

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Polypyrrole 纳米核壳颗粒的制备及其吸附性能

程杨<sup>①</sup>, 赵宗山<sup>②</sup>, 张帆<sup>①</sup>, 崔平<sup>①</sup>, 宋伟杰<sup>①\*</sup>

① 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201;

② 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

\* 联系人, E-mail: weijiesong@nimte.ac.cn

2010-05-13 收稿, 2010-09-13 接受

国家自然科学基金(20975107, 60806032)和中国科学院“百人计划”资助项目

**摘要** 制备了一种高磁响应的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Polypyrrole 纳米复合核壳颗粒, 并成功应用于水相体系中重金属离子 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 的吸附研究. 分别采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、红外光谱仪(FTIR)和振动样品磁强计(VSM)对产物的结构、形貌与磁性能进行了表征, 结果揭示, 核壳复合吸附材料由 400 nm 大小的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 多晶球簇内核、100 nm 厚度的非晶 SiO<sub>2</sub> 壳层以及外层聚吡咯材料组成, 其饱和磁化强度为 43.5 emu/g. 通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)研究了其对重金属离子的吸附性能, 按照 Langmuir 等温吸附模型计算的饱和吸附量为 35.52 mg/g. 证明对于 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 离子, 该核壳结构纳米材料是一种性能良好、可高效磁分离的吸附材料.

## 关键词

高效磁分离  
纳米核壳结构  
重铬酸根吸附

目前含有重金属离子的污水已经对生态环境构成严重威胁, 其中铬离子是重金属污染的主要元素之一. 铬离子对人体的皮肤与黏膜有刺激性, 严重威胁人体健康<sup>[1]</sup>. Cr(VI)及 Cr(III)存在于电镀、印刷、冶金、鞣革等行业的工业废水中, 被列为第一类污染元素.

人们期望通过多种途径回收处理工业以及生活污水中的重金属离子, 其目标是以此减少该类型元素对环境造成的负面影响<sup>[2]</sup>. 这些方法包括聚合物吸附<sup>[3,4]</sup>、生物大分子吸附<sup>[5-7]</sup>、活性炭吸附<sup>[8]</sup>、电化学吸附<sup>[9]</sup>等. 其中导电聚合物在吸附重金属离子研究中表现出优异的性能<sup>[10]</sup>, 导电聚合物聚吡咯(poly-pyrrole)进行重金属离子吸附时具有如下特点, 即通过其本征态中的孤对电子对重金属离子的给电子还原作用, 在减少重金属离子氧化态的情况下, 最终通过稳定的配位键作用实现重金属以近似元素的形式

吸附于材料表面<sup>[11,12]</sup>. 尽管具有优异的重金属离子吸附特性, 然而该类型吸附材料由于不方便回收, 在应用时还受到很大程度的限制.

目前, 磁性纳米材料及其相关功能材料在重金属离子吸附、催化剂负载等方面的应用已有很多报道<sup>[13-17]</sup>. 磁性能负载材料在应用时可利用其磁分离特性进行分离, 这一特征为实现材料的高效回收提供了可能.

氧化铁作为一种重要的磁性原料, 有关其纳米颗粒的研究与应用广受关注, 氧化铁纳米颗粒在重离子吸附方面的研究是其中的一个热点. 纳米磁赤铁矿用来吸附 Cr(VI)<sup>[18]</sup>; 自组装的具有三维雪花状结构的铁氧化物用于含 As 和 Cr 的废水处理<sup>[19]</sup>; 碳纳米管/氧化铁磁性复合物用于去除水中的 Pb(II)和 Cu(II)<sup>[20]</sup>; 壳聚糖包覆的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒也可以用来处理含 Cu(II)的废水<sup>[21]</sup>等.

**英文引用格式:** Cheng Y, Zhao Z S, Zhang F, et al. Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Polypyrrole core-shell nanoparticles, and their adsorption of Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2010, 55: 2904—2909, doi: 10.1360/972010-935

由于纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒中的  $\text{Fe}^{2+}$  非常容易被氧化, 使其在空气中不能长期稳定存在, 因此纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的稳定性是合成时需要考虑的一个重要问题. 对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行表面包覆得到核壳结构的纳米复合材料可以提高其化学稳定性, 目前有关  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性核壳纳米材料的合成与应用研究报道很多, 常采用高分子化合物、生物大分子及硅氧化物对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  内核进行包覆, 改善了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的稳定性和分散性<sup>[22-24]</sup>.

本文基于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  合成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$ -Polypyrrole 纳米多层核壳颗粒. 利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、振动样品磁强计(VSM)等方法研究了该核壳结构的特性, 通过静态等温吸附实验和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)研究了其吸附  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的性能. 基于其饱和和吸附量 35.52 mg/g 以及高饱和磁化强度 43.5 emu/g, 该材料在治理含铬废水方面具备较好的应用潜力.

## 1 实验

(i) 试剂及实验仪器. 六水合三氯化铁、乙二醇、聚乙二醇 2000、无水醋酸钠、氨水、原硅酸四乙酯、吡咯单体、重铬酸钾均购自上海国药化学试剂集团公司, 均为分析纯. 实验过程采用了 HZQ-C 空气恒温振荡器、Milli-Q 型超纯水仪、KQ2200E 型超声波清洗器、精宏 DZF-6050 型真空干燥箱、天恒 THD-0515W 型恒温水浴槽、国华 JJ-1 型机械搅拌器、PHS-3C 精密显示酸度计.

(ii) 分析与测试. 采用 XRD, FTIR, SEM, TEM 对复合材料结构与形貌进行分析表征; 采用 VSM 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$ -Polypyrrole 核壳颗粒的饱和磁化强度进行表征; 采用 ICP-AES 对吸附性能实验中的重金属离子平衡浓度进行测试分析. XRD 通过 Bruker AXS D8 Advance 多晶衍射仪(德国布鲁克公司)完成, 使用  $\text{Cu K}\alpha$  靶( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ). SEM 通过 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜(日本日立公司)完成. TEM 通过 Tecnai F 20 透射电子显微镜(美国 FEI 公司)完成, 加速电压为 200 kV. UV-vis 吸收光谱通过 Perkin Elmer Lambda-950 紫外可见分光光度计(美国珀金-埃尔默公司)完成. FTIR 通过 Thermo Nicolet-6700 傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo 公司)完成. 饱和磁化强度通过 Lake shore 7410 型振动样品磁强计(美国湖岸公司)完成. 重金属离子等温吸附实验采用 Agilent 7500ce 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国安捷伦公司)进

行表征.

(iii) 四氧化三铁多晶球制备. 通过溶剂热法, 在还原条件下制备了四氧化三铁多晶球簇<sup>[25]</sup>, 具体步骤是: 将 1.35 g 六水合三氯化铁, 1.0 g 聚乙二醇 2000, 3.6 g 无水醋酸钠, 依次分散于 40 mL 的乙二醇溶剂中. 混合物通过 30 min 充分的磁力搅拌后密封于 100 mL 的特氟龙高压反应釜中, 在 200℃的条件下进行 8 h 的处理. 随后, 自然冷却至室温. 通过磁性分离, 将反应产物从悬浮液中分离并使用乙醇和去离子水进行反复洗涤. 真空干燥 6 h.

(iv) 四氧化三铁-二氧化硅核壳颗粒制备. 通过原硅酸四乙酯碱性水解沉积过程制备四氧化三铁-二氧化硅核壳颗粒<sup>[26]</sup>. 具体步骤为: 将 0.3 g 四氧化三铁多晶球簇加入到 100 mL 的异丙醇溶剂中并机械搅拌 1 h. 随后依次将 5.5 mL 去离子水, 0.75 mL 氨水, 0.4 mL 原硅酸四乙酯加入到上述混合液中, 在室温下机械搅拌 16 h 后, 磁性分离黑色产物, 经多次水洗醇洗后, 60℃真空干燥 6 h.

(v) 四氧化三铁-二氧化硅-聚吡咯复合颗粒制备. 通过吡咯单体的溶液自由基共聚合反应制备四氧化三铁-二氧化硅-聚吡咯<sup>[27]</sup>. 具体实验步骤: 6.2 g 四氧化三铁-二氧化硅微球首先加入到 100 mL 去离子水中进行 0.5 h 的充分搅拌. 随后加入 2.84 g 六水合三氯化铁继续机械搅拌 0.5 h, 伴随搅拌过程, 将 0.4 mL 吡咯单体加入到上述混合液中, 整个聚合过程在室温下持续 16 h. 悬浮液进行磁性分离得到最后产物, 经过反复水洗醇洗后在真空条件下 80℃干燥.

(vi) 重铬酸根离子的吸附容量评价实验. 主要采用等温吸附实验, 在 250 mL 的三角瓶中加入 100 mL 用超纯水配制的重铬酸根离子溶液, 调节 pH 至一定后, 在各样品瓶中加入 0.01 g 的复合吸附剂. 将各样品瓶置于恒温振荡器中振荡 48 h 后(20℃, 160 r/min), 测定溶液的 pH, 用中速滤纸进行过滤, 进行水质分析, 测定重铬酸根离子的平衡浓度, 并计算材料对重铬酸根离子的平衡吸附量  $Q_e$ . 水中的重铬酸根离子含量采用 ICP-AES 进行测定<sup>[28]</sup>, 根据下式进行数据分析:

$$Q_e = (C_0 - C) \times V / m \text{ (mg/g 吸附剂)}$$

式中,  $Q_e$  为吸附剂的平衡吸附量(mg/g);  $m$  为吸附剂的质量(g);  $V$  为处理水的体积(mL),  $C_0$  和  $C$  分别为吸附前后水样中重金属离子的浓度(mg/L).

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物结构形貌表征的讨论

图1给出了制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPy}$ 导电高分子复合核壳颗粒过程中三阶段产物的SEM图像,图1(a)给出了典型的由溶剂热法制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 多晶球簇的SEM图像,其球簇平均尺寸为400 nm左右,颗粒尺寸分布窄,且分散均匀.通过图1(a)插图中的TEM图像可见,该磁性球簇处于多晶状态.XRD实验结果(图2)表明,在 $2\theta = 30.28^\circ, 35.46^\circ, 43.40^\circ, 53.28^\circ, 57.14^\circ$ 和 $62.76^\circ$ 处的特征衍射峰符合标准衍射图谱(JCPDS 75-1609).根据其半峰宽数据,结合谢乐公式, $D = \kappa\lambda/\beta\cos\theta$ ,可以计算出 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 球簇内部单晶颗粒的平均粒径<sup>[29]</sup>.其中 $D$ 是晶体的平均粒径, $\lambda$ 为X射线波长, $\kappa$ 是峰形因子, $\theta$ 是布拉格衍射角, $\beta$ 是半峰宽. $\kappa$ 取决于几个因素,如果峰形不定,其值一般取0.89,当选用 $2\theta = 35.46^\circ$ 时,计算出 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 球簇中纳米单晶颗粒尺寸在22 nm左右.该磁性球簇具有较高的磁通量,随后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPy}$ 聚合物核壳纳米结构将具有较好的磁响应能力与环境稳定性,高分散性等特点.在图1(b)中, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 磁性核壳颗粒通过原硅酸四乙酯在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 球簇的异丙醇分散液中碱性水解制得.厚度为100 nm左右的二氧化硅不仅能够有效的屏蔽磁体球之间的偶极相互作用,且有助于液相介质中颗粒分散和增强材料对酸性与氧化性环境的耐受性,其表面富含的羟基有助于进一步官能团修饰改性.图1(c)给出了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPy}$ 复合核壳颗粒的SEM图像.该核壳颗粒具有较为粗糙的表面,其直径大约为600 nm,聚合物层厚度为100 nm左右.

### 2.2 产物红外吸收光谱讨论

图3给出了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPy}$ 复合核壳颗粒的红外

吸收光谱.出现在 $1543$ 和 $1452\text{ cm}^{-1}$ 位置上为吡咯环的特征吸收峰,分别归属为聚吡咯环的非对称伸缩振动和对称伸缩振动, $1298\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应为C—N的伸缩振动, $1045$ 和 $1178\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为吡咯环=C—H键的面内弯曲振动, $895$ 和 $783\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰归属为吡咯环=C—H键的面外弯曲振动.吸收光谱证明了核壳颗粒表面聚合物的存在.另外,在 $550\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的特征吸收峰, $3440\text{ cm}^{-1}$ 为结合水的—OH特征吸收<sup>[30]</sup>.

### 2.3 产物的热失重分析与讨论

通过TGA-DSC差热分析分析了聚合物在整个复合材料中的含量.如图4所示,聚合物在燃点 $500^\circ\text{C}$ 左右失重完全.聚合物质量分数约为64%.图中尾部出现的质量百分比略有上升涉及的是 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 氧化为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的过程.

### 2.4 产物的VSM磁滞回线讨论

磁性能表征通过振动样品磁强计完成,在室温下, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPy}$ 复合核壳颗粒的饱和磁化强度为 $43.5\text{ emu/g}$ ,对比于文献报道的关于溶剂热法合成的超顺磁 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 球簇的饱和磁化强度为 $80\text{ emu/g}$ 左右<sup>[25]</sup>,本材料的矫顽力由于导电聚合物的影响,略有上升,为 $40\text{ Oe}$ 左右,依然保持了较好的顺磁特性.另外,其表现出较迅速的磁响应能力,在外加场强至 $1000\text{ Oe}$ 时,基本达到充磁完全.随后在撤销外加磁场的情况下,稍加振荡即可达到完全分散的目的.因此利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPy}$ 复合材料的磁性能容易实现固液分离,这对于复合材料吸附剂的回收应用是极为有利的.

### 2.5 产物的重铬酸根离子吸附试验及讨论

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPy}$ 磁性颗粒的外层材料为聚吡咯,

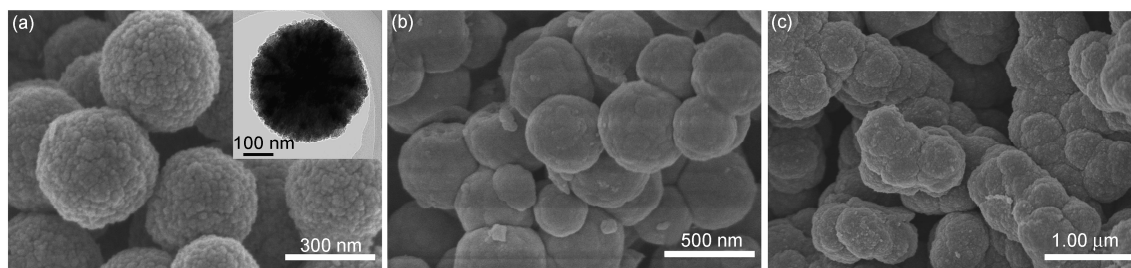


图1 制备磁性核壳结构重金属离子吸附材料的三阶段产物SEM图像

(a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 多晶球簇(插图为单个 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 多晶球簇的透射电子显微镜照片); (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 核壳颗粒; (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPy}$ 导电高分子复合核壳颗粒

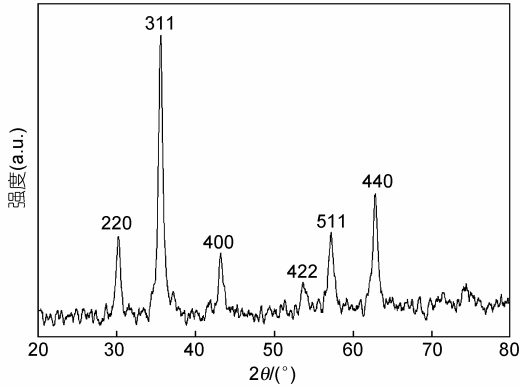


图 2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 多晶球簇的 X 射线衍射图

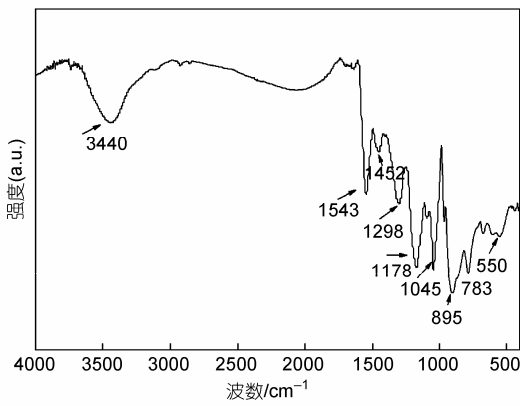


图 3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Polypyrrole 复合核壳颗粒的红外吸收光

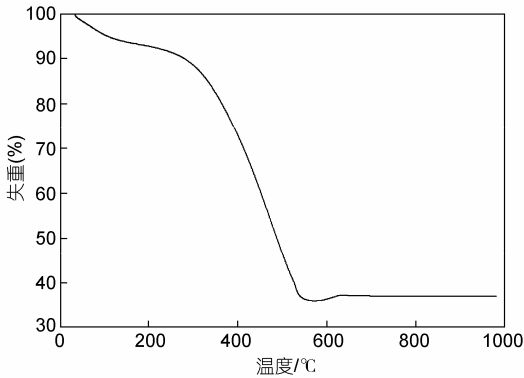


图 4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Polypyrrole 复合核壳颗粒在 TGA 分析过程中的热失重曲线  
温度范围为 20~990°C

在低 pH 水溶液中常常因吸附或结合质子(H<sup>+</sup>)而带有正电荷. 吸附材料对水体中离子的吸附很多都是通过静电作用实现的, 如一些离子交换树脂等等. 在这里我们选择了环境保护中关注度较高的 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>为研

究对象, 考察了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-PPy 磁性颗粒的吸附能力.

(i) 不同金属离子浓度条件下的吸附性能比较. 自然环境中 pH 一般在 4~9, 电镀等一些特殊行业中, pH 常常低于 5, 因此我们选择 pH 5 研究不同 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 浓度时 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-PPy 磁性材料的吸附效果(图 6). 很明显, 在 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 初始浓度低于 581.7 μg/L 时, 去除率都在 98% 以上, 在 1163.3 μg/L 时去除率也在 90% 以上, 具有较高的处理六价铬废水能力; 但是, 随着 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 浓度的增加, 其效果明显下降, 当达到 5816.7 μg/L 时, 去除率已经低于 40%, 无法满足污染物去除的需求. 这是因为去除效率受到两个主要因素的影响: 一是溶液中 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 总含量; 二是吸附剂含量. 水体系统中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-PPy 表面 NH<sup>+</sup> 等吸附位点逐渐饱和以及吸附的 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 之间静电排斥力最终导致高浓度的 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 去除效率下降.

(ii) 功能材料的饱和和吸附性能测试. 材料的饱

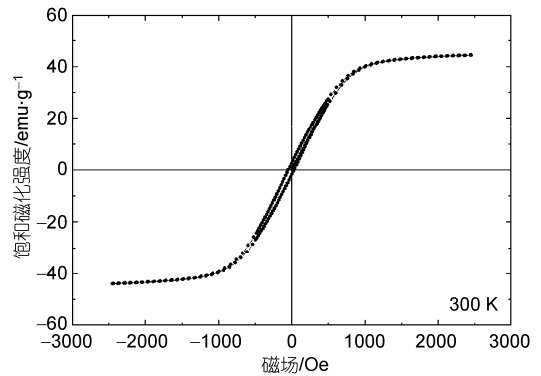


图 5 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Polypyrrole 复合核壳颗粒在室温下的磁滞回线

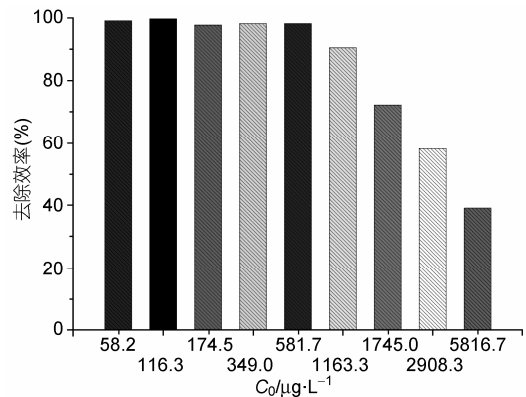


图 6 不同 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 初始浓度下 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-PPy 磁性材料的去除效率

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-PPy 磁性材料 67 mg/L, 吸附体系 pH 5

和吸附量是反映其吸附能力的重要标准之一.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPy}$  磁性纳米材料对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子的吸附实验结果如图7所示, 吸附实验在一系列的 67 mg/L 的材料和不同浓度的 (0.058~5.816 mg/L)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  溶液中进行, 溶液的 pH 为 5.

实验所得饱和吸附量数据 ( $Q_e$ , mg/g) 和金属离子平衡浓度 ( $C_e$ , mg/L) 都符合 Langmuir 吸附模型.

$$Q_e = Q_m b C_e / (1 + b C_e), \quad (1)$$

其中  $Q_m$  为完全单层覆盖的最大吸附量,  $b$  为平衡常数 (L/mg). 相关数据如表 1 所示.

实验数据与吸附模型符合, 其拟合的方程为:  $C_e/Q_e = 0.028 C_e + 6.774$ . 其相应的相关系数 ( $r^2$ ) 为 0.991,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的最大吸附容量为 35.52 mg/g. 基于高质量比

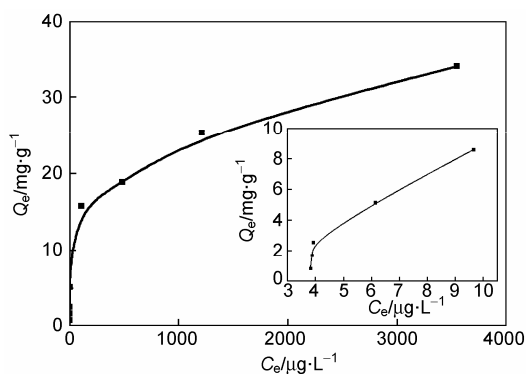


图7  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPy}$  磁性材料对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的饱和吸附曲线

表1  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPy}$  在不同  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  浓度下的吸附容量比

序号	1	2	3	4
$C_e / \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	115.5	491.6	1238.3	3551.7
$\frac{C_e}{Q_e} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	7.56	25.82	48.16	104.82

例磁性内核负载的高回收能力辅以有效的液相分散特性, 使得  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPy}$  磁性纳米材料在处理含有重铬酸根离子的污水领域中具备一定优势. 值得一提的是利用稀盐酸溶液可将所吸附的重铬酸根离子洗脱掉, 从而实现  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-PPy}$  磁性纳米吸附材料的重复利用.

### 3 结论

本文通过制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-Polypyrrole}$  复合核壳颗粒, 一方面实现导电聚合物聚吡咯在高效吸附重金属离子  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  上的应用, 一方面通过内核为大尺寸多晶磁性球簇的  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  的负载达到高效回收复合吸附剂的目的. 传统的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒作为磁性负载的饱和磁化强度小于 10 emu/g, 而  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-Polypyrrole}$  复合核壳颗粒的饱和磁化强度为 ~43.5 emu/g, 具有较高的磁响应能力. 在重铬酸根离子的吸附研究中发现, 该复合吸附剂具有较好的饱和吸附容量, 为 35.52 mg/g. 这种基于导电聚合物聚吡咯的高磁响应性的核壳复合结构对于  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子是一种性能良好、可高效磁分离的吸附材料.

### 参考文献

- Venkateswaran P, Palanivelu K. Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-n-butyl phosphater as carrier. *Hydrometallurgy*, 2005, 78: 107—115
- Arbiter N, Han K N. *Gold Advances in Precious Metals Recovery*. New York: Gordon and Breach, 1990
- Asker M, Wan R Y, Miller J D. Gold adsorption from alkaline aurocyanide solution by neutral polymeric adsorbents. *Solv Extract Ion Exch*, 1986, 33: 823—831
- Fritz J S, Miller W G. Gold recovery from aqueous solutions. US Patent No. 3736126. 1973
- Kuyucak N, Volesky B. The mechanism of cobalt biosorption. *Biotechnol Bioeng*, 1989, 33: 823—831
- Watkins J W, Elder R C, Greene B, et al. Determination of gold binding in an algal biomass using EXAFS and XANES spectroscopies. *Inorg Chem*, 1987, 26: 1147
- Hosea M, Greene B, McPherson R, et al. Accumulation of elemental gold on the ALGA chlorella-vulgaris. *Inorg Chem Acta*, 1986, 123: 161
- McDougall G J, Hancock R D. Activated carbons and gold—A literature survey. *Miner Sci Eng*, 1980, 12: 85
- Okinawa Y, Reid F, Goldie W. *Gold Plating Technology*. New York: Electrochemical, 1974
- Huang W S, Angelopoulos M, White J R, et al. Metallization of printed circuit boards using conducting polyaniline. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1990, 189: 227
- Ting Y P, Neoh K G, Kang E T, et al. Recovery of gold by electroless precipitation from acid-solutions using polyaniline. *J Chem Tech Biotech*, 1994, 59: 31
- Kang E T, Ting Y P, Neosho K G, et al. Electroless recovery of precious metals from acid-solutions by N-containing electroactive polymers. *Synth Met*, 1995, 69: 477

- 13 Yang M, Li H L. Determination of trace hydrazine by differential pulse voltammetry using magnetic microspheres. *Talanta*, 2001, 55: 479
- 14 Liu X Q, Guan Y P, Ma Z Y, et al. Surface modification and characterization of magnetic polymer nanospheres prepared by miniemulsion polymerization. *Langmuir*, 2004, 20: 10278
- 15 Ritter J A, Ebner A D, Daniel K D, et al. Application of high gradient magnetic separation principles to magnetic drug targeting. *J Magn Magn Mater*, 2004, 280: 184
- 16 Denizli A, Garipcan B, Karabakan A, et al. Synthesis and characterization of poly(hydroxyethyl methacrylate-*N*-methacryloyl-(1)-glutamic acid) copolymer beads for removal of lead ions. *Mater Sci Eng: C*, 2005, 25: 448
- 17 Odaba M, Uzun L, Denizli A. Porous magnetic chelator support for albumin adsorption by immobilized metal affinity separation. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93: 2501
- 18 Hu J, Chen G, Lo I M C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Res*, 2005, 39: 4528—4536
- 19 Zhong L S, Hu J S, Liang H P, et al. Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. *Adv Mater*, 2006, 18: 2426—2431
- 20 Peng X J, Luan Z K, Di Z C, et al. Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from water. *Carbon*, 2005, 43: 880—883
- 21 Chang Y C, Chen D H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 283: 446—451
- 22 陈志军, 彭凯, 路文忠. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/聚合物磁性高分子微球的制备. *材料导报*, 2006, 20: 198—202
- 23 Santra S, Tapeç R, Theodoropoulou N, et al. Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: The effect of nonionic surfactants. *Langmuir*, 2001, 17: 2900—2906
- 24 He X X, Wang K M, Tan W H. Study on the effect of electrostatic interaction on core-shell nanoparticles preparation with microemulsion technique. *Chinese Sci Bull*, 2005, 50: 2821
- 25 Deng H, Li X, Peng Q, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 2782
- 26 Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26: 62
- 27 Gill M, Mykytiuk J, Armes S P, et al. Novel colloidal polyaniline-silica composites. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 2: 108—109
- 28 Wasay S A, Haron MD J, Tokunaga S. Adsorption of fluoride, phosphate and arsenate ions on lanthanum-impregnated silica gel. *Water Environ Res*, 1996, 68: 295—300
- 29 Song L X, Lu Z Y, Liu D C, et al. Preparation of magnetic nanometer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with the method of complex compound hydrolyzation deposition. *Chem Industry Eng Progr*, 2004, 24: 37—39
- 30 Zhu C E, Ren L, Wang L X, et al. Preparation of polypyrrole/carbon black conducting composites by adsorption polymerization. *Acta Mater Compos Sin*, 2005, 22: 45—48

## Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Polypyrrole core-shell nanoparticles, and their adsorption of Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>

CHENG Yang<sup>1</sup>, ZHAO ZongShan<sup>2</sup>, ZHANG Fan<sup>1</sup>, CUI Ping<sup>1</sup> & SONG WeiJie<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

<sup>2</sup> Research Center for Ecological and Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

Core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Polypyrrole nanoparticles have been prepared, and their adsorption of Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ions investigated. Nanoparticle morphology and structure were characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and infrared spectroscopic techniques. Their magnetic saturation values were determined using a vibration sample magnetometer. The nanoparticle structure was composed of a polycrystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> inner core (diameter ~400 nm), and outer shells of amorphous SiO<sub>2</sub> (thickness ~100 nm) and polypyrrole (thickness ~100 nm). The magnetic saturation was found to be 43.5 emu/g. The adsorption of Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> was characterized using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. The maximum saturated adsorption capacity was calculated to be 35.52 mg/g, by fitting to a Langmuir adsorption isotherm model. This result suggested that the nanoparticles could be applied to Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> adsorption, with high efficiency magnetic separation.

**highly efficient magnetic separation, nanoscale core-shell structure, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> absorption**

doi:10.1360/972010-935