

## 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /超支化聚合物制备及性能

杨晓苏<sup>a</sup>, 吴明华<sup>b</sup>, 余德游<sup>a</sup>, 田 丽<sup>a</sup>

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;

b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

**摘 要:** 为了提高纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的分散性, 以马来酸酐改性超支化聚合物(简称超支化物)为模板, 采用原位共沉淀法制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /超支化物( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB), 并将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 应用于催化双氧水降解染料。分析了铁盐比例( $n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{Fe}^{3+}}$ )、超支化物与  $\text{FeCl}_2$  质量比( $m_{\text{HB}} : m_{\text{FeCl}_2}$ )、吸附配位反应时间和共沉淀反应 pH 值对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径的影响, 并对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 催化降解性能进行了测试。结果表明: 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 制备的优化条件为:  $n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{Fe}^{3+}}$  为 1 : 1.8,  $m_{\text{HB}} : m_{\text{FeCl}_2}$  为 7.5 : 1, 吸附配位反应时间 4 h, 共沉淀反应 pH 值为 11, 所得纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  平均粒径为 116.3 nm。  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 在中性条件下催化双氧水降解活性 KN-G 60 min, 其降解率可达到 99.8%。相比于无超支化物为模板制备的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 实验所得纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径小, 分散性和催化降解性能明显提高。

**关键词:** 超支化聚合物; 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 粒径; 催化降解

**中图分类号:** TS190.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2017) 04-0491-06

## 0 引 言

自 Gao 等<sup>[1]</sup>首次报道纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒具有类似辣根过氧化物酶的催化活性以来, 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  仿酶催化剂被广泛运用于废水降解。制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的方法主要有化学共沉淀法<sup>[2]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[3]</sup>、水热法<sup>[4]</sup>、乳液法<sup>[5]</sup>、高温分解法<sup>[6]</sup>、模板法<sup>[7]</sup>等。共沉淀法由于其制备过程简单、原料廉价易得而被广泛使用于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒制备<sup>[8]</sup>。由于纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径较小、表面能较高且具有磁性, 在制备过程和后续使用过程中容易团聚, 影响纳米材料的应用性能。因此, 如何提高纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的分散性是目前研究的热点<sup>[9-10]</sup>。超支化聚酰胺含有大量富电子官能团, 能够捕捉溶液中金属离子, 其内部的“空穴”为金属及其氧化物纳米材料的生成提供场所, 对纳米粒子的生存起到很好的保护作用, 从而防止纳米粒子的团聚, 达到分散的目的<sup>[11]</sup>。

本文采用马来酸酐改性超支化聚酰胺为模板, 借助模板分子上的双键和胺基与铁离子的配位作用, 将

金属离子吸附于超支化物<sup>[12]</sup>, 并通过添加碱剂调节 pH 使铁离子原位生成纳米铁氧化物, 实现纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在超支化物上的负载。本文对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 制备过程中影响纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径的因素进行了研究, 并对所得纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 催化降解性能进行了测试。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与仪器

**材料:** 二 乙 烯 三 胺、甲 醇、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、氨水和无水乙醇为杭州高晶精细化工有限公司产品, 丙烯酸甲酯和马来酸酐为天津科密欧化学试剂有限公司产品, 以上试剂均为分析纯; 活性翠兰 KN-G 为杭州萧山德美化工有限公司产品, 纯度为工业级。

**仪器:** EL-300A 型电子分析天平(常州市天之星仪器有限公司), DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器(河南省予华仪器有限公司), RE-52AA 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器有限公司), KQ-400KDB 超声波清洗机(昆山市超声波仪器有限公司), Vertex7

型傅里叶红外光谱仪(瑞士 Bruker 公司), LB-550 型动态光散射纳米粒度仪(日本 Honba 公司), Lambda35 型紫外分光光度计(珀金埃尔默仪器上海有限公司)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 超支化聚酰胺的制备

超支化聚酰胺的制备方法参考文献[13], 具体过程为: 在氮气保护下, 向 250 mL 四口烧瓶中加入 0.2 mol 二乙烯三胺, 冰水浴冷却, 再将 0.2 mol 丙烯酸甲酯与 30 mL 甲醇混合液, 以恒压滴液漏斗缓慢滴入到烧瓶中。滴加完成后, 室温下进行 Micheal 加成反应生成  $AB_2$  型中间体。待反应 4 h 后, 将反应液减压旋转除去甲醇, 再加入 0.01 mol 马来酸酐, 并缓慢升温到 140 °C, 减压状态下, 反应 1 h 后停止加热, 自然冷却至室温。得到粘稠状的马来酸酐改性超支化聚酰胺(HB), 合成反应方程式如图 1 所示。

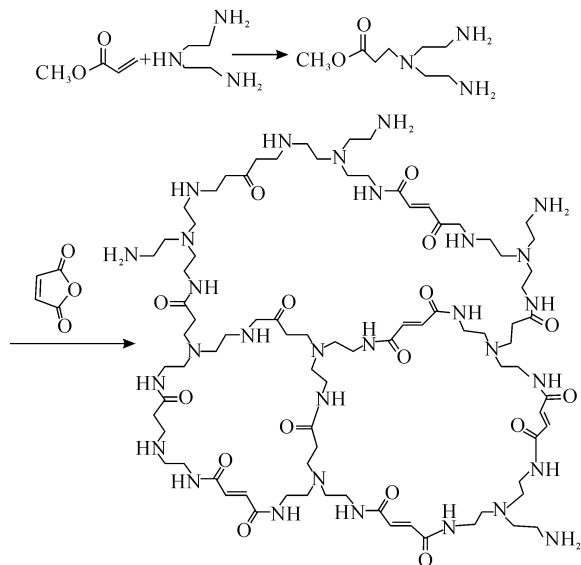


图1 超支化聚酰胺合成路线

### 1.2.2 纳米 $Fe_3O_4$ /HB 的制备

配制 5 g/L 的 HB 溶液 150 mL,  $N_2$  保护下, 将按摩尔比 1 : 1.8 称取的一定量的  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  和  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  加入到 HB 溶液中, 在多头磁力搅拌器上搅拌, 使其吸附、配位 4 h, 然后在高速机械搅拌的条件下, 使用恒压滴液漏斗缓慢滴加氨水调节 pH 值, 升温至 65 °C 水浴共沉淀反应 90 min, 再于 80 °C 下静置陈化 30 min, 待反应完成后冷却至室温, 用磁铁快速分离得到磁性颗粒。用无水乙醇反复洗涤颗粒, 去除杂质, 至 pH 值为 7, 将产物超声分散在无水乙醇中, 备用, 纳米  $Fe_3O_4$ /HB 的制备如图 2 所示。

无超支化物为模板制备纳米  $Fe_3O_4$ ; 用去离子水代替超支化物溶液, 其它步骤同上制备纳米  $Fe_3O_4$ 。

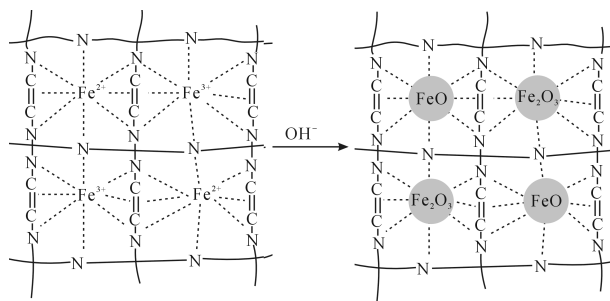


图2 纳米  $Fe_3O_4$ /HB 的制备示意图

### 1.2.3 染料降解

在 50 mL 浓度为 200 mg/L 的活性翠兰 KN-G 溶液中加入催化剂 40 mg/L, 30%  $H_2O_2$  8%, 并调节 pH 值为 7, 控制温度 50 °C, 降解染料。每隔一段时间用紫外分光光度计在波长 664 nm 处测降解液吸光度, 根据以下公式计算其降解率。

$$\text{降解率}/\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100,$$

其中:  $A_0$  为反应开始时染料溶液的吸光度;  $A_t$  为降解一段时间染料溶液的吸光度。

## 1.3 测试方法

### 1.3.1 纳米 $Fe_3O_4$ /HB 粒径的测试

将纳米  $Fe_3O_4$  分散液稀释 100 倍, 采用 LB-550 型动态光散射纳米粒度仪在 25 °C 条件下测定其粒径。

### 1.3.2 FT-IR 红外光谱测试

将纳米  $Fe_3O_4$ /HB 干燥样品置于 Vertex7 型红外光谱分析仪上, 测定超支化(HB)和纳米  $Fe_3O_4$ /HB 的官能团。采用 ATR 法测试, 具体测定参数: 分辨率为 4  $cm^{-1}$ , 扫描频率为 32  $s^{-1}$ , 波数为 500 ~ 4500  $cm^{-1}$ 。

### 1.3.3 纳米 $Fe_3O_4$ /HB 催化降解性能测定

以活性 KN-G 染料为降解材料, 分析纳米  $Fe_3O_4$ /HB 对双氧水的催化降解性能; 在活性 KN-G 最大吸收波长(664 nm)处, 采用紫外分光光度计测定不同处理时间的染液吸光度, 计算其降解率, 评价纳米  $Fe_3O_4$  催化降解染料能力。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 $Fe_3O_4$ /HB 制备工艺因素对纳米 $Fe_3O_4$ 粒径的影响

#### 2.1.1 氯化亚铁与氯化铁物质的量比的影响

制备  $Fe_3O_4$  时, 理论需铁盐比 ( $n_{Fe^{2+}} : n_{Fe^{3+}}$ ) 为 1 : 2, 鉴于制备反应中  $Fe^{2+}$  易被氧化成  $Fe^{3+}$ , 改变铁盐比, 影响纳米  $Fe_3O_4$  的结构和磁性, 从而影响纳米  $Fe_3O_4$  的催化降解染料的性能<sup>[14]</sup>。本实验在

二价铁离子相对理论值过量条件下,研究铁盐比例对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径的影响。

在  $n_{\text{Fe}^{2+}} = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $m_{\text{HB}} : m_{\text{FeCl}_2} = 7.5 : 1$ , 吸附、配位反应时间为 4 h, 共沉淀反应 pH 值为 9 的实验条件下, 分别选取不同  $n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{Fe}^{3+}}$  制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HB}$ , 测定纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径, 研究  $n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{Fe}^{3+}}$  对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径的影响, 结果如图 3 所示。

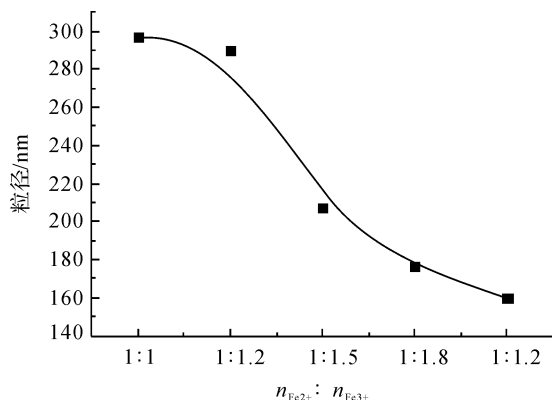


图3  $n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{Fe}^{3+}}$  对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径的影响

由图 3 可知, 提高  $\text{Fe}^{3+}$  用量的增大, 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径逐渐减小。当  $n_{\text{Fe}^{2+}}$  与  $n_{\text{Fe}^{3+}}$  比例大于 1 : 1.2 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径减小不明显;  $n_{\text{Fe}^{2+}}$  与  $n_{\text{Fe}^{3+}}$  比例小于 1 : 1.2 后, 粒径减少速度加快; 当  $n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{Fe}^{3+}}$  为 1 : 2 时, 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径最小。增加  $n_{\text{Fe}^{2+}}$  与  $n_{\text{Fe}^{3+}}$  比例, 可以抵消实验过程中部分被氧化的  $\text{Fe}^{2+}$ 。为了制备纯度较高、粒径较小的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 为此实验选择  $n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{Fe}^{3+}}$  为 1 : 1.8。

#### 2.1.2 氯化亚铁与超支化物的质量比的影响

在  $n_{\text{Fe}^{2+}} = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{Fe}^{3+}} = 1 : 1.8$ , 吸附、配位时间 4 h, 沉淀反应 pH=9 的实验条件下, 分别选取不同超支化物与氯化亚铁的质量比制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HB}$ , 测定纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径, 研究 HB 与  $\text{FeCl}_2$  的质量比对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径的影响, 结果如图 4 所示。

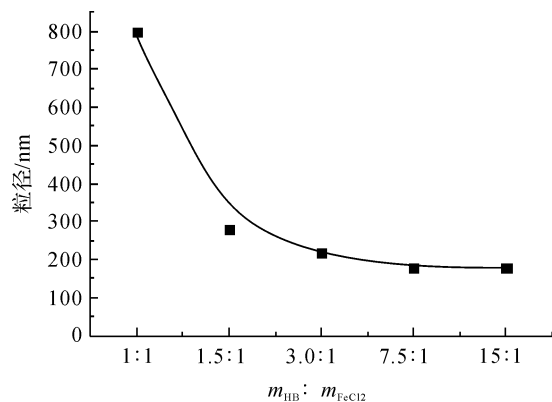


图4  $m_{\text{HB}} : m_{\text{FeCl}_2}$  对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径的影响

从图 4 可知, 无 HB 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的粒径为 800 nm 左右; 加入 HB 后, 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的粒径急速减小; 当 HB 与  $\text{FeCl}_2$  的质量比超过 7.5 : 1 后, 粒径减少趋于缓慢。超支化物分子上含有大量氨基和不饱和双键, 能与二价和三价铁离子吸附和配位, 共沉淀反应时可以原位生成铁的氢氧化物或铁的氧化物, 阻止了纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  团聚。HB 的量越多, 溶液中胺基和双键数量越多, 与金属离子的吸附和配位几率越多, 溶液中游离铁离子越少, 生成的铁氧化物团聚越少<sup>[15]</sup>; 当质量比超过 7.5 : 1 之后, 体系内胺基和双键数量相对铁离子达到饱和或过量, 此时再增加超支化物的量, 对粒径的影响不是很大。

#### 2.1.3 吸附、配位时间的影响

在  $n_{\text{Fe}^{2+}} = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{Fe}^{3+}} = 1 : 1.8$ ,  $m_{\text{HB}} : m_{\text{FeCl}_2} = 7.5 : 1$ , 共沉淀反应 pH 值为 9 的实验条件下, 分别选取不同的吸附、配位时间制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HB}$ , 测定纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径, 研究吸附、配位时间对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径的影响, 测试结果如图 5 所示。

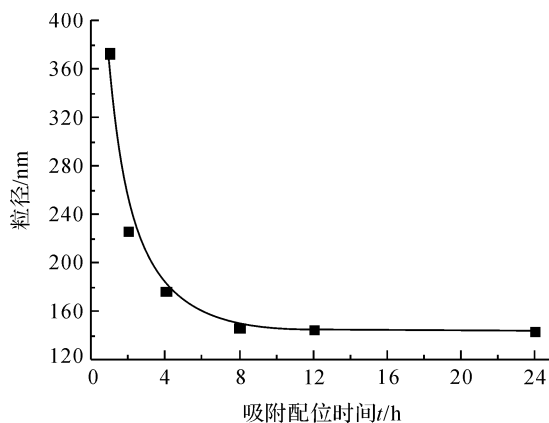


图5 吸附、配位时间对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径的影响

由图 5 可知, 当吸附、配位时间小于 4 h 时, 延长吸附、配位时间, 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的粒径快速减小; 当吸附、配位时间超过 4 h 后, 继续延长吸附和配位时间, 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的粒径缓慢减小, 并趋于平缓。其原因可能是延长吸附、配位时间, 更多  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  被超支化聚酰胺的富电子基团诸如胺基和双键所吸附和配位, 游离的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  趋于减少, 在共沉淀反应时原位生成的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的比例增多, 游离  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  生成的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  比例减少, 因此纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  团聚几率小, 所得的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径小。当时间超过 8 h 后, 超支化物上的富电子基团与金属离子的吸附和配位已趋完成, 再延长时间, 对纳米粒子的粒径影响不明显。

### 2.1.4 共沉淀反应 pH 值的影响

铁盐在酸性环境中没有纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  生成,只有在偏碱性条件下才能生成黑色的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[16]</sup>。为此,设定  $n_{\text{Fe}^{2+}} = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{Fe}^{3+}} = 1 : 1.8$ ,  $m_{\text{HB}} : m_{\text{FeCl}_2} = 7.5 : 1$ , 吸附、配位时间为 4 h 的实验条件,研究共沉淀反应 pH 值对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径的影响,结果如图 6 所示。

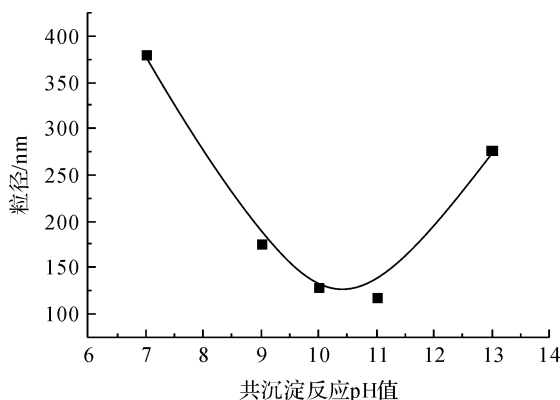


图6 pH 值对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径的影响

由图 6 可知,当 pH 小于 11 时,随着共沉淀反应 pH 值的增加,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的粒径逐渐减小;当 pH 值为 11 时,粒径达最小,为 116.3 nm;继续提高共沉淀反应 pH 值,粒径逐渐增加。其原因可能是氨水的加入促进铁离子盐转化为氢氧化物或脱水成氧化物。随着氨水的加入,所形成的氢氧化铁胶体表面所带的负电荷逐渐增多,胶体粒子之间产生电荷斥力,不易发生团聚<sup>[17]</sup>;当 pH 值大于 11 后,共沉淀时 pH 值越高,形成氢氧化物沉淀速度过快,纳米粒子的团聚易发生,粒径就会变大。

### 2.2 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 红外光谱分析

图 7 为纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 和 HB 的红外光谱图。HB 的红外光谱图表明在  $1649 \text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰, $1260 \text{ cm}^{-1}$  和  $1551.9 \text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C}-\text{N}$  的伸缩振动峰和  $\text{C}-\text{N}$  的弯曲振动峰,属于 HB 上酰

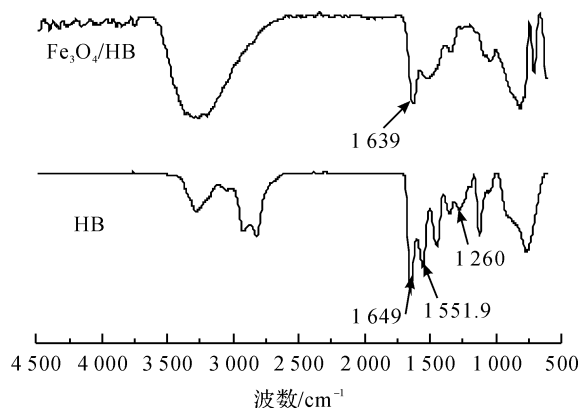


图7 红外光谱图

胺基团的特征峰。纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 的红外光谱结果表明在  $1639 \text{ cm}^{-1}$  左右出现了明显的吸收峰,为 HB 中的酰胺键的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰,且该峰发生了位移。这说明实验成功制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 HB 的复合物。

### 2.3 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 的性能

#### 2.3.1 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 的分散性

将纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 和未加超支化物为模板制备的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  经过磁分离、醇洗之后,再分散到乙醇溶液中配制分散液,观察其存放过程的稳定性,以此评判其分散性,结果见图 8。图 8 中(a)为放置一天后纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 分散液;(b)为放置一天后无超支化物为模板的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;(c)为放置三个月后纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 分散液;(d)为放置三个月后无超支化物为模板的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

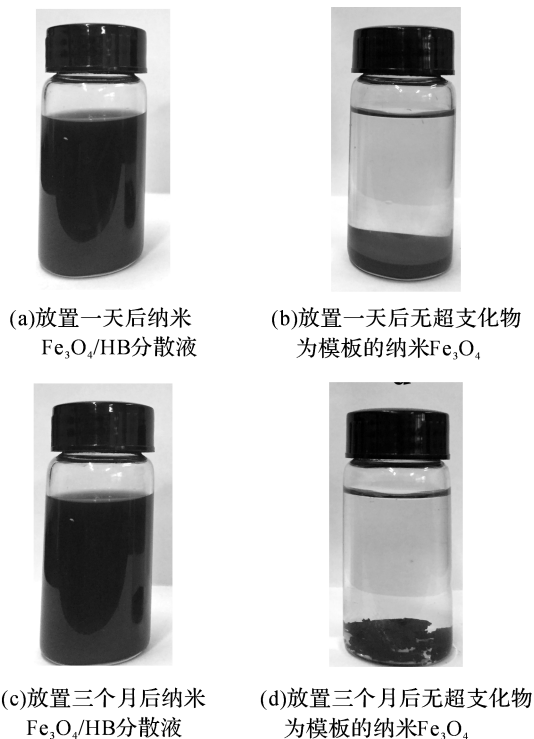
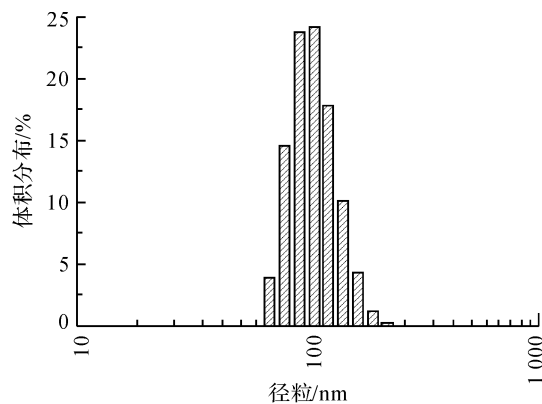


图8 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分散液外观照片

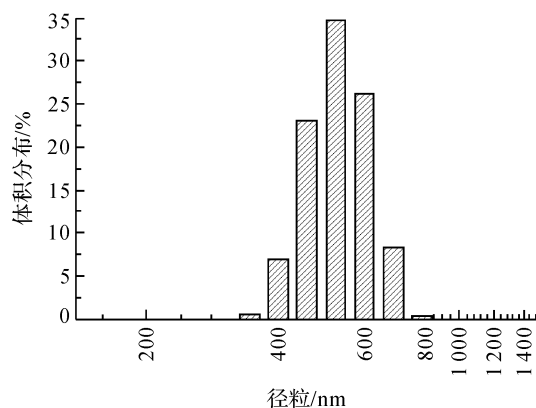
从图 8 中(a)可以看出纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 在乙醇溶液中具有很好的分散性,粒径分布在  $60 \sim 200 \text{ nm}$  之间(图 9(a)),且放置三个月后纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 仍处于良好的分散状态(图 8(c));而图 8 中(b)(无超支化物为模板制备的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )静置 1 d 后在乙醇溶液中就会发生沉淀,且其粒径分布在  $500 \sim 850 \text{ nm}$  之间(图 9(b)),放置三个月后沉降在底部的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  团聚颗粒明显变大(图 8(d))。造成纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  乙醇分散液分散性差别的原因主要是由于超



支化聚酰胺是一种高度支化的大分子物质,其内部含有大量的氨基和双键,与金属离子之间形成吸附和络合作用,为纳米粒子的生成起到了很好的模板作用,防止了纳米粒子的团聚,使其粒径变小,不宜发生沉降<sup>[18]</sup>;另外,在纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分散液中,超支化物本身也起着良好的分散剂作用,分散稳定着纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。



(a)放置一天后纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB



(b)放置一天后无超支化物为模板的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$

图9 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径分布

### 2.2.3 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 的催化性能

为了考察纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 对双氧水的催化性能,比较了  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  体系和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系对活性染料 KN-G 的降解率的影响。结果如图 10 所示。由图 10 可知,在反应前 15 min,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 降解染料效果相比于无超支化物为模板制备的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和不加任何催化剂提升不明显,这可能商品活性染料成分复杂,催化降解存在类似“诱导期”;但在反应 30 min 后, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中降解率可达到 86%;在反应 60 min 时,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解 KN-G,降解率可达到 99.8%,而加入无超支化物为模板制备的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为催化剂,催化效果不是很明显,仅 35%,这说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 相比于无超支化为模板制备的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化效果有很大的提升。

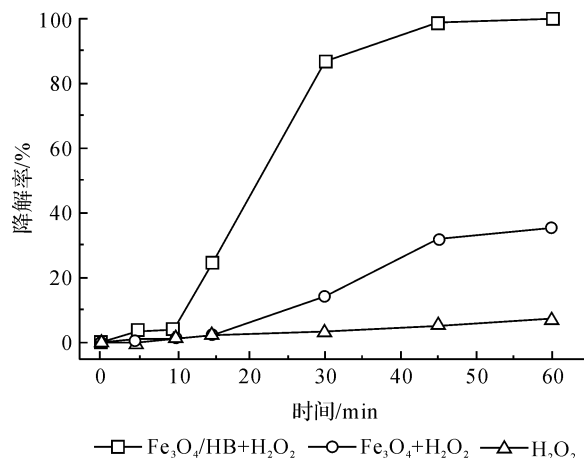


图10 不同催化剂对染料降解率的影响

## 3 结 论

a)以超支化物为模板采用原位共沉淀法制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 可以明显减小纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径,提高纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分散性。纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 最佳制备工艺条件为: $n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{Fe}^{3+}}$  为 1 : 1.8,HB 与  $\text{FeCl}_2$  质量比为 7.5 : 1,吸附、配位时间为 4 h,共沉淀反应时 pH 值为 11。所得纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径较小,为 116.3 nm 左右;纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  乙醇分散液具有良好的稳定性。

b)在中性条件下,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB 催化双氧水降解活性 KN-G 染料,降解率可达到 99.8%,较未加超支化物为模板制备的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化性能明显提高。

## 参考文献:

- [1] GAO L, ZHUANG J, NIE L, et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles [J]. Nature Nanotechnology, 2007, 2(9): 577-583.
- [2] SUGIMOTO T, MATIJEVIC E. Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1980, 74(1): 227-243.
- [3] XU J, YANG H, FU W, et al. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method [J]. Journal of Magnetism and magnetic Materials, 2007, 309(2): 307-311.
- [4] DENG H, LI X, PENG Q, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres [J]. Angewandte Chemie, 2005, 117(18): 2842-2845.
- [5] FELTIN N, PILENI M P. New technique for synthesizing iron ferrite magnetic nanosized particles [J]. Langmuir, 1997, 13(15): 3927-3933.

- [6] LIN F, CHEN W, LIAO Y H, et al. Effective approach for the synthesis of monodisperse magnetic nanocrystals and  $M\text{-Fe}_3\text{O}_4$  ( $M = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ) heterostructures[J]. *Nano Research*, 2011, 4(12): 1223-1232.
- [7] BALOGH L, SWANSON D R, TOMALIAO D A, et al. Dendrimer-silver complexes and nanocomposites as antimicrobial agents[J]. *Nano Letters*, 2001, 1(1): 18-21.
- [8] 朱广谦, 何青科, 刘长庚, 等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子的制备及其表面修饰[J]. *湖南师范大学自然科学学报*, 2016, 39(3): 46-55.
- [9] 袁文俊, 周勇敏. 纳米颗粒团聚的原因及解决措施[J]. *材料导报: 纳米与新材料专辑*, 2008, 22(3): 59-61.
- [10] RUSEVOVA K, KOPINKE F D, GEORGI A. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions: Influence of  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  ratio on catalytic performance [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 241: 433-440.
- [11] ZHANG D, ZHANG G, LIAO Y, et al. Synthesis of  $\text{ZnO}$  nanoparticles in aqueous solution by hyperbranched polymer [J]. *Materials Letters*, 2013, 102: 98-101.
- [12] KAVITHA M, PARIDA M R, PRASAD E, et al. Generation of Ag nanoparticles by PAMAM dendrimers and their size dependence on the aggregation behavior of dendrimers [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2009, 210(16): 1310-1318.
- [13] 朱鹏飞, 吴明华, 刘爱莲. 马来酸酐改性超支化聚合物在棉织物纳米银整理中的应用[J]. *纺织学报*, 2016, 37(1): 104-109.
- [14] 郑国华, 陈洁, 梁京祯, 等. 共沉淀法制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的正交实验研究及特性[J]. *磁性材料及器件*, 2015, 5: 14-18.
- [15] 杜宝吉, 余希林, 杨光明. 以树枝状大分子为模板制备纳米粒子研究进展[J]. *现代化工*, 2010, 30(2): 78-82.
- [16] 陈亭汝, 孙瑾.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子的共沉淀法制备研究[J]. *应用化工*, 2009, 38(2): 226-228.
- [17] CHENG F Y, SU C H, YANG Y S, et al. Characterization of aqueous dispersions of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and their biomedical applications [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(7): 729-738.
- [18] MAHAPATRA S S, KARAK N. Silver nanoparticle in hyperbranched polyamine: synthesis, characterization and antibacterial activity[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 112(3): 1114-1119.

## Preparation and Properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Hyperbranched Polymer Nanoparticles

YANG Xiaosu<sup>a</sup>, WU Minghu<sup>b</sup>, YU Deyou<sup>a</sup>, TIAN Li<sup>a</sup>

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In order to improve the dispersion of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, Hyperbranched polymer modified by maleic anhydride was used as templates to prepare  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Hyperbranched polymer nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB) by a situ precipitation method. The nanoparticles were used to catalyze the degradation of dyes by hydrogen peroxide. The influence of the preparation factors including mole ratio of  $n_{\text{Fe}^{2+}}$  and  $n_{\text{Fe}^{3+}}$ , the mass ratio of ferrous chloride and hyperbranched polymer, the adsorption and coordination time and precipitation reaction pH on the particle size of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  were explored. The catalytic degradation performance of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB was tested. The results showed that the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles exhibited small diameter around 116.3 nm, when the ratio of  $n_{\text{Fe}^{2+}}$  and  $n_{\text{Fe}^{3+}}$  was 1 : 1.8, the ratio of  $m_{\text{HB}}$  and  $m_{\text{FeCl}_2}$  was 7.5 : 1, the coordination time was 4 h, the reaction pH was about 11. In nature conditions, the degradation rate of the KN-G dye could reach 99.8% in 60 min, when  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /hyperbranched polymer was used as catalyst. Compared with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles prepared without hyperbranched materials, the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HB with small particle size, dispensability and catalytic degradation performance were obviously improved.

**Key words:** Hyperbranched polymer; nanoparticles  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; particle size; degradation

(责任编辑: 唐志荣)