

УДК 537.632

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

© 2023 г. О. С. Иванова^{1, 2, *}, И. С. Эдельман¹, А. Э. Соколов^{1, 2}, Е. С. Светлицкий¹,
С. М. Жарков^{1, 2}, А. Л. Сухачев¹, Ч. Р. Лин³, Ю. Ж. Чэнь³

¹Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Сибирский федеральный университет”, Красноярск, Россия

³Национальный университет Пиндун, Пиндун, Тайвань

*E-mail: osi@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Наночастицы ядро-оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ синтезированы с помощью методик термического разложения и со-осаждения, и охарактеризованы с помощью рентгеновской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и магнитометрии. Показано, что магнитное ядро всех наночастиц является нанокристаллическим магнетитом Fe_3O_4 , а оболочка аморфным углеродом или оксидом кремния толщиной около 8 нм. Основное внимание уделялось адсорбционным свойствам наночастиц относительно четырех красителей: метиленового синего, конго красного, эозина Y и родамина С. Выявлена высокая избирательность наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ по отношению к различным красителям.

DOI: 10.31857/S0367676522700685, EDN: HGIVMM

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные нано-материалы, характеризующиеся исключительными морфологическими, физическим и химическим свойствами, незаменимы в поиске новых решений технологических проблем, практически, во всех областях человеческой деятельности. Одной из угроз, стоящих перед человечеством, становится ухудшение качества воды, ее загрязнение отходами различных производств. Красители, примеси тяжелых металлов, болезнетворные бактерии составляют основную группу веществ, загрязняющих водную экосистему. Многие лаборатории в мире работают над созданием как можно более эффективных, недорогих в производстве материалов для очистки воды, способных выдерживать много циклов. Благодаря ряду преимуществ, например, большой площади поверхности, простоте функционализации, химической стабильности, магнитным свойствам и т.д., магнитные наночастицы (НЧ) являются ведущими кандидатами для удаления из водных растворов загрязняющих элементов, таких как тяжелые металлы [1–3], фармацевтические препараты [4–6], и различные красители

[7–10]. Синтетические красители составляют основную группу химических веществ, загрязняющих водную экосистему, именно они содержатся в стоках различных производств (текстильных, кожевенных, косметических, бумажных и др.). Красители делятся на три класса: анионные (кислотные); катионные (основные) и нейтральные (смесь кислотного и основного). Являясь стойкими органическими веществами и обладая хорошей растворимостью, красители представляют значительную опасность для водных живых организмов. Обычные очистные сооружения имеют низкую эффективность удаления растворимых красителей, что приводит к загрязнению водотоков и негативному воздействию на окружающую среду [11]. Важными преимуществами адсорбционного метода очистки сточных вод с помощью НЧ является простота магнитного извлечения частиц и регенерация адсорбционной способности за счет десорбции адсорбированных загрязнений на поверхности. Адсорбция красителя является результатом двух механизмов (адсорбции и ионного обмена) и зависит от многих факторов, таких как взаимодействие краситель/адсорбент, площадь поверхности адсорбента, размер частиц,

температура, pH и время контакта. Селективная адсорбция определенных загрязняющих веществ может быть достигнута за счет модификации поверхности НЧ и создания структур магнитное ядро-функциональная оболочка. Покрытие поверхности НЧ различными оболочками также повышает устойчивость их к агрегации и препятствует межчастичному взаимодействию. Изучение текущей литературы и реальных потребностей в очистке воды показывает необходимость интенсивного развития работ в этом направлении. Проблема заключается в том, что в НЧ, предназначенных для этих целей, должны сочетаться высокая адсорбционная емкость и магнитные свойства, необходимые для успешного удаления их из воды, т.е., достаточно большая величина намагниченности и, наоборот, малая величина коэрцитивной силы. Поэтому значение поисков все лучшего сочетания этих качеств невозможно переоценить.

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию адсорбции органических красителей катионных – метиленовый синий (МВ), родамин С (Rh С), и анионных – Конго красный (СR), и эозин Y (ЕoY), наночастицами магнетита Fe_3O_4 , покрытыми различными оболочками – С, С@С и SiO_2 .

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ХАРАКТЕРИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ

Исходные НЧ магнетита для структуры $Fe_3O_4@C$ были получены методом термического разложения. Сначала был синтезирован железо-олеатный комплекс в результате разложения на воздухе при $70^\circ C$ в течение 4 ч олеата натрия и гексагидрата хлорида железа, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, растворенных в смеси спирта, де-ионизированной воды и н-гексана. Далее, полученный железо-олеатный комплекс смешивали с олеиновой кислотой (ОА), растворяли в 1-октадецене (ОДЭ), выдерживали на воздухе при $320^\circ C$ в течение 3 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. После остывания добавляли 500 мл этанола, и отделяли нижний слой, к которому добавляли н-гексан. Образовавшийся при этом черный осадок, который представлял собой наночастицы Fe_3O_4 , смешанные с остаточными продуктами реакции, отделяли с помощью магнитного поля, несколько раз промывали н-гексаном и сушили при $30^\circ C$ в течение 6 ч.

Для получения $Fe_3O_4@C$ смесь НЧ Fe_3O_4 с глюкозой диспергировали в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне в течение 15 мин, перемешивали в течение 30 мин, а затем герметизировали в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием. Автоклав нагревался до $200^\circ C$, выдерживался при этой температуре в течение

12 ч и затем охлаждался естественно до комнатной температуры. Образовавшийся продукт отделяли магнитным полем, промывали несколько раз в воде и этаноле, и высушивался при $60^\circ C$ в течение 6 ч.

Для синтеза НЧ с двойной углеродной оболочкой в качестве исходных частиц использовались НЧ $Fe_3O_4@C$, полученные в одностадийном процессе термического разложения смеси нонагидрата нитрата железа, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, олеиновой кислоты и олеиламина [12]. Полученные, таким образом НЧ покрывали второй углеродной оболочкой в глюкозе, растворенной в дистиллированной воде так же, как это было описано в предыдущем случае.

НЧ $Fe_3O_4@SiO_2$ были получены в двухстадийном режиме [13]. Сначала НЧ Fe_3O_4 получали соосаждением с использованием сульфата железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, KNO_3 и $NaOH$; процесс перемешивания протекал при $90^\circ C$ в потоке аргона в течение 1 ч; промывая этанолом. Покрытие НЧ магнетита оксидом кремния проводили по методу Штёбера [14]. Сначала НЧ Fe_3O_4 диспергировали в этаноле и выдерживали в водяной бане в течение 15 мин при обработке ультразвуком. Затем к суспензии НЧ медленно добавляли раствор аммония и тетраэтоксисилана $Si(OC_2H_5)_4$, сокращенно TEOS. Полученные, таким образом НЧ $Fe_3O_4@SiO_2$ собирались постоянным NdFeB магнитом и промывались в этаноле. Таким образом, исследуемые НЧ отличались не только по типу немагнитной оболочки, но и по способу изготовления.

Кристаллическая структура полученных НЧ была изучена методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD 6000, Shimadzu (CuK α -излучение с длиной волны 1.54056 Å. Морфология была изучена с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при помощи микроскопа JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Зависимости намагниченности НЧ от внешнего магнитного поля были получены с помощью вибрационного магнитометра VSM 8604 (LakeShore Cryotronics). Спектры поглощения растворов красителей исследовались в кварцевой кювете с длиной оптического пути 5 мм на спектрометре кругового дихроизма UV/VIS СКД-2МУФ (ОЭП ИСАН, Москва, Россия).

Для изучения адсорбционной способности НЧ их диспергировали в водном растворе красителя определенной концентрации в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. После НЧ удаляли из раствора с помощью магнитного поля и измеряли оптическое поглощение раствора на длинах волн, соответствующих максимумам поглощения красителей: 490 нм для ЕoY, 505 нм для СR, 664 нм для МВ и 550 нм для RhС. По изменению поглощения по отношению к поглощению исходного раствора

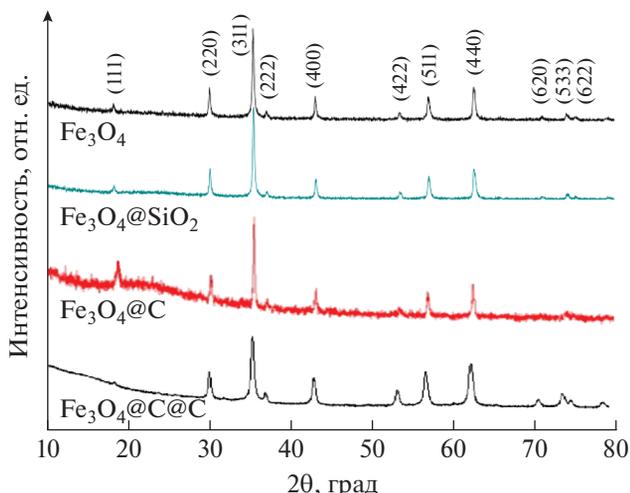


Рис. 1. Дифрактограммы образцов НЧ. Индексы характерных рефлексов магнетита Fe_3O_4 (Pdf Card № 04-002-3668) обозначены над верхней кривой для НЧ Fe_3O_4 .

определяли долю красителя, адсорбированного наночастицами за время их взаимодействия с красителем. Предварительно для каждого красителя получали градуировочные кривые зависимости интенсивности сигнала поглощения от концентрации красителя. Оставшийся раствор снова смешивали с магнитными частицами, и описанную процедуру повторяли несколько раз до тех пор, пока раствор не становился прозрачным. Адсорбционную емкость НЧ, q_t (мг/г), определяли по формуле:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 и C_t – исходная и измеренная в любой момент времени концентрации красителя в растворе, V – объем раствора; m – масса навески НЧ, вводимой в раствор. Зависимость q_t от времени, называемая кинетической кривой, является важнейшей характеристикой адсорбционной эффективности адсорбента. Зависимости равновесной

адсорбционной емкости q_e от концентрации красителя в растворе, изотермы адсорбции, измерялись для каждого красителя в широком интервале концентраций в условиях достижения равновесных значений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы исследованных НЧ, приведенные на рис. 1, показывают, что ядра всех частиц имеют кристаллическую структуру шпинели с параметрами решетки, соответствующими фазе Fe_3O_4 , так как все основные рефлексы соответствуют табличным данным для этой фазы (Pdf Card № 04-002-3668).

Изображения, полученные на электронном микроскопе (ТЕМ изображения), показали, что при использовании гидратов хлорида и нитрата железа при синтезе исходных НЧ они выросли, преимущественно, в форме сглаженных шестиугольников или сфер (рис. 2а и 2б), а в случае использования сульфида железа – в форме, близкой к прямоугольной (рис. 2в), т.е. рост наночастиц происходил в различных кристаллографических плоскостях. Но во всех случаях средний размер частиц составлял 40–50 нм. В случае структуры с двойной углеродной оболочкой наряду с изолированными НЧ образовывались их конгломераты размерами до 200 нм. На рис. 2а и 2в хорошо видно аморфную оболочку с толщиной около 8 нм.

Значения намагниченности насыщения НЧ магнетита – 70–75 ед. СГСЭ/г близко к намагниченности насыщения массивного магнетита – 84 ед. СГСЭ/г [15], и 55–65 ед. СГСЭ/г НЧ с оболочкой (рис. 3). Некоторое снижение величины намагниченности в НЧ ядро-оболочка возможно объяснить наличием определенной доли материала покрытия в общей массе частиц, которая при определении намагниченности не учитывалась. Коэрцитивная сила во всех случаях не превышала 140 Э.

На рис. 4 приведены кинетические кривые адсорбции катионных (рис. 4а) и анионных

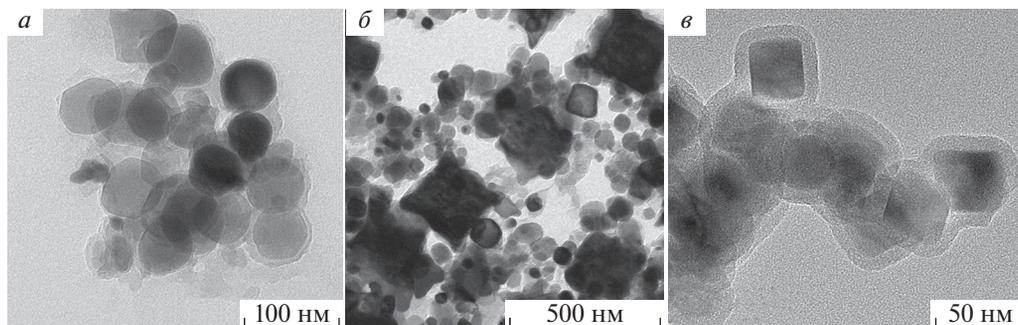


Рис. 2. ТЭМ изображения НЧ в образцах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C@C}$ (а, б) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ (в).

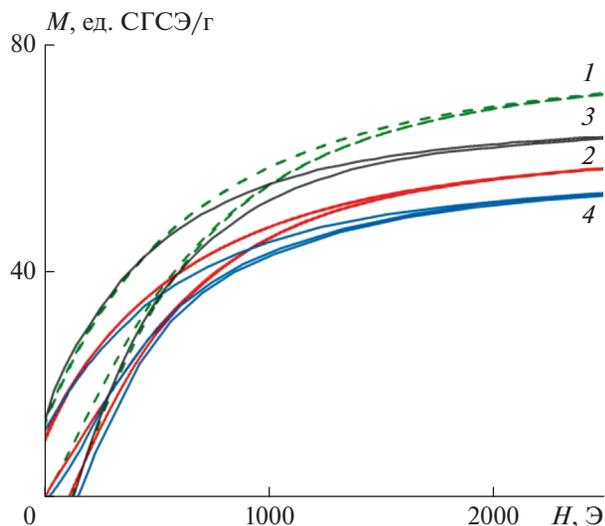


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности НЧ Fe₃O₄, Fe₃O₄@C, Fe₃O₄@C@C и Fe₃O₄@SiO₂, кривые 1–4, соответственно.

(рис. 4б) красителей НЧ с различными оболочками. Кинетические кривые адсорбции катионного красителя МВ близки друг другу для всех случаев. Несколько различные значения и скорости адсорбции на различных участках. Для НЧ Fe₃O₄@C также приведены кинетические данные адсорбции RhC.

Описание экспериментальных данных выполнено подгонкой нелинейными уравнениями адсорбции [16] псевдо-первого:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

и псевдо-второго порядков

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}, \quad (3)$$

где q_e – равновесное значение сорбции, k_1 и k_2 – константы скорости адсорбции в реакции псевдо-первого и псевдо-второго порядков, соответственно.

Кинетические данные адсорбции МВ НЧ Fe₃O₄@SiO₂ и Fe₃O₄@C@C хорошо описываются моделью псевдо-второго порядка. На рис. 4а линиями показаны подгоночные кривые, наиболее близко описывающие экспериментальные данные. Коэффициенты корреляции и константы скорости, определенные при подгонке, в этих случаях имеют более высокие значения, и процесс адсорбции в этих случаях может контролироваться хемосорбцией. Адсорбционная способность НЧ Fe₃O₄@SiO₂ показывает сравнимые значения поглощения катионного МВ и анионного CR красителя, что может быть использовано в растворах сложных загрязнителей. НЧ Fe₃O₄@C@C показывают преимущественное поглощение катионных красителей, но они также адсорбируют анионные красители, хотя и с меньшей емкостью и скоростью (кривая 2 на рис. 4б). В случае Fe₃O₄@C НЧ сформировалась избирательная адсорбционная емкость исключительно к катионным красителям, а анионные красители (CR, ЕоУ, метиловый оранжевый) они совершенно не поглощают (кривая 1 на рис. 4б).

Из рис. 5 видно, что малый коэффициент адсорбции в случае НЧ Fe₃O₄@C@C не позволяет достаточно хорошо описать изотерму во всем диапа-

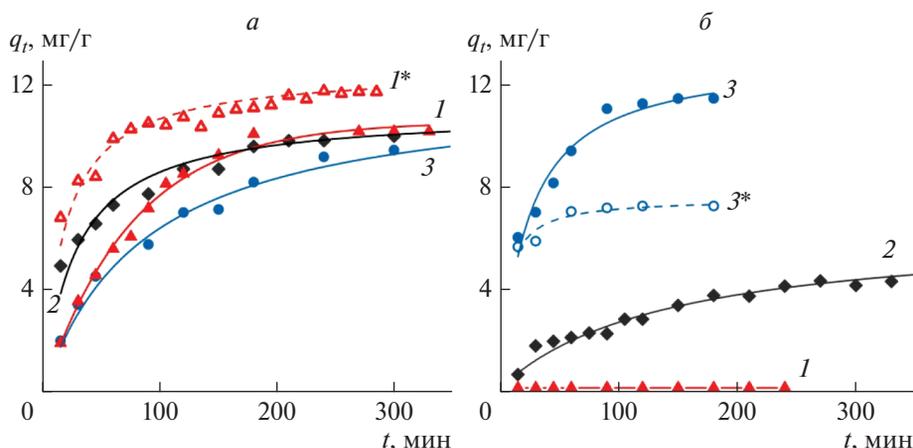


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции (а) катионных красителей: МВ – кривые 1–3 и RhC – кривая 1* и (б) анионных красителей: CR – кривые 1–3 и ЕоУ – кривая 3* наночастицами Fe₃O₄@C, Fe₃O₄@C@C, Fe₃O₄@SiO₂ – кривые 1 и 1*, 2, 3 и 3*, соответственно. Условия эксперимента: C₀ = 30 мг/л, m(НЧ) = 3 мг, V = 1.5 мл. Линиями показаны результаты подгонки экспериментальных данных к модели адсорбции псевдо-второго порядка, кроме случая адсорбции МВ НЧ Fe₃O₄@C, который лучше описывается моделью псевдо-первого порядка, кривая 1.

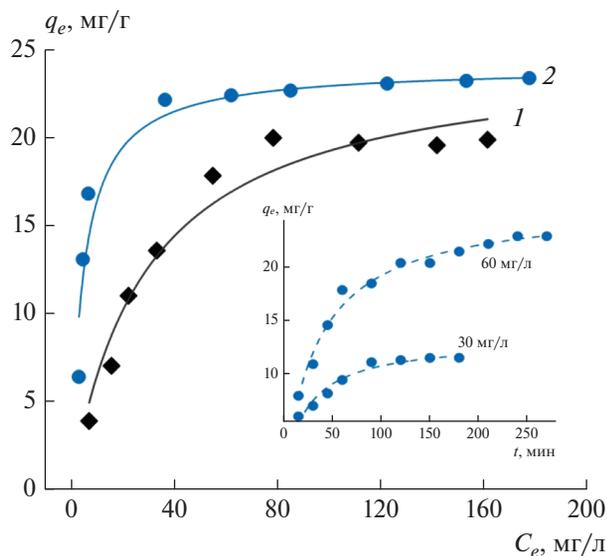


Рис. 5. Изотерма адсорбции CR наночастицами $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$ (1) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (2), линиями показаны кривые, описывающие экспериментальные данные уравнением Ленгмюра [17], с параметрами $k_L = 0.034$ л/мг, $q_{\max} = 23.8$ мг/л, $R^2 = 0.958$ для наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$ и $k_L = 0.21$ л/мг, $q_{\max} = 24$ мг/л, $R^2 = 0.97$ для наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. На вставке показаны кинетические кривые адсорбции наночастицами $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ для двух начальных концентраций CR.

зоне концентраций, экспериментальные данные хорошо ложатся на кривую Ленгмюра только при низких концентрациях. Во всех остальных случаях концентрационные зависимости равновесного значения адсорбционной емкости более близки к уравнению Ленгмюра, что свидетельствует об образовании однородного адсорбированного монослоя, не взаимодействующих друг с другом молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы магнитные наночастицы ядро-оболочка, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с помощью различных модификаций методов термического разложения и со-осаждения. Данные рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии показали, что магнитное ядро частиц имеет кристаллическую структуру магнетита Fe_3O_4 без присутствия каких-либо других фаз. Просвечивающая электронная микроскопия выявила, преимущественно, шестиугольные или сферические НЧ в случае синтеза с использованием гидратов хлорида и нитрата железа и, преимущественно, прямоугольные при использовании в качестве прекурсора сульфида железа. Средний размер изолированных НЧ составлял 50 нм. В то же время в образцах с двойным покры-

тием углеродом формировались и гигантские конгломераты НЧ размерами до 200 нм. Вокруг магнитного ядра НЧ формировались однородные оболочки из аморфного углерода или оксида кремния толщиной около 8 нм. Магнитные измерения выявили высокую намагниченность насыщения во всех образцах, что можно рассматривать как преимущество исследованных нано-материалов, поскольку более высокая намагниченность требует использования более слабых магнитных полей для управления процессами с участием этих материалов.

Адсорбционная емкость исследованных НЧ и кинетика процессов адсорбции изучены применительно к двум анионным красителям – Конго красному (CR) и Эозину Y (ЕоY) и к двум катионным – метиленовому синему (МВ) и роданину (RhC). Показано, что процесс адсорбции этих красителей на исследованных НЧ протекает по кинетической модели псевдо-второго порядка, предполагающей, что сорбция зависит от количества растворенного вещества, адсорбированного на поверхности адсорбента, и количества активных центров. Высокие начальные скорости адсорбции наблюдаются для всех красителей, что указывает на быстрый процесс начального удаления красителя и преобладающую роль внешней поверхностной диффузии, особенно для адсорбции CR НЧ с двойной углеродной оболочкой. Показано, что экспериментальные данные согласуются с моделью адсорбционных процессов Ленгмюра, что свидетельствует о том, что гомогенная и монослойная адсорбция является доминирующей в рассматриваемых случаях. Выявлена высокая избирательность НЧ с одинарной углеродной оболочкой по отношению к катионным красителям. Так, они характеризуются максимальной из трех исследованных образцов адсорбционной емкостью по отношению к роданину и совершенно не адсорбируют Конго красный, еозин Y и метиловый оранжевый. Анализ экспериментальных данных показывает ключевую роль поверхностных свойств НЧ, образующихся в процессе синтеза, на адсорбцию различных красителей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FWES-2021-0035). Ч. Р. Лин и Ю. Ж. Чэнь благодарны Министерству науки и технологий Тайваня (проекты MOST № 110-2112-M-153-005- и № 108-2923-M-153-001-MY3). Измерения намагниченности выполнены в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wana Sh., Yu Ch., Li Y. et al. // Chem. Engin. J. 2021. V. 405. Art. No. 126576.

2. *Badruddoza A.Z.M., Shawon Z.B.Z., Tay W.J.D., Hidayat K. et al. // Carbohydr. Polym. 2013. V. 91. P. 322.*
3. *Bharti M.K., Gupta S., Chalia S. et al. // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. P. 3651.*
4. *Saiz J., Bringas E., Ortiz I. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2014. V. 89. P. 909.*
5. *Bao X., Qiang Z., Chang J.H. et al. // J. Environ. Sci. 2014. V. 26. No. 5. P. 962.*
6. *Chen L., Liu Y., He X., Zhang Y. // Chin. J. Chromatogr. 2015. V. 33. No. 5. P. 481.*
7. *Xiang H., Ren G., Zhong Y. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 330.*
8. *Xu P., Zeng G.M., Huang D.L. et al. // Sci. Total Environ. 2012. V. 424. P. 1.*
9. *Allègre C., Moulin P., Maisseu M. et al. // J. Membr. Sci. 2006. V. 269. P. 15.*
10. *Ghorbani F., Kamari S. // Environ. Technol. Innov. 2019. V. 14. Art. No. 100333.*
11. *Robinson T., McMullan G., Marchant R. et al. // Biore-sour. Technol. 2001. V. 77. P. 247.*
12. *Lin Ch.-R., Ivanova O.S., Edelman I.S. et al. // Nano-materials. 2022. V. 12. P. 376.*
13. *Lin Ch.-R., Ivanova O.S., Petrov D.A. et al // Nanoma-terials. 2021. V. 11. P. 2371.*
14. *Stöber W., Fink A., Bohn E. // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. P. 62.*
15. *Smit J., Wijn H.P.J. Ferrites: physical properties of fer-rimagnetic oxides in relation to their technical applica-tions. Eindhoven: N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, 1959. 384 p.*
16. *Azizian S. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 276. P. 47.*
17. *Langmuir I. // J. Amer. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361.*

Adsorption of organic dyes

by Fe₃O₄@C, Fe₃O₄@C@C, Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanoparticles

O. S. Ivanova^{a, b, *}, I. S. Edelman^a, A. E. Sokolov^{a, b}, E. S. Svetlitsky^a, S. M. Zharkov^{a, b},
A. L. Sukhachev^a, Ch. R. Lin^c, Yu. Zh. Chen^c

^a Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia

^b Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^c National Pingtung University, Pingtung, 90003 Taiwan

*e-mail: osi@iph.krasn.ru

The Fe₃O₄@C, Fe₃O₄@C@C, and Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles were synthesized using thermal decomposition and co-precipitation techniques and characterized by X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy and magnetometry. It is shown that the magnetic core of all nanoparticles is nanocrystalline with crystal parameters corresponding to only one Fe₃O₄ phase, which is covered with a uniform shell of amorphous carbon or silicon oxide about 8 nm thick. The main attention was paid to the adsorption properties of nanoparticles with respect to four dyes: methylene blue, Congo red, eosin Y, and rhodamine C. The high selectivity of Fe₃O₄@C nanoparticles with respect to various dyes was revealed.