

# 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

叶林静 关卫省\* 宋优男 杨 莉

(长安大学环境科学与工程学院 西安 710064)

**摘 要** 利用共沉淀及退火处理两步法,合成了具有核壳结构的磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  纳米材料。采用 X 射线衍射仪、红外光谱仪、透射电子显微镜及振动样品磁强计(VSM)等技术对材料的组分、形貌及磁力性质进行表征,并以氙灯为光源,以四环素(TC)、强力霉素(DC)和盐酸土霉素(OTC) 3种四环素类抗生素为降解目标,模拟测试样品在日光下的光催化活性,并通过改变  $\text{Zn}^{2+}$  浓度,调节包覆结构从而得到最佳光催化效果。研究表明, $\text{ZnO}$  包覆在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面并随  $\text{Zn}^{2+}$  浓度增大逐渐形成尺寸在 100 nm 的锥形结构,当  $\text{Zn}^{2+}$  浓度为 0.5 mol/L 时,样品对 TC、DC 和 OTC 的降解率最大,分别为 85%、78% 和 64%。基于以上的研究显示,合成的磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  核壳材料可应用去除水中抗生素,是一种具有高催化活性且能回收利用的新型复合光催化剂。

**关键词** 四氧化三铁,氧化锌,核壳结构,光催化降解,四环素类抗生素

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)09-1023-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20522

抗生素类物质是用于人类及兽类医学使用最多的一种药用化合物,其中四环素类抗生素在全球范围内的庞大生产量和使用量使其成为第二大常用抗生素<sup>[1]</sup>。四环素类抗生素的使用始于 1948 年,是使用最早的一种广谱抗生素,至今仍用于家畜饲养的防疾病和促生长<sup>[2]</sup>。由于这类化合物在生物活体中的不完全代谢而被排泄至水环境中,残留的抗生素可激发微生物的选择性遗传变异从而导致抗生素耐药病原体的出现,成为一种危害环境及人类健康的潜在风险,有研究显示,无论是表水还是饮水中均已检测到这类抗生素<sup>[3-4]</sup>。在实际处理四环素过程中,由于后处理的繁杂及四环素本身的抗菌性,传统技术如物理吸附和生物降解等很难将其完全去除。作为一类形式丰富、高速高效的处理技术,高级氧化技术(AOPs)凭借羟基自由基的高反应活性,对有机物特别是持久性生物难降解有机物有很高的去除率。至今为止,高级氧化技术用于四环素类抗生素的降解主要有:光-芬顿氧化<sup>[5]</sup>、臭氧氧化<sup>[6]</sup>以及光催化氧化<sup>[7-9]</sup>,其中,光催化技术在降解抗生素过程中具有高降解率、高矿化速率、操作简单且成本低的优点,因而广泛适用于这类抗生素的降解。在众多光催化材料中, $\text{ZnO}$  较其它光催化材料有适宜的带隙能(3.2 eV)及带隙宽度。在光辐射下其价带空穴可产生羟基自由基,同时,导带上负电性的电子能生产过羟基自由基。然而,在  $\text{ZnO}$  多相催化体系中,光催化材料通常是高比表面积且具有高反应活性的纳米粒子,存在难分离和回收的问题限制了  $\text{ZnO}$  的广泛应用。

多组分核-壳异质材料的出现突破了单一组分的应用限制,显示了很好的磁学、光学以及催化性质<sup>[10]</sup>。若向光催化材料中掺杂磁性粒子可有效控制催化剂的动态分布,使其在外加磁场下很容易分离,具有可回收重用的特点。在众多超顺磁性的材料中,铁氧化物凭借其强磁性备受关注并引入  $\text{ZnO}$  的结构中,Gedanke 等<sup>[11]</sup>利用超声化学在中空六边形  $\text{ZnO}$  填充了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子;Li 等<sup>[12]</sup>制备  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  核壳纳米线可用作气体传感器;Chu 等<sup>[13]</sup>通过低温水热法在  $\text{ZnO}$  纳米棒上沉积了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性粒子,使该复合物同时具有铁氧化物的磁性和  $\text{ZnO}$  的光学特性。本文以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒为核, $\text{ZnO}$  包覆在颗粒表面制得核壳结构的纳米粒子,并对 TC、DC 及 OTC 这 3 种主要四环素类抗生素进行光催化降解,在磁场的作用下使催化剂得到有效的回收,既保持了催化剂高的催化性能,同时延长了催化剂的循环使用寿命。

2012-11-14 收稿,2012-12-24 修回

中国教育部博士科研基金项目(20110205110014);中央高校基金项目(CHD2011TD021)

通讯联系人:关卫省,教授;Tel:029-82334561;Fax:;E-mail:yelinjing456@126.com;研究方向:光催化技术应用于水污染控制研究

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

D/MAX-III C 型全自动 X 射线衍射仪(日本理学公司), TecnaiG2 F30S-Twin 型透射电子显微镜(荷兰 Philips-FEI 公司), 7300 型振动样品磁强计(美国 Lakeshore 公司), Tensor27 型红外光谱仪(德国布鲁克公司), BI-90Plus 型激光粒度仪(美国布鲁克海文仪器公司), UV-2450 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司), UV-765 型紫外-可见分光光度计(上海仪电科学仪器有限公司), BL-GHX-V 型光化学反应仪。 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (天津市福晨化学试剂有限公司, 分析纯),  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (四川西陇化工有限公司, 分析纯),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (天津福晨化学试剂有限公司, 分析纯), PEG4000(广东光华化学厂), 四环素、盐酸土霉素和强力霉素(南京都莱生物有限公司, USP 级), 实验用水为去离子水。

### 1.2 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备

采用共沉淀法制备磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子, 分别称取 1.2 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与 0.45 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 依次溶解于 6 mL 浓度为 1 mol/L 盐酸中得到黄绿色的混合溶液, 用 50 mL PEG-4000 水溶液(PEG-4000 用量为 1.0 g)稀释, 配置 50 mL(5%, 体积分数)氨水逐滴加入黄绿色稀释液中, 溶液逐渐转变为黑色, 磁力搅拌 1 h 后得到磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子, 离心分离后产物水洗、醇洗各 3 次, 在真空干燥箱内 80 °C 烘干, 以备。

### 1.3 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 核壳材料的制备

称取 0.16 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  于 130 mL 去离子水中, 超声分散 30 min 后转移至 40 °C 恒温水浴锅中, 电动搅拌下逐滴加入一定浓度的  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液, 并持续搅拌 15 min 使  $\text{Zn}^{2+}$  聚集在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面, 配置体积比 5% 氨水 20 mL 逐滴加入  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的混合溶液中, 待滴加完毕后反应 1 h, 离心分离得到红棕色沉淀, 水洗、醇洗各 3 次后置于 80 °C 至真空干燥, 产物置于 500 °C 马福炉中煅烧 2 h, 升温速率为 5 °C/min。

### 1.4 催化性能的评价

对 TC、DC 和 TOC 这 3 种抗生素的降解实验在光化学反应仪中进行, 使用光源为 300 W 的氙灯。在光催化反应中, 分别加入 0.025 g 催化剂于初始浓度为 20 mg/L 的 3 种四环素溶液中, 溶液体积为 50 mL。光催化反应进行前, 将含光催化剂的目标悬浊液在暗处搅拌 30 min 以达到吸附平衡。打开氙灯后, 每隔一段时间取 4 mL 样液进行高速离心分离, 取上清液分别在 3 种抗生素最大吸收波长处利用紫外-可见分光光度计测量其吸光度。

目标物降解率  $X$  的计算方法:

$$X = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%$$

式中,  $c_0$  为抗生素初始浓度,  $c_t$  为  $t$  时刻抗生素浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

通过 XRD 衍射仪对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及 ZnO 包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  核壳材料进行晶相分析。图 1 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以及不同浓度的  $\text{Zn}^{2+}$  包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  核壳结构的 XRD 衍射图。图 1 谱线  $a$  为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 谱图, 根据 JCPDS 卡 No. 79-0417, 图中所有的衍射峰均与标准  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  衍射峰匹配一致。图 1 谱线  $b$  中同时出现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的衍射峰, 以及与 JCPDS 卡 No. 80-0057 相匹配的 ZnO 的衍射峰, 即低浓度的  $\text{Zn}^{2+}$  (0.5 mol/L) 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面形成 ZnO, 由于 ZnO 的结晶度较低且在样品组分中含量低而未能完全包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。随着  $\text{Zn}^{2+}$  浓度增大至 1.0 mol/L, 如图 1 谱线  $c$  中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的衍射峰消失, ZnO 的衍射峰峰型尖锐, 半峰宽较窄, 显示出复合结构中高含量的 ZnO。对于衍射谱线  $b$  和  $c$ , 显示了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的面心立方晶相以及 ZnO 的六方晶相, 这一现象说明生成的 ZnO 壳结构晶体未发生合金化, 没有均质合金衍射峰的明显偏移现象<sup>[14-15]</sup>。

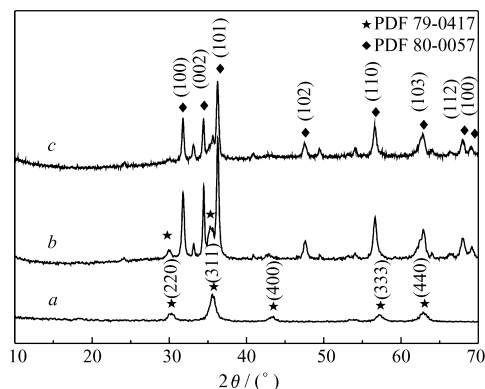


图1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 的XRD衍射曲线

Fig.1 XRD patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  core-shell heterostructures

a.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; b.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  (0.5 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$ ); c.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  (1.0 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$ )

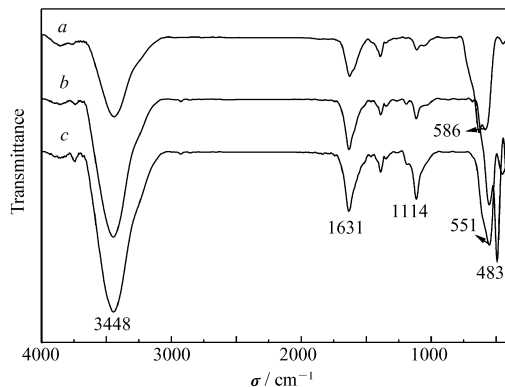


图2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  (0.5 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$  (b) 和 0.1 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$  (c)) 的红外光谱图

Fig.2 IR spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  (0.5 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$  (b) and 0.1 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$  (c))

## 2.2 IR 分析

图2为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与不同 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 核壳材料的红外光谱图。图2谱线a中 $3448\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰可归属为吸附在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面的水分子的O—H伸缩振动, $1631\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰则为水分子O—H的弯曲振动,同时在 $582\text{ cm}^{-1}$ 出现了由Fe—O键的伸缩振动产生的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 特征峰<sup>[16]</sup>。图2谱线b中在 $551$ 和 $483\text{ cm}^{-1}$ 出现了ZnO的吸收峰<sup>[17]</sup>,说明在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 核壳结构中,ZnO已经成功包覆在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的表面,当增大 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度至 $1.0\text{ mol/L}$ 时,如图2谱线c中ZnO的特征吸收峰在 $551\text{ cm}^{-1}$ 处明显增强。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 核壳结构的红外光谱图中,在 $3448$ 和 $1631\text{ cm}^{-1}$ 两波长处也出现了同样的吸收峰,说明在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 核壳结构表面也吸附了环境中的水;在图2谱线a、b和c中, $1114\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰均可归属为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的倍频峰。

## 2.3 形貌分析

从图3A可以看到,共沉淀法制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 在表面活性剂PEG4000作用下呈块状,分散性较好,粒径大小在 $10\sim 15\text{ nm}$ 。当一定浓度的 $\text{Zn}^{2+}$ 加入后分布在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面,在碱性条件下生成的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 经过煅烧后形成了ZnO壳结构,在TEM图3B可以看到, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 核由于具有较大的质厚比(质厚衬度)而显黑色,ZnO壳则显较浅的灰色,在图3D的能谱图中也可证实 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面Zn元素的存在;同时随着 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度的增加ZnO壳结构的粒径逐渐增大,当 $\text{Zn}^{2+}$ 加入量为 $0.5\text{ mol/L}$ 时,可以看到包覆ZnO后块状产物粒径明显增大,尺寸在 $15\sim 20\text{ nm}$ ,由于尺寸效应也有团聚倾向。继续增加 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度至 $1.0\text{ mol/L}$ 时,过多的 $\text{Zn}^{2+}$ 会覆盖在团聚的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 核壳结构上,这些聚集集体被 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 包围,煅烧后最终将尺寸较小且团聚的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 包覆形成更类似锥形的、尺寸在 $100\text{ nm}$ 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 包覆结构如图3C所示。对该条件下的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 进行能谱分析也可得到相同的结论,当 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度为 $0.5\text{ mol/L}$ 时,大量 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 被包覆在ZnO壳内,也有部分不完全包覆及未被包覆的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 存在,因而在能谱图中有少量Fe出现;当 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度至 $1.0\text{ mol/L}$ 时,如图3E所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 以及包覆结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 均被高浓度 $\text{Zn}^{2+}$ 覆盖,这时 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 主要存在于包覆结构中,因而检测到的Fe的含量很小。

## 2.4 紫外-可见(UV-Vis)漫反射吸收光谱分析

图4显示了等质量的不同样品在 $200\sim 800\text{ nm}$ 波段的紫外-可见(UV-Vis)漫反射吸收光谱。图4谱线a为ZnO在紫外-可见光波段的光吸收情况,ZnO在 $400\text{ nm}$ 前有很强的光吸收能力。在图4谱线b中, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 的吸收光谱发生了明显的红移,光吸收波长可达到 $500\text{ nm}$ ,说明在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面沉积形成的ZnO包覆层能吸收 $400\sim 500\text{ nm}$ 的可见光;其原因可归结为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 核壳结构改变了单组分的性质,由于ZnO的晶格参数( $a=b=0.32498\text{ nm}$ , $c=0.52066\text{ nm}$ )小于 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的晶格参数( $a=b=c=0.8384\text{ nm}$ ),核壳间的晶格差异使得核物质受应力挤压而壳物质发生拉伸应变,这一应变效应最终导

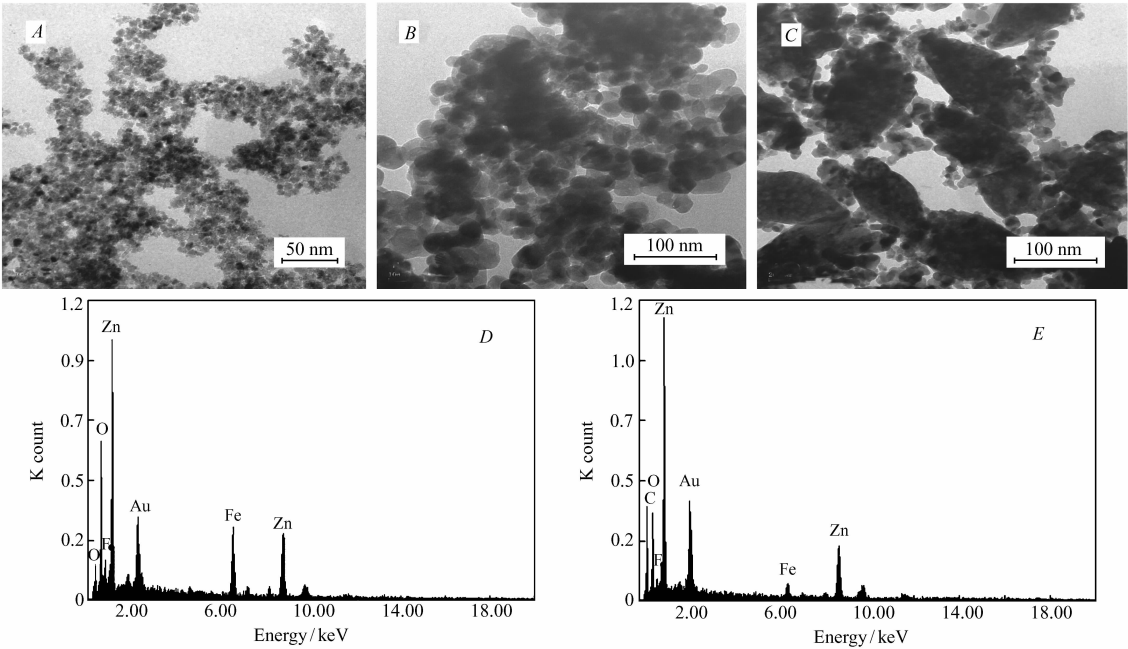


图3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (A)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ (0.5 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$ ) (B) 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ (1.0 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$ ) (C) 的 TEM 图及  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ (0.5 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$ ) (D) 和 1.0 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$  (E) 的能谱图

Fig.3 TEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (A),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ (0.5 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$ ) (B), 1.0 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$  (C) and EDX patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ (0.5 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$ ) (D) and 1.0 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$  (E)

致能带间隙的红移;当  $\text{Zn}^{2+}$  越来越多时(如图 4 谱线 c 所示),ZnO 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的应变效应更强,导带下降得更多,进一步拓宽了 ZnO 对可见光的吸收<sup>[18-19]</sup>。与 ZnO 紫外可见吸收光谱相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  吸收光谱的红移现象也证实了核壳结构的形成,与已有文献报道的宽能带间隙物质易包覆生长在窄能带间隙物质表面形成核壳结构现象相符<sup>[20-21]</sup>。

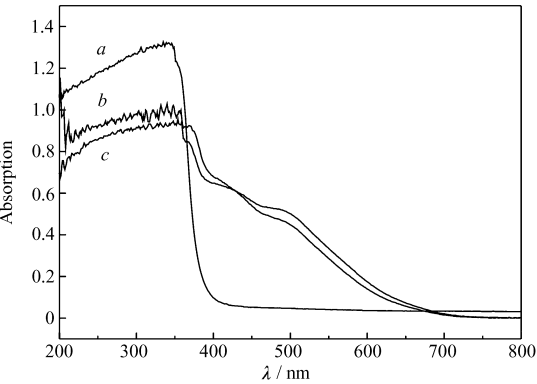


图4 ZnO (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ (0.5 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$ ) (b) 和 1.0 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$  (c) 的紫外可见漫反射吸收光谱

Fig.4 UV-Vis diffuse reflection absorption spectra of ZnO (a),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  (0.5 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$ ) (b) and 1.0 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$  (c)

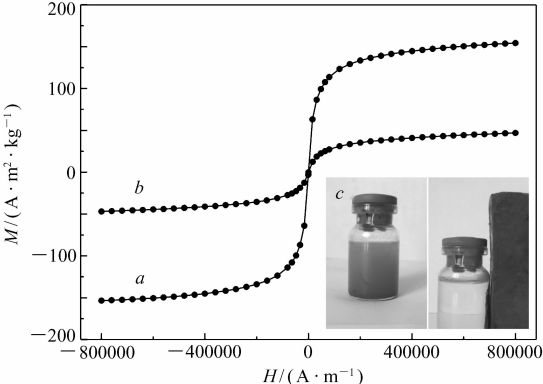


图5  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ (0.5 mol/L  $\text{Zn}^{2+}$ ) (b) 核壳材料的磁化曲线图和外加磁场作用图(c)

Fig.5 Magnetization curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  core-shell heterostructures (b) and image of sample in external magnet(c)

2.5 VSM 分析

图 5 谱线 a 和 b 显示了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  核壳材料的磁力性质。在室温测试条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的饱和磁矩 ( $M_s$ ) 为 154.32 A · m<sup>2</sup>/kg, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  的饱和磁矩 ( $M_s$ ) 为 46.89 A · m<sup>2</sup>/kg,

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 核壳材料均显示了很强的铁磁行为<sup>[22]</sup>。由于在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子表面包覆了一层 ZnO,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 核壳结构的饱和磁矩值明显低于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子,这一结果也说明 ZnO 覆盖在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子表面影响其在磁场中的磁矩变化。由于核壳结构中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的强铁磁作用,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 复合物可在外磁场作用下很容易分离收集,图 5c 就是光催化降解四环素后的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 在外磁场作用下被分离的效果图。从图中可以清楚的看到,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 光催化剂在外加的磁场作用下能够进行有效的吸引,利于提高光催化剂的回收及重复利用率。

2.6 对四环素类抗生素的降解分析

2.6.1 不同 Zn<sup>2+</sup> 用量的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 对四环素的降解分析 图 6A 中以 TC 为目标物,在其最大吸收波长 356 nm 处考察了不同浓度的 Zn<sup>2+</sup> 合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 核壳材料对其降解效果的影响,当 Zn<sup>2+</sup> 浓度较低 (0.1 mol/L) 时,包覆在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>上的 ZnO 含量小,在可见光下的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 核壳材料光催化能力较弱,经过 3 h 光照下仅能将四环素降解 69%;随着 Zn<sup>2+</sup> 浓度的增大至 0.5 mol/L,ZnO 包覆量增大可吸收更多的可见光,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 对四环素的降解率达到 85%。若此时继续加大 Zn<sup>2+</sup> 浓度,形成过多的 ZnO 则包覆在已形成的小粒径的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 核壳材料上,形成尺寸在 100 nm 的聚集体,这样核壳结构的比表面积、吸附能力均远远小于低浓度的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO,因此,Zn<sup>2+</sup> 浓度过大不利于对目标物的吸附以致影响该核壳材料的光催化活性。图 6B 为以 DC 为降解物,在最大吸收波长 267 nm 处进行吸光度测试,同 TC 相类似,不同浓度的 Zn<sup>2+</sup> 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 核壳材料降解过程有着相同的趋势,根据 Scheme 1 中 DC 分子链,其中—OH 羟基的个数与 TC 相同,在与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 相互作用时,在 ZnO 表面易于形成氢键作用而

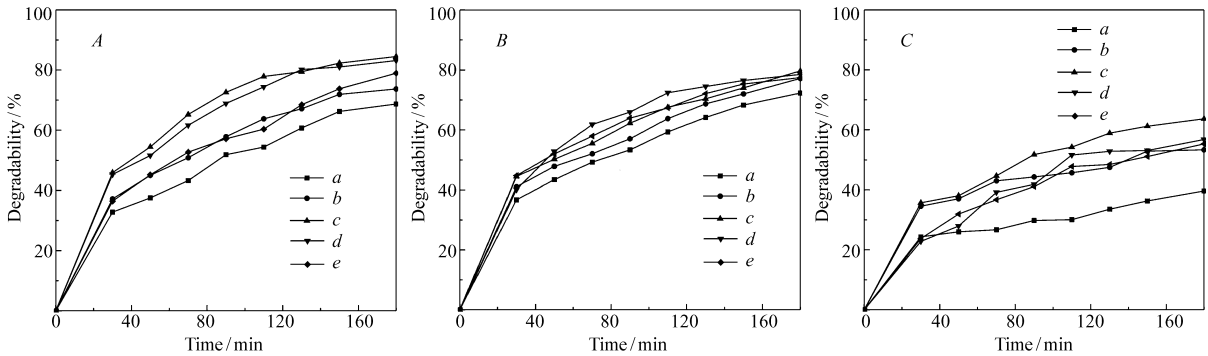
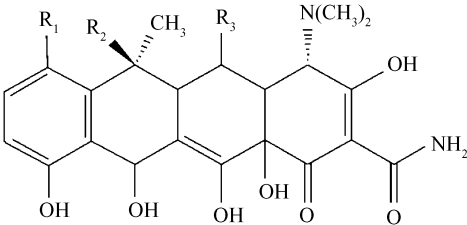


图 6 不同 Zn<sup>2+</sup> 浓度制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO 对降解 TC(A)、DC(B) 和 OTC(C) 的影响

Fig.6 Effects of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO with different Zn<sup>2+</sup> concentration on the degradability of tetracycline hydrochloride (A), doxycycline (B) and oxytetracycline hydrochloride (C)  
 $c(\text{Zn}^{2+})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ : a. 0.1; b. 0.2; c. 0.5; d. 0.8; e. 1.0



| Compound              | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | λ <sub>max</sub> /nm |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------------|
| Tetracycline (TC)     | H              | OH             | H              | 356                  |
| Doxycycline (DC)      | H              | H              | OH             | 267                  |
| Oxytetracycline (OTC) | H              | OH             | OH             | 280                  |

Scheme 1 Chemical structures of the three tetracyclines used in this study

被吸附。当  $\text{Zn}^{2+}$  浓度为 0.5 mol/L 时,3 h 光照后 DC 的降解率可达到 80%,而  $\text{Zn}^{2+}$  浓度为 1.0 mol/L 时,降解率则降低至 78%。图 6C 为不同  $\text{Zn}^{2+}$  浓度的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  核壳材料对 OTC 降解率。从图中可以看出,该复合物对 OTC 的降解率并不如 TC 和 DC 理想,当  $\text{Zn}^{2+}$  为 0.5 mol/L 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  降解率最高仅有 64%,这是由于 OTC 的分子链中较 TC 和 DC 多一个—OH(见 Scheme 1),此时羟基间易于形成缔合物而难以吸附在 ZnO 的表面从而被光催化降解,该结果与 Jeong 等<sup>[23]</sup>对这 3 种四环素与光催化过程中产生的  $\text{OH}\cdot$  的反应速率相一致。

**2.6.2  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  核壳材料的使用寿命分析** 为考察  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  光催化剂的寿命,对催化剂进行回收并进行重复利用实验。待第一次光催化反应结束后将  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  的悬浊液在钕铁硼永磁铁的作用下,使溶剂与催化剂分离并收集,分别水洗及醇洗超声 3 次,离心,干燥后在相同光反应过程及条件下做第 2 次光催化降解,并以相同过程循环重复第 3 次实验得到的结果如图 7 所示。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  对 TC 及 DC 的第 2 次复用降解率降低了 20%,但光降解率仍分别为 61% 和 55%,其原因不仅存在 ZnO 的光蚀现象,同时光催化剂的部分质量在洗涤过程中的损失也造成重复利用率的下降。然而  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  对 OTC 的复用率明显低于前二者,其原因取决于 OTC

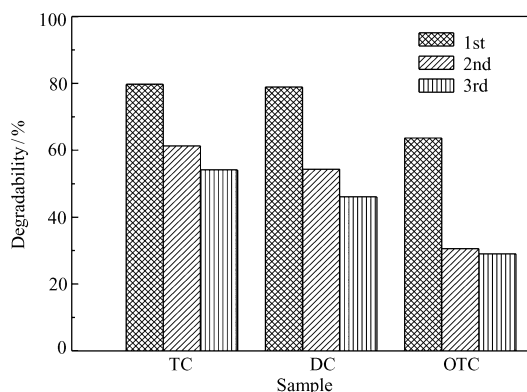


图 7  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  对 TC、DC 和 OTC 的重复利用能力

Fig. 7 Capability of reused  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  on TC, DC and OTC

及光催化剂的共同作用,光蚀作用不仅降低了 ZnO 的光催化能力,同时减小了对 OTC 的吸附位点,使得  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  的复用率在第 3 次使用仅有 30%<sup>[24]</sup>。

### 3 结 论

通过两步温和简易操作,合成了具有核壳结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  纳米材料,并对材料的组分、形貌以及材料的磁学和光催化性能通过不同表征技术进行检测。结果显示, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  核壳材料呈锥型结构,对四环素、强力霉素及盐酸土霉素 3 种抗生素均具有很高的光催化能力,成为解决光催化剂回收及重复利用的一种新型复合光催化剂。

### 参 考 文 献

- [1] Gu G, Karthikeyan K G. Interaction of Tetracycline with Aluminum and Iron Hydrous Oxides[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**:2660-2667.
- [2] Halling S B, Nielsen S N, Lanzky P F, et al. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment; a Review[J]. *Chemosphere*, 1998, **36**:357-393.
- [3] Tolls J. Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils; a Review[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**:397-406.
- [4] Chee-Sanford J C, Aminov R I, Krapac I J, et al. Occurrence and Diversity of Tetracycline Resistance Genes in Lagoons and Groundwater Underlying Two Swine Production Facilities[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2001, **67**:1494-1502.
- [5] Bautitz I R, Nogueira R. Degradation of Tetracycline by Photo-Fenton Process Solar Irradiation and Matrix Effects[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2007, **187**:33-39.
- [6] Khan M H, Bae H, Jung J Y. Tetracycline Degradation by Ozonation in the Aqueous Phase: Proposed Degradation Intermediates and Pathway[J]. *J Hazard Mater*, 2010, **181**:659-665.
- [7] Reyes C, Fernández J, Freer J, et al. Degradation and Inactivation of Tetracycline by  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2006, **184**:141-146.
- [8] Zhao C, Deng H, Li Y, et al. Photodegradation of Oxytetracycline in Aqueous by 5A and 13X Loaded with  $\text{TiO}_2$  under UV Irradiation[J]. *J Hazard Mater*, 2010, **176**(1/3):884-892.
- [9] Palominos R A, Mondaca M A, Giraldo A, et al. Photocatalytic Oxidation of the Antibiotic Tetracycline on  $\text{TiO}_2$  and ZnO Suspensions[J]. *Catal Today*, 2009, **144**:100-105.
- [10] Wu W, He Q G, Jiang C Z. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies[J].

- Nanoscale Res Lett*, 2008, **3**(11):397-415.
- [11] Turgeman R, Gedanken A. Crystallization of ZnO on Crystalline Magnetite Nanoparticles in the Presence of Ultrasound Radiation[J]. *Cryst Growth Design*, 2006, **6**(10):2260-2265.
- [12] Si S F, Li C H, Wang X, et al.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  Core-Shell Nanorods for Gas Sensors[J]. *Sens Actuators B*, 2006, **119**:52-56.
- [13] Chu X Y, Hong X, Zhang X T, et al. ZnO Microrods Coated with Iron Oxide Nanoparticles[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**:15980-15984.
- [14] Chiu W, Khiew P, Cloke M, et al. Heterogeneous Seeded Growth: Synthesis and Characterization of Bifunctional  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  Core/Shell Nanocrystals[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(18):8212-8218.
- [15] Zhou T J, Lu M H, Zhang Z H, et al. Synthesis and Characterization of Multifunctional FePt/ZnO Core/Shell Nanoparticles [J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(3):403-406.
- [16] Li G S, Li L P, Smith R L, et al. Characterization of the Dispersion Process for  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Nanocrystals in a Silica Matrix with Infrared Spectroscopy and Electron Paramagnetic Resonance[J]. *J Mol Struct*, 2001, **560**(1/3):87-93.
- [17] Musić S, Dragčević Đ, Popović S. Influence of Synthesis Route on the Formation of ZnO Particles and Their Morphologies [J]. *J Alloys Compd*, 2007, **42**:242-249.
- [18] Smith A M, Mohs A M, Nie S. Tuning the Optical and Electronic Properties of Colloidal Nanocrystals by Lattice Strain[J]. *Nat Nanotechnol*, 2009, **4**:56.
- [19] Maki H, Sato T, Ishibashi K. Direct Observation of the Deformation and the Band Gap Change from an Individual Single-Walled Carbon Nanotube under Uniaxial Strain[J]. *Nano Lett*, 2007, **7**(4):890-895.
- [20] Danek M, Jensen K F, Murray C B, et al. Synthesis of Luminescent Thin-Film CdSe/ZnSe Quantum Dot Composites Using CdSe Quantum Dots Passivated with an Overlayer of ZnSe[J]. *Chem Mater*, 1996, **8**(1):173-180.
- [21] Talapin D V, Nelson J H, Shevchenko E V, et al. Seeded Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Nanoheterostructures with Rod and Tetrapod Morphologies[J]. *Nano Lett*, 2007, **7**(10):2951-2959.
- [22] Hu H B, Wang Z H, Pan L. Synthesis of Monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Silica Core-Shell Microspheres and Their Application for Removal of Heavy Metal Ions from Water[J]. *J Alloys Compd*, 2010, **492**:656-661.
- [23] Jeong J S, Song W H, William J C, et al. Degradation of Tetracycline Antibiotics: Mechanisms and Kinetic Studies for Advanced Oxidation/Reduction Processes[J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(5):533-540.
- [24] Gu X H, Xu R, Yuan G L, et al. Preparation of Chlorogenic Acid Surface-Imprinted Magnetic Nanoparticles and Their Usage in Separation of Traditional Chinese Medicine[J]. *Anal Chim Acta*, 2010, **675**(1):64-70.

## Synthesis of Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ Core-shell Materials and Its Degradability on Tetracycline Antibiotic

YE Linjing, GUAN Weisheng\*, SONG Younan, YANG Li

(Environmental Science and Engineering College, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

**Abstract** Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  core-shell nano-materials were successfully prepared by using a two-step procedure with coprecipitation and annealing treatment. The material composition, morphology and magnetic properties were examined and verified by means of X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), transmission electron microscopy (TEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The photocatalytic degradation activity of the compound in the sunlight was evaluated by xenon lamp irradiating on tetracycline (TC), doxycycline (DC) and oxytetracycline (OTC), three tetracycline antibiotics, and the best performance of photocatalytic degradation activity was tailored by the concentration of zinc precursor. The results show that ZnO coated on the surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gradually forms 100 nm conical structure with increasing  $\text{Zn}^{2+}$  concentration. When  $\text{Zn}^{2+}$  concentration is 0.5 mol/L, the max degradation rate of TC, DC and OTC antibiotics is 85%, 78% and 64%, respectively. On the basis of the above points, the synthesized magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  core-shell materials can be used for water antibiotics removal, and it will be a new composite photocatalyst with high catalytic activity and recover ability.

**Keywords** ferroferric oxide, zinc oxide, core-shell structures, photocatalytic degradation, tetracycline antibiotics