

CoFe₂O₄ 纳米磁性粒子的制备及降解染料的研究

许春波,姚玉元,吕汪洋,黄三庆

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室,杭州 310018)

摘 要: 开发高效活化过一硫酸氢钾(PMS)的环保催化剂是环境催化领域一个崭新而极具挑战性的研究课题。本文采用水热法制备具有催化和磁性分离双重特性的纳米粒子 CoFe₂O₄。通过 XRD、XPS、VSM 等对其进行表征,以染料亚甲基蓝(MB)为探针化合物,以 PMS 为氧化剂,考察 CoFe₂O₄ 的催化性能。结果表明,10 min 内 CoFe₂O₄ 对 MB 的去除率高达 98%,并且经磁性分离重复使用 6 次以后,其催化活性基本不变,表明 CoFe₂O₄ 具有良好的重复使用性,而且 CoFe₂O₄ 还能够催化降解酸性橙 7、弱酸性桃红、活性艳橙、碱性绿 1 和活性艳红等多种染料。采用抗坏血酸为自由基捕获剂,结合电子顺磁共振波谱证实了 CoFe₂O₄/PMS 催化体系的氧化活性种主要为 SO₄^{•-}与 •OH,并推测了其催化反应机理。

关键词: CoFe₂O₄;催化氧化;PMS 活化;染料

中图分类号: X791

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 01-0001-07

0 引 言

近年来,由于过一硫酸氢钾(peroxymonosulfate, PMS)可产生强氧化性活性种硫酸根自由基(SO₄^{•-}, 氧化电位 2.5~3.1 V),与传统氧化剂双氧水相比具有氧化性强、便于储存和运输等特点,因此 PMS 在降解有机污染物方面特别备受关注^[1-3]。

传统活化 PMS 的方法主要有辐射分解、紫外光解、高温热解、过渡金属催化等。虽然辐射、紫外光、高温热活化 PMS 具有一定的效果,但存在着活化时间长、成本高等缺点。在过渡金属催化中,Co(II)被认为是最有效的催化剂^[4],然而均相 Co²⁺/PMS 体系存在 Co²⁺与反应溶液无法分离,导致处理的废水中含有 Co²⁺,钴离子的存在不仅带来了二次污染,而且还严重危害了人的身体健康。因此,发展非均相钴催化剂,减少催化剂中 Co 的溢出量是该技术得以发展和应用的突破口。目前,非均相钴

催化剂包括负载型钴催化剂和氧化型钴催化剂。其中,负载型钴催化剂的载体主要有石墨烯^[5]、二氧化硅^[6]、活性炭^[7]等。氧化型钴催化剂主要包括 CoO、Co₂O₃、Co₃O₄ 等,这些氧化物都具有一定催化活化 PMS 的能力。在众多形态的钴氧化物中,纳米 Co₃O₄ 催化剂因具有比表面积大、结构稳定、Co 溶出量小等特点被广泛关注。但是,纳米 Co₃O₄ 因颗粒尺寸小,分离困难,限制了其进一步应用。因此,制备高催化活性且易分离的纳米 Co₃O₄ 催化剂是研究者始终努力的方向。

近年来,磁性纳米催化剂因具有良好的磁学和催化特性,可以通过磁铁实现催化剂与反应液的有效分离,因此在催化领域被广泛研究^[8-9]。为此,研究者试图在 Co₃O₄ 中引入铁基的磁性催化剂,使 Co₃O₄ 不仅具有良好的催化性能,而且还具有易分离的特性。Panneerselvam 等^[10]通过共沉淀法在 400 °C 条件下焙烧制备了 CoFe₂O₄,该催化

收稿日期: 2015-12-05 网络出版日期: 2016-12-09

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51133006);国家自然科学基金项目(51103133, 51302246);浙江省自然科学基金项目(LY14E030015)

作者简介: 许春波(1973-),男,浙江杭州人,主要从事功能性催化材料方面的研究。

通信作者: 姚玉元, E-mail: yyy0571@126.com

剂不仅能降解直接蓝-71,而且还可磁性分离重复使用。Yang等^[11]在300~700℃条件下采用热氧化法合成了一系列 CoFe_2O_4 ,考察了不同 CoFe_2O_4 降解2,4-二氯苯酚的性能。尽管 CoFe_2O_4 磁性催化剂已有少量报道,但是其合成条件比较复杂,制备温度高,能耗较大,限制了其进一步应用。本文采用温和绿色的水热法在200℃条件下反应,制备了纳米磁性催化剂 CoFe_2O_4 ,不仅巧妙解决了环境催化领域活化PMS的钴催化剂难分离的技术难题,而且制备方法相对简单、绿色环保,为处理日益严重的废水污染开拓了新思路,提供了新方法。

1 试验

1.1 催化剂的制备

分别称取2.58 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.78 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和6.30 g 柠檬酸,溶解在去离子水中,经搅拌得淡褐色溶液,然后加入1.00 g 明胶蛋白升温至40℃,搅拌形成蛋白质胶体溶液,用氨水调节pH值至7~8,最后将溶液放置在聚四氟乙烯高压反应釜中,在200℃下反应24 h,反应物采用乙醇和蒸馏水多次清洗,经真空干燥可得 CoFe_2O_4 。采用上述同样方法,可制得 Fe_3O_4 和 Co_3O_4 。

1.2 催化实验及分析方法

1.2.1 催化剂的表征

采用ARL XTRA型X射线衍射分析仪对样品进行XRD测试,3H-2000PS1型静态容量法比表面及孔径分析仪对样品的比表面积及孔径进行测试,样品的磁性利用VSM7407型振荡样品磁强计进行测试,利用X射线光电子能谱仪对样品表面成分和价态进行分析,采用Bruker A300型电子顺磁共振波谱仪测试催化反应中的自由基。

1.2.2 催化性能的测试

称取一定量的催化剂放入染料溶液中,然后放置在恒温振荡器中,再加入一定量的PMS开始反应计时。每隔一定时间取一定量的染料溶液采用UV-Vis检测染料的最大吸收波长处的吸光度 A_t ,根据郎伯-比尔定律计算溶液吸光度与浓度的关系: $C_t/C_0 = A_t/A_0$, C_t 为 t 时间染料溶液的浓度值(mol/L), C_0 为染料的初始浓度值(mol/L), A_t 为 t 时间所对应的吸光度, A_0 为染料溶液初始浓度所对应的吸光度。通过不同时间溶液浓度变化来计算染料的去除率,其计算公式为:染料去除率 $R/\% = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

利用X射线衍射分析仪分别对 CoFe_2O_4 、 Fe_3O_4 和 Co_3O_4 进行表征,结果如图1所示。 CoFe_2O_4 、 Fe_3O_4 和 Co_3O_4 在 $2\theta = 24.05^\circ$ 、 34.30° 、 42.70° 、 57.85° 均出现了衍射峰,对应的晶面分别为(220)、(311)、(400)、(511),这表明三种催化剂均具有尖晶石结构(JCPDS 22-1086,一般表示为 AB_2O_4);在 $2\theta = 14.45^\circ$ 时, Co_3O_4 具有特征衍射峰,而 Fe_3O_4 没有明显的特征衍射峰;在 $2\theta = 62.50^\circ$ 时, Fe_3O_4 具有特征衍射峰,而 Co_3O_4 没有明显特征衍射峰,然而 CoFe_2O_4 在 14.45° 和 62.50° 分别具有 Fe_3O_4 和 Co_3O_4 特征衍射峰,这初步表明合成的 CoFe_2O_4 含有 Fe_3O_4 和 Co_3O_4 ,是 Fe_3O_4 和 Co_3O_4 的混合物,这与文献[11]基本吻合。

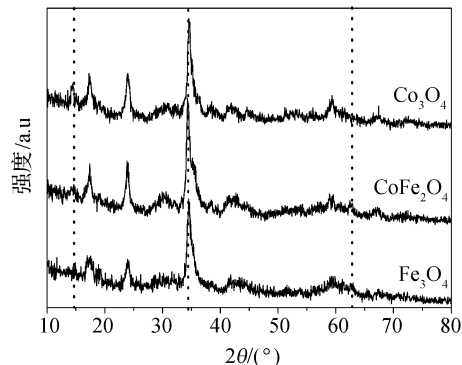
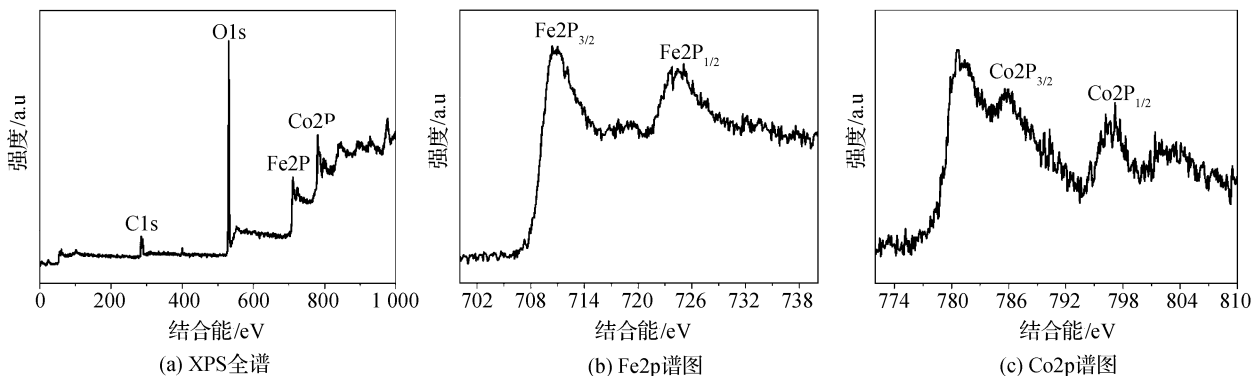


图1 Co_3O_4 、 Fe_3O_4 和 CoFe_2O_4 的XRD谱图

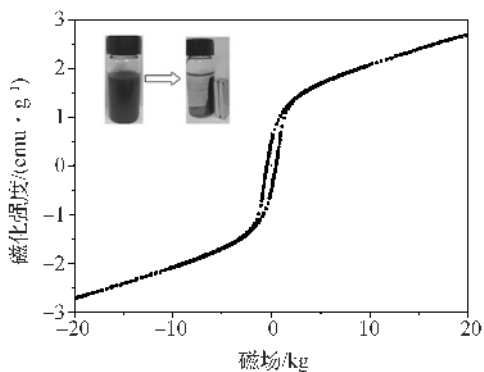
2.2 X射线光电子能谱分析

图2为样品 CoFe_2O_4 的XPS图谱,其中图2(a)为 CoFe_2O_4 的全谱图。从图2(a)中可知,在285、532、711和781 eV处的峰分别对应C1s、O1s、Fe2p、Co2p的特征吸收峰,其中C1s为系统的校正峰。图2(b)和图2(c)分别为Fe2p和Co2p轨道光电子能谱峰的放大图,图2(b)在711和724 eV处的峰分别为 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 的吸收峰,与文献报道 Fe_3O_4 的Fe2p轨道光电子能谱标准峰一致^[12]。参考文献[13,14],结合图2(c)分析,796 eV处的峰属于Co(II),787和804 eV的峰为其伴随的卫星峰,780 eV的峰归属于Co(III),这说明是典型 Co_3O_4 的XPS图谱。由此可见, CoFe_2O_4 是 Fe_3O_4 和 Co_3O_4 的混合物,这与XRD的结果基本一致。

图 2 样品 CoFe₂O₄ 的 XPS 谱图

2.3 CoFe₂O₄ 的磁滞分析

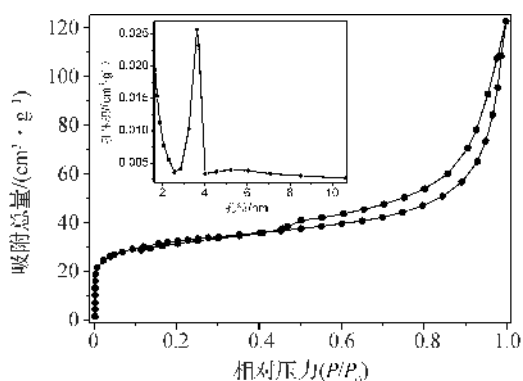
图 3 显示了 CoFe₂O₄ 的磁滞回线,CoFe₂O₄ 的磁滞环是关于原点对称的非线性磁滞回线,样品在常温下表现出了良好的磁性特征,饱和磁化强度和矫顽力分别为 2.6998 emu/g 和 460.14 G。强磁性特征使得纳米粒子 CoFe₂O₄ 在外界磁场作用下 2 min 内即可从溶液中分离,达到循环利用的效果,如图 3 插图所示,表明催化剂 CoFe₂O₄ 具有良好的重复使用性能。

图 3 CoFe₂O₄ 的磁滞回线

注:插图为磁铁吸引样品瓶中 CoFe₂O₄ 的示意图。

2.4 孔径分布及比表面积分析

CoFe₂O₄ 的比表面积和孔径分布通过氮气吸附法进行测试,如图 4 所示。当 P/P_0 较低时,吸附总量随着相对压力的增加而缓慢增大;当 P/P_0 较高时(>0.8),吸附总量随着相对压力增加而快速增大,这与 IV 型吸附等温线的特点一致,同时图中具有的 H3 型迟滞环是由于样品中含有微小孔径所形成的,这与利用 BJH 法得出的孔径分布一致(图 4 插图),从图中可以看出 CoFe₂O₄ 的孔径主要分布在 2.5~4 nm 之间。利用 BET 方法可进一步计算得到 CoFe₂O₄ 的比表面积为 115.6 m²/g。

图 4 CoFe₂O₄ 的吸附脱附曲线

注:插图为 CoFe₂O₄ 的孔径分布。

2.5 CoFe₂O₄ 催化性能测试

2.5.1 CoFe₂O₄ 降解染料的性能

为了考查 CoFe₂O₄ 的催化性能,选择了亚甲基蓝(MB)作为研究对象,考察其在不同实验条件下的催化氧化性能,如图 5(a)所示。由图可知,仅 CoFe₂O₄ 存在时,MB 的去除率几乎不变,说明单独 CoFe₂O₄ 不具有吸附或者氧化效果;仅 PMS 或 Fe₃O₄ 与 PMS 共存时,9 min 后 MB 的去除率分别为 5.09 %与 9.69 %,表明在仅仅 PMS 存在时,MB 的去除比较缓慢,而且当 Fe₃O₄ 与 PMS 共存时,MB 的去除仍然不明显;当 Co₃O₄ 或 CoFe₂O₄ 与 PMS 共存时,分别在 4 min 和 7 min 内几乎可完全去除 MB,这说明 Co₃O₄ 与 CoFe₂O₄ 均具有良好的催化性能,与 Co₃O₄ 相比,CoFe₂O₄ 不仅保持了较好的催化特性,而且还表现出了 Co₃O₄ 不具有的磁学性能(图 3)。图 5(b)为 MB 催化氧化前后的紫外可见光谱图,开始前 MB 在 663 nm 和 291 nm 处有着较强的吸收峰,当催化氧化结束后,MB 在 250~700 nm 的波长范围内没有吸收峰,这表明 MB 的降解较为完全。

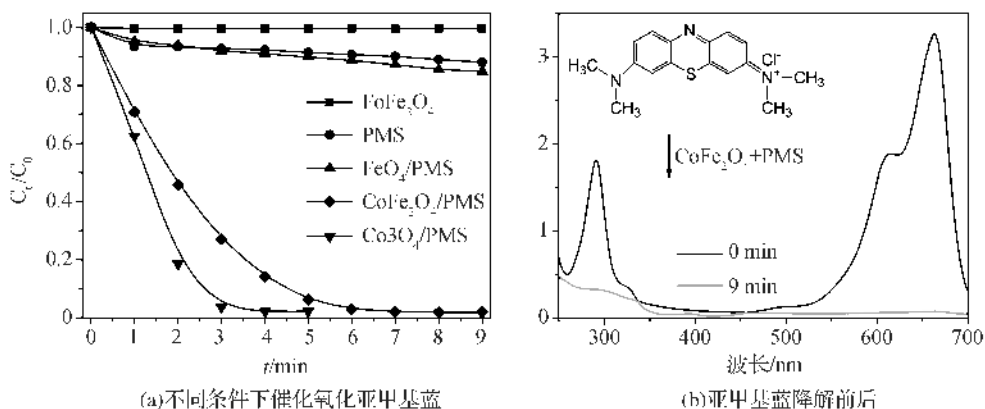


图5 亚甲基蓝的紫外可见光谱图变化

(MB: 2.5×10^{-5} M, CoFe_2O_4 : 0.4 g/L, Fe_3O_4 : 0.4 g/L, Co_3O_4 : 0.4 g/L, PMS: 0.3 mM, 温度: 25℃, pH: 7)

2.5.2 催化剂的重复使用性

催化剂在使用过程中的重复使用性能至关重要。为此,本文设计实验考察了 CoFe_2O_4 的重复使用性能,在相同的条件下进行重复性实验,一次实验结束后利用磁铁将催化剂从溶液中分离出来,并将所分离的催化剂加入到相同量的 MB 染料溶液中继续反应,按照上述步骤重复 5 次,结果如图 6 所示。从图中可见,第一次重复使用后,在 9 min 内 MB 的去除率高达 98%,然而在重复 6 次后,14 min 内染料的去除率仍然可达 98%,这表明 CoFe_2O_4 重复使用 6 次后仍然保持着较高的催化性能,其催化活性没有明显降低,这说明 CoFe_2O_4 具有良好的重复使用性。

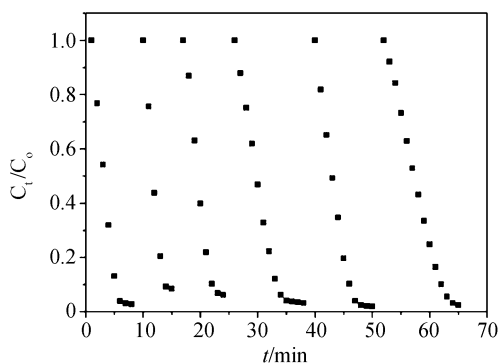
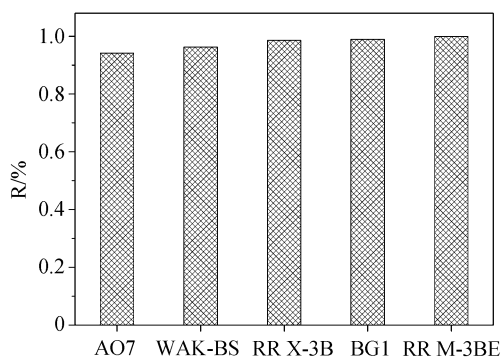


图6 CoFe_2O_4 催化降解亚甲基蓝的重复使用性能
(MB: 2.5×10^{-5} M, CoFe_2O_4 : 0.4 g/L, PMS: 0.3 mM, 温度: 25℃, pH: 7)。

2.5.3 催化降解不同染料

为进一步阐述 CoFe_2O_4 活化 PMS 对染料的催化降解效果,还考察了 CoFe_2O_4 /PMS 催化体系对酸性橙 7(AO 7)、弱酸性桃红(WAK-BS)、活性艳橙(RR X-3B)、碱性绿 1(BG 1)和活性艳红(RR M-3BE)等染料的降解效果,实验结果如图 7 所示。图 7 表明在 9

min 内各种染料的去除率均可达到 95% 以上。这说明 CoFe_2O_4 /PMS 催化体系能够对染料废水中的大多数染料都能有效降解,具有广阔的实际应用前景。

图7 CoFe_2O_4 降解不同染料

(MB: 2.5×10^{-5} M, CoFe_2O_4 : 0.4 g/L, PMS: 0.3 mM, 温度: 25℃, pH: 7)

2.6 机理推测

为了探究 CoFe_2O_4 /PMS 催化体系的反应机理,选择了一种自由基捕获剂抗坏血酸来考察对该体系的影响,结果如图 8(a)所示。当加入抗坏血酸后,MB 的去除率明显减慢,这初步说明该催化反应主要是自由基机理。为了进一步确认自由基,采用电子顺磁共振(EPR)对该催化反应进行了分析,结果如图 8(b)所示。在电子捕获剂 DMPO 存在条件下,没有加抗坏血酸的体系出现明显的 $\text{DMPO}-\text{SO}_4^-$ 和 $\text{DMPO}-\text{OH}$ 信号峰^[15],表明 CoFe_2O_4 /PMS 体系产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基,然而在 CoFe_2O_4 /PMS 催化体系中加入抗坏血酸后, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 特征信号峰均没检测到,这进一步证实了该催化反应主要是自由基反应机理,与图 8(a)的实验结果比较吻合。

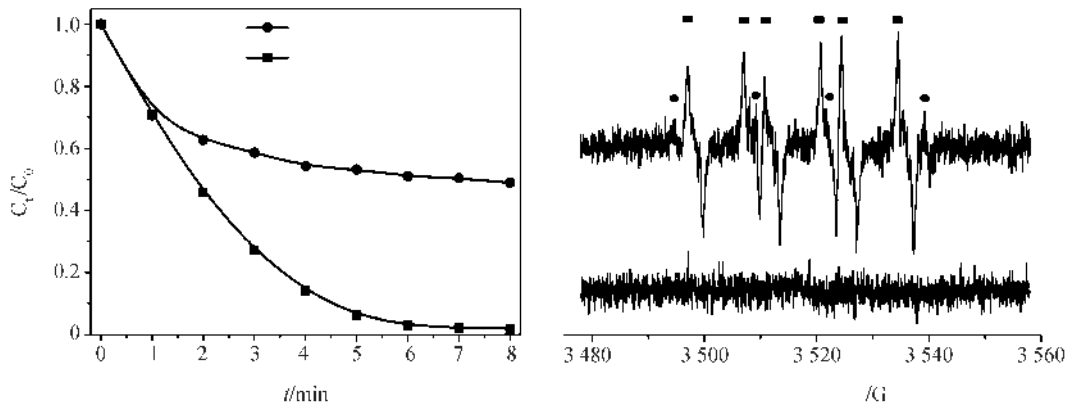


图 8 (a)抗坏血酸对 CoFe₂O₄ 催化降解亚甲基蓝的影响及(b)该反应过程的 EPR 谱图

(MB: 2.5×10^{-5} M, CoFe₂O₄: 0.4 g/L, PMS: 0.3 mM, 温度: 25℃, pH: 7, (pink): DMPO-SO₄, (green): DMPO-OH)

基于以上实验结果, CoFe₂O₄ 活化 PMS 产生活性种 SO₄^{•-} 和 •OH 的主要过程如下: 首先, Fe³⁺ 与 H₂O 作用生成 FeOH²⁺ (方程式 1), FeOH²⁺ 再与 Co²⁺ 反应生成 Fe³⁺ 和 CoOH⁺ 离子 (方程式 2)。CoOH⁺ 与 HSO₅⁻ 反应得到 SO₄^{•-} 和 CoO⁺ (方程式 3), 而且 HSO₅⁻ 可从方程式 (3) 的反应过程中得到电子产生 SO₄^{•-} 和 •OH (方程式 4, 5)。CoO⁺ 与方程 (1) 中产生的 H⁺ 反应生成 Co³⁺, Co³⁺ 进一步与 HSO₅⁻ 反应得到 Co²⁺ 和 SO₄^{•-} (方程式 6, 7)。SO₄^{•-} 和 •OH 反应生成 SO₅^{•-} (方程式 8), 而 SO₅^{•-} 与 SO₅^{•-} 之间也可反应产生 SO₄^{•-}, 并且 SO₅^{•-} 与 OH⁻ 反应产生 •OH (方程式 9, 10)^[4, 16-17]。基于上述分析, 我们推测了 CoFe₂O₄ 活化 PMS 降解染料的催化反应机理, 结果如图 9 所

示。由图 9 可知, CoFe₂O₄ 与 PMS 反应产生活性种 SO₄^{•-} 和 •OH, 这些活性种能够催化降解各种染料, 而且 CoFe₂O₄ 在催化降解染料后, 经简单磁性分离可重复使用。

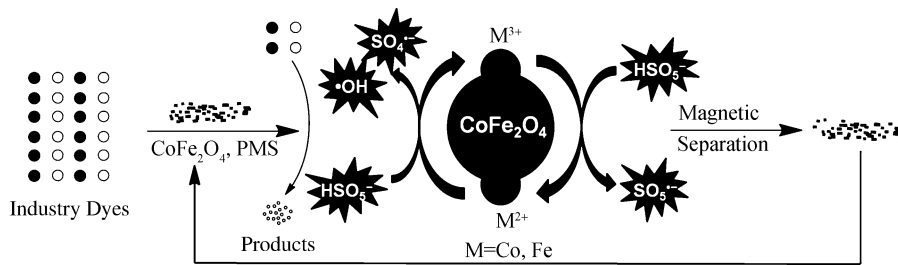
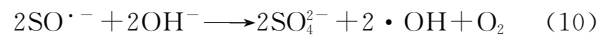
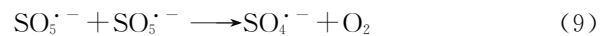
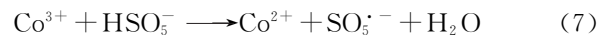
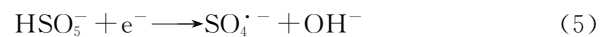
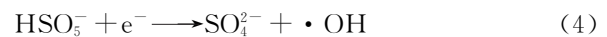
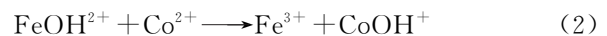


图 9 CoFe₂O₄ 催化降解染料的机理

3 结 论

a) 制备得到的纳米 CoFe₂O₄ 催化剂具有高催化活性和磁性分离的双重特性。

b) CoFe₂O₄ 可以有效地催化活化 PMS 降解 MB 等多种染料, 表现出优异的重复使用性。

c) CoFe₂O₄ 活化 PMS 降解污染物的机理主要是自由基机理, 产生的活性种是 SO₄^{•-} 和 •OH。

参考文献:

- [1] ZOU J, MA J, CHEN L W, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe (III)/Fe (II) cycle with hydroxylamine [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20): 11685-11691.
- [2] LIU X W, ZHANG T Q, ZHOU Y C, et al.

- Degradation of atenolol by UV/peroxymonosulfate: Kinetics, effect of operational parameters and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(11): 2717-2724.
- [3] QI F, CHU W, XU B B. Modeling the heterogeneous peroxymonosulfate/Co-MCM41 process for the degradation of caffeine and the study of influence of cobalt sources[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 10-18.
- [4] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4790-4797.
- [5] YAO Y J, XU C, QIN J C, et al. Synthesis of magnetic cobalt nanoparticles anchored on graphene nanosheets and catalytic decomposition of orange II[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(49): 17341-17350.
- [6] SHUKLA P R, SUN H Q, WANG S B, et al. Nanosized $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ for heterogeneous oxidation of phenolic contaminants in wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 77(2): 230-236.
- [7] SHUKLA P R, WANG S B, SUN H Q, et al. Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100(3): 529-534.
- [8] 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]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 270: 61-70.
- [9] ZHANG T, ZHU H B, CROUÉ J P. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe_2O_4 spinel in water: efficiency, stability, and mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(6): 2784-2791.
- [10] SATHISHKUMAR P, MANGALARAJA R V, ANANDAN S, et al. $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocatalysts for the photocatalytic degradation of Reactive Red 120 in aqueous solutions in the presence and absence of electron acceptors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220: 302-310.
- [11] YANG Q J, CHOI H, AL-ABED S R., et al. Iron-cobalt mixed oxide nanocatalysts: Heterogeneous peroxymonosulfate activation, cobalt leaching, and ferromagnetic properties for environmental applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88(3): 462-469.
- [12] ZHANG Y T, LI L L, MA W F, et al. Two-in-one strategy for effective enrichment of phosphopeptides using magnetic mesoporous $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystal clusters[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(3): 614-621.
- [13] NATILE M M, GLISENTI A. Study of surface reactivity of cobalt oxides; interaction with methanol [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(7): 3090-3099.
- [14] TAN B J, KLABUNDE K J, SHERWOOD P M A. XPS studies of solvated metal atom dispersed catalysts. Evidence for layered cobalt-manganese particles on Alumina and Silica [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 1991, 113(3): 855-861.
- [15] HUANG Z F, BAO H W, YAO Y Y, et al. Novel green activation processes and mechanism of peroxymonosulfate based on supported cobalt phthalocyanine catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154-155: 36-43.
- [16] YAO Y J, YANG Z H, ZHANG D W, et al. Magnetic CoFe_2O_4 -graphene hybrid: facile synthesis, characterization, and catalytic properties [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(17): 6044-6051.
- [17] GUAN Y H, MA J, LI X C, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/Peroxymonosulfate system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21): 9308-9314.

Preparation of Magnetic Nanoparticles CoFe₂O₄ and Stusy on Dyes Degradation

XU Chunbo, YAO Yuyuan, LÜ Wangyang, HUANG Sanqing

(National Engineering Lab of Textile Materials Processing Technology, Zhejiang
Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The development of environmentally friendly catalyst to effectively activate peroxymonosulfate (PMS) is a new and challenging research project in the field of environmental catalysis. In this study, CoFe₂O₄, which has catalytic property and magnetic separation, was prepared by hydrothermal method, and characterized by X-ray diffraction, XPS and VSM. The catalytic activity of CoFe₂O₄ was investigated by using methylene blue (MB) as the probe compound and PMS as the oxidant. The results showed that more than 98% MB was eliminated within 10 min, and the catalytic activity remained unchanged after magnetic separation was used 6 times. This indicates that CoFe₂O₄ owns good reusability. Besides, CoFe₂O₄ can catalytically degrade multiple dyes including Acid Orange7 (AO7), Weak Acid Pink (WAK-BS), Reactive Brilliant Orange (RR X-3B), Basic Green1 (BG1) and Reactive Red (RR M-3BE), etc. Ascorbic acid as the radical scavenger was combined with electron paramagnetic resonances (EPR) spectroscopy to identify the active species of CoFe₂O₄/PMS catalytic system, i. e. SO₄^{•-} and •OH. Moreover, the mechanism of catalytic reaction was speculated.

Key words: CoFe₂O₄; catalytic oxidation; PMS activation; dyes

(责任编辑:唐志荣)