

研究报告

天然纤维素模板合成磁性铁酸钴及对酸性橙 7 的催化降解

陈李华 孙小霞 王雪萌 曹敏 杨雯素 牛萍*

(德州学院 化学化工学院 山东 德州 253023)

摘要: 采用溶胶-凝胶技术以天然纤维素-滤纸为模板合成磁性多孔的铁酸钴纳米材料, 并采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、X-射线衍射仪 (XRD) 和红外光谱仪 (IR) 对铁酸钴材料进行表征。铁酸钴基于体系中生成的硫酸根自由基对偶氮染料酸性橙 7 (AO7) 表现出较高的降解活性。系统研究了铁酸盐的煅烧温度、溶液 pH 值、染料浓度以及无机氧化剂对降解率的影响。可磁性回收铁酸钴的使用, 实现了催化剂的快速有效分离, 避免了二次污染。

关键词: 铁酸钴; 磁性; 天然纤维素; 硫酸根自由基; 酸性橙 7

中图分类号: O611.3 文献标识码: A 文章编号: 0258-3283(2019)12-1228-05

Degradation of Acid Orange 7 by Magnetic Cobalt Ferrite Fabricated via Natural Cellulose Template CHEN Li-hua, SUN Xiao-xia, WANG Xue-meng, CAO Min, YANG Wen-su, NIU Ping* (College of Chemistry and Chemical Engineering, Dezhou University, Dezhou 253023, China), Huaxue Shiji 2019 41(12) 1228~1232

Abstract: Cobalt ferrite porous magnetic nanomaterials were synthesized by sol-gel technology using natural cellulose-filter paper as template. The obtained nanomaterial was characterized by field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray diffractometer (XRD) and infrared spectroscopy (IR). Cobalt ferrite showed high activity in degrading acid orange 7 (AO7) due to the sulfate radicals. The impact of calcinations temperature of cobalt ferrite, pH value of solution, the concentration of AO7 and inorganic oxidants on the degradation rate was investigated. The use of magnetic ferrite not only achieves the rapid and efficient separation of catalyst, but also avoids the secondary pollution.

Key words: cobalt ferrite; magnetism; natural cellulose; sulfate radicals; acid orange 7

基于硫酸自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 的高级氧化技术是近年来发展起来的一种新型高效去除难降解污染物的新方法, 能将水中有机污染物彻底矿化为无害的 CO_2 和 H_2O ^[1,2]。钴活化过一硫酸氢盐 (Co/PMS) 是在传统的 Fenton 体系基础上建立的一种“过渡金属+过氧化物”的高级氧化技术, 该技术于 2003 年首次用于废水处理领域^[3]。尽管均相 Co/PMS 氧化能力强, Co^{2+} 的需求量小, 但催化剂不能回收, 且 Co^{2+} 对环境不友好, 易造成生物毒性和潜在的二次污染^[4,6], 因此既能保留均相 Co/PMS 体系优异性能又能克服上述缺点的非均相 Co/PMS 体系受到研究者的青睐^[7-10]。

近年来, 具有尖晶石型结构的铁酸盐催化剂引起人们关注。铁酸盐纳米材料具有良好的磁性、高稳定性及低成本, 广泛应用于高密度磁储存、催化、环境修复等领域。但复合铁酸盐纳米材料的合成被人们认为是难点, Deng 等^[11]以溶胶-凝胶法制备了 CoFe_2O_4 磁性纳米催化剂, 300 °C

烧结后的样品具有最好的催化性能。Ding 等^[12]首次采用 CuFe_2O_4 磁性纳米粒子作为 PMS 异相催化剂诱导硫酸根自由基降解双酚 A, 该催化剂重复使用 5 次后活性没有明显变化。Ren 等^[13]以鸡蛋蛋白为模板合成了 MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Zn}$) 磁性催化剂, 发现 CoFe_2O_4 对 PMS 的催化效率最高。Deng 等^[14]以介孔二氧化硅 (KIT-6) 和三嵌段共聚物聚氧化乙烯-聚氧化丙烯-聚氧化乙烯 (P123) 为模板采用纳米铸造技术合成了有序介孔的磁性 MnFe_2O_4 , 发现该催化剂在 pH 5~9 之间均具有较高的稳定性和催化活性。Yao 等^[15]通过沉淀法制备了磁性可回收的 MnFe_2O_4

收稿日期: 2019-02-01; 网络首发日期: 2019-10-12

基金项目: 国家大学生创新创业训练计划项目 (20181044-8009)。

作者简介: 陈李华 (1998-), 女, 山东泰安人, 本科生, 主要研究方向为复合材料的制备及催化性能的研究。

通讯作者: 牛萍, E-mail: np68@sina.com。

和 MnFe_2O_4 /石墨烯复合物,其中 MnFe_2O_4 /石墨烯复合物具有更高的 PMS 催化活性。

棉花、滤纸及布料等天然纤维素物质,是一种广泛、廉价、可生物降解的原材料,纤维素物质具有多孔性、分层次的纤维状结构、表面积大等特点^[16]。纤维素模板技术已广泛用于材料的制备^[17-49]。但目前为止,没有关于天然纤维素(滤纸)模板合成复合铁酸盐纳米材料的报道。本文将模板技术与溶胶-凝胶法相结合,制备具有硫酸根自由基催化活性铁酸钴复合材料,利用 PMS 活化产生的硫酸根自由基提高染料的降解速率。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

DF-2 型集热式恒温磁力搅拌器(金坛市华城开元仪器厂);DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(成都一恒科技有限公司);AL-204 型分析天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司);TG16G 型台式高速离心机(江苏盐城市凯特实验仪器有限公司);SX2-4-10 型马弗炉(天津市工兴电器厂);D8 Advance 型 X-射线粉末衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司);UV2450 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);JSM-6700F 型扫描电镜(日本电子株式会社);TR200 型傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司)。

乙酸钴和无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);过二硫酸钾和硝酸铁(分析纯,天津市盛奥化学试剂有限公司);聚乙烯吡咯烷酮(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);过一硫酸氢钾(分析纯,玛雅试剂有限公司);抗坏血酸(分析纯,国营第二制药厂);柠檬酸和过氧化氢(分析纯,天津市北方天医化学试剂厂);溴酸钾和酸性橙 7(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。所有药品都未经提纯直接使用。

1.2 催化剂的制备

称取 1.494 5 g 乙酸钴($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和 4.848 0 g 硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)放入烧杯中,加入 50 mL 蒸馏水,搅拌使其溶解。再称取 3.782 5 g 柠檬酸溶于 25 mL 蒸馏水中,在不断搅拌下,将柠檬酸溶液缓慢倒入乙酸钴和硝酸铁的混合溶液中。用分析天平称取 4.554 0 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP),溶于 25 mL 无水乙醇中,然后边搅拌边将此溶液缓慢加入到上述混合溶液中,持续搅拌 60 min。在 70 °C 恒温水浴中蒸发掉

2/3 的溶剂,得到 CoFe_2O_4 溶胶。将在无水乙醇中浸泡晾干后的定量滤纸放入 CoFe_2O_4 溶胶中浸泡 30 min,取出自然晾干。将滤纸放入马弗炉中,高温煅烧,烧结过程为:从室温以 1 °C/min 速度升温至 200 °C,恒温 60 min;再从 200 °C 升至 300 °C,用时 10 min;300 °C 下恒温 240 min,自然冷却至室温取出,得到 300 °C 下烧结的磁性多孔 CoFe_2O_4 纳米材料。400 °C 和 500 °C 下的 CoFe_2O_4 纳米材料合成过程同上述方法。

1.3 催化剂降解有机染料实验

催化剂的催化性能用 AO7 染料溶液的降解来评判。量取 80 mL AO7 溶液放入圆底烧瓶中,随后依次加入 20 mg 烧结后的磁性铁酸钴和 10 mg PMS,保持反应温度为 28 °C 并不断搅拌。染料溶液 pH 用高氯酸或氢氧化钠调节。实验中每隔 5 min 取样,取出的样品中加入抗坏血酸,猝灭溶液中未反应的自由基,样品离心分离后,通过紫外-可见分光光度计测定其吸光度变化。根据下列公式计算染料的降解率:

$$\text{降解率}(\%) = [(A_0 - A) / A_0] \times 100\%$$

式中 A_0 是催化实验前, AO7 溶液在最大吸收波长(483 nm)处的吸光度; A 是 t 时间后,剩余 AO7 溶液在最大吸收波长处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 磁性 CoFe_2O_4 的表征

图 1 是 500 °C 烧结去除纤维素模板后 CoFe_2O_4 纳米材料的扫描电镜照片。天然纤维素-滤纸模板是纤维状多层结构,从 SEM 图中可看出,经溶胶-凝胶和烧结过程制备的磁性 CoFe_2O_4 材料保留了滤纸模板的三维多层级纤维网络状结构,表面变得粗糙。

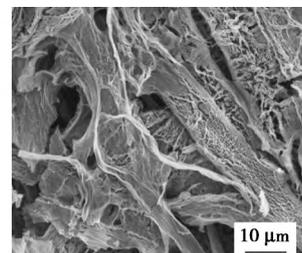
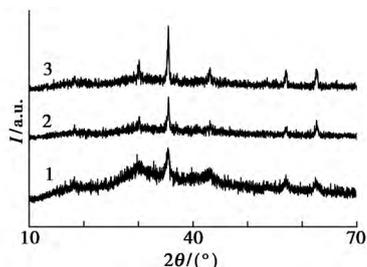


图 1 500 °C 烧结后 CoFe_2O_4 的扫描电镜照片
Fig.1 SEM Image of CoFe_2O_4 calcined at 500 °C

图 2 是不同煅烧温度下 CoFe_2O_4 的 XRD 图。煅烧温度为 300 °C 时,在 $2\theta = 36^\circ$ 出现磁性铁酸钴特征衍射峰,随着煅烧温度升高,衍射峰强度逐渐增大,且峰宽变窄,表明在煅烧温度较低时,

CoFe₂O₄ 晶体细小且生长不完整,温度上升,晶粒长大且晶形趋于完整。从XRD结果可以看出,所制备样品的特征峰与CoFe₂O₄的标准衍射谱图(JCPDS 22-1086)一致,表明此方法制备的样品纯净且为尖晶石结构。

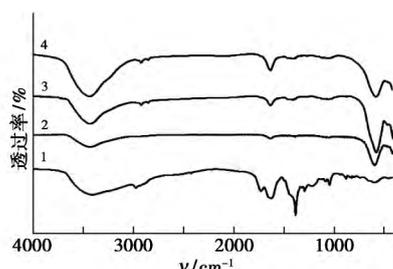


曲线1~3分别为300、400、500 °C

图2 不同煅烧温度下CoFe₂O₄的XRD

Fig.2 XRD Patterns of CoFe₂O₄ samples sintered at different temperatures

对所得铁酸钴凝胶和不同温度下煅烧后的样品进行了红外光谱的表征,结果如图3所示。在3 423、1 632 cm⁻¹出现两个明显的吸收峰,分别对应于吸附水O—H基团的伸缩和弯曲振动。对CoFe₂O₄凝胶来说,1 725 cm⁻¹处的吸收峰是柠檬酸中的C=O键振动引起的,而1 380 cm⁻¹处的强吸收峰归为NO₃⁻的伸缩振动^[20]。烧结后的样品在400~600 cm⁻¹范围内出现了两个强峰,分别对应于尖晶石型化合物中Fe(III)—O和Co(II)—O键的骨架振动,这两个峰的出现证明了经高温处理后的钴前驱体转化为尖晶石型CoFe₂O₄。



曲线1~4分别为凝胶、300、400、500 °C

图3 CoFe₂O₄凝胶和不同温度烧结后的红外光谱图

Fig.3 FT-IR Spectra of the CoFe₂O₄ gel and samples sintered at different temperatures

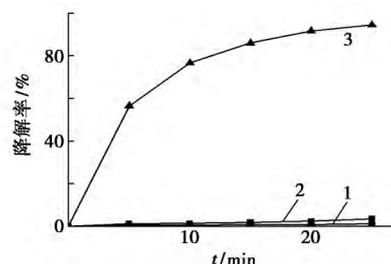
2.2 复合铁酸盐纳米材料的催化降解性能

催化降解性能条件均为300 °C烧结的CoFe₂O₄/PMS、(50 mg/L, pH 9.0) AO7溶液,具体条件以实际实验为准。

2.2.1 协同效应对AO7降解率的影响

不同催化剂对AO7催化降解的影响如图4所示。分别加入PMS、CoFe₂O₄、CoFe₂O₄/PMS到

80 mL AO7溶液中,当反应25 min时,对AO7溶液的降解率分别为3.58%、1.25%和94.50%。由图可知,单一的CoFe₂O₄和PMS对AO7染料几乎没有降解,CoFe₂O₄/PMS复合催化剂对AO7的降解率达到了94.50%。其主要原因是铁酸钴与PMS之间的协同效应^[11,13]。在CoFe₂O₄/PMS体系中,自由基的产生过程如下:催化剂表面的Co(II)可以直接和PMS中的HSO₅⁻反应产生SO₄^{•-}自由基,反应后生成的Co(III)和催化剂表面的Fe(III)与HSO₅⁻反应生成SO₅^{•-}自由基,同时金属离子被还原成二价,Co(II)和Fe(II)均可与HSO₅⁻反应直接产生强氧化性SO₄^{•-}自由基,强氧化性自由基的存在能够很好地降解AO7。



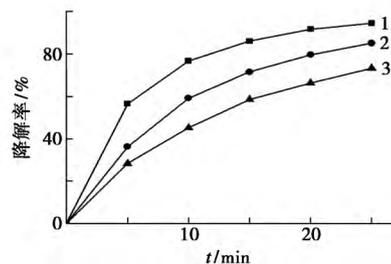
曲线1~3分别为CoFe₂O₄、PMS、CoFe₂O₄/PMS

图4 不同催化剂对AO7的催化降解

Fig.4 Degradation of acid orange 7 by different catalytic systems

2.2.2 催化剂煅烧温度影响

催化剂煅烧温度对AO7催化降解的影响如图5所示。从图5可以看出,不同温度下煅烧的样品表现出不同催化活性,随催化剂煅烧温度的升高,酸性橙7的降解率呈下降趋势,当分别加入300、400、500 °C煅烧后的CoFe₂O₄催化剂,反应进行25 min后,酸性橙7的降解率分别为94.5%、85.09%、73.33%,可见,300 °C煅烧后的样品具有最好的催化效果。



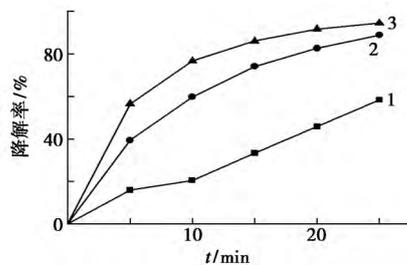
曲线1~3分别为300、400、500 °C

图5 催化剂煅烧温度对降解率的影响

Fig.5 Influence of sintered temperatures of CoFe₂O₄ on acid orange 7 degradation

2.2.3 溶液 pH 值对 AO7 降解率的影响

溶液 pH 会对催化降解过程产生显著的影响,为此,通过改变 AO7 溶液的 pH 值研究其对 AO7 降解率的影响。实验中选定溶液为 pH 3.0、6.0、9.0 结果如图 6 所示。从图中可以看出,随着溶液 pH 的升高,即碱性增强,降解率不断升高。当 pH 9.0 时,AO7 的降解率达到 94.50%,当 pH 3.0、6.0 时,降解率分别为 58.41%、88.89%。可以看出酸性条件下,降解效果较差,中性及碱性环境是 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 复合催化剂的适用范围。其主要原因是:酸性条件下,不利于 HSO_5^- 中的 $\text{O}-\text{O}\cdot$ 键与 H^+ 间氢键的形成,因此 HSO_5^- 与催化剂间的反应被抑制,而在中性和碱性条件下,更有利于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成,使磁性 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 表现出更高的催化活性^[21]。



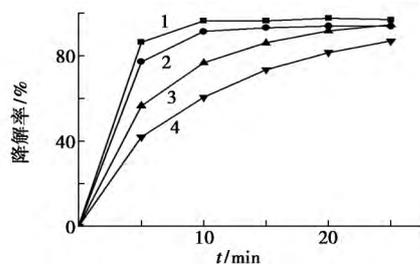
曲线 1~3 分别为 pH 3.0、6.0、9.0

图 6 溶液 pH 对 AO7 降解效率的影响

Fig.6 Effects of initial pH on acid orange 7 degradation

2.2.4 染料浓度的影响

分别选取初始浓度为 20、30、50、70 mg/L 的酸性橙 7 溶液,研究溶液初始浓度对催化效率的影响,结果如图 7 所示。从图中看出,初始浓度对酸性橙 7 降解率的影响很大,随着反应时间的增加,污染物的浓度均不断减小。但当污染物浓度较低时,初始降解速度明显较快,当 AO7 浓度为 20、30、50 mg/L 时,反应 25 min 后 AO7 的降解率均达到了 94%,而当酸性橙 7 浓度为 70 mg/L 时,



曲线 1~3 分别为 20、30、50、70 mg/L

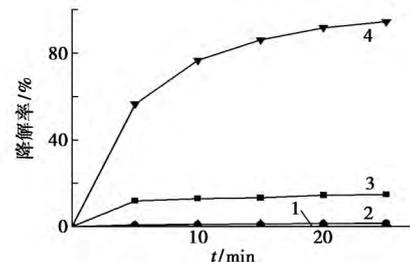
图 7 初始浓度对 AO7 催化降解的影响

Fig.7 Influence of initial concentration on acid orange 7 degradation

降解率只有 87%。其原因主要是在溶液中氧化性物种浓度不变的情况下,染料浓度增大,使多余的染料分子不能被氧化降解,从而导致降解率的降低。因此,对于高浓度的污染物,则需更多的活性自由基和较长反应时间才能彻底去除。

2.2.5 无机氧化剂对 AO7 降解率的影响

图 8 给出了磁性铁酸钴和不同氧化剂结合对 AO7 降解的影响。在 AO7 溶液加入相同浓度的 KHSO_5 (PMS)、 H_2O_2 (HP)、 KBrO_3 (PB) 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (PDS) 氧化剂进行催化实验。结果显示, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PB}$ 体系和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PDS}$ 体系几乎没有降解 AO7,在 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HP}$ 体系中,AO7 溶液的降解率仅有 14.86%,而 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系中,相同时间内 AO7 降解率达到了 94.50%。因此 CoFe_2O_4 与 PMS 是最佳组合^[11]。其主要原因是: $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{HP}$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PB}$ 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PDS}$ 体系的最佳反应条件应为酸性,碱性条件不易产生强氧化性的自由基^[22];而 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系可在较宽 pH 范围内产生自由基,且不对称结构的 PMS 更容易被激发和活化。



曲线 1~4 分别为 KBrO_3 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 H_2O_2 、 KHSO_5

图 8 无机氧化剂对 AO7 降解的影响

Fig.8 Effects of inorganic oxidant on acid orange 7 degradation

3 结论

以天然纤维素-滤纸为模板,通过溶胶-凝胶技术成功制备了兼具磁性和催化活性的双效 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 复合催化剂,并对催化剂的催化性能进行了研究,系统考察了协同效应、催化剂煅烧温度、溶液 pH 值、无机氧化剂和染料浓度对染料降解率的影响。结果表明,300 °C 煅烧后的 CoFe_2O_4 能高效活化 PMS 产生强氧化性的自由基,对碱性 AO7 溶液表现出高效的降解。

参考文献:

- [1] 李晓静,郑宾国,姜灵彦,等.紫外光辐照下 Oxone 试剂催化降解水中典型抗生素磺胺甲唑[J].化学试剂,2018,40(10):988-992.

- [2] 谷得明, 郭昌胜, 冯启言, 等. 基于硫酸根自由基的高级氧化技术及其在环境治理中的应用 [J]. 环境化学, 2018, **37**(11): 2 489-2 509.
- [3] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**(20): 4 790-4 797.
- [4] 程健, 高佳佳, 杨帆, 均相 Co(II)/过一硫酸氢盐体系中染料罗丹明 B 的降解 [J]. 科技创新与应用, 2016, (2): 116-118.
- [5] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**(13): 3 705-3 712.
- [6] CHEN X Y, QIAO X L, WANG D G, et al. Kinetics of oxidative decolorization and mineralization of acid orange 7 by dark and photoassisted Co^{2+} -catalyzed peroxymonosulfate system [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(4): 802-808.
- [7] 徐浩, 张静, 张古承, 等. 钴锰双金属氧化物催化过硫酸钾降解酸性橙 7 的研究 [J]. 中国环境科学, 2017, **37**(8): 2 963-2 969.
- [8] SHI P H, DAI X F, ZHENG H A, et al. Synergistic catalysis of Co_3O_4 and graphene oxide on $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$ catalysts for degradation of orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals [J]. *Chem. Eng. J.*, 2014, **240**: 264-270.
- [9] DU Y C, MA W J, LIU P X, et al. Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles supported on titanate nanotubes ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TNTs}$) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2016, **308**: 58-66.
- [10] LIN K Y A, LIN J T, LU X Y, et al. Electrospun magnetic cobalt-embedded carbon nanofiber as a heterogeneous catalyst for activation of oxone for degradation of amaranth dye [J]. *J. Colloid Inter. Sci.*, 2017, **505**: 728-735.
- [11] DENG J, SHAO Y S, GAO N Y, et al. CoFe_2O_4 Magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2013, **262**: 836-844.
- [12] DING Y, ZHU L, WANG N, et al. Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol a with nanoscaled magnetic CuFe_2O_4 as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate [J]. *Appl. Catal. B*, 2013, **129**: 153-162.
- [13] REN Y M, LIN Q, MA J, et al. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosin MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}$ and Zn) as heterogeneous catalysts in the water [J]. *Appl. Catal. B*, 2015, **165**: 572-578.
- [14] DENG J, FENG S F, MA X Y, et al. Heterogeneous degradation of orange II with peroxymonosulfate activated by ordered mesoporous MnFe_2O_4 [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2016, **167**: 181-189.
- [15] YAO Y J, CAI Y M, LU F, et al. Magnetic recoverable MnFe_2O_4 and MnFe_2O_4 -graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2014, **270**: 61-70.
- [16] 贾冬玲, 王梦亚, 李顺, 等. 天然纤维素物质模板制备功能纳米材料研究进展 [J]. 科学通报, 2014, **59**(15): 1 369-1 381.
- [17] CHAI F, WANG L J, XU L L, et al. Degradation of dye on polyoxotungstate nanotube under molecular oxygen [J]. *Dyes Pigments*, 2008, **76**(1): 113-117.
- [18] YU D H, YU X D, WANG C H, et al. Synthesis of natural cellulose-templated TiO_2/Ag nanosponge composites and photocatalytic properties [J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2012, **4**(5): 2 781-2 787.
- [19] LI S, QI D M, HUANG J G. Natural cellulose based self-assembly towards designed functionalities [J]. *Curr. Opin. Colloid In.*, 2018, **35**: 1-8.
- [20] CHEN L W, DING D H, LIU C, et al. Degradation of norfloxacin by CoFe_2O_4 -GO composite coupled with peroxymonosulfate: a comparative study and mechanistic consideration [J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, **334**: 273-284.
- [21] QI C D, LIU X T, MA J, et al. Activation of peroxymonosulfate by base: implications for the degradation of organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2016, **151**: 280-288.
- [22] SHARMA R, KUMAR V, BANSAL S, et al. Assortment of magnetic nanospinel for activation of distinct inorganic oxidants in photo-Fenton's process [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2015, **402**: 53-63.