

核壳复合催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}(\text{II})$ 的制备 及催化降解甲基橙的研究

江银枝,袁辉强,李 静,王天琦

(浙江理工大学化学系,杭州 310018)

摘 要: 为了高效经济地处理染料废水,以四氧化三铁、多巴胺、醋酸铜为原料,制备核壳复合催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}^{2+}$ 。利用红外光谱、固体漫反射光谱、X射线光电子能谱、X射线衍射光谱对催化剂的组成和结构进行表征。考察温度、双氧水用量、催化剂用量、体系 pH 值和电解质对催化剂活化双氧水降解甲基橙活性的影响,研究不同浓度甲基橙降解动力学过程,并利用高锰酸钾法和高效液相色谱法测定和分析降解液的化学需氧量 COD 和降解产物。还采用自由基抑制实验和自由基捕获实验对机理进行验证。结果表明:温度升高、体系 pH 值增大、双氧水用量增加、催化剂用量增多,有利于甲基橙的降解去除;加入氯化物、硫酸盐、硝酸盐不影响甲基橙的去除效果,而加入溴化物和亚硝酸盐则会抑制甲基橙的降解。甲基橙降解产物中存在草酸、顺丁烯二酸和二氧化碳,降解完成后降解液的 $\text{COD}_{\text{Mn}}=1.5\sim 7.8\text{ mg/L}$ 。制备所得催化剂与染料结合具有饱和性,甲基橙的降解过程符合米氏方程,这说明催化剂具备仿酶活性,能活化双氧水产生羟基自由基,羟基自由基进攻甲基橙分子,实现甲基橙的开环降解直至矿化。该研究结果将为实现多相催化氧化去除染料技术提供理论与实验依据。

关键词: 核壳材料;多相催化;制备;染料降解;自由基机理

中图分类号: O61

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)03-0251-08

0 引 言

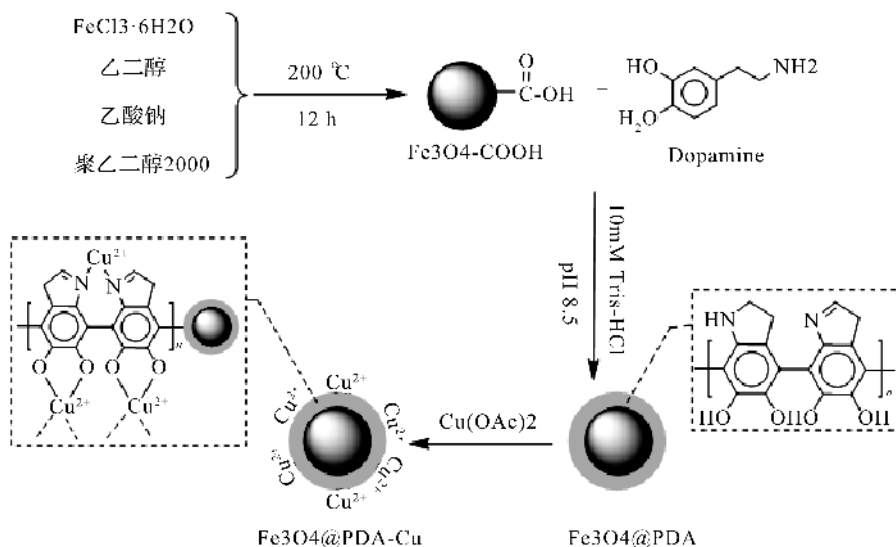
治理环境污染是 21 世纪的重大问题,保护水资源是 21 世纪最大的挑战之一。随着工业化的发展,工业废水排放污染对水生生态系统和健康用水影响深远。因此,开发高效便捷的治理废水的新方法刻不容缓。现行方法中物理法^[1-2]、化学法^[3-7]、生物法^[8-10]存在各自的优缺点,难以单独处理各种废水。目前工业处理均是两种或多种方法的联合处理,物理法主要用于深度处理,化学法主要用于预处理,生物法是目前运用较多的主要手段。染料废水^[11]是水污染的重要来源之一,具有良好的光热稳定性,在氧化、水体生物、光照、氯代等条件下稳定,难以去除,且其色度高、COD 高,透光性差,具有“三致”毒性,影响自然景观、水体生物和人类健康。2013 年 1 月 1 日新的《纺织染整工业水污染物排放标准》GB 4287—2012 的实施,

2015 年《水污染防治行动计划》—“水十条”的推进,使得传统的染料废水的去除技术受到了挑战,迫切需要新的方法和技术进行染料的去除。高级氧化技术和生物法(菌法和酶技术)在染料废水处理领域受到了广泛关注。高级氧化技术的热点是开发 O_2 、 H_2O_2 等的活化剂^[12],产生活性氧自由基,进行染料的氧化降解矿化。生物法的热点之一是开发仿生催化剂,即模拟酶技术^[13-14],实现染料的仿生催化降解。过渡金属配合物催化剂的制备及固载和催化性能的研究是这两种技术共同关注的热点。为此本文延续课题组前期研究^[14-15],通过聚多巴胺的黏附作用,纳米磁性核的可回收性能,制备核壳材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$,进一步将金属活性中心 Cu^{2+} 通过配位键负载在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 上,得到催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}^{2+}$ (图 1 所示),本文对其制备、表征和活化双氧水进行甲基橙的降解效率、机理、降解产物进行了探讨。

收稿日期:2017-10-16 网络出版日期:2017-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21472174,21602201)

作者简介:江银枝(1973—),女,湖北鄂州人,副教授,博士,主要从事配位化学、分析化学等方面的研究。

图1 催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA-Cu}$ (II) 的制备路线

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

GTCS-2014 型水浴恒温振荡器(常州朗越仪器制造有限公司), Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪(IR, 美国 Nicolet 公司), DX-2700 型 X 射线衍射分析仪(XRD, 上海精密仪器仪表有限公司), XPS K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔公司), LC-20AT 型高效液相色谱仪(HPLC, 日本岛津公司), UV-2450 型紫外可见分光光度计(上海宝曼生物科技有限公司), UNICO2000 型可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司)。

六水合氯化铁, 乙二醇, 乙酸钠, 聚乙二醇, 醋酸铜, 氯化铜, 硫酸铜, 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN), 三羟甲基氨基甲烷(Tris-HCl), 乙二胺四乙酸二钠(EDTA), 双氧水, 甲基橙, 氯化钠, 硫酸钠, 硝酸钾, 溴化钾, 亚硝酸钠等, 所有的试剂均为市售商品, 分析纯, 没有进一步纯化; 水为纯水; 液相色谱所用甲醇为色谱纯。

1.2 催化剂的制备

向反应器中依次加入六水合氯化铁(1.35 g, 5 mmol)、乙二醇(40 mL)、乙酸钠(3.60 g, 45 mmol)、聚乙二醇 2000(2.00 g), 搅拌混匀, 然后将混合物倒入反应釜中, 于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h 后, 冷却至室温, 过滤, 滤饼顺次用水、无水乙醇洗涤, 磁铁分离干燥得 Fe_3O_4 纳米颗粒。

向反应器中依次加入 Fe_3O_4 (0.20 g), Tris-HCl 缓冲溶液($\text{pH}=8.5$, 100 mL), 超声分散后加入盐酸多巴胺(0.20 g), 室温条件下超声反应 12 h

后, 过滤, 滤饼用水、无水乙醇洗涤, 磁铁分离干燥得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 。

向反应器中依次加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ (0.05 g), Tris-HCl 缓冲溶液缓冲溶液($\text{pH}=8.5$, 100 mL), 超声分散后加入 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 溶液(0.1038 mol/L, 4 mL), $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 6 h 后, 冷却, 过滤, 滤饼用水、无水乙醇洗涤, 磁铁分离干燥得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA-Cu}$ 。

反应器中准确加入 Cu 量(n_1 , mmol), 反应结束后合并所有滤液和洗涤液, 采用 EDTA 络合滴定, PAN(1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚)为指示剂, 测定合并液中 Cu 量(n_2 , mmol), 则 Cu 的负载量(P , mmol/g)计算如下:

$$P = \frac{n_1 - n_2}{m_{\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}}} \quad (1)$$

1.3 催化剂的表征

用 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪分析表面基团。采用 DX-2700 型 X 射线衍射分析仪对催化剂进行物相分析。利用 UV-2450 型紫外可见分光光度计来分析催化剂表面过渡金属离子及其配合物的结构。催化剂表面的元素分布采用 XPS K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪分析。同时用 LC-20AT 型高效液相色谱仪进行降解产物的跟踪。

1.4 甲基橙的降解

甲基橙浓度为 30 mg/L, 双氧水用量 12 mmol/L, 温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 催化剂浓度为 10 mg/L, $\text{pH}=9$, 跟踪波长为 463 nm。

$$\text{脱色率}/\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

用 HPLC 分析降解液, 采用外标保留时间定性确定降解产物。HPLC 条件: ODS-SP C18 $5\text{ }\mu\text{m}$

(4.6 mm×150 mm);流动相: $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=2:8$;流速:1.0 mL/min;进样量:20 μL ;检测器:SPD-15C型检测器。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的制备

依据表1中所述的工艺条件,在不同条件下进行了催化剂的制备,表1同时给出了不同条件下制备的催化剂的Cu的负载量。对实验编号1、2、3制备的催化剂进行甲基橙的降解实验,结果见图2。对实验编号3、4、5制备的催化剂的催化效果进行实验,实验结果见图3。

表1 催化剂的制备条件与 Cu^{2+} 负载量

实验编号	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	铜盐	Cu^{2+} 负载量/(mmol·g $^{-1}$)
1	60	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	1.0
2	70	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	1.2
3	80	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	1.2
4	80	CuCl_2	1.0
5	80	CuSO_4	2.0

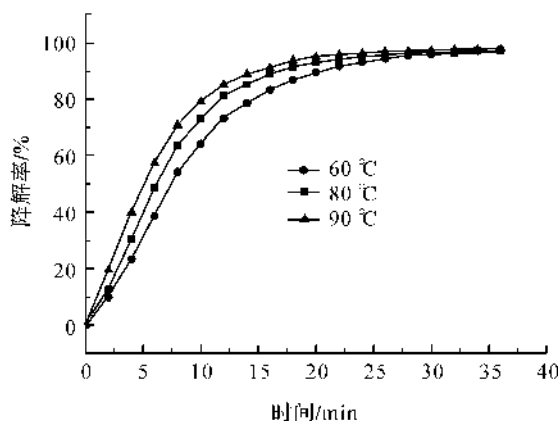


图2 不同温度下制备的催化剂的催化效果

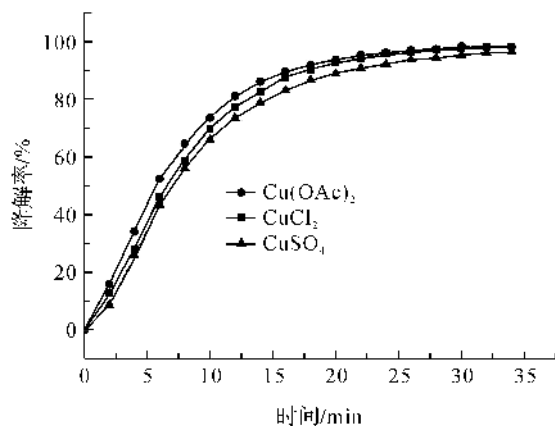


图3 不同铜盐制备的催化剂的催化效果

表1的数据显示不同的温度、不同的铜盐制备的催化剂的铜负载量有差异。温度的升高,有利于

Cu的配位负载。从图2可以发现70 $^{\circ}\text{C}$ 和80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的制备的催化剂Cu负载量一样,但80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的制备的催化剂催化甲基橙的降解效率更好。说明温度升高有利于Cu的负载和催化活性。图3结果显示 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为Cu盐制备的催化剂降解甲基橙的效果最好。综上,选择在80 $^{\circ}\text{C}$ 下以 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为铜源进行催化剂的制备。

2.2 催化剂的表征

图4、图5分别是制备所得催化剂的红外谱图和固体漫反射图谱,图6是XPS谱图和O的分峰谱图,图7则是催化剂的XRD谱图。

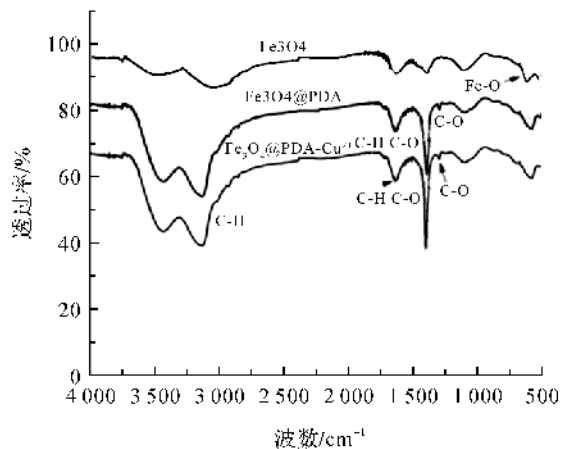


图4 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 的红外光谱图

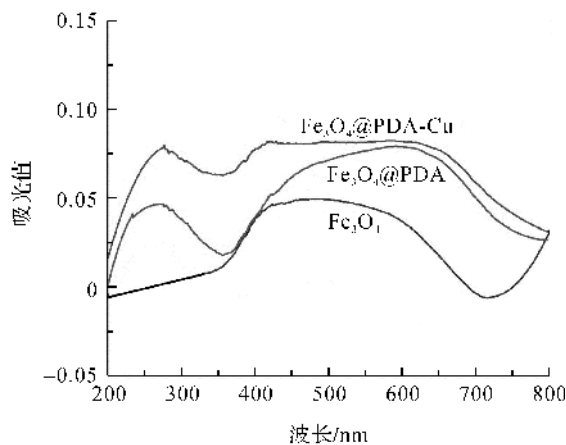


图5 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 的固体漫反射图

比较 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 的红外谱图(图4)和固体漫反射图谱(图5),发现PDA在 Fe_3O_4 表面覆盖后导致Fe—O的红外吸收峰的红移,并且出现C—O、C=N或C=O伸缩振动吸收峰^[16-17];发现PDA在 Fe_3O_4 表面覆盖后在紫外区200~350 nm之间出现吸收,在350~400 nm之间的吸收增强,600 nm处出现明显的蓝铜吸收。图6可以看出在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 表面只有C、O、N、

Cu 元素, O 的分峰图(图 6)中可发现 O—Cu 键。从图 7 中可以发现 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 在 30° 、 35° 、 43° 、 53° 、 57° 和 63° 处出现归属于 Fe_3O_4 的特征峰^[18], 与结晶性好、面心立方结构的 Fe_3O_4 纳米粒子的标准谱卡一致, 这说明负载以后 Fe_3O_4 的结构没有被破坏。基于以上分析, 可认为 PDA 在 Fe_3O_4 表面包覆生成了核壳结构, Cu 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 上配位负载得到核壳负载型催化剂。

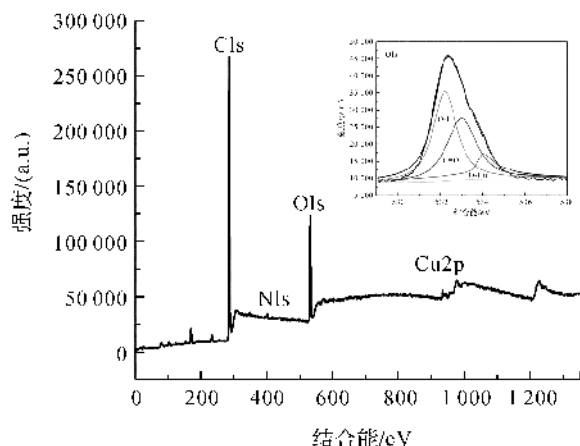


图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 的 XPS 全谱图和 O 元素分峰谱图

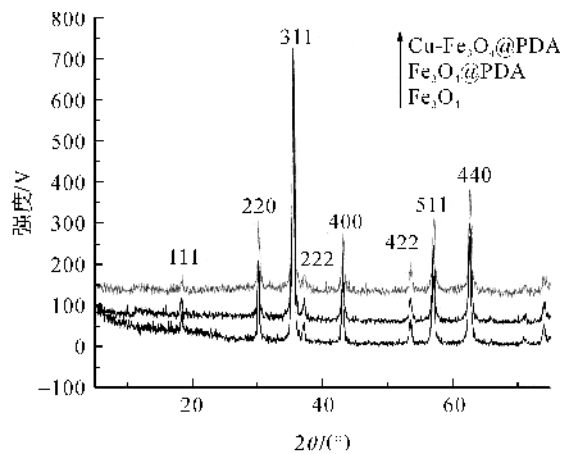


图 7 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 的 XRD 谱图

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 催化降解甲基橙

2.3.1 催化剂的降解效率

以 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 、 PDA-Cu 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 为催化剂进行甲基橙的降解实验, 结果见图 8。

前 25 min 各反应体系不加入双氧水, 发现 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 、 PDA-Cu 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 对染料无吸附脱色现象, 也不能活化 O_2 进行染料的氧化降解。25 min 后体系中加入双氧水, 发现 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 不能活化双氧水氧化降解染料, 而 PDA-Cu 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 可以活化双氧水实现染料的氧化降解, 其中 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 效果最好,

10 min 内可实现染料的完全去除。 PDA-Cu 是一种可见活性物质, 将其与 Fe_3O_4 做成核壳复合型催化剂后, 催化剂的活性将进一步增强。

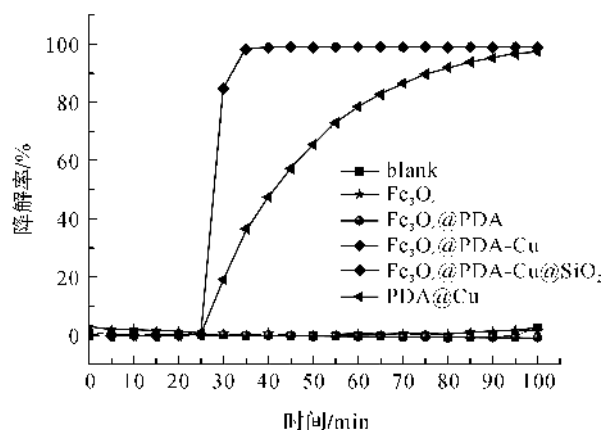


图 8 不同催化剂对甲基橙的催化降解效果

2.3.2 催化剂降解甲基橙的条件优化

改变体系 pH 值、电解质、催化剂用量、反应温度和双氧水浓度进行甲基橙的降解实验, 考察它们对 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 活化双氧水降解甲基橙的效果, 结果见图 9—图 14。

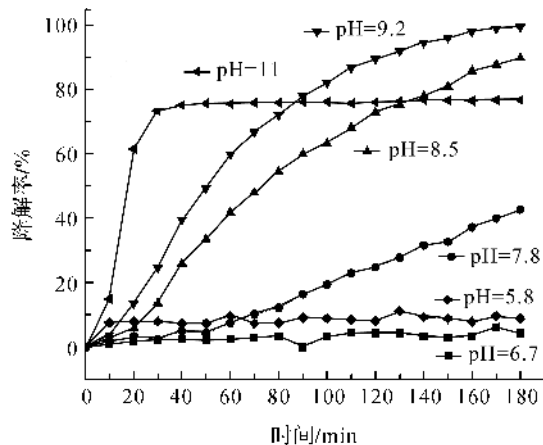


图 9 体系 pH 值对甲基橙降解的影响

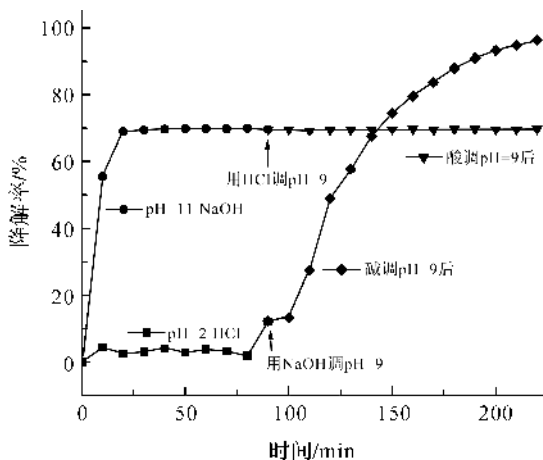


图 10 盐酸和氢氧化钠量对甲基橙降解的影响

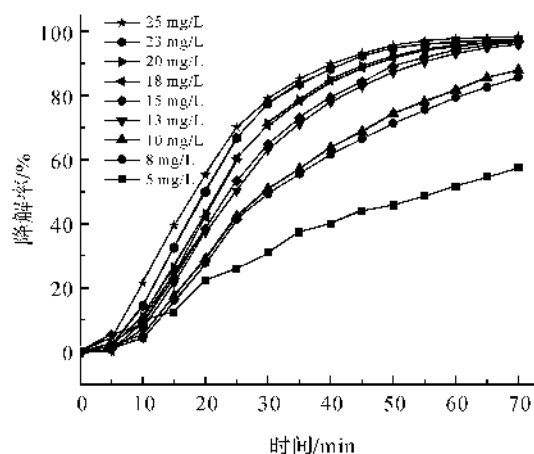


图 11 催化剂用量对甲基橙降解的影响

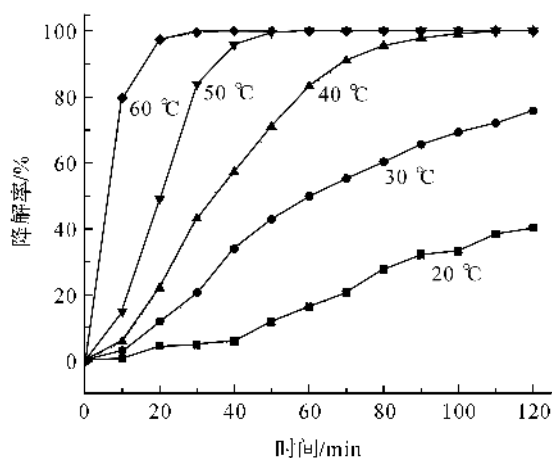


图 12 温度对甲基橙降解效果的影响

图 9 是体系 pH 对甲基橙降解效果的影响,结果显示体系 pH=5~7, 催化剂难以活化双氧水进行甲基橙的降解。pH=7~10 之间, 催化剂可以活化双氧水进行甲基橙的降解, 并可以完全去除。当 pH=11 时, 催化剂可以活化双氧水进行甲基橙的降解, 但难以完全去除。为了进一步探求酸碱对催化效果和催化剂稳定性, 进行了图 10 的实验, 结果显示 pH=2.5 的盐酸体系中催化剂难以活化双氧水进行甲基橙的降解, pH=11 的 NaOH 体系中催化剂可以活化双氧水进行甲基橙的降解, 30 min 后降解达到平衡, 降解率 70%。90 min 以后向 NaOH 降解体系中加盐酸调 pH=9, 继续进行实验, 发现降解平衡不变化, 降解率不变化, 推测催化剂在强碱性条件下出现催化剂中毒或结构被破坏。90 min 后向 HCl 降解体系中加 NaOH 调 pH=9, 继续进行实验, 发现催化降解效果恢复, 去除率达到 100%, 显明催化剂在强酸性条件下结构稳定。所以催化剂的适宜使用是 pH=8~9。图 11、图 12 和图 13 分别是催化剂用量、温度、双氧水用量对甲基橙降解的影响, 结果显示, 温度的升高、双氧水用量增

加、催化剂用量增加有利于催化降解效率。这是因为温度升高、用量增加有利于催化剂与底物的接触和底物之间的接触。图 14 是电解质对甲基橙降解的影响, 结果显示, NaCl 、 Na_2SO_4 、 KNO_3 的存在不影响催化降解效果; NaNO_2 和 KBr 的存在抑制降解效果。而工业染料生产析晶、纯化和印染固色工艺常用 NaCl 和 Na_2SO_4 , 所以工业染料废水的处理不用进行脱盐处理。图 9—图 14 的结果显示染料浓度为 30 mg/L 时, 在温度为 40 °C, 双氧水用量为 12 mmol/L, pH=8~9, 催化剂用量为 12 mg/L 时, 甲基橙可在 100 min 内去除完全。

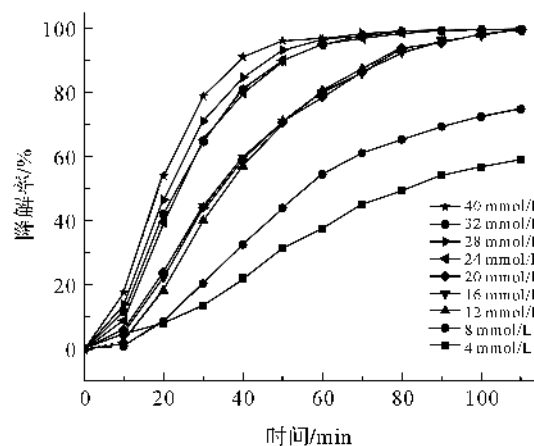


图 13 双氧水用量对甲基橙降解效果的影响

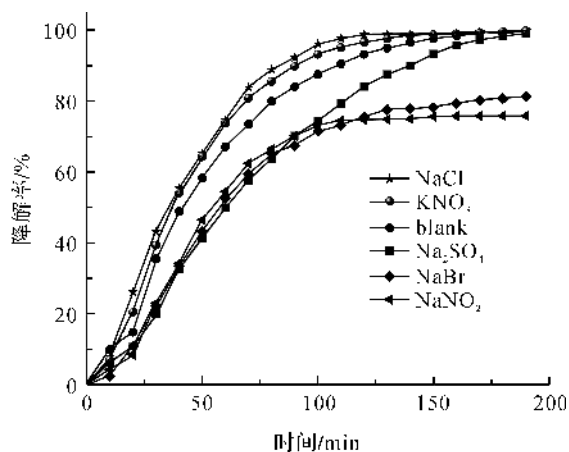


图 14 电解质对甲基橙降解效果的影响

2.3.3 催化剂的循环使用与甲基橙降解动力学

选择在甲基橙浓度为 30 mg/L, 温度为 40 °C, 双氧水用量为 12 mmol/L, pH=8~9, 催化剂用量为 12 mg/L 下进行催化剂的循环使用, 循环 5 次的结果见图 15。改变甲基橙的起始浓度, 考察其降解动力学, 实验结果见图 16。

从图 15 中可以得出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 循环使用 5 次以后, 120 min 后对甲基橙的降解率保持在 90% 以上。图 16 显示不同起始浓度其动力学过程

接近,有促发阶段、线性阶段和底物耗尽阶段,是典型的酶促动力学过程。以线性阶段速率对底物起始浓度作图(图16中小图),按米氏方程拟合,发现符合米氏方程($R^2=0.99$),且 $K_m=3\times 10^{-4}$, (天然酶 $K_m=10^{-2}\sim 10^{-5}$ mol/L^[11])范围内,这说明本文中制备的催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA-Cu}$ 具有模拟酶的活性。

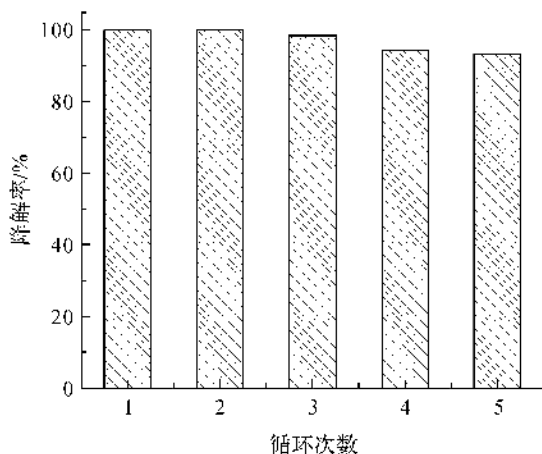


图15 催化剂的循环使用效果

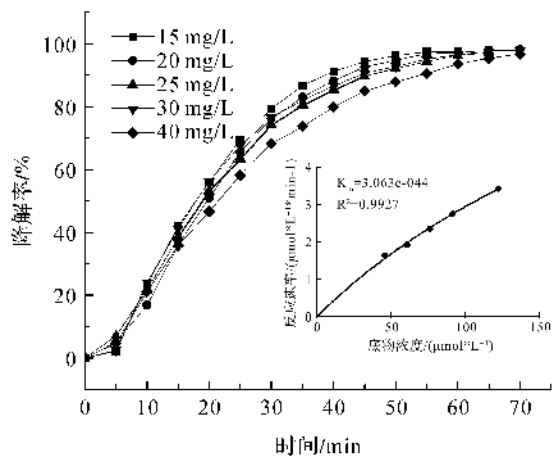


图16 甲基橙降解动力学

2.3.4 甲基橙脱色过程产物分析

用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸收降解气体,如图17所示。降解120 min后,对降解液进行HPLC分析,并利用高锰酸钾法对降解前后的COD进行测定,结果见表2。

图17显示,甲基橙在脱色降解,降解过程中放出的气体可以使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液浑浊,说明有 CO_2 产生,反应如下:

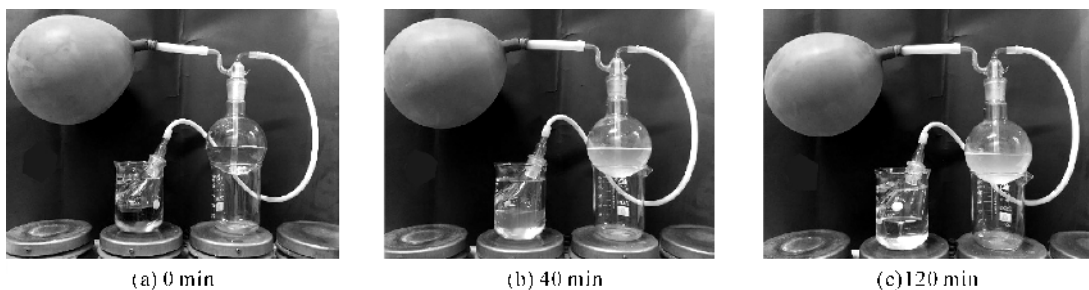


图17 气体吸收装置

表2 甲基橙的降解产物与 COD_{Mn}

标准	HPLC 分析结果		COD_{Mn} 与 UV_{254}			
	保留时间/min	降解液	起始浓度/(mg·L ⁻¹)	降解过程/min	$\text{COD}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	UV_{254}
草酸	2.0	✓	30	0	33.5	0.54
顺丁烯二酸	2.2	✓		120	1.5	0.08
邻苯二酚	3.2	×				
间苯二酚	2.8	×	150	0	118	2.38
对苯二酚	2.4	×		120	7.8	0.12
苯酚	4.4	×				

注:“✓”表示有,“×”表示无。

由表2可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA-Cu}$ 活化双氧水降解甲基橙染料的降解产物有草酸、顺丁烯二酸;降解过程中COD下降和 UV_{254} 下降,说明有机质氧化降解,芳香环开环降解。所有这些说明催化剂活化双氧水进行甲基橙的降解直至矿化。

2.3.5 甲基橙降解机理

为了进一步考察催化剂活化双氧水降解甲基橙的过程,探究其机理,在实验组中加入羟基自由基反应抑制剂叔丁醇(0.5 mL/L)(未加叔丁醇为对照组),实验结果见图18。水杨酸作为羟基自由基的

捕获试剂,采用水杨酸(50 mg/L)代替甲基橙进行实验,HPLC跟踪实验过程,结果见图19。

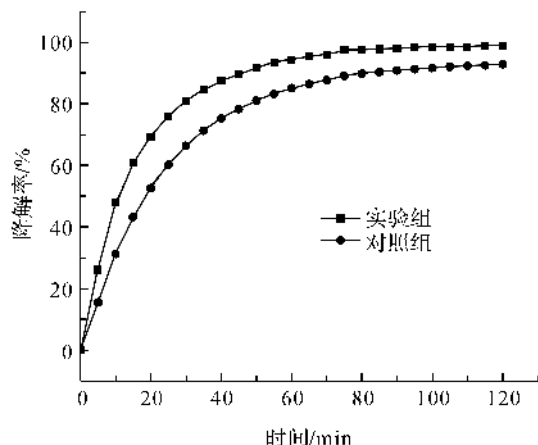


图18 叔丁醇抑制甲基橙的降解

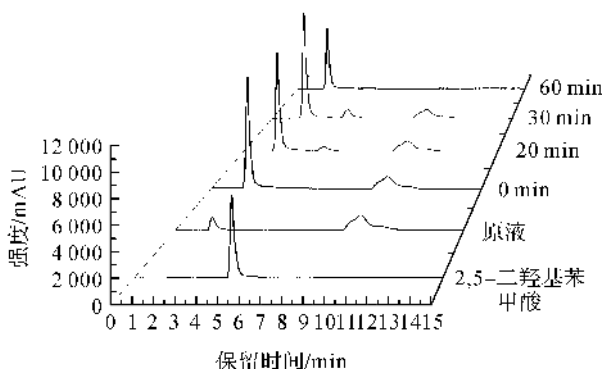


图19 水杨酸捕获羟基自由基

由图18可知,加入叔丁醇的实验组中甲基橙的降解速率和降解程度较之未加叔丁醇的对照组中的都低,说明叔丁醇的加入抑制了甲基橙的降解过程受,这是叔丁醇和甲基橙发生竞争羟基自由基的反应。由图19发现,反应20 min时水杨酸捕获羟基自由基生成2,5-二羟基苯甲酸,随着时间延长,2,5-二羟基苯甲酸的量进一步增加;同时2,5-二羟基苯甲酸进一步捕获羟基自由基被氧化开环降解,在60 min时发现水杨酸和2,5-二羟基苯甲酸都消失。这说明催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 活化 H_2O_2 产生了羟基自由基,羟基自由基进一步进攻甲基橙实现开环降解。

3 结论

a) 制备并表征催化剂及活性中心。制备并表征了核壳复合型催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$,催化甲基橙降解的活性中心是 $\text{PDA}-\text{Cu}$ 。

b) 优化了降解条件。温度升高、双氧水用量增加、催化剂用量增加,有利于甲基橙的催化降解;电解质氯化钠、硫酸钠、硝酸钾存在下,不影响催化活性。确定染料浓度为30 mg/L时催化降解优化条

件:温度为40℃、双氧水用量为12 mmol/L、 $\text{pH}=8\sim 9$ 、催化剂用量为12 mg/L。在此条件下,催化剂循环使用5次以后还有90%以上的效率。

c) 催化降解机理是自由基机理。催化剂活化双氧水产生羟基自由基,羟基自由基进攻甲基橙实现甲基橙氧化脱色;催化剂催化降解机制符合酶促机制, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 活化双氧水进行甲基橙的降解过程符合酶促动力学过程, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 具有仿酶活性。

d) 染料分子开环降解直至矿化。降解产物有草酸、顺丁烯二酸、二氧化碳,降解后的 $\text{COD}_{\text{Mn}} < 10 \text{ mg/L}$, $\text{UV}_{254} \leq 0.12$ 。

参考文献:

- [1] 刘玉真,岳钦艳,李倩,等. PDMDAAC 阳离子膨润土处理染料废水的研究[J]. 环境化学,2004,23(1):102-104.
- [2] Barikani M, Oliaei E, Seddiqi H, et al. Preparation and application of chitin and its derivatives: a review[J]. Iranian Polymer Journal,2014,23(4):307-326.
- [3] Nidheesh P V, Gandhimathi R, Ramesh S T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2013,20(4):2099-2132.
- [4] 冯勇,吴德礼,马鲁铭. 铁氧化物催化类 Fenton 反应[J]. 化学进展,2013,25(7):1219-1228.
- [5] 李旦振,付贤智. 具有高活性宽光谱响应的新型光催化材料[J]. 中国科学:化学,2012(4):415-432.
- [6] Chowdhury S, Balasubramanian R. Graphene/semiconductor nanocomposites(GSNs) for heterogeneous photocatalytic decolorization of wastewaters contaminated with synthetic dyes: A review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014,160/161:307-324.
- [7] Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2017,310:41-62.
- [8] 王莉,李琛琛,蒋海兵. Citrobacter sp. LW-3 对偶氮染料甲基橙的降解脱色特性研究[J]. 环境科学学报,2014,34(9):2213-2218.
- [9] 冯娟,覃炎锋,李荷. 漆酶基因 lac1338 在大肠杆菌中的表达条件优化及其染料降解作用[J]. 应用与环境生物学报,2014,20(6):1076-1081.
- [10] Grassi E, Scodeller P, Filiel N, et al. Potential of Trametes trogii culture fluids and its purified laccase for the decolorization of different types of recalcitrant dyes without the addition of redox mediators [J]. International Biodeterioration & Biodegradation,2011,

- 65(4):635-643.
- [11] Siré S I, Brillas E, Oturan M A, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(14):8336-8367.
- [12] Stoian S A, Xue G, Bominaar E L, et al. Spectroscopic and Theoretical Investigation of a Complex with an $[O=FeIV-O-FeIV=O]$ Core Related to Methane Monooxygenase Intermediate Q [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(4):1545-1558.
- [13] 王海波, 赵猛, 计亮年, 等. 具有非共价相互作用的金属酶模拟物[J]. 化学进展, 2013, 25(4):577-588.
- [14] 江银枝, 时永强, 史银瓶, 等. 双水杨醛缩二乙烯三胺 $Cu(II)$ 配合物的合成及催化染料降解性能[J]. 中国科学:化学, 2014(10):1528-1535.
- [15] 江银枝, 赵攻城, 时永强, 等. 氨基乙醇席夫碱 $Cu(II)$ 配合物的合成及其催化染料降解[J]. 环境科学学报, 2016, 36(3):893-899.
- [16] An P, Zuo F, Wu Y P, et al. Fast synthesis of dopamine-coated Fe_3O_4 nanoparticles through ligand-exchange method[J]. Chinese Chemical Letters, 2012, 23(9):1099-1102.
- [17] Feng J, Su L, Ma Y, et al. $CuFe_2O_4$ magnetic nanoparticles: a simple and efficient catalyst for the reduction of nitrophenol [J]. Chemical engineering journal, 2013, 221:16-24.
- [18] Li Y, Dong C, Chu J, et al. Surface molecular imprinting onto fluorescein-coated magnetic nanoparticles via reversible addition fragmentation chain transfer polymerization: a facile three-in-one system for recognition and separation of endocrine disrupting chemicals[J]. Nanoscale, 2011, 3(1):280-287.

Preparation of core-shell catalyst $Fe_3O_4@PDA-Cu(II)$ and study on its catalytic degradation of methyl orange

JIANG Yinzhì, YUAN Huiqiang, LI Jing, WANG Tianqi

(Chemistry Department, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to dispose dye wastewater effectively and economically, the core-shell catalyst, $Fe_3O_4@PDA-Cu^{2+}$ was prepared by taking ferroferric oxide, dopamine and copper ammonia acetate as raw materials. The catalyst was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, solid diffuse reflection spectra, X-ray photoelectron spectroscopy, and X ray diffraction spectrum. The influence of temperature, hydrogen peroxide dosage, catalyst dosage and electrolyte on methyl orange degradation by the catalyst was investigated. Meanwhile, degradation kinetics process was studied with different dosage of methyl orange. The COD of degradation liquid and degradation product were determined and analyzed by potassium permanganate method and HPLC (high performance liquid chromatography). The mechanisms were investigated by free radical inhibition experiments and free radical capture experiments. The results show that the increase of the catalyst, temperature, pH value and the amount of hydrogen peroxide is beneficial to the degradation and removal of methyl orange. The catalytic effect is not affected in presence of chloride, sulfate and nitrate, but inhibited in presence of bromide and nitrite. The degradation products include oxalic acid, maleic acid and carbon dioxide. $COD_{Mn} = 1.5 \sim 7.8$ mg/L after degradation. The catalyst is saturated with the dye. The catalytic degradation process of the catalyst is in accordance with the Michaelis-Menten equation. All these show that the catalyst can activate hydrogen peroxide to form hydroxy radical which attacks methyl orange molecule and achieves open-loop degradation of methyl orange until mineralization. The research results will provide theoretical and experimental basis for dye removal by heterogeneous catalysis.

Key words: core-shell material; heterogeneous catalysis; preparation; dye degradation; free radical mechanism

(责任编辑:唐志荣)