

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉体掺杂 PTCDI 复合材料的制备与光催化研究

金英伟<sup>1</sup>, 彭蕾<sup>1</sup>, 李平灯<sup>1</sup>, 杨玉莹<sup>1</sup>, 程波<sup>1</sup>, 郑琦<sup>3</sup>, 卢业丽<sup>1\*</sup>, 丁强<sup>2\*</sup>

(1. 武汉工程大学环境生态与生物工程学院, 湖北 武汉 430205;

2. 宜昌三峡制药有限公司, 湖北 宜昌 443002;

3. 江汉大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

**摘要:** 制备了一种具有磁响应的有机纳米半导体复合光催化材料, 并将其用于吸附及光催化降解有机物。利用 SEM、TEM、FT-IR 及 DRS 对产物的形貌结构及光吸收性能进行了表征。可见光条件下吸附降解有机染料实验结果表明, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 纳米复合材料具有较好的吸附及光催化活性; 经过 4 h 的紫外光或 6 h 的吸附及可见光光催化降解, 亚甲基蓝的去除效率分别为 76.4% 及 72.2%。6 次光催化重复利用实验结果表明, 其有机染料的去除效率未出现明显下降。

**关键词:** 四氧化三铁 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); 茈四甲酰二亚胺 (PTCDI); 光催化吸附有机半导体

中图分类号: X524

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)06-0106-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.06.022

## Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI heterojunction material and its photocatalytic performance

JIN Ying-wei<sup>1</sup>, PENG Lei<sup>1</sup>, LI Ping-deng<sup>1</sup>, YANG Yu-ying<sup>1</sup>, CHENG Bo<sup>1</sup>, ZHENG Qi<sup>3</sup>, HU Ye-li<sup>1\*</sup>, DING Qiang<sup>2\*</sup>

(1. School of Environmental Ecology and Biological Engineering, Wuhan Institute of Technology,

Wuhan 430205, China; 2. Yichang Sanxia Pharmaceutical Co., Ltd., Yichang 443002, China;

3. School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

**Abstract:** An organic nano semiconductor composite photocatalytic material with magnetic response is prepared and applied in photocatalytic adsorption and degradation of organic dye (methylene blue). The morphology, structure and optical absorption properties of the as-prepared product are characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FT-IR) and ultraviolet-visible spectroscopy. It is found through the adsorption and photocatalytic degradation experiments of organic dye under visible light that Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI nanocomposites exhibit good adsorption and photocatalytic activity. The removal efficiencies of methylene blue over Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI nanocomposites reach 76.4% and 72.2%, respectively after adsorption and photocatalytic degradation under ultraviolet and visible light, respectively. After six runs of cycling experiments, the removal efficiency decreases slightly. In addition, as a photocatalyst, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI nanocomposites exhibit relatively high magnetic responsiveness.

**Key words:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); perylene tetraformyl diimide (PTCDI); photocatalytic adsorption of organic semiconductors

随着纺织与印染工业的发展, 印染废水的降解处理受到科技工作者的广泛关注。其中光催化降解有机印染废水具有能耗低、降解效率高且环境友好等优点, 因此成为当前领域的研究热点之一。在上述研究领域, 二氧化钛获得近几十年持续的关注, 然而其存在的光谱响应范围窄、量子产率较低等应用缺陷限制了其在光催化降解有机染料中的实际应用<sup>[1]</sup>。因此, 设计具有新型结构的复合光催化材料

成为后续的研究方向之一<sup>[1]</sup>。

茈类化合物通常指茈四甲酰二亚胺 (Perylene-tetracarboxylic Diimide, PTCDI), 其特点是共轭程度高, 其衍生物具有不同的物理化学性质。这类化合物具有较好的热稳定性以及宽光谱吸收范围 (450~600 nm), 是一类性能优异的 n 型半导体。另外, 上述分子间存在  $\pi$ - $\pi$  堆积作用和溶剂化效应等物化特性, 因此在多相体系的光化学研究领域中共

收稿日期: 2020-08-04; 修回日期: 2021-04-07

基金项目: 国家自然科学基金 (21677062, 21607059, 21507155); 武汉工程大学研究生创新基金 (CX2018169)

作者简介: 金英伟 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境毒理、化学吸附及多孔材料吸附与表征; 卢业丽 (1963-), 女, 硕士, 教授, 研究方向为污水生物处理, 通讯联系人, 1071642252@qq.com; 丁强 (1985-), 男, 硕士, 医药工程师, 研究方向为生物制药, 通讯联系人, 2064839609@qq.com。

有较好的应用潜力,广泛应用于医药光敏剂、晶体管、太阳能电池等光电材料中<sup>[2-3]</sup>。但尚存在应用局限:产生的光致电子空穴对较易复合;在多相体系中易于分散但难于回收重复利用;虽然其表面产生的光生空穴易于参与水相体系的降解反应,但是其内部产生的光生电子存在扩散障碍,限制了材料的光催化活性<sup>[2-5]</sup>。

PTCDI 在光催化领域的有关研究报道较少。因此,考虑到茈萘类化合物特有的稠环结构及其稳定、独特的性质,将其与窄带隙的 n 型半导体 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 共混形成具有异质结构的复合纳米材料,利用 XRD、SEM、TEM 等测试分析手段研究了该复合材料的微观形貌及物化特性。并以亚甲基蓝为有机污染物模型,分别在紫外及可见光照射条件下进行光催化吸附降解实验。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

苯胺(Aniline)、过硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、茈萘四甲酸二酐(PTCDA)、二水合醋酸锌(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>Zn)、1-甲基-2-吡咯烷酮(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ON)、六水合三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、氯化亚铁(FeCl<sub>2</sub>)、氢氧化钠(NaOH)、无水碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、十二烷基磺酸钠(SDS)、乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 光催化复合材料的制备

采用化学共沉淀法制备单分散的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒。将适量的 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 及 FeCl<sub>2</sub> 按照 2:1 的摩尔比加入到 100 mL 去离子水中,随后通过 NaOH 对上述溶液的 pH 进行调控,最终使得上述溶液的 pH 为 10。随后对上述体系进行快速搅拌,经过 1 h 搅拌后,将上述体系中的黑色固体物离心分离,并水洗若干次,产物在 60℃ 条件下真空干燥 8 h 备用。将 3.5 mmol 3,4,9,10-茈萘四羧酸二酐(PTCDA)、28.0 mmol β-氨基丙酸、18 g 咪唑和 1.5 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒加入到 500 mL 三口烧瓶中,插入温度计,开启机械搅拌使药品混合均匀,同时向内部通入氩气。排空烧瓶里面空气后,在氩气保护下 110℃ 加热 4 h。将反应混合物冷却至室温,并分散在 100 mL 乙醇中,随后加入 300 mL 2.0 mol/L HCl。将混合物剧烈搅拌 1 h。抽滤,用蒸馏水洗涤,直至洗涤液的颜色呈无色。磁性分离并收集其中的固体,将收集的固体在 60℃ 下干燥 6 h。将前步产物放入三乙醇胺(TEA)进行分散。取出干燥的固体,冷却至室温,用

研钵研碎,然后分散于 200 mL 去离子水中,向其中加入 0.834 mL TEA,剧烈搅拌 15 min,磁性分离其中的固体,用无水乙醇洗涤 2~3 次,然后再用去离子水洗涤多次,磁性分离其中固体,放入烘箱中,60℃ 条件下烘干 6 h,留存备用。

### 1.3 甲基蓝的吸附及光催化实验

用 1 000 mL 的容量瓶分别配制 50、25 μL/L 的甲基蓝溶液,暗光存放备用。将上述制得的光催化复合材料置于研钵中研磨成细粉,称取 0.2 g 于干燥的烧杯中。用量筒量取 200 mL 甲基蓝溶液加入上述烧杯中。将烧杯置于暗处强力搅拌 30 min,以实现吸附脱附平衡。在搅拌的同时进行紫外光(36 W 高压汞灯,北京电光源研究所生产)照射,前 20 min 每隔 5 min 取 1 次样,以后每隔 20 min 取 1 次样,光催化时间为 4 h。吸附及可见光光催化采用 300 W 氙灯(350 W,CEL-S350 型,中教金源生产),时长为 6 h,实验流程与紫外光催化流程类似。染料浓度变化通过紫外-可见分光光度计测定。

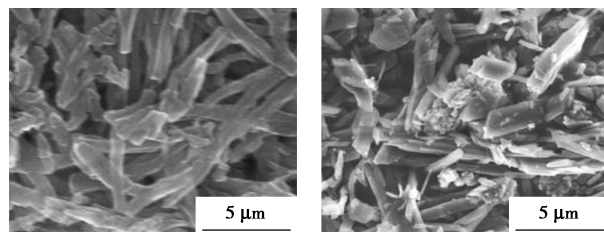
### 1.4 样品测试与表征

通过德国布鲁克公司生产的 Bruker AXS D8 Advance 型多晶 XRD 衍射仪对样品进行分析,Cu 靶 Ka 射线(λ = 1.541 8 Å);通过日本日立公司生产的 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜对样品进行 SEM 分析;通过美国珀金-埃尔默公司生产的 Perkin Elmer Lambda-950 紫外-可见分光光度计对样品进行分析,测定甲基蓝降解百分数采用其最大吸收波长 668 nm 处,t min 的吸光度与吸附 0 min 时的比值;通过美国 Thermo 公司生产的 Thermo Nicolet-6700 傅里叶红外光谱仪对样品进行 FT-IR 分析;通过美国康塔公司生产的 Autosorb-1-MP/LP 型比表面及孔隙度分析仪对材料的比表面进行分析。

## 2 结果与讨论

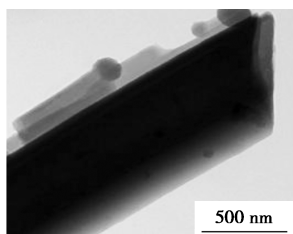
### 2.1 材料的形貌表征

PTCDI 纳米棒状物及掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 PTCDI 纳米棒状物的 SEM 图和 TEM 图如图 1 所示。



(a) PTCDI 纳米棒状物的 SEM 图

(b) 掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 PTCDI 纳米棒状物的 SEM 图



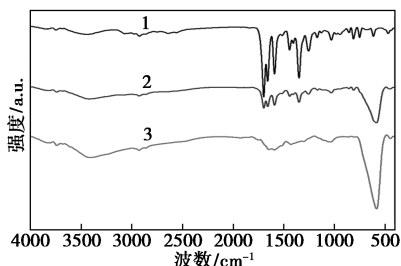
(c) 掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 PTCDI 纳米棒状物的 TEM 图

图 1 PTCDI 纳米棒状物及掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 PTCDI 纳米棒状物的 SEM 图和 TEM 图

从图 1(a) 中可以看出, 制备的 PTCDI 呈现出纳米棒状形态。单个纳米棒状物的长度约为 10 μm, 其直径约为 600 nm, 形态与文献[5]中的报道相似。从图 1(b) 中可以看出, 掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 PTCDI 纳米棒状物的尺寸在 3~5 μm 之间, 并呈现短棒状分布, 且其直径有所变大, 约为 1 μm。由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在其上的负载, 表面没有单独的 PTCDI 纳米棒状物光滑平整, 其上可明显观察到附着的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 小纳米颗粒。该复合材料的结构具备较大的比表面积, 为 29.2 m<sup>2</sup>/g。由图 1(c) 中可以看出, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 成功地在 PTCDI 纳米棒上负载。由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的存在和在 PTCDI 表面的负载, 一定程度上导致 PTCDI 纳米棒状物的长度有所缩短, 这是由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的存在影响了 PTCDI 在非均相体系中的自组装过程<sup>[6]</sup>。

## 2.2 材料的红外光谱表征

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒、PTCDI、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 的红外吸收光谱如图 2 所示。



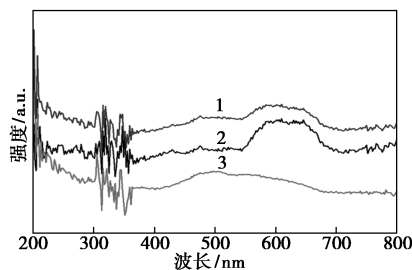
1—PTCDI; 2—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 3—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI

图 2 材料的红外光谱图

由图 2 中可以看出, 581.31 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中 Fe—O 键的特征吸收峰, 3 741.58 cm<sup>-1</sup> 和 1 648.69 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别对应粒子表面吸附水的 O—H 伸缩振动和弯曲振动, 1 084.38 cm<sup>-1</sup> 处强吸收峰为 Si—O—Si 的反对称特征吸收峰。另外, 1 650 cm<sup>-1</sup> 处为酰胺基中 C=O 键的伸缩振动, 1 700 cm<sup>-1</sup> 处为羧基中 C=O 键的伸缩振动,

1 500 cm<sup>-1</sup> 处为芳环骨架 C=C 键的振动。结果表明, 产物中存在酰胺基和苯环 (即吡环和聚苯胺链), 并且含有未酰胺化的羧基和酸酐基。证实了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 复合物的成功制备<sup>[6-7]</sup>。

样品的紫外-可见漫反射光谱如图 3 所示。



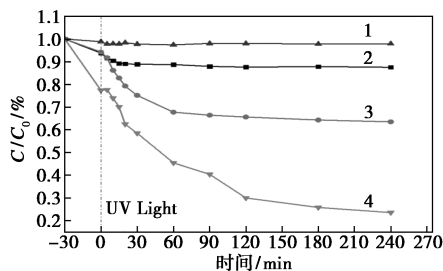
1—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI; 2—PTCDI; 3—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

图 3 材料的紫外-可见漫反射吸收光谱

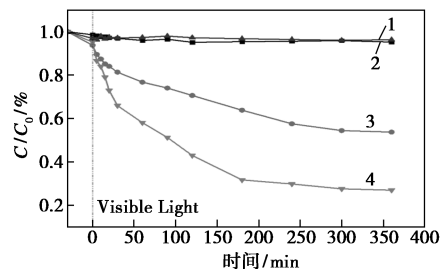
由图 3 中可以看出, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在波长为 400~650 nm 的可见光部分吸收较为明显, 而 PTCDI 对于波长范围在 550~700 nm 的可见光部分吸收相对较好, 和文献[8]报道相似。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 纳米复合材料在 400~700 nm 的可见光部分则表现出宽光谱吸收, 说明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 综合 2 种材料的不同吸光特性, 复合材料具有相对较好的可见光吸收性能, 利于后续进行光催化降解有机污染物应用。

## 2.3 吸附及光催化实验

PTCDI 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 复合材料的紫外光催化及可见光催化降解甲基蓝实验结果如图 4 所示。



(a) 紫外光催化降解甲基蓝



(b) 可见光催化降解甲基蓝

1—Blank; 2—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 3—PTCDI; 4—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI

图 4 PTCDI 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 复合材料的紫外光催化及可见光催化降解甲基蓝实验结果

紫外光下的光催化降解过程中,首先通过 0.5 h 的剧烈搅拌,实现有机染料在材料表面的吸附脱附平衡,以排除材料表面吸附对光催化性能分析的影响。由图 4(a)中可以看出,表面负载 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 复合材料吸附能力较好,大致为 22.4%。随后进行 4 h 的紫外光光催化实验,最终结果可以看出,PTCDI 及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 复合材料对甲基蓝的去除率分别为 36.5%、76.4%。由图 4(b)中可以看出,在模拟可见光条件下的光催化降解过程中,同样通过 0.5 h 的无光照搅拌实现材料表面吸附脱附平衡。随后进行 6 h 的可见光光催化实验,PTCDI 及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 复合材料对甲基蓝的去除率分别为 42.3%、72.2%。不同光照条件下的实验结果表明,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 复合材料具有最优的光催化活性,且其能够通过光化学降解过程有效去除偶氮类有机污染物。

通过连续多次的紫外及可见光催化实验,验证了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 复合材料的重复利用性能。在相同实验条件下进行 6 次相同的重复光催化实验,结果如表 1 所示。

表 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 复合材料在紫外光以及可见光条件下的重复多次光催化降解效率 %

	1	2	3	4	5	6
UV 光	76.5	70.1	68.2	65.3	62.1	60.7
可见光	73.4	69.3	65.9	60.8	58.7	52.4

由表 1 中可以看出,6 次重复实验下,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 光催化剂对甲基蓝的去除率保持为 60.7% (紫外光条件)以及 52.4% (可见光条件),光催化降解效率下降主要归因于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 表面吸附水分子形成氢氧键导致自由基活性位点减少<sup>[7-8]</sup>。整体光催化去除效率降幅不大,说明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 复合光催化材料具有良好的可重复利用性能,因此有望在实际有机废水处理过程中使用。另外,将一定量产物 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 光催化复合材料加入到比色皿中,再滴入蒸馏水摇匀,此时溶液呈黑褐色,把外部磁铁放在比色皿外壁,5 s 后,产物完全被外部磁铁吸到一起,溶液变得澄清,在外部磁场下产生响应的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 光催化复合材料,表明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 光催化复合材料良好的回收及重复

利用性能。

### 3 结论

通过 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 共混及自组装过程制备了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 纳米复合光催化材料。并利用 SEM、XRD、TEM 以及 FT-IR 等分析了该材料的微观形态与化学结构。其纳米棒状结构的长度约为 10 μm。紫外光及可见光光催化降解有机染料甲基蓝的研究表明,其针对甲基蓝的去除效率分别为 76.4% (紫外光)以及 72.2% (模拟可见光)。经过 6 次不间断光催化实验,其去除效率仅有小幅降低,最终的甲基蓝去除效率为 60.7% (紫外)以及 52.4% (可见)。另外,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PTCDI 纳米复合材料作为光催化剂具有较高磁响应性,可以多次重复使用。

### 参考文献

- [1] Ranson M, Cox B, Keenan C, *et al.* The impact of pollution prevention on toxic environmental releases from U. S. manufacturing facilities [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(21): 12951-12957.
- [2] Bioa L E, Shinkai M, Kitade T, *et al.* Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2001, 34: 66-72.
- [3] Bahnemann D W. Current challenges in photocatalysis: Improved photocatalysts and appropriate photoreactor engineering [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2000, 26(2): 207-220.
- [4] Wang J, Shi W, Liu D, *et al.* Supramolecular organic nanofibers with highly efficient and stable visible light photooxidation performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 289-297.
- [5] Kozma E, Grisci G, Mróz W, *et al.* Water-soluble aminoacid functionalized perylene diimides: The effect of aggregation on the optical properties in organic and aqueous media [J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 125: 201-209.
- [6] Datar A, Balakrishnan K, Zang L. One-dimensional self-assembly of a water soluble perylene diimide molecule by pH triggered hydrogelation [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(61): 6894-6896.
- [7] Kim B J, Yu H, Oh J H, *et al.* Electrical transport through single nanowires of dialkyl perylene diimide [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(20): 10743-10749.
- [8] Struijk C W, Sieval A B, Dakhhorst J E J, *et al.* Liquid crystalline perylene diimides: Architecture and charge carrier mobilities [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(45): 11057-11066. ■