

# 水热法制备纳米 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ 及其微波高效降解罗丹明 B

韩小彦, 周平, 夏向利

(中南民族大学 化学与材料科学学院, 武汉 430074)

**摘要** 在 NaOH 溶液中, 以  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为前驱体, 采用水热法制备了负载型的纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ , 采用 XRD 和 TEM 对所得样品的结构和形貌进行了表征. 分别考察了催化剂类型、用量、微波辐射时间、微波辐射功率对 RhB 降解效果的影响. 结果表明:  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  纳米颗粒能够有效促进罗丹明 B (RhB) 的微波降解, 对于 38.3 mg/L 的 RhB, 微波辐射时间 1 min, 微波功率 400 W, 催化剂  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  用量为 0.5 g 时, 罗丹明 B 的降解率可达到 99%, TOC 去除率为 89%.

**关键词**  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ ; 微波; 罗丹明 B; 降解; 纳米颗粒

**中图分类号** TB383.1 **文献标识码** A **文章编号** 1672-4321(2017)02-0021-04

## Synthesis of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ Nanoparticles by Hydrothermal Method for Efficient Degradation of RhB under Microwave Irradiation

Han Xiaoyan, Zhou Ping, Xia Xiangli

(College of Chemistry and materials science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

**Abstract**  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  nanoparticles were prepared by hydrothermal method in sodium hydroxide solution with copper and iron nitrates as precursors. The structure and shape of the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  nanoparticles were characterized by XRD and TEM. The effect of catalyst type, load, microwave irradiation time and power on the degradation of RhB was also investigated. The results showed that the degradation of RhB under microwave irradiation could be greatly enhanced over  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  nanoparticles. The added RhB (38.3 mg/L) could be removed with a rate of 99% in 1 min by using 0.5 g  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  nanoparticles under microwave power 400 W, and the TOC removal rate was 89%.

**Keywords**  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ ; microwave irradiation; RhB; degradation; nanoparticles

活性炭(Ac)稳定性高、比表面积大且微孔结构丰富,作为催化剂载体具有良好的性能,特别是活性炭是一种强吸微波材料,在微波作用下很容易发生催化诱导反应<sup>[1,2]</sup>.微波-活性炭催化氧化技术已成为国内外处理有机废水的热点之一<sup>[3-6]</sup>.微波的“热点”效应即活性炭或者磁性金属氧化物吸收微波将微波能转变成热能,使表面点位有选择性地快速加热至高温形成活性中心,即“热点”.这些热点的能量比其他部位高得多,可诱发一系列自由基链反应在其表面形成高活性氧化物质,使有机物直接氧化而降解<sup>[7-10]</sup>.近

来,有学者发现活性炭负载  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的复合催化剂( $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ac}$ )在微波条件下能够活化分子氧降解邻苯二甲酸酯<sup>[11,12]</sup>.

罗丹明 B (RhB) 是一种应用广泛的二苯并六元氧杂环系有机染料,属于持久性难降解有机污染物.这类有机合成染料会对水体产生较大有机性污染,带有使人不愉悦的各种颜色,对水体的生态系统带来较大的破坏.染料废水是我国目前几种难治理的废水之一,具有种类多,有机污染物含量高,水质成分复杂,色度深,毒性大的特点<sup>[13-15]</sup>.随着染料和印染工业的

收稿日期 2016-04-26

作者简介 韩小彦(1981-),女,讲师,博士后,研究方向:功能材料, E-mail: hanxiaoyan002@126.com

基金项目 湖北省自然科学基金资助项目(2014CFC1119);中央高校基本科研业务费专项(CZQ14008)

迅速发展,对环境的危害日趋严重.

尖晶石结构的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  已经广泛应用于降解有毒有机污染物的研究<sup>[16,17]</sup>,因此本文采用水热法制备活性炭负载的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  纳米催化剂,在微波促进条件下降解 RhB,为 RhB 的去除寻找了一种快速有效的处理方法.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

九水合硝酸铁  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{AR}]$ 、三水合硝酸铜  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{AR}]$ 、氢氧化钠 (NaOH, AR)、罗丹明 B (RhB, AR) 和活性炭 (Ac, 50 目, AR) 均来自国药集团化学试剂有限公司. 所有试剂在使用前未做进一步的纯化,实验用水为二次蒸馏水.

X-射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE 型, 德国 Bruker)、透射电子显微镜 (TEM, TECNAI G2 20 S-TWIN 型, 荷兰 FEI)、紫外可见分光光度计 (Uv-Vis, Evolution 201 型, 美国 Thermo Scientific)、总有机碳分析仪 (TOC, Multi N/C2100, 德国 Analytik Jena)、电脑微波超声波组合合成/萃取仪 (XH-300A, 北京祥鹤科技发展有限公司)、台式离心机 (Biofuge Primo R 型, 美国 Thermo Scientific).

### 1.2 活性炭的预处理

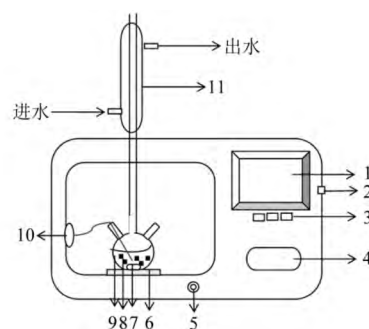
用于制备  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂的活性炭要先经过活化处理. 取一定量的活性炭用蒸馏水洗掉表面的灰尘,再用 8% 的稀盐酸溶液浸泡 24 h,用蒸馏水洗至中性,再加入适量蒸馏水,煮沸 1 h,最后在  $100^\circ\text{C}$  下烘干 24 h,样品保存备用.

### 1.3 催化剂的制备

$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  的制备: 准确称取 0.01 mol  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和 0.005 mol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  于 15 mL 蒸馏水中,室温下搅拌至完全溶解;准确称取 0.2 mol 的 NaOH,加入 20 mL 蒸馏水溶解,待溶液冷却后,将上述铁盐和铜盐的混合溶液缓慢滴加到 NaOH 溶液中,搅拌 30 min;再加入 0.2 g 活性炭,持续搅拌 3 h;最后将该悬浊液转移至水热釜中,  $180^\circ\text{C}$  反应 48 h,冷却,洗涤至中性,  $80^\circ\text{C}$  干燥,即可得到黑色的前驱物,将其转至马弗炉中  $400^\circ\text{C}$  煅烧 3 h,得到目标产物  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ .  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的制备过程中未添加活性炭,其余同  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  的制备(实验仪器简图见图 1).

### 1.4 罗丹明 B 的降解实验

用温度可控的微波炉进行 RhB 的降解实验(见图 1). 取 50 mL 38.3 mg/L 的 RhB 溶液和 0.5 g 催化剂加入 100 mL 圆底烧瓶中,为了防止溶液挥发,圆底



1) 操作屏; 2) 开机按钮; 3) USB 接口; 4) 开门按钮;  
5) 转速调节; 6) 冰袋; 7) 磁子; 8)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂;  
9) 反应溶液; 10) 测温探头; 11) 冷凝管

图 1 实验仪器简图

Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus

烧瓶底部垫上超级冰袋,上端套一个冷凝管并持续通循环水冷凝. 实验中,温度上限设置为  $100^\circ\text{C}$ ,功率设置为 400 W,微波反应 1 min,取样一次. 离心机 14000 r/min 离心 5 min,取上清液于紫外可见光光度计下测定溶液中 RhB 的吸光强度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ 催化剂的表征

制备的负载型催化剂  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  煅烧前后的 XRD 见图 2. 由图 2 可见: 煅烧前后的样品与尖晶石结构的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的标准卡片 JCPDS Card No. 34-0425 ( $2\theta = 34.718^\circ, 35.861^\circ, 62.156^\circ$ ) 一致. 煅烧后的样品  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  结晶性出现了明显的 Fe 的衍射峰,这与 Fe 的标准衍射卡 JCPDS Card No. 52-0513 ( $2\theta = 42.758^\circ, 49.787^\circ, 73.066^\circ$ ) 一致.

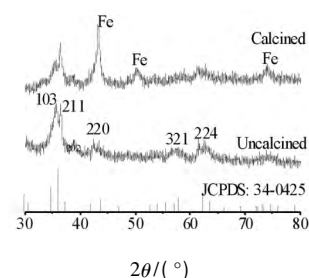


图 2  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  煅烧前后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  before and after calcined

样品的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  煅烧前后的 TEM 结果见图 3. 由图 3 可见: 煅烧前样品的活性炭表面吸附了许多催化剂颗粒,煅烧后这些颗粒粉碎均一化. 煅烧前后的样品尺寸都在纳米尺寸范围内,煅烧前的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  样品形状不规则,混杂有大块状的,颗粒尺寸在 10 ~ 50 nm 不等;而烧过之后的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  样品颗粒均匀,形状规则,直径仅几个纳米,且煅烧后

的样品表面有一些细小的纳米孔洞, 这些纳米孔有助于催化剂吸附更多的水分子和 RhB 分子以便进一步的降解.

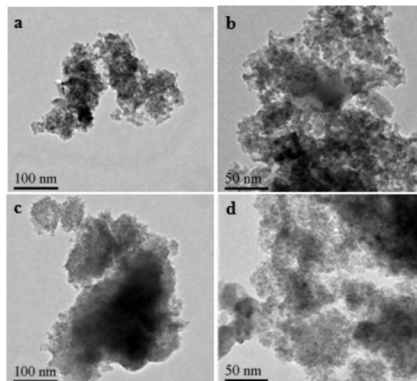


图 3  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  煅烧前 (a, b) 和煅烧后 (c, d) 的 TEM 图

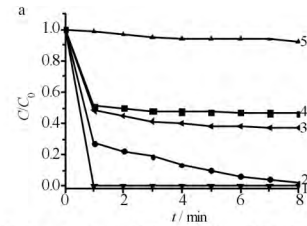
Fig.3 TEM images of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  before (a b) and after (c d) calcined

### 2.2 RhB 的降解

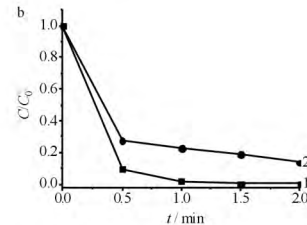
为考察铜铁复合物催化剂的降解效果, 进行了一系列对比实验: 包括 Ac 吸附 RhB; 微波下 RhB 的自降解实验; 微波下催化剂  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  煅烧前后 RhB 的降解. 图 4 是 RhB 的降解效率图, 图 4a 中 8 min 内 Ac 吸附了约 10% 的 RhB, 说明单纯 Ac 对 RhB 的吸附作用有限. 无催化剂存在时, 微波作用下 RhB 的有一定的自降解效率, 8 min 内降解了约 50%. 微波条件下, 等量催化剂存在时, RhB 的降解效果明显提高, 并且加活性炭的 ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ , Uncalcined, MW) 较不加活性炭的 ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , MW) 效果明显提高, 8 min 内 RhB 的降解效率从 60% 提高到了 95%, 说明 Ac 的存在对 RhB 的降解有促进作用. 煅烧后的催化剂 ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ , Calcined, MW) 降解 RhB 的效果较煅烧前的 ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ , MW) 效果好, 可能是由于惰性气氛煅烧过程中活性炭部分还原了  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  中的高价铁生成了部分零价铁及其他新的活性物种<sup>[12]</sup> 或是高温煅烧后材料的结晶性提高, 因此降解性能明显提高. 对比图 4a 中几种催化剂材料的降解性能, 煅烧之后的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂降解 RhB 的速度最快, 降解最彻底, 1 min 内 RhB 去除率 99%, TOC 去除率 89%, 较常用的  $\text{TiO}_2$  催化剂微波降解 RhB 效果好很多<sup>[18]</sup>.

为了研究惰性气氛煅烧对催化剂性能的改善, 图 4b 对比研究了煅烧前后的催化剂在 2 min 内降解 RhB 的效果,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂煅烧之后的降解效果有明显提高, 特别是 1 min 内的快速降解效率明显提高, 这与 XRD 和 TEM 分析的结果一致.

为了优化  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂对 RhB 的降解条



a) 微波及  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂对 RhB 降解效果的影响;



b)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  催化剂煅烧前后降解 RhB 效果

- 1)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ , Calcined, MW; 2)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ , Uncalcined, MW;
- 3)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{MW}$ ; 4) MW; 5) AC, adsorption

图 4 不同条件下 RhB 的降解效果

Fig.4 Degradation effect of RhB under different conditions

件, 考察了微波功率和催化剂用量对 RhB 降解效果的影响, 结果见图 5. 由图 5a 可见: 相同条件下微波功率明显影响催化剂  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  降解 RhB 的性能, 当微波功率持续增加时, RhB 的降解率逐渐增加, 当微波功率设为 400 W 时, RhB 在 1 min 可完全降解, 固本实验中微波功率取 400 W. 由图 5b 可见: 当催化剂用量从 0.1 g 增至 0.4 g 时, RhB 的降解率逐渐提高, 特别是当催化剂用量取 0.5 g 时, RhB 的降解速度明显加快, 1 min 内基本降解完全, 为了充分利用催化剂,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$  的用量取 0.5 g. 因此, 本实验中的优化条件是微波功率 400 W, 催化剂用量 0.5 g.

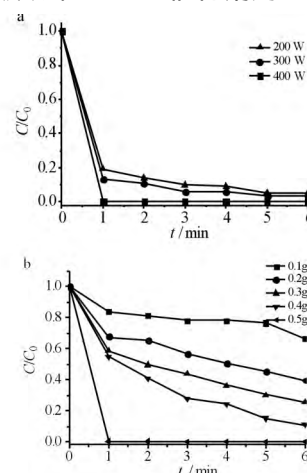


图 5 不同微波功率 (a) 和不同催化剂用量 (b) 条件下 RhB 的降解效果

Fig.5 Degradation effect of RhB under different microwave power (a) and different catalyst load (b)

### 2.3 机理分析

微波吸附材料在微波场中能吸收微波辐射并以热的形式释放,活性炭是一种最常采用的微波吸附材料,在活性炭表面通过负载金属氧化物的形式可改善或减弱活性炭的吸波功能;当活性炭负载 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 时( $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ ),表面形成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 比活性炭能更强烈吸收微波,被活性炭高温还原形成的零价铁或低价铁也易在高温下形成羰基铁结构,它们也是微波的强吸收体,因而当活性炭负载 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 时,微波场中的热点效应大大增强,促进了吸附在其上的RhB的降解;另外,有活性炭负载的铁基催化剂在微波作用下会活化溶液中的分子氧,产生新的具有强氧化性的活性物种 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ,这些活性物种可高效地氧化降解RhB<sup>[12]</sup>,以上这些因素均促进了RhB的微波降解,故本实验中 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ 催化剂能够在短时间内微波降解RhB.

### 3 结语

以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料,活性炭为载体,采用水热法成功制备了负载型的 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ac}$ 纳米催化剂,这种负载型的纳米催化剂在微波辅助条件下对RhB有快速高效的降解能力,其降解机理是催化剂在微波作用下活化了分子氧产生了新的活性物种.

#### 参 考 文 献

- [1] Liu X T, Quan X, Bo L L. Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation [J]. *Carbon* 2004, 42(2): 415-422.
- [2] 冯文焯, 施文健, 刘剑青, 等. 微波技术在污水处理中的研究进展和应用 [J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(1): 73-79.
- [3] 于大伟, 关晓彤, 张之明, 等. 活性炭吸附-微波诱导氧化处理糠醛废水 [J]. *水处理技术*, 2011, 37(4): 118-120.
- [4] 王罗春, 周俊, 朱玲燕. 微波辅助-活性炭法处理电厂EDTA锅炉清洗废水可行性研究 [J]. *环境工程学报*, 2011, 5(2): 347-351.
- [5] Remy N, Lin J G. Current status of microwave application in wastewater treatment—A review [J]. *Chem Eng J* 2011, 166(3): 797-813.
- [6] 徐东彦, 程飞, 李美兰. 微波强化氧化处理难降解有机废水研究进展 [J]. *现代化工* 2013, 33(10): 42-46.
- [7] Quan X, Zhang Y B, Chen S, et al. Generation of hydroxyl radical in aqueous solution by microwave energy using activated carbon as catalyst and its potential in removal of persistent organic substances [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, 263(1/2): 216-222.
- [8] Jou C J. Degradation of pentachlorophenol with zero-valence iron coupled with microwave energy [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 152(2): 699-702.
- [9] 张静, 张惠灵, 袁修彬, 等. 微波诱导催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{沸石}$ 氧化处理印染废水 [J]. *环境工程学报* 2011, 5(12): 2778-2782.
- [10] Zalat O A, Elsayed M A. A study on microwave removal of pyridine from wastewater [J]. *J Environ Chem Eng*, 2013, 1(3): 137-143.
- [11] Li P N, Zhang L Z, Wang W W, et al. Rapid catalytic microwave method to damage microcystis aeruginosa with  $\text{FeCl}_3$ -loaded active carbon [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(10): 4521-4526.
- [12] Chen Y, Ai Z, Zhang L. Enhanced decomposition of dimethyl phthalate via molecular oxygen activated by  $\text{Fe} @ \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$  under microwave irradiation [J]. *J Hazard Mater* 2012, 235/236(2): 92-100.
- [13] Zhang Z H, Shan Y B, Wang J, et al. Investigation on the rapid degradation of congo red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation [J]. *J Hazard Mater* 2007, 127(1/2): 325-333.
- [14] 存洁, 田森林, 王倩, 等. 二茂铁催化光助非均相类Fenton氧化法处理含罗丹明B废水 [J]. *中国环境科学* 2013, 33(6): 1011-1016.
- [15] Fang X, Xiao J, Yang S G, et al. Investigation on microwave absorbing properties of loaded  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and degradation of Reactive Brilliant Red x-3B [J]. *Appl Catal B: Environ* 2015, 162: 544-550.
- [16] Ding Y, Zhu L, Wang N, et al. Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, 129: 153-162.
- [17] Xu Y, Ai J, Zhang H. The mechanism of degradation of bisphenol A using the magnetically separable  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{peroxymonosulfate}$  heterogeneous oxidation process [J]. *J Hazard Mater* 2016, 309: 87-96.
- [18] 梁存珍, 朱玲, 陈家庆, 等. 微波强化光催化处理罗丹明B染料废水 [J]. *太阳能学报*, 2010, 31(10): 1264-1268.