>[9]</sup>。

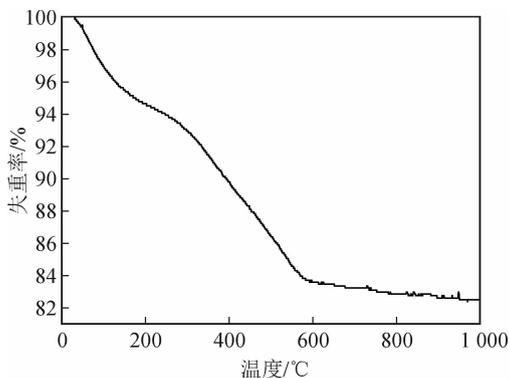


图 1 包覆产物的 TGA 曲线

Fig. 1 TGA curve of the coated  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  precursor

图 2(a)为所采用的商用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒的 XRD 图谱,其衍射峰与斜方六面体晶型  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的标准卡片(JCPDS No. 87-1164)相符,没有杂质相,说明其纯度较高<sup>[10]</sup>。经过热处理及 NaOH 刻蚀后,最终产物的 XRD 谱图(图 2(b))中,在  $2\theta$  为 30.1°、35.7°、43.3°、57.2°、62.8°处的衍射峰分别对应面心立方  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体(JCPDS No. 75-0033)的(220)、(311)、(400)、(511)、(440)晶面,这表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  已完全转化为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,且在刻蚀的过程中没有发生明显的氧化<sup>[11]</sup>。此外,谱图中没有出现石墨的衍射峰,说明碳化温度较低,碳以无定型形式存在<sup>[9]</sup>。

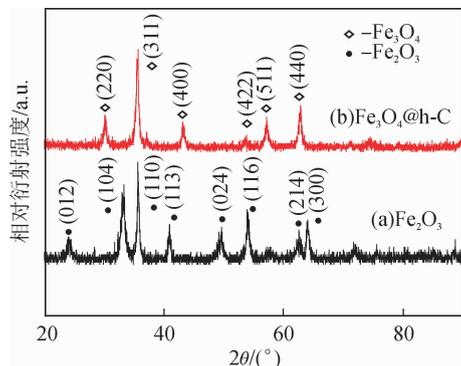


图 2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@h\text{-C}$  的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@h\text{-C}$

图 3(a)显示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@h\text{-C}$  的氮气吸附脱附等温曲线是典型的第 IV 类等温线,表明产物中存在大量介孔,在  $P/P_0$  (相对压力)为 0.5~0.9 范围内,曲线上存在一个明显的滞后环,这是由于中空腔结构

对氮气的吸附造成的<sup>[12]</sup>。从图 3(b)可以看出,产物的孔尺寸主要在 10 nm 左右。此外, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @h-C 的 BET 比表面积高达 119.1 $\text{m}^2/\text{g}$ ,有利于提高其催化活性。

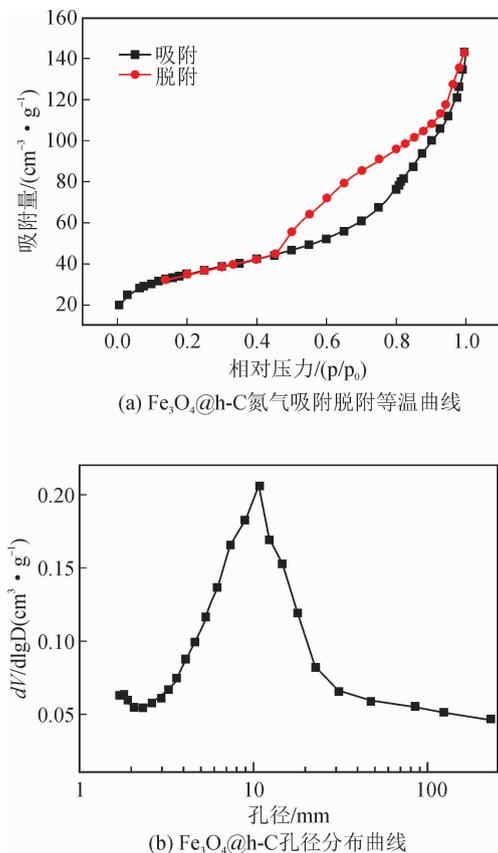
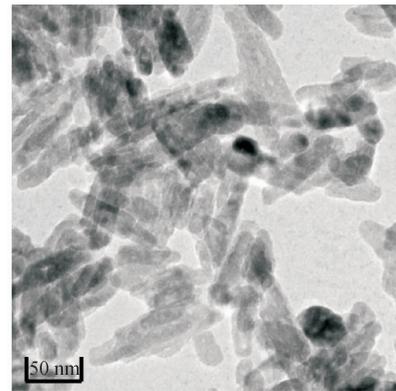
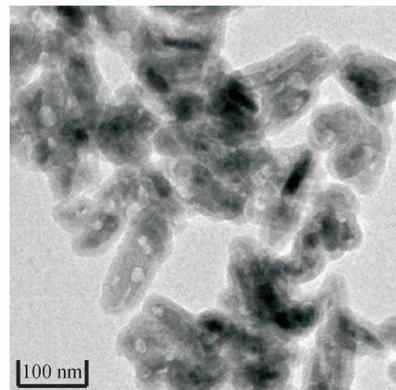


图 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @h-C 的氮气吸附脱附等温曲线和孔径分布曲线  
Fig. 3 Nitrogen adsorption desorption isotherm curve and pore size distribution curve of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @h-C

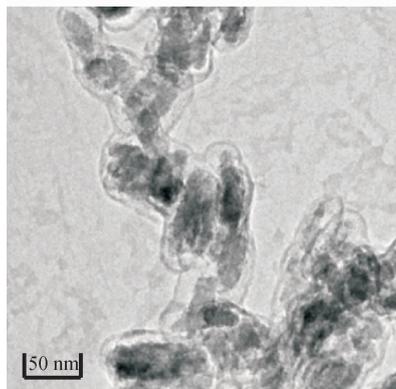
从 TEM 照片中(图 4(a))可以看出,作为原料的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒,其平均长度约为 63.0 nm,宽度为 18.7 nm。将该  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒进行二氧化硅、间苯二酚-甲醛树脂包覆并热处理之后,从产物 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$ @C) 的 TEM 照片(图 4(b))中可以观察到样品具有明显的核壳结构。其中, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米棒全部位于产物的中间位置,其尺寸约为长 43.6 nm,宽 14.2 nm,略小于图 4(a)中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,说明在还原过程中发生了体积收缩<sup>[13]</sup>。此外,产物的壳层厚度约为 12.8 nm,但由于碳和二氧化硅具有相似的衬度,二者之间观察不到明显的界面<sup>[1]</sup>。如图 4(c)和(d)所示,经过 NaOH 刻蚀后,产物都转换成“铃铛型”结构,说明成功制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @h-C。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @h-C 外部的碳壳层厚度约为 3.7 nm,并没有发生变形和塌陷,在有效保护内部  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的同时,还有利于内外物质的快速通过<sup>[1]</sup>。值得注意的是,产物内部的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  偏离了中心位置,说明其在壳层内部具有一定活动能力,有利于催化反应中与有机物充分接触<sup>[14]</sup>。



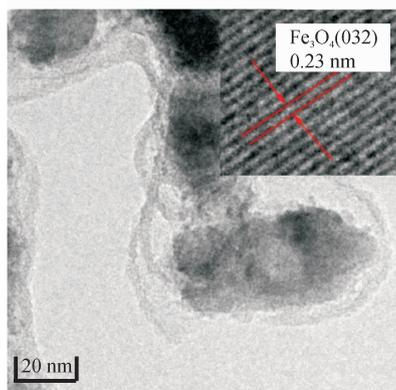
(a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 TEM 图



(b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$ @C 的 TEM 图



(c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @h-C 小倍率的 TEM 图



(d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @h-C 大倍率的 TEM 图

图 4  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$ @C 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @h-C 的 TEM 图像  
Fig. 4 TEM images of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$ @C and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @h-C

图5是刻蚀前后,样品( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$ )的红外特征谱图。两种样品在 $3000\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 处是 $-\text{OH}$ 基团的伸缩振动吸收峰,在 $1600\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰来自于苯环骨架的振动,在 $1400\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰为 $-\text{CH}_2-$ 剪切振动吸收峰,在 $580\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰来自于 $\text{Fe-O}$ 键的伸缩振动<sup>[4, 8]</sup>。对于刻蚀前的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ ,其谱图中位于 $1095\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰来自于 $\text{Si-O-Si}$ 的反对称振动<sup>[1]</sup>;对于刻蚀后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$ 纳米棒,其谱图中归属有机基团和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的峰依然可见,而归属二氧化硅的两个峰基本消失了,且在 $1056\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的来自于 $\text{C-O}$ 键的伸缩振动吸收峰<sup>[8]</sup>。以上结果表明,刻蚀过后,二氧化硅已被除去,碳化过后的样品中还有大量的有机基团,这有利于其在水中的分散,有利于催化反应的进行。

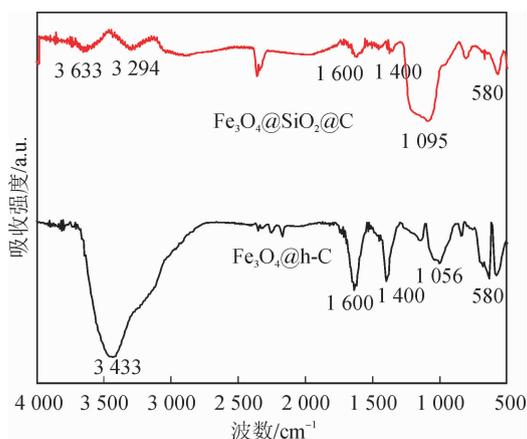


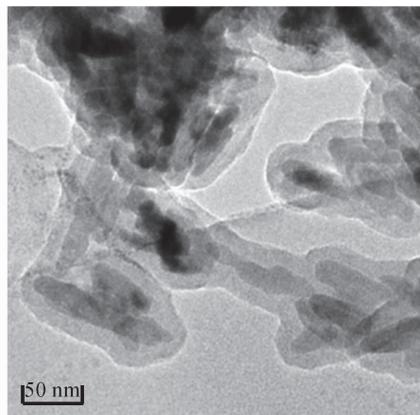
图5  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$ 的傅里叶红外谱图  
Fig. 5 FTIR of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$

为了考察材料结构对催化性能的影响,本研究还分别制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米棒和纯 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米棒(图6(a)和(b))。从相应的XRD数据(图6(c))可以看出,两个试样中都存在着结晶性良好且不含杂质的面心立方 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 晶体,这与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$ 纳米棒的结果相一致。值得注意的是,从TEM照片可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米棒的碳壳层厚度约为 $15.7\text{ nm}$ ,要大于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$ 纳米棒的碳壳层厚度。

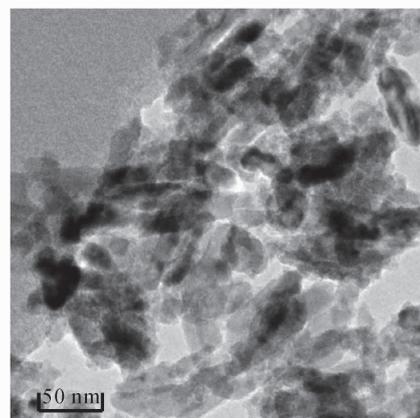
## 2.2 磁性测定

图7(a)给出了室温下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 三种材料的磁滞回线。从图中可以看出,三种材料的磁滞回线均不通过原点,其矫顽力分别为 $155, 242, 129\text{ Oe}$ ,呈弱铁磁性<sup>[3]</sup>。由文献报道可知,当 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的尺寸超过 $30\text{ nm}$ 后,其磁性将由超顺磁性向铁磁性转变,这与TEM照片的结果是相符的<sup>[15]</sup>。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米棒的比饱和磁化强度( $M_s$ )分别为 $58.5, 65, 45.7\text{ emu/g}$ 。值得

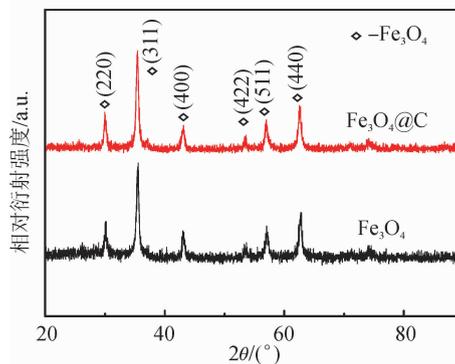
注意的是,由X射线能谱分析(EDS)可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 中的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 含量分别为 $62.6\%$ 和 $49.1\%$ ,但是其 $M_s$ 均高于纯的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。这可能是由于聚合物分解会形成独特的微环境,使产物的磁性增强。不过由文献可知,以上三种材料的 $M_s$ 均较高,可以保证样品具有较强的磁响应能力<sup>[2-4]</sup>。以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$ 为例(图7(b)),在一块儿钕铁硼永磁体的作用下,数秒钟即可实现从溶液中的分离。



(a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的TEM图

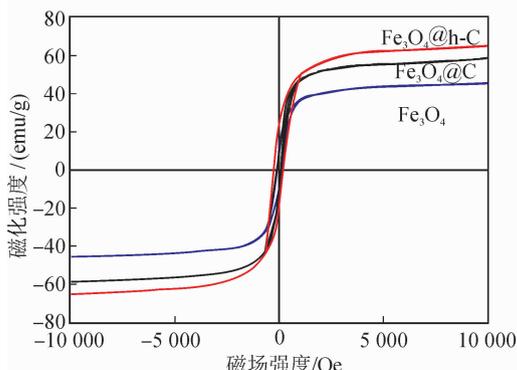


(b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的TEM图



(c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的XRD图

图6  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的TEM图像和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的XRD谱图  
Fig. 6 TEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and XRD patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



(a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@h-C的磁滞回线



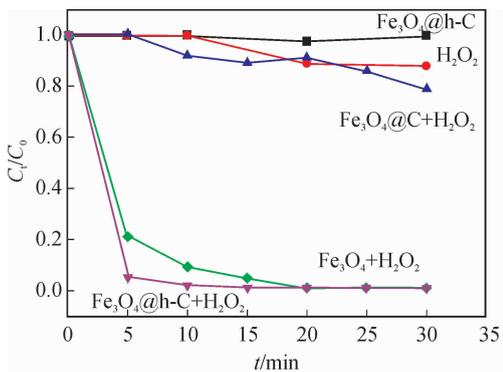
(b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@h-C的分散体系与磁性吸附图

### 2.3 催化性能测定

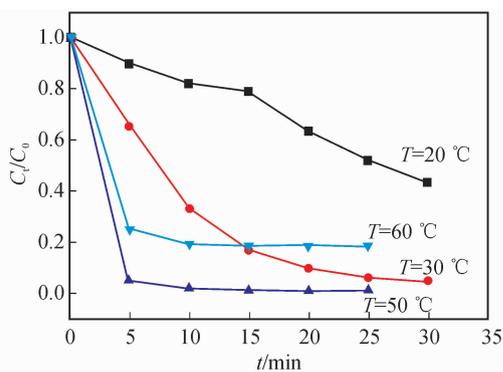
由图 8(a)可知,在反应温度  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3$ , 搅拌 30 min 至吸附平衡,加入 0.8 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反应条件下,以  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@h-C}$  为催化剂,加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  仅 5 min,亚甲基蓝(MB)的褪色率  $C_t/C_0$  ( $C_0$  为亚甲基蓝溶液初始浓度,  $C_t$  为  $t$  时刻亚甲基蓝溶液浓度)就可以达到 95 %;10 min 后, MB 的褪色率就可达到 97.9 %。在同等条件下,纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米棒对于亚甲基蓝的褪色率分别为 79 % (5 min) 和 91 % (10 min), 低于  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@h-C}$ 。而对于  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$ , 即使将反应时间延长到 30 min, 其对 MB 的降解也仅有 21 %。这主要是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@h-C}$  具有独特的中空结构, 能够保证溶液中的亚甲基蓝分子与内部的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒充分接触, 并使得催化剂附近亚甲基蓝浓度增加, 有利于加快反应速率<sup>[1]</sup>。相反, 对于  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$  纳米棒, 较厚的碳壳层阻碍了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与溶液中亚甲基蓝分子的接触。而纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米棒在溶液中容易聚集, 因此催化性能也低于  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@h-C}$ 。此外, 在没有催化剂的情况下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  自身对 MB 的褪色率较低; 而没有  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入的情况下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@h-C}$  纳米棒对 MB 基本没有褪色作用。由此可见, 反应是按照 Fenton 反应机理进行的<sup>[8]</sup>。

图 7 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@h-C 的磁滞回线和磁分离效果照片

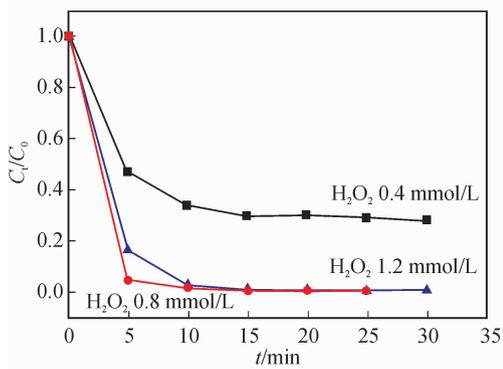
Fig. 7 Hysteresis loop and magnetic recycling performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@h-C



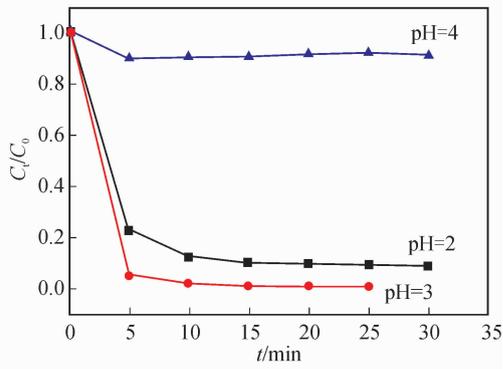
(a) 不同催化剂作用下亚甲基蓝的褪色率



(b) 不同温度下亚甲基蓝的褪色率



(c) 不同浓度H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作用下亚甲基蓝的褪色率



(d) 不同pH值下亚甲基蓝的褪色率

图 8 不同条件下 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@h-C 对亚甲基蓝的褪色率

Fig. 8 Fading rates of MB of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@h-C under different conditions

接下来,在保持其它反应条件不变的情况下,分别调节温度、双氧水浓度和 pH 值,探讨其对亚甲基蓝褪色率的影响。图 8(b)是不同温度条件下  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$  对亚甲基蓝的褪色率,在低于  $50^\circ\text{C}$  时,MB 的褪色速度随着温度的升高而加速,而当温度升高到  $60^\circ\text{C}$  时,褪色率反而下降,这有可能是由于过高的温度导致  $\text{H}_2\text{O}_2$  加速分解,从而降低了反应速率。图 8(c)是不同浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$  对亚甲基蓝的褪色率,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较低(0.4 和 0.8 mmol/L)时,亚甲基蓝的降解率随  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加而增加;当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度大于 0.8 mmol/L 时,降解率反而有所下降。这是因为在  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较低时, $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加会产生更多的羟基自由基,促进类 Fenton 反应;而在高  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度下,过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  则充当羟基清除剂将羟基自由基转化为活性较低的自由基,导致降解率下降<sup>[12]</sup>。图 8(d)是不同 pH 值条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$  对亚甲基蓝的褪色率,可以发现,反应的最佳 pH 值为 3。当 pH 值增加到 4 及以上时,亚甲基蓝的降解率急剧下降,这有可能是因为生成了无活性的离子( $\text{FeO}^{2+}$ );当 pH 值降低为 2 时,亚铁离子会形成活性较低的铁络合物,并且高浓度的  $\text{H}^+$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  形成稳定的  $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ ,减少了羟基自由基的产生,从而降低了亚甲基蓝的降解率<sup>[12]</sup>。图 9 是  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$  纳米棒的循环催化实验结果。由图可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$  纳米棒表现出良好的稳定性,在循环使用四次后,MB 的降解率依然可以达到 92.8%,表现出了良好的重复使用性,易于回收再利用。

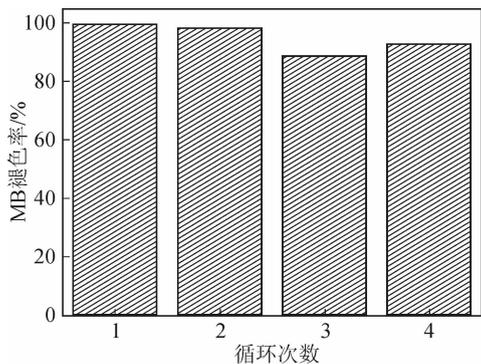


图 9  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$  的循环催化反应结果

Fig. 9 Recycling results of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$  nanorod catalyst

### 3 结 论

本文以商用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒为起始原料,通过溶胶凝胶法和氢气还原的方法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$  纳米棒。产物具备磁分离能力。在催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解亚

甲基蓝的反应中, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{h-C}$  纳米棒展现出良好的催化性能和重复使用性,显示出一定的实际应用价值。通过对比发现,中空结构不但有利于阻止  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的聚集,还能保证其与有机污染物充分接触,对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米棒催化性能的提高是十分有益的。

#### 参考文献:

- [1] MENG Q, WANG K, TANG Y, et al. One-pot synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  loaded  $\text{SiO}_2$  hollow particles as effective visible light photo-Fenton catalyst [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 722: 8-16.
- [2] HASSANI A, KARACA C, KARACA S, et al. Enhanced removal of basic violet 10 by heterogeneous sono-Fenton process using magnetite nanoparticles [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 42: 390-402.
- [3] LI W, WU X, LI S, et al. Magnetic porous  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{carbon}$  octahedra derived from iron-based metal-organic framework as heterogeneous Fenton-like catalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 252-262.
- [4] ZHAO Z, WANG Z, WANG D, et al. Preparation of 3D graphene/iron oxides aerogels based on high-gravity intensified reactive precipitation and their applications for photo-Fenton reaction [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2018, 129: 77-83.
- [5] SCHULTEALBERT C, BAUR T, SCHÜTZE A. A novel strategy for preparation of an effective and stable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of dye [J]. *Applied Clay Science*, 2017, 136: 103-111.
- [6] ZHAO H, WENG L, CUI W, et al. In situ anchor of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles onto natural maifanite as efficient heterogeneous Fenton-like catalyst [J]. *Frontiers of Materials Science*, 2016, 10(3): 300-309.
- [7] LI S, PASC A, FIERRO V, et al. Hollow carbon spheres, synthesis and applications-a review [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4:12686-12713.
- [8] MENG Q, DU L, YANG J, et al. Well-dispersed small-sized  $\text{MnO}_x$  nanoparticles and porous carbon composites for effective methylene blue degradation [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2018, 548:142-149.
- [9] MENG Q, ZHANG F, WANG L, et al. Facile fabrication of mesoporous N-doped  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  nanospheres as superior anodes for Li-ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2014, 4:713-716.
- [10] BIJU C S, RAJA D H, CAO Z J, et al. Fabrication of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hexagonal disc/ $\text{SnO}_2$  nanoparticle semiconductor nanoheterostructures and its properties [J]. *Chemical Physics Letters*, 2015, 619: 1-6.

nets and their application for thermal management in polymer electrolyte fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 130(1): 178-191.

- [13] 孙纪宁, 邓晶, 邓宏武. 涡轮叶片微小通道气膜新型复合冷却结构设计 [J]. *北京航空航天大学学报*, 2012, 38(5): 702-706.

SUN Ji'ning, DENG Jing, DENG Hongwu. Structure design of a new cooling system combined micro channel and film cooling in the turbine blade [J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2012, 38(5), 702-706.

- [14] AHMAD F, BURZYCH T, HUMMEL E, et al. Arrangement of cooling channels in a turbine blade: US20160208622A1 [P]. 2016-07-21.

- [15] SHUI L Q, HUANG B, DONG K K, et al. Investigation of heat transfer and flow characteristics in frac-

tal tree-like microchannel with steam cooling [C]// *ASME Turbo Expo: Turbine Technical Conference and Exposition*, Charlotte, NC, Jun 26-30, 2017; V05AT16A008.

- [16] SHUI L Q, HUANG B, GAO F, et al. Experimental and numerical investigation on the flow and heat transfer characteristics in a tree-like branching microchannel [J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2018, 32(2): 937-946.

- [17] ZHU J N, GAO T Y, LI J, et al. The effect of vortex core distribution on heat transfer in steam cooling of gas turbine blade internal ribbed channels [C]// *ASME Turbo Expo: Turbine Technical Conference and Exposition*, Dusseldorf, Germany, Jun 16-20, 2014; V05AT12A005.

(责任编辑 周 蓓)

(上接第 52 页)

- [11] KURTAN U, AMIR M, BAYKAL A, et al.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Nico-Ag magnetically recyclable nanocatalyst for azo dyes reduction [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 363: 66-73.

- [12] YANG B, TIAN Z, ZHANG L, et al. Enhanced heterogeneous Fenton degradation of methylene blue by nanoscale zero valent iron (nZVI) assembled on magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /reduced graphene oxide [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, 5:101-111.

- [13] LEE G Y, SONG J, LEE J, et al. Reaction kinetics and phase transformation during hydrogen reduction of

spherical  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanopowder agglomerates [J]. *Powder Technology*, 2016, 302: 215-221.

- [14] ZHANG Q, ZHANG T, GE J, et al. Permeable silica shell through surface-protected etching [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(9):2867-2871.

- [15] XUAN S, WANG F, WANG Y X, et al. Facile synthesis of size-controllable monodispersed ferrite nanospheres [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20:5086-5094.

(责任编辑 周 蓓)