

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018010101

刘艳青, 张立国, 刘蕾, 等. 新型颗粒电极 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 @ \text{MIL-101}(\text{Fe})$ 对水中罗丹明 B 的电催化氧化[J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2532-2539.

LIU Yanqing, ZHANG Ligu, LIU Lei, et al. Electrocatalytic oxidation of Rhodamine B on a novel particle electrode of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 @ \text{MIL-101}(\text{Fe})$ [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2532-2539.

新型颗粒电极 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 @ \text{MIL-101}(\text{Fe})$ 对水中罗丹明 B 的电催化氧化*

刘艳青¹ 张立国^{1**} 刘蕾^{2**} 洪旭佳¹ 李碧清³
吴宏海¹ 梁晓滢¹ 胡倩筠¹ 赖学君¹

(1. 华南师范大学化学与环境学院, 广州, 510006; 2. 东莞理工学院生态环境与建筑工程学院, 东莞, 523808;
3. 广州市净水有限公司, 广州, 510655)

摘 要 以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为基体, 采用水热合成的方法制备新型的颗粒电极 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 @ \text{MIL-101}(\text{Fe})$, 通过 XRD、FT-IR、SEM、EDS 等方法对颗粒电极进行性质表征. 以 Ti 极板作为阴极, Ti-RuO_2 作为阳极, 采用三维电催化氧化体系处理罗丹明 B (RhB) 模拟废水. 以无水硫酸钠为支持电解质, 对各影响因素进行了优化实验研究, 同时对颗粒电极电催化降解罗丹明 B 的反应进行了动力学模拟分析, 并进行颗粒电极的重复利用实验, 以探究制备的新型颗粒电极 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 @ \text{MIL-101}(\text{Fe})$ 对水中罗丹明 B 的电催化氧化性能. 实验结果表明制备的新型颗粒电极 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 @ \text{MIL-101}(\text{Fe})$ 对罗丹明 B 的电催化降解反应属于一级动力学反应, 反应速率常数 k 为 $30.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 是传统颗粒电极 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 15 倍; 在颗粒电极投加量为 $33.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、电压 20 V、电解质浓度 $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 2 时, 25 min 后罗丹明 B 的去除率高达 97%; 同样条件下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 电催化处理染料水时, 1 h 后罗丹明 B 的降解率仅为 56%; 新型颗粒电极 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 @ \text{MIL-101}(\text{Fe})$ 在电催化氧化罗丹明 B 的反应中具有良好的重复利用性能, 经过 5 次反复利用, 其去除率仍能保持在 85% 左右.

关键词 颗粒电极, 电催化氧化, 罗丹明 B, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 @ \text{MIL-101}(\text{Fe})$, 印染废水.

Electrocatalytic oxidation of Rhodamine B on a novel particle electrode of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 @ \text{MIL-101}(\text{Fe})$

LIU Yanqing¹ ZHANG Ligu^{1**} LIU Lei^{2**} HONG Xujia¹ LI Biqing³
WU Honghai¹ LIANG Xiaoying¹ HU Qianjun¹ LAI Xuejun¹

(1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou, 510006, China;
2. School of Environment and Civil Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan, 523808, China;
3. Guangzhou Sewage Purification Co. Ltd., Guangzhou, 510655, China)

Abstract: A novel particle-electrode of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 @ \text{MIL-101}(\text{Fe})$ was prepared by hydrothermal method based on the carrier of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The properties of the particle-electrode $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 @ \text{MIL-101}$

2018 年 1 月 1 日收稿 (Received: January 1, 2018).

* 国家自然科学基金 (41372050), 广东省自然科学基金 (2016A030313432), 广东省高校优秀青年创新人才培养计划资助项目 (2012LYM_0050) 和广东高校化工清洁生产与绿色化学品工程技术开发中心项目 (201405) 资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (41372050), Natural Science Foundation of Guangdong Province (2016A030313432), Outstanding Young Innovative Talent Training Plan of Guangdong Universities (2012LYM_0050) and Opening Fund of Engineering Research Center for Chemical Industry Cleaner Production of Guangdong Universities (201405).

** 通讯联系人, Tel: 020-39310213, E-mail: zhanglg@scnu.edu.cn, liulei97@126.com

Corresponding author, Tel: 020-39310213, E-mail: zhanglg@scnu.edu.cn, liulei97@126.com

(Fe) were characterized by XRD, FT-IR, SEM and EDS. Using Ti electrode and Ti/RuO₂ electrode as the negative and positive electrode respectively, the simulated Rhodamine B (RhB) wastewater was treated in a three-dimensional electrocatalytic system. Optimization of experimental parameter was carried out and the kinetic of RhB degradation was investigated. The reuse test on the degradation of RhB was also performed. The results showed that the electrocatalytic degradation of RhB under the optimized conditions could be fitted with pseudo-first-order kinetic model, and the observed rate constant (k_{obs}) of the three-dimensional electrocatalytic system with a particle electrode $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@ MIL-101(Fe)}$ ($30.1\times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$) was about 15 times higher than that of the system with traditional particle electrode $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The RhB removal rate in the novel system reached 97% in 25 min under the optimum condition of the particle electrodes dosage of $33.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, cell voltage of 20 V, electrolyte concentration of $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and pH of 2. Correspondingly, the RhB removal rate in the traditional system only reached 56% in 60 min under the same condition. The novel particle electrode of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@ MIL-101(Fe)}$ displayed good reusability for the removal of RhB, and the removal rate of RhB in the reaction system remained about 85% after five cycles.

Keywords: particle-electrode, electrocatalytic oxidation, Rhodamine B, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@ MIL-101(Fe)}$, printing and dyeing wastewater.

近十几年来,随着我国印染工业的迅速发展,印染废水的排放量逐年增加,严重影响了生态环境安全及人类健康.罗丹明 B^[1]作为一种典型的人工合成有机染料,具有致癌性,被广泛应用于造纸印刷、纺织印染、皮革和油漆等行业.常见的染料废水处理方法主要包括吸附法、混凝-絮凝法、生物法、膜分离法等^[2],但这些方法大都存在着效率低、易产生二次污染、占地面积大、安全性差等一系列固有的缺陷,已不能适应我国染料废水成分越来越复杂,浓度越来越高、抗降解能力越来越强等客观形势,难以满足环境保护与可持续发展的要求.

电催化氧化作为一种新型的高级氧化技术,具有操作条件简便、占地面积少、有机污染物能够被彻底矿化、无二次污染等优点^[3-4],已经被普遍认为是降解有机污染物的一种环境友好且行之有效的方法.而三维电极电化学作为一种新型的电催化氧化技术,克服了二维电极电流效率低、能耗大、传质速率低等缺点,为电化学处理废水提供了新途径.Sun 等^[5]用自制的 Ti-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒电极电催化降解废水中的氯霉素 (CAP),能在低能耗的情况下大大提高对糖醛废水处理的生化功能.金属-有机骨架 (Metal-organic framework, MOFs)^[6-7]材料在多相催化方面已经成为一个研究热点.与传统的多孔材料相比,MOFs 表现出许多优异的性能,如孔隙率和比表面积大、密度小、种类繁多、功能性强、具有良好的生物相容性等,在国民经济的各个领域均具有广泛的应用,已成为新材料领域的研究热点及前沿之一^[8].Li 等^[9]研究了 4 种铁基 MOFs 材料包括 MIL-101(Fe)、MIL-100(Fe)、MIL-53(Fe) 和 MIL-88B(Fe) 通过过硫酸盐活化作用对偶氮染料 AO7 的吸附和降解作用,结果发现在以上 4 种材料的催化氧化系统中, MIL-101(Fe) 表现出对 AO7 有较高的吸附能力和催化活性.

目前,将 MOFs 材料负载到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面应用于染料电催化的研究少有报道.本文以拓展电催化氧化法在染料废水处理中的应用为目的,采用水热合成的方法制备新型的颗粒电极 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@ MIL-101(Fe)}$,以罗丹明 B 作为染料模型化合物,对罗丹明 B 在该颗粒电极的三维反应器中进行电催化氧化脱色降解行为的研究.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@ MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极的制备

对市售 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行预处理,用自来水和去离子水分别反复超声洗涤,去除表面杂质,待 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒干燥后,置于马弗炉中 200 °C 焙烧 2 h,待自然冷却至室温后取出备用.按反应摩尔比分别准确称取定量的三氯化铁和对苯二甲酸,溶于 75 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 有机溶剂中,搅拌混匀后制成 MIL-101(Fe) 晶种悬浮液,再将该悬浮液倒入装有适量预处理后 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高

压反应釜中,110 ℃烘箱中反应 24 h.

1.2 颗粒电极的表征和分析

采用德国 Carl Zeiss 公司生产的 ZEISS Ultra 55 型场发射扫描电子显微镜(SEM)及其附带的能量色散谱仪(EDS)分别观测颗粒电极的表面形貌和分析表面元素成分组成及分布;德国布鲁克 AXS 有限公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对颗粒电极的晶相结构进行表征;美国 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪测定颗粒电极的表面官能团.

1.3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 电催化降解罗丹明 B 实验

降解实验进行前,将颗粒电极在浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液中浸泡 24 h,使颗粒电极对罗丹明 B 达到吸附饱和.取 450 mL 浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 模拟废水,置于自制容积为 585 mL ($13\text{ cm}\times 9\text{ cm}\times 5\text{ cm}$) 的敞口有机玻璃反应槽中,室温条件下用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 电催化氧化处理罗丹明 B 模拟废水,考察颗粒电极投加量、电压、电解质 Na_2SO_4 浓度和 pH 等因素对罗丹明 B 去除率的影响.在罗丹明 B 的最大紫外吸收波长 554 nm 处用紫外-可见分光光度计(UV6000)测定电催化氧化前后水样的吸光度值 A_0 和 A_t ,并用 $(A_0-A_t)/A_0\times 100\%$ 计算罗丹明 B 的去除率.

1.4 降解动力学实验

在颗粒电极投加量为 $33.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,电压 20 V,电解质浓度 $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,pH 2 的条件下进行电催化降解实验,并分别于 3、6、9、12、15、20、25、30、40、50、60 min 取样测吸光度,根据其吸光度的变化计算其去除率.该降解反应符合一级动力学模型,可用 Langmuir-Hinshelwood 模型^[10]表示为: $-\text{d}C/\text{d}t = K_{\text{obs}}[C]$,整合后即 $-\ln[C/C_0] = K_{\text{obs}}t$.其中, C 为 t 时间的 RhB 浓度, C_0 为水样初始 RhB 浓度, K_{obs} 为反应速率常数.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极的性质表征

图 1 分别为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 的 SEM 图,从两图中对比观察可知,符合文献[11]报道的正八面体形状的 MIL-101(Fe)成功负载到凹凸不平的不均匀结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面.且由图 1(b) 中扫描电镜自带的能谱图可看出,原始的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的主要元素是 Al 和 O,而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 的能谱图中包含 C、O、Cl、Fe 和 Al 等 5 种元素,多了 C、Cl 和 Fe 等 3 种元素,证明 MIL-101(Fe)已成功负载到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面.

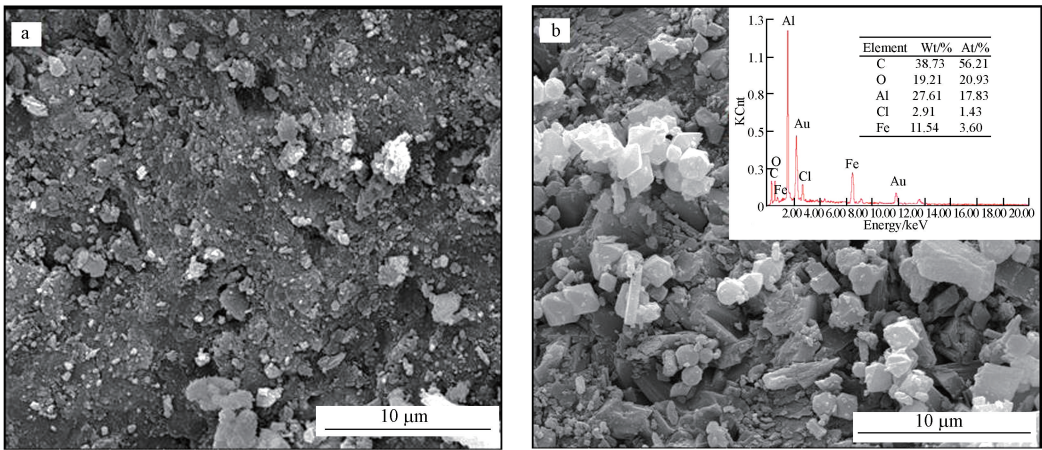


图 1 颗粒电极的 SEM 图:(a)空白 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;(b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$
Fig.1 SEM images of particle electrodes: (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;(b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$

图 2 为颗粒电极的 XRD 衍射分析图,包括 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、MIL-101(Fe) 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 等 3 种晶体的 XRD 谱图.由图 2 可知, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极的特征峰位置既包括文献报道^[12] 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 典型的特征峰位置 (2θ 为 37.59° 、 39.47° 、 67.00°),也包括 MIL-101(Fe) 结构的特征峰^[13],说明

MIL-101(Fe) 成功的负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒上.

图 3 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体、负载物 MIL-101(Fe) 及负载后颗粒电极的红外吸收图谱,本实验制备的 MIL-101(Fe) 的红外吸收图谱与文献[14]报道的 MIL-101(Fe) 的红外吸收图谱一致,且由图 3 明显可知, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 的红外吸收图谱既包含有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特有吸收峰,也有与 MIL-101(Fe) 苯环指纹区的峰相匹配的特征峰,再次证明了 MIL-101(Fe) 负载成功.

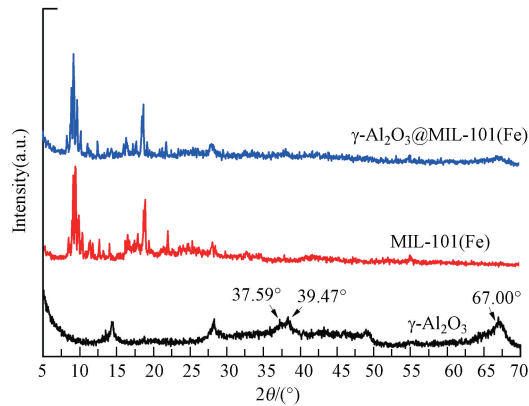


图 2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ particle electrode

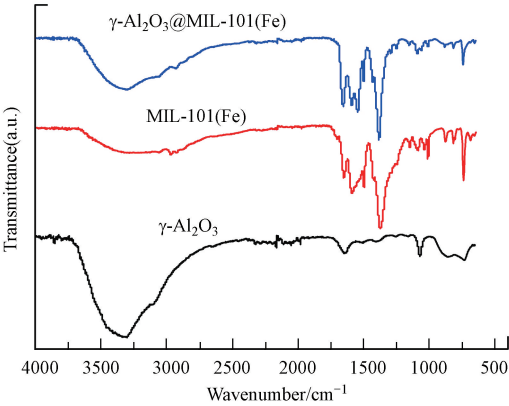


图 3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极红外光谱图
Fig.3 FTIR spectrum of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ particle electrode

2.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极降解罗丹明 B 影响因素研究

2.2.1 颗粒电极投加量对罗丹明 B 去除率的影响

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极在不同投加量 11.1、22.2、33.3、38.9、44.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,电催化降解罗丹明 B 染料的效果如图 4 所示.

由图 4 可知,颗粒电极的投加量由 11.1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 33.3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,罗丹明 B 的去除率逐渐增大,但超 33.3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后罗丹明 B 的去除率增加不大,甚至在投加量达到 44.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,罗丹明 B 的去除率明显下降.这可能是由于电解槽反应器的容积有限,过多的颗粒电极在有限的空间里产生拥堵,导致整个反应器内传质效率降低;另外,颗粒电极本身互相之间过多的接触,会增大短路电流,使反应电流降低,从而影响整个反应体系的电催化效能.经过综合考虑,确定最佳的颗粒电极投加量为 33.3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2.2 电压对罗丹明 B 去除率的影响

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极在不同电压 10、12、16、20、24、28 V 的条件下,电催化降解罗丹明 B 染料的效果如图 5 所示.

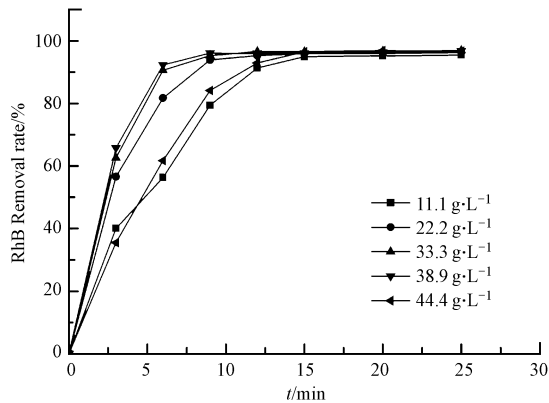


图 4 颗粒电极投加量对罗丹明 B 去除率的影响
Fig.4 Effect of particle electrodes dosage on removal rate of Rhodamine B

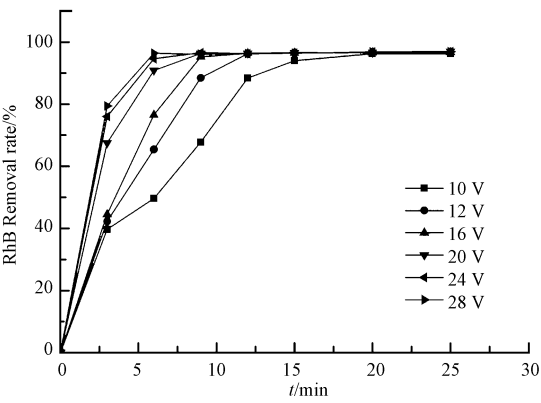


图 5 电压对罗丹明 B 去除率的影响
Fig.5 Effect of cell voltage on removal rate of Rhodamine B

由图 5 可知,随着电压的不断增加,罗丹明 B 的去除率随之提高,但电压从 24 V 增加至 28 V 的过程中,罗丹明 B 的去除率提高不大.可能是由于:一方面,随着电压的不断增加,反应系统中会产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质,有利于电极表面的氧化还原反应的进行,从而使得罗丹明 B 去除率增加;另一方面,电压的持续增加可能会导致电解水等副反应的开始,从而减弱了罗丹明 B 的去除效率.同时在实验过程中我们发现,当电压超过 24 V 后,罗丹明模拟废水的温度随着取样时间的增加而不断升高,这可能是因为在电催化降解罗丹明 B 的过程中,有部分电能转化为热能,从而产生能量消耗.因此,考虑到去除效果并结合考虑节省能耗等多方面因素,确定最佳的电压为 20 V.

2.2.3 电解质浓度对罗丹明 B 去除率的影响

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极在不同电解质浓度为 2、4、8、12、16 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,电催化降解罗丹明 B 染料的效果如图 6 所示.

由图 6 可知,在电解质浓度从 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,罗丹明 B 的去除率也随之增加,但增加幅度不高;当电解质浓度从 8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 16 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,罗丹明 B 的去除率反而降低.分析原因可能是:电解质浓度增大使溶液的电导率增加,电解所需时间较短,从而提高电解效率;而当继续增加电解质浓度时,溶液中的离子浓度将增加,使其离子间的静电引力也随之增加,离子运动不自由导致电导率降低,从而降低电解效率.故综合考虑成本浪费和溶液的盐度标准,确定最佳电解质浓度为 8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2.4 初始 pH 对罗丹明 B 去除率的影响

pH 值是影响电化学反应的重要因素,其对催化去除溶液中的有机污染物有重要的影响. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极在不同初始 pH 值为 2、4、8、12 的条件下,电催化降解罗丹明 B 染料的效果如图 7 所示.

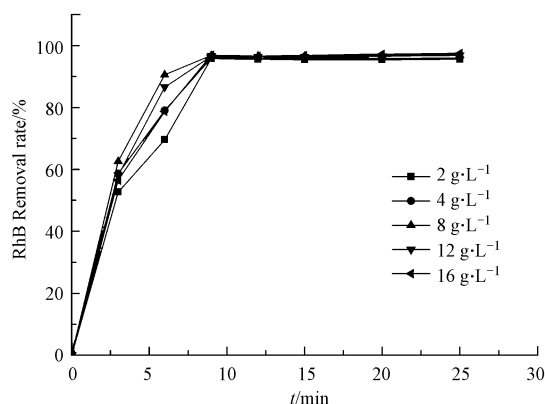


图 6 电解质浓度对罗丹明 B 去除率的影响

Fig.6 Effect of electrolyte concentration on removal rate of Rhodamine B

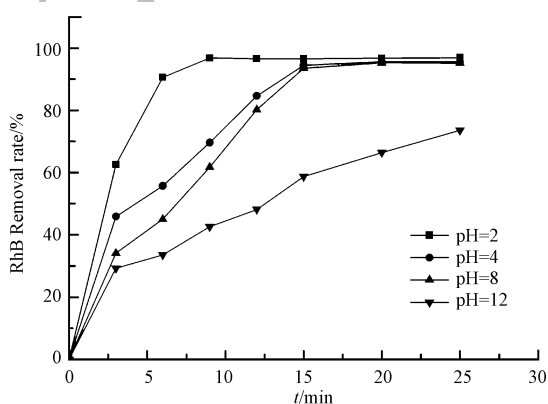


图 7 溶液 pH 对罗丹明 B 去除率的影响

Fig.7 Effect of pH of the solution on removal rate of Rhodamine B

由图 7 可看出,在本实验选定的 pH 值范围内, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极的三维电催化体系对罗丹明 B 的去除率随着 pH 值的增加而逐渐降低.这是因为对于电催化反应来说,酸性条件有助于在阳极上产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基^[15],增加 pH 值会导致析氧副反应的发生^[16],从而与本身的降解反应产生竞争,导致罗丹明 B 去除效率的下降.因此,本实验确定最佳 pH 值为 2.

2.3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 电催化罗丹明 B 的效果对比及动力学分析

在最佳条件下,分别用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极对罗丹明 B 模拟废水进行电催化处理,罗丹明 B 的电催化效果及降解动力学模拟曲线分别如图 8 所示.

由图 8 可知,两种颗粒电极对罗丹明 B 的电催化降解反应均为一级动力学反应,但效果相差较大.与空白 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作颗粒电极相比, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 电催化降解罗丹明 B 的速率较快,其反应速率常数 k 为 0.30094 min^{-1} ,是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组速率常数 ($k = 0.02013\text{ min}^{-1}$) 的 15 倍左右,在降解时间为 6 min 时 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 对罗丹明 B 的去除率已达 90%,降解时间为 25 min 时,该反应基本达到降解平衡且去除率高达 97%,而空白 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在降解 60 min 时去除率仅为 56%.

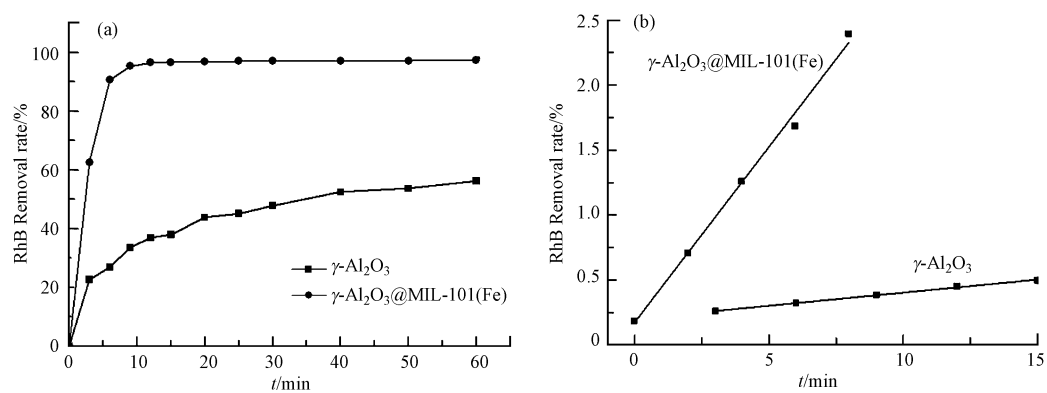


图 8 (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 对罗丹明 B 去除率的对比
(b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 的降解动力学模拟

Fig.8 (a) Comparison of RhB removal rate between $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$
(b) Fitting results of pseudo-first order models of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$

Yang 等^[17]研究了 $\text{MoS}_2/\text{MIL-101(Cr)}$ 复合物对罗丹明 B 的吸附性能,研究表明该复合物能快速吸附水溶液中的罗丹明 B,初始浓度为 $20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时吸附反应的速率常数为 0.0390 min^{-1} ; 沈文浩等^[18]从钛氧有机物水解中制备的 TiO_2 胶体光催化降解罗丹明 B,一级动力学反应的速率常数 k 为 0.08413 min^{-1} . 本实验制备的新型颗粒电极 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 能更快速地降解罗丹明 B, 原因可能有两方面: 一是 MIL-101(Fe) 的比表面积较大^[19] ($2310\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 约是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比表面积 ($150\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 的 15 倍, 能较快地使目标物富集在颗粒电极表面, 提高溶液中的传质速率, 从而加快电催化降解过程; 二是图 4 的颗粒电极 FT-IR 表征说明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 中引入了新的官能团 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 等^[20], 这些特殊的化学键更易吸附有机染料罗丹明 B, 进而提高电催化降解速率.

三维电催化反应属于高级氧化反应, 通过在反应过程中产生的对有机物具有无选择性去除能力的羟基自由基, 从而达到降解有机物的目的. 尹红霞等^[21]采用自制的含有中间层 $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的钛基体二氧化铅电极 ($\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$) 研究了其对水中甲基橙的电催化氧化脱色性能, 结果发现 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极对甲基橙的脱色降解主要是间接氧化, 即电极表面首先被表面羟基化, 体系中生成大量氧化能力很强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 进攻甲基橙分子中的偶氮键, 通过破坏甲基橙的共轭生色团达到脱色的目的. 在本实验的电催化氧化反应过程中, 主电极表面会产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 每一个颗粒电极被极化后又形成一个单独的微电解单元, 从而加速了罗丹明 B 在溶液中的传质速率和降解效率.

2.4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 的重复利用性

为了更进一步研究新型颗粒电极 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 的电催化活性及稳定性, 在最佳条件下, 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 进行了 5 次电催化降解罗丹明 B 的重复利用实验, 结果如图 9 所示.

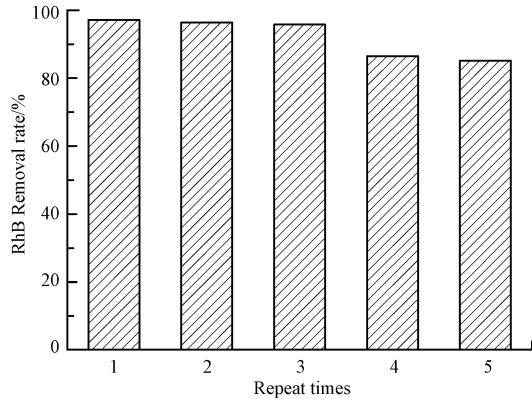


图 9 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 的重复利用实验

Fig.9 Reusability test of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$

由图 9 可知,在前 3 次的重复利用实验中, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 对罗丹明 B 的去除率均在 95%以上,重复进行 5 次实验后,去除率有所下降,但仍保持在 85%左右,说明本实验制备的新型颗粒电极 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 具有良好的重复利用性和稳定性.Wang 等^[22]对钢渣粒子电极去除水中罗丹明 B 的反应机理进行了分析,发现在电催化的作用下,钢渣粒子除了作为粒子电极形成吸附-电解作用去除污染物外,另外就是由于钢渣中的铁成分在电的作用下产生电芬顿作用,增加了 $\cdot\text{OH}$ 自由基的产生量,从而提高有机物的去除效率.He 等^[23]采用自制的新型高岭土基钼酸铁颗粒电极(FM-kaolin-450)电化学降解水中的甲基橙,在 FM-kaolin-450 循环效率和稳定性的实验中发现,经过 5 次连续使用后,甲基橙的 COD 去除率从 92.48% 逐渐下降至 67.40%,原因可能是催化剂表面的铁成分有所损失,导致颗粒电极的催化性能有所降低.本实验中的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极在电催化反应过程中,可能会释放出部分铁成分进入溶液,在通电的情况下,产生电芬顿作用,增加 $\cdot\text{OH}$ 自由基的产生量.因此, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极在经过 5 次重复利用后,罗丹明 B 的去除率虽有所降低但仍能保持较高的水平.

3 结论(Conclusions)

采用水热合成法制备的新型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极在三维电催化体系中对罗丹明 B 有很好的脱色去除作用.在优化的实验条件下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 颗粒电极在电催化降解时间为 25 min 时,去除率已高达 97%,而空白 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在降解时间为 60 min 时,去除率仅为 56%,表明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 电催化罗丹明 B 的性能优于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.两种颗粒电极对罗丹明 B 的电催化反应均属于一级动力学反应, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 的反应速率常数($k = 0.30094\text{ min}^{-1}$)是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组速率常数($k = 0.02013\text{ min}^{-1}$)的 15 倍左右.经过 5 次重复利用, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{@MIL-101(Fe)}$ 仍能保持较好的电催化氧化性能.MIL-101(Fe)是新型多孔材料 MOFs 的一种,具有孔隙率和比表面积大、功能性强等优异性能,可充分利用这些特殊性能将更多的 MOFs 材料应用于染料电催化氧化去除研究.

参考文献(References)

- [1] MOTAHARI F, MOZDIANFARD M R, SALAVATI-NIASARI M. Synthesis and adsorption studies of NiO nanoparticles in the presence of H_2 acacen ligand for removing Rhodamine B in wastewater treatment[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2015, 93(1): 282-292.
- [2] AN A K, GUO J X, JEONG S, et al. High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation[J]. Water Research, 2016, 103: 362-371.
- [3] 缪虹,孙亚兵,冯景伟,等. Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs / Ti 电极的制备、表征及电催化性能[J]. 环境化学, 2012, 31(6): 837-841.
LIAO H, SUN Y B, FENG J W, et al. Preparation, characterization and electro-catalytic properties of Fe doped PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(6): 837-841 (in Chinese).
- [4] AHMED M A, ABOU-GAMRA Z M, MEDIEN H, et al. Effect of porphyrin on photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles toward Rhodamine B photo degradation[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology, 2017, 176: 25-35.
- [5] SUN Y J, LI P, ZHENG H L, et al. Electrochemical treatment of chloramphenicol using Ti-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particle electrodes with a three-dimensional reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 1233-1242.
- [6] LEE J Y, FARHA O K, ROBERTS J, et al. Metal-organic framework materials as catalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1450-1459.
- [7] SEN R, SAHA D, KONER S. Controlled construction of metal-organic frameworks: Hydrothermal synthesis, X-ray structure, and heterogeneous catalytic study[J]. Chemistry-A European Journal, 2012, 18, 5979-5986.
- [8] ZHOU H C, LONG J R, YAGHI O M. Introduction to metal-organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 673-674.
- [9] LI X H, GUO W L, LIU Z H, et al. Fe-based MOFs for efficient adsorption and degradation of acid orange 7 in aqueous solution via persulfate activation[J]. Applied Surface Science, 2016, 369: 130-136.
- [10] RASHAD M M, IBRAHIM A A, RAYAN D A, et al. Photo-Fenton-like degradation of Rhodamine B dye from waste water using iron molybdate catalyst under visible light irradiation[J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2017, 8: 175-186.
- [11] HORIUCHI Y, TOYAO T, MIYAHARA K, et al. Visible-light-driven photocatalytic water oxidation catalysed by iron-based metal-organic frameworks[J]. Chemical Communications, 2016, 52(29): 5190-5193.
- [12] 郭庆梅,沈智奇,凌凤香,等.高指数表面晶面纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的合成及表征[J].当代化工, 2015, 44(5): 951-954.

- GUO Q M, SHEN Z Q, LING F X, et al. Synthesis and characterization of nanosized γ - Al_2O_3 with high index surface planes [J]. Contemporary Chemical Industry, 2015 (5):951-954 (in Chinese).
- [13] CHI L, XU Q, LIANG X Y, et al. Iron-based metal-organic frameworks as catalysts for visible light-driven water oxidation[J]. Small 2016, 12, (10):1351-1358.
- [14] SKOBELEV I Y, SOROKIN A B, KOVALENKO K A, et al. Solvent-free allylic oxidation of alkenes with O_2 mediated by Fe- and Cr-MIL-101[J]. Journal of Catalysis, 2013, 298:61-69.
- [15] WU W, HUANG Z H, LIM T T. A comparative study on electrochemical oxidation of bisphenol A by boron-doped diamond anode and modified SnO_2 -Sb anodes: influencing parameters and reaction pathways[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4 (3):2807-2815.
- [16] AN H, CUI H, ZHANG W Y, et al. Fabrication and electrochemical treatment application of microstructured TiO_2 -NTs/Sb- SnO_2 /PbO₂ anode in the degradation of C.I. Reactive Blue 194 (RB 194) [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209 (20):86-93.
- [17] YANG C, CHENG J H, CHEN Y C, et al. Enhanced adsorption performance of MoS_2 nanosheet-coated MIL-101 hybrids for the removal of aqueous rhodamine B[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 504:39-47.
- [18] 沈文浩, 刘天龙, 李翠翠, 等. TiO_2 胶体光催化降解罗丹明 B 染料[J]. 环境工程学报, 2012, 6 (6):1863-1870.
SHEN W H, LIU T L, LI C C, et al. Photocatalytic degradation of dye rhodamine B by nanosized TiO_2 colloids[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6 (6):1863-1870 (in Chinese).
- [19] SABOORI A. A nanoparticle sorbent composed of MIL-101 (Fe) and dithiocarbamate-modified magnetite nanoparticles for speciation of Cr(III) and Cr(VI) prior to their determination by electrothermal AAS[J]. Microchimica Acta, 2017, 184:1509-1516.
- [20] ZHANG Z G, LI X Y, LIU B J, et al. Hexagonal microspindle of NH_2 -MIL-101(Fe) metal-organic frameworks with visible-light-induced photocatalytic activity for the degradation of toluene[J]. Rsc Advances, 2015, 6 (6):4289-4295.
- [21] 尹红霞, 康天放, 张雁, 等. 电化学催化氧化法降解水中甲基橙的研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31 (2):88-91.
YIN H X, KANG T F, ZHANG Y, et al. Experimental study on degradation of methyl orange in aqueous solution by electro-catalytic oxidation [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31 (2):88-91 (in Chinese).
- [22] WANG Z Y, QI J Y, FENG Y, et al. Preparation of catalytic particle electrodes from steel slag and its performance in a three-dimensional electrochemical oxidation system[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20:3672-3677.
- [23] HE E Y, MA Q L, WANG J, et al. Preparation of novel kaolin-based particle electrodes for treating methyl orange wastewater[J]. Applied Clay Science, 2014, 99:178-186.