

Fe₃O₄@ZIF-8/CA 电极制备及其对罗丹明 B 废水降解研究

李 丽, 张国权*, 邢嘉钰, 杨凤林

(大连理工大学 环境学院 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用水热法制备出 Fe₃O₄@ZIF-8 核壳催化剂及碳气凝胶(CA)载体,通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、N₂ 吸附-脱附曲线等方法对催化剂及载体的性能进行表征,测出材料的形貌、内部结构及比表面积.采用 Fe₃O₄@ZIF-8/CA 作为电芬顿体系阴极,碳棒作为阳极,探究不同条件下罗丹明 B 的降解效果.结果表明,降解罗丹明 B 废水的最适条件是 pH 为 7、电流密度为 6 mA·cm⁻²、催化剂负载量为 200 mg、催化剂焙烧温度为 750 ℃,在最适条件下,罗丹明 B 的降解率在 60 min 内即可达到 95.6%.电极的稳定性测试实验表明,Fe₃O₄@ZIF-8/CA 电极具有很好的稳定性,循环使用 3 次后,罗丹明 B 的降解率仍可达到 91%.采用 6 mA·cm⁻² 的最佳降解电流密度对碳气凝胶的 H₂O₂ 产量进行测定,发现最高产量可达到 84.14 mg/L,同时在降解过程的溶液中检测到·OH,由此对罗丹明 B 的降解机理进行了初步探讨.

关键词: Fe₃O₄@ZIF-8 材料;碳气凝胶;电芬顿;罗丹明 B

中图分类号: X52;TB33

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202004005

0 引 言

纺织业是中国的传统支柱产业,近年来,我国纺织业发展迅速,中国有最大的纺织厂和完整的工业链,是世界上最大的纺织品出口商^[1].据中国纺织工业联合会统计^[2],2017 年我国纺织品出口约为 275 亿美元,占世界纺织品出口的 36.8%.同时,纺织业的快速发展导致了印染废水的大量排放.据统计,2015 年我国印染工厂的废水排放量高达 18.4×10⁸ t,连续 5 年在中国 41 类重要工程中位列第 3 名^[3].这些印染废水通常未经有效降解,排放后对地表水造成严重污染.罗丹明 B 作为一种水溶性的红色染料,因价格低廉、极易着色,被印染行业大量使用^[4].但罗丹明 B 染料能够引起很多疾病如皮肤病等,甚至能够致癌^[5-6],对人体具有很大的危害,必须使用高效手段进行处理和降解.由于罗丹明 B 染料分子较大,生物毒性较强,传统的生物方法降解效果不佳,亟待研发能有效降解罗丹明 B 废水的方法.近年来,学

者发现吸附法能很好地处理罗丹明 B 废水,但该方法只是将罗丹明 B 分子从水中移除,并没有从根本上降解罗丹明 B^[7].

研究发现,电芬顿技术可以更彻底地降解罗丹明 B 废水.电芬顿技术是通过电化学方法产生 H₂O₂,与溶液中存在的或者外加的 Fe²⁺ 反应,产生氧化能力极强的·OH($E=2.8\text{ V vs RHE}$),实现对污染物的高效降解. Jinisha 等^[8]用铁掺杂的 SBA-115 多孔二氧化硅作为电芬顿催化剂,阴阳极为石墨电极的电芬顿体系来催化降解罗丹明 B 废水,结果发现,在最适条件下降解 3 h 后,罗丹明 B 的移除率可以达到 97.7%,TOC 移除率为 35.1%.电芬顿技术的关键在于阴极材料,即需要阴极能够发生氧的两电子还原反应产生 H₂O₂.常用于产生 H₂O₂ 的电极材料包括两大类:一类是金属及其合金材料,如 Pt、Au-Pd 等;另一类是非金属材料,如石墨、碳毡、碳纳米管、三维多孔碳等.其中,碳材料在地球中含量多,成本低廉,且产生 H₂O₂ 的效果较好,故常用作阴极.碳气凝胶作

收稿日期: 2020-03-24; 修回日期: 2020-05-12.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21437001).

作者简介: 李 丽(1994-),女,硕士生,E-mail: lili71321@163.com;张国权*(1976-),男,博士,副教授,E-mail: zhguoquan@dlut.edu.cn;杨凤林(1944-),男,教授,E-mail: yangfl@dlut.edu.cn.

为一种多孔碳材料,具有巨大的比表面积、良好的导电性及较好的 H_2O_2 产量^[9],是电芬顿阴极的极佳选择.

ZIF-8 作为金属有机框架(MOFs)材料的一种,具有比表面积大($1\,630\text{ m}^2/\text{g}$)、化学稳定性和热稳定性高、孔径大且规则等特点^[10-11],被广泛应用于吸附、催化等领域.异相电芬顿的发展使固体电芬顿催化剂备受关注,其中, Fe_3O_4 材料与众多固体催化剂相比具有一定优势,如制备方法简便、稳定性好、回收性好,可用磁铁将其从溶液中分离出来等^[12-13].ZIF-8 与 Fe_3O_4 结合形成核壳结构材料用作电芬顿催化剂,目前尚未有研究报道.

本文通过制备多孔碳材料碳气凝胶(CA)作为载体,不同温度焙烧后的 Fe_3O_4 @ZIF-8 核壳结构材料作为电芬顿催化剂,涂覆于碳气凝胶表面作为电芬顿阴极,探究不同条件下的罗丹明 B 废水降解效果.通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)及 N_2 吸附-脱附曲线方法,对催化剂及载体的形貌、内部结构、比表面积及孔径分布进行表征.同时,对碳气凝胶的 H_2O_2 产量及实验过程中的 $\cdot\text{OH}$ 进行检测,初步提出该电芬顿体系对罗丹明 B 的降解机理.

1 实验部分

1.1 制备方法

(1)柱状碳气凝胶的制备

本文所使用的柱状碳气凝胶是在文献[14]提出的制备步骤上进行改进制得,将试剂间苯二酚、甲醛、去离子水、无水碳酸钠的比例调整为 $1:5:17.5:0.001$,此外,除文献中提到的溶胶-凝胶、丙酮溶剂置换、有机凝胶干燥、碳化合成步骤外,增加 CO_2 活化步骤,将制备的碳气凝胶进一步进行活化.

(2) Fe_3O_4 @ZIF-8 核壳催化剂的制备

该核壳催化剂的制备分 3 部分进行,首先按照 Li 等^[15]提出的方法借助反应釜高温合成 Fe_3O_4 纳米球,干燥待用;之后,取一定量制备的 Fe_3O_4 纳米球,加入 30 mL 质量分数为 0.3% 的聚苯乙烯磺酸钠(PSS)水溶液中,借助超声,对纳米球表面进行改性修饰,20 min 后磁铁回收,蒸馏水洗 3 次;采用水热法制备 Fe_3O_4 @ZIF-8 核壳催化剂^[16],将修饰过的 Fe_3O_4 分散在 30 mL 含

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2-甲基咪唑的甲醇溶液中,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下水浴加热 3 h 并搅拌,冷却后磁铁回收,甲醇清洗 3 次,真空干燥后即得到 Fe_3O_4 @ZIF-8 核壳结构催化剂.整个过程的合成示意图如图 1 所示.

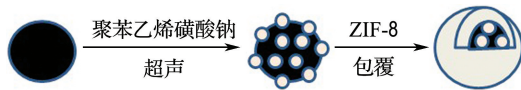


图 1 Fe_3O_4 @ZIF-8 核壳结构催化剂的形成过程
Fig. 1 The formation of Fe_3O_4 @ZIF-8 core-shell catalyst

(3) Fe_3O_4 @ZIF-8/CA 的制备

将上述合成的 Fe_3O_4 @ZIF-8 催化剂置于管式炉中, N_2 氛围中分别在 550 、 750 、 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的不同温度下焙烧,按照实验要求取相应量加入甲醇中,制成甲醇悬浮液,同时加入几滴 Nafion 溶液,超声至均匀,涂覆在制得的 CA 表面,干燥后得到 Fe_3O_4 @ZIF-8/CA,作为电芬顿阴极.

1.2 表征分析

将制备的碳气凝胶及不同温度焙烧后的 Fe_3O_4 @ZIF-8 纳米催化剂分别进行表征.材料的形貌及元素分析采用美国 FEI 公司的 Quanta450 型扫描电镜(SEM)进行表征,内部结构采用 JEM-2000 EX 型透射电镜(TEM)观察,碳气凝胶比表面积(BET)及孔径分布采用美国康塔仪器公司的 AS-1 型 N_2 吸附-脱附测定仪获得.

1.3 罗丹明 B 测定方法

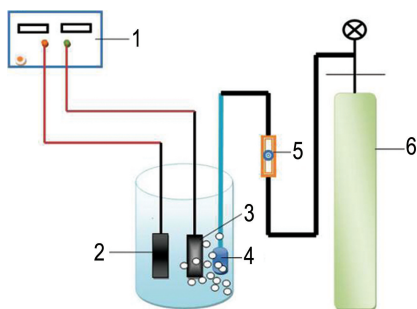
采用分光光度法测定罗丹明 B 浓度.首先,配制初始浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液,加入 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液作为电解质,设置一系列浓度梯度,使用可见分光光度计在 554 nm 处测定不同浓度下的罗丹明 B 吸光度^[17],绘制标准曲线;之后,降解过程中定时取样,测定样品吸光度,根据标准曲线算出样品的浓度,从而求得相应降解时间的罗丹明 B 降解率.

1.4 H_2O_2 浓度测定方法

碳气凝胶产生的 H_2O_2 浓度采用硫酸氧钛分光光度法测量^[18],采用 Na_2SO_4 溶液作为电解质进行碳气凝胶产生 H_2O_2 实验,实验过程中间隔 5 min 取 1 mL 溶液,去离子水稀释到 10 mL ,加入 5 mL 配制好的硫酸-硫酸氧钛指示剂,再用去离子水稀释到 25 mL ,静置 10 min ,在 410 nm 处测定吸光度,从而得出 H_2O_2 浓度.

1.5 电芬顿降解实验

取 150 mL 初始浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液放入烧杯中,曝氧气 30 min,采用制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}/\text{CA}$ 电极作为电芬顿阴极,碳棒作为阳极,两极间距为 2.5 cm,使用双显恒电位仪提供电流,降解过程中阴极持续曝气,曝气速率为 0.4 L/min,间隔一定时间取一次样品,测定吸光度,实验装置示意图如图 2 所示。



1 双显恒电位仪; 2 碳棒阳极; 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}/\text{CA}$ 阴极; 4 曝气头; 5 流量计; 6 氧气瓶

图 2 实验装置示意图

Fig. 2 The schematic diagram of experimental device

2 结果与讨论

2.1 碳气凝胶碳化前后分析

合成的碳气凝胶碳化前后的颜色及体积均发生了较大变化,如图 3 所示。碳化前,碳气凝胶呈现橙黄色,直径在 2.5 cm 左右,高度约为 6 cm;碳化后,碳气凝胶变为黑色,直径缩小至约 2 cm,高度降至约 5 cm。碳化前后体积比约为 1.9 : 1。从颜色变化上可以看出,合成碳气凝胶的有机物随着温度升高而被完全碳化,整体呈现碳材料的



图 3 碳气凝胶碳化前后对比

Fig. 3 Carbon aerogel before and after carbonization

黑色;从碳化前后体积比来看,碳化后的碳气凝胶收缩不大,说明合成的碳气凝胶孔径不大,制备合理。

2.2 扫描电镜(SEM)分析

材料的性质与材料的形貌有很大关联。采用扫描电镜对材料的形貌进行了表征,结果如图 4 所示。图 4(a)表示碳化后碳气凝胶的 SEM 图,从图中可以看出制备的 CA 呈现明显的三维网络结构,具有很高的孔隙率,与文献[19]提到的 CA 结构相似,这决定了 CA 具有很大的比表面积及吸附性。图 4(b)是合成的 Fe_3O_4 纳米球的 SEM 图,图中呈现的纳米球表面比较光滑,球径大小在 300~500 nm,相对较均匀。图 4(c)是合成的未经焙烧的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 材料的 SEM 图,可以看出,材料仍呈现一定的颗粒球状,但表面呈现絮状,表明 Fe_3O_4 纳米球表面可能有 ZIF-8 材料附着。图 4(d)是对图 4(c)中的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 材料进行的能谱分析(EDS)表征,从谱图中可以观察到该材料含有 Fe、C、Zn、O 4 种元素,进一步证实选中区域同时存在 Fe_3O_4 和 ZIF-8,可能合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 材料。图 4(e)是 550 °C 焙烧的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 材料的 SEM 图,从图中可以看出,材料呈现球状,表面粗糙,与未经焙烧处理的材料形貌类似,可说明 ZIF-8 材料在 550 °C 的 N_2 条件下焙烧具有稳定性[20]。图 4(f)是 750 °C 焙烧的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 材料的 SEM 图,此温度下材料团聚现象较为突出,与 550 °C 焙烧的材料相比,表面更为粗糙,絮状现象更加明显,这些絮状物质大大增加了材料的比表面积,使得材料的催化性能得到提高。图 4(g)是 950 °C 焙烧的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 材料的 SEM 图,从图中可以看到表面光滑的颗粒球,且球的粒径相较于图 4(c)未焙烧前的材料有一定的减小,原因可能是温度过高,纳米球表面附着的 ZIF-8 材料中 Zn 元素逸出,其他材料被完全碳化[21],部分碳材料疏松脱落,重新露出 Fe_3O_4 纳米球光滑的表面。

2.3 透射电镜(TEM)分析

为观察 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 材料是否均匀涂覆在 CA 表面及进一步证实合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 催化剂呈现核壳结构,采用透射电镜进行表征,结果如图 5 所示。图 5(a)是对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}/\text{CA}$ 电极材料表面进行的 TEM 表征,图中黑色颗粒物质

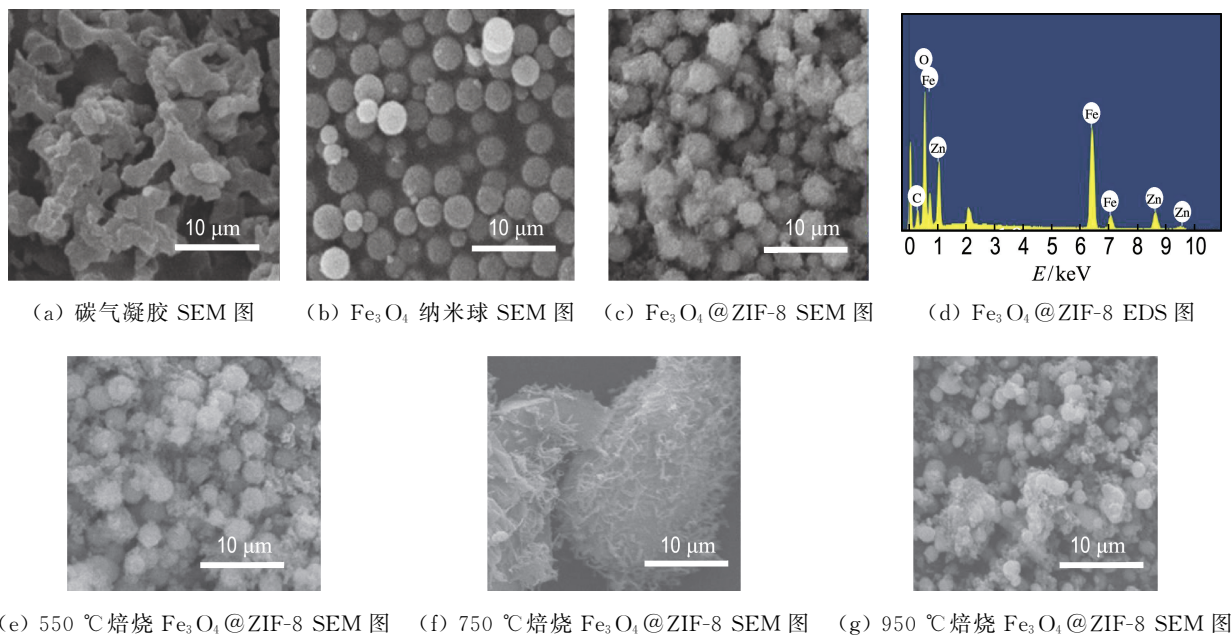


图 4 SEM 图及 EDS 图

Fig. 4 SEM images and EDS image

为 Fe_3O_4 纳米球,灰色物质为碳气凝胶材料,可看到黑色物质相对均匀地分散在灰色物质中,因为 Fe_3O_4 与 ZIF-8 材料形成了核壳结构(如图 5(b)所示),且焙烧后的 ZIF-8 材料为碳材料,呈现与碳气凝胶相同的灰色,故可说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 材料均匀地分布在碳气凝胶中,图 5(b)是合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 材料的 TEM 图,可以明显地看出材料由两部分构成,内部黑色球为 Fe_3O_4 纳米球,外部灰色物质是 ZIF-8 材料,与文献中提到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 材料的结构一致^[16],进一步证实 ZIF-8 材料成功附着在 Fe_3O_4 纳米球表面,形成核壳结构。

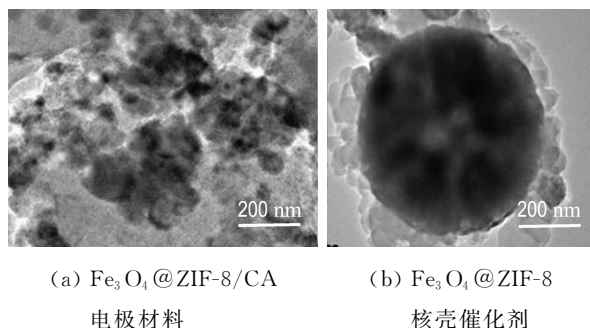


图 5 TEM 图

Fig. 5 TEM images

2.4 比表面积及孔径分布

碳气凝胶的比表面积及孔径分布通过 N_2 吸

附-脱附测定仪测得,如图 6 所示.图 6(a)为碳气凝胶的 N_2 吸附-脱附曲线,经计算可知,碳气凝胶的 BET 比表面积为 $687.14 \text{ m}^2/\text{g}$,表明合成的碳气凝胶具有较大的比表面积.图 6(b)为碳气凝胶的孔径分布图,从图中可以看到,合成的碳气凝胶孔径较小,呈现纳米级,大多数孔径小于 5 nm ,几乎所有的孔径均小于 10 nm .从文献中得知,碳气凝胶孔径越小,则相应的比表面积越大,越有利于吸附大量的氧气^[19],从而有利于 H_2O_2 的合成.因此,制备的碳气凝胶具备良好的产 H_2O_2 性能。

2.5 罗丹明 B 废水的降解效果分析

罗丹明 B 的标准曲线方程为 $C = 5.8143 \times A + 0.0274$.其中 C 表示样品浓度, A 表示样品的吸光度。

(1) pH 对罗丹明 B 降解效果的影响

为探究 pH 对罗丹明 B 降解效果的影响,将 pH 分别设置为 3、7、11,结果如图 7(a)所示.前 60 min 内,pH=3 的降解率最佳,60~120 min 内,pH=3 和 pH=7 两组曲线的降解率相近.从整体看,pH=3 时,罗丹明 B 的降解效果最好,120 min 内降解率可达 94.6%;pH=7 时的降解率次之,为 92.7%;pH=11 时的降解率最差,仅为 72.5%,原因可能是酸性条件有利于 H_2O_2 的产生,从而有利于罗丹明 B 的降解^[17].图 7(b)表示与图 7(a)相对应的降解速率常数,pH 为 3、7、

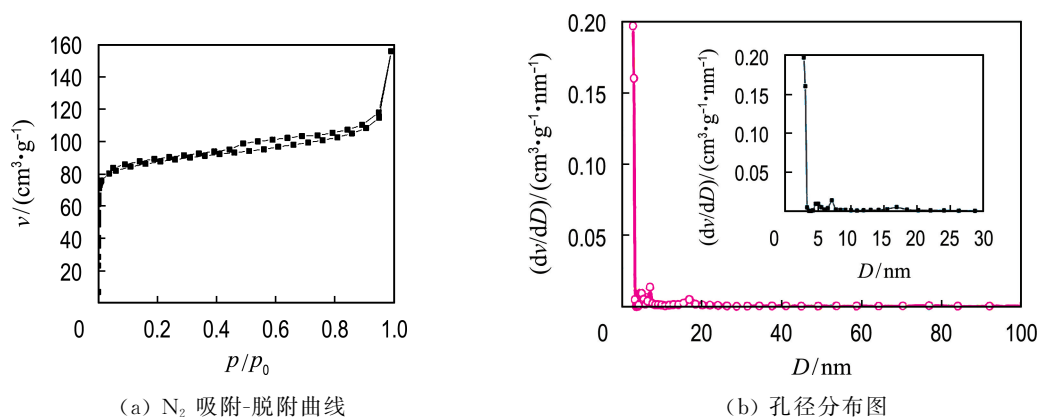
图6 碳气凝胶的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布图

Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption curve and pore size distribution plots of carbon aerogel

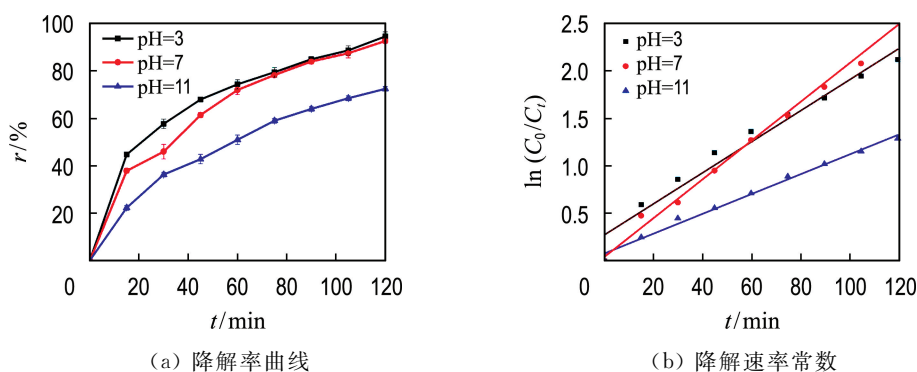


图7 不同 pH 条件下罗丹明 B 降解率曲线及相应的降解速率常数

Fig. 7 Degradation rate curve of RhB with different pH and corresponding degradation velocity constants

11 时降解速率常数分别为 0.016、0.021、 0.011 min^{-1} , 发现 pH 为 7 时的降解速率常数最大, 综合降解效果及经济成本, 选择将 pH=7 作为降解罗丹明 B 的最佳 pH。

(2) 电流密度对罗丹明 B 降解效果影响

为探究不同电流密度对罗丹明 B 降解效果的影响, 在溶液 pH 为 7 的条件下, 分别设置 4、5、

$6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 3 个不同的电流密度, 实验结果如图 8(a) 所示。从图中可知, 随着电流密度的增加, 罗丹明 B 的降解效果逐渐增强, 当电流密度达到 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 罗丹明 B 的降解率最高, 可达 94.1%, 说明高的电流密度有利于氧气得电子, 从而提高 H_2O_2 的产量来加快罗丹明 B 的降解^[17]。图 8(b) 表示与图 8(a) 相对应的降解速率常数, 电

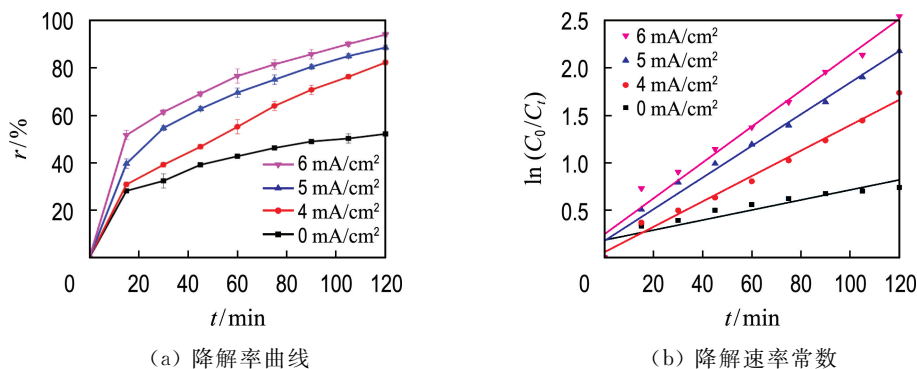


图8 不同电流密度下罗丹明 B 降解率曲线及相应的降解速率常数

Fig. 8 Degradation rate curve of RhB with different current density and corresponding degradation velocity constants

流密度为 0、4、5、6 mA · cm⁻² 时, 相应降解速率常数分别为 0.005、0.013、0.016、0.018 min⁻¹, 发现电流密度为 6 mA · cm⁻² 时罗丹明 B 的降解速率常数最大, 此时的碳棒表面有些许被腐蚀, 考虑到电流效益以及电流密度过大时造成阳极碳棒的腐蚀, 故选取 6 mA · cm⁻² 作为降解罗丹明 B 的最佳电流密度。

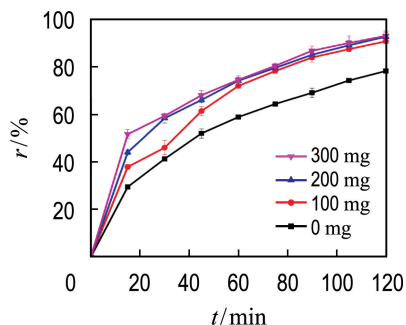
(3) 催化剂负载量对罗丹明 B 降解效果影响

为探究焙烧后的 Fe₃O₄@ZIF-8 催化剂负载量对罗丹明 B 降解效果的影响, 在 pH 为 7、电流密度为 6 mA · cm⁻² 的条件下, 分别采用 100、200 和 300 mg 的催化剂负载量来降解罗丹明 B 废水, 降解结果如图 9(a) 所示。前 40 min 内, 负载 100 mg 催化剂的电极对罗丹明 B 的降解效果相对较差, 负载 200 和 300 mg 的催化剂对罗丹明 B 的降解效果相差不大。120 min 后, 催化剂负载量为 100、200 和 300 mg 的电极对罗丹明 B 的降解率分别为 91.8%、92.7% 和 93.1%, 结果相近, 可能是负载 100 mg 催化剂已经满足实验所需的铁

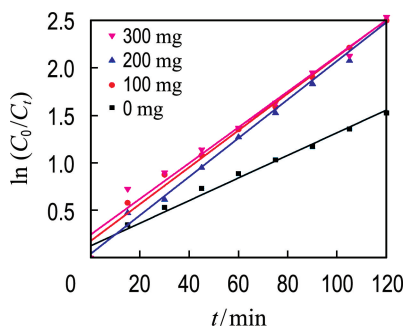
试剂。图 9(b) 表示与图 9(a) 相对应的降解速率常数, 催化剂负载量为 0、100、200、300 mg 时, 相应的降解速率常数分别为 0.011 9、0.019 4、0.020 3、0.018 8 min⁻¹, 发现负载 200 mg 催化剂时罗丹明 B 的降解速率常数最大。综上, 选取 200 mg 作为降解罗丹明 B 的最佳催化剂负载量。

(4) 催化剂焙烧温度对罗丹明 B 降解效果影响

分别将 Fe₃O₄@ZIF-8 催化剂在 550、750、950 °C 条件下进行焙烧, 探究不同焙烧温度的催化剂对罗丹明 B 降解效果的影响, 结果如图 10(a) 所示。在 pH 为 7、电流密度为 6 mA · cm⁻²、催化剂负载量为 200 mg 的条件下, 催化剂焙烧温度为 550、750 和 950 °C 时, 反应 60 min 后的降解率分别为 90.1%、95.6% 和 58.8%。可以看出, 950 °C 时的降解率最低, 原因可能是过高的温度使得大部分 ZIF-8 材料被碳化完全疏松而从纳米球表面脱落, 部分 Fe₃O₄ 纳米球失去活性导致降解率大幅下降。图 10(b) 表示与图 10(a) 相对



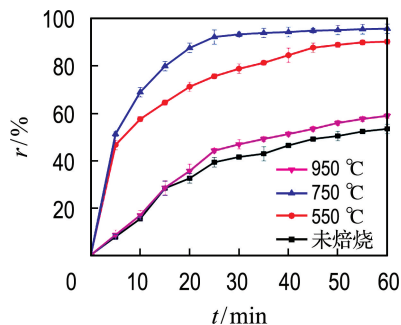
(a) 降解率曲线



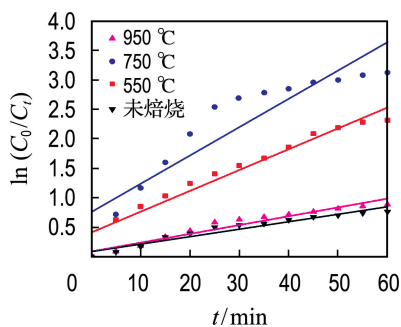
(b) 降解速率常数

图 9 不同催化剂负载量下罗丹明 B 降解率曲线及相应的降解速率常数

Fig. 9 Degradation rate curve of RhB with different catalyst loadings and corresponding degradation velocity constants



(a) 降解率曲线



(b) 降解速率常数

图 10 不同催化剂焙烧温度下罗丹明 B 降解率曲线及相应的降解速率常数

Fig. 10 Degradation rate curve of RhB with different catalyst calcination temperatures and corresponding degradation velocity constants

应的降解速率常数,在未焙烧和 550、750、950 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧条件下,相应的降解速率常数分别为 0.035 3、0.048 0、0.074 9、0.012 6 min^{-1} ,发现催化剂焙烧温度为 750 $^{\circ}\text{C}$ 时罗丹明 B 的降解速率常数最大,故选取 750 $^{\circ}\text{C}$ 作为降解罗丹明 B 的最佳催化剂焙烧温度。

2.6 阴极稳定性测试及降解机理探究

选择 pH 为 7、电流密度为 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、催化剂负载量为 200 mg、催化剂焙烧温度为 750 $^{\circ}\text{C}$ 的最适条件,用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}/\text{CA}$ 为阴极进行罗丹明 B 的循环降解实验,测定电极的稳定性,实验结果如图 11(a)所示。电极初次使用时,60 min 内罗丹明 B 的降解率为 95.6%;使用第 2 次时,罗丹明 B 的降解率为 93.5%;第 3 次使用后,罗丹明 B 的降解率为 91.1%。该循环实验表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}/\text{CA}$ 阴极具有很好的稳定性,循环使用 3 次后,降解率仍可达到 91%。在 0.1 mol/L

Na_2SO_4 溶液中,采用最适电流密度 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 来测定柱状碳气凝胶的 H_2O_2 产量,发现 60 min 后, H_2O_2 产量可以达到 84.14 mg/L(图 11(b)),说明制备的碳气凝胶电极氧还原性能很好。同时,推测降解的原因是催化剂催化 H_2O_2 分解产生了氧化性极强的羟基自由基。采用 DMPO 为捕获剂对 $\cdot\text{OH}$ 进行检测,测得的 EPR 图如图 11(c)所示。从 EPR 图上可以看到明显的峰强比为 1 : 2 : 2 : 1 的特征峰,该峰强比是典型的 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的特征峰,证明实验过程中有 $\cdot\text{OH}$ 的存在。故推得在反应过程中,催化剂催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$,该自由基来降解罗丹明 B 废水。反应的主要机理可能为^[22]

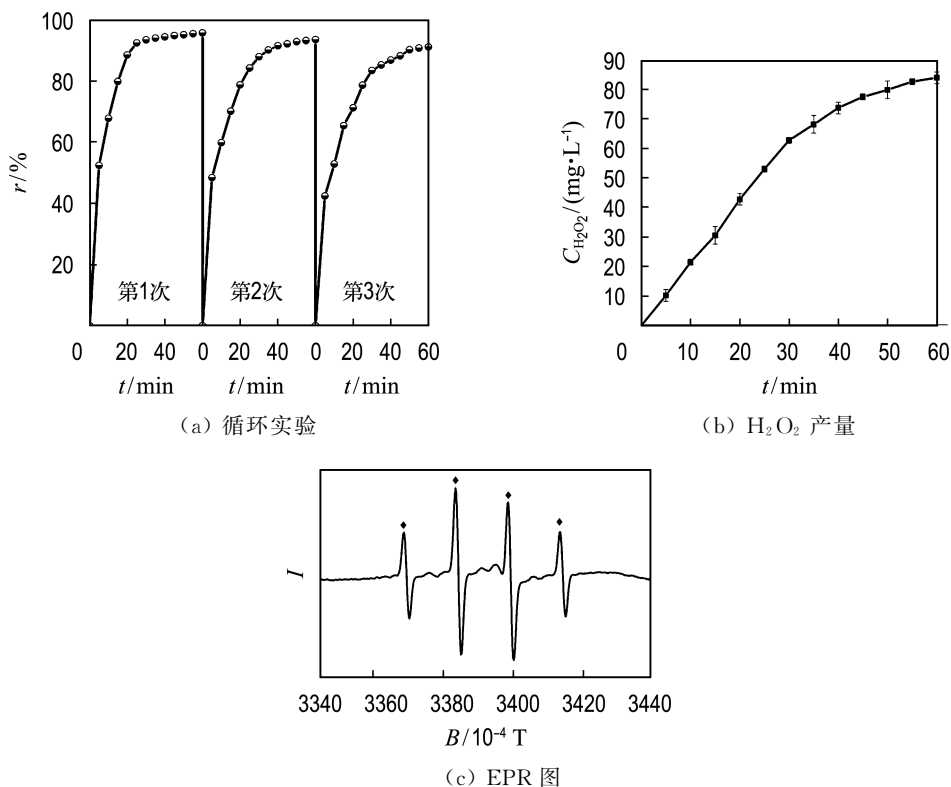
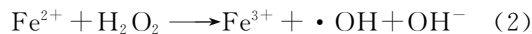
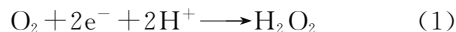


图 11 电极循环实验结果、过氧化氢产量及 $\cdot\text{OH}$ 的 EPR 图

Fig. 11 The electrode cycle experiment, hydrogen peroxide yield and the EPR figure of hydroxyl radical

3 结 论

(1) 本文采用水热法成功制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 核壳催化剂及碳气凝胶载体,将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$

ZIF-8 催化剂负载到碳气凝胶上,首次将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}/\text{CA}$ 作为电芬顿体系阴极。

(2) 通过扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、

N_2 吸附-脱附曲线等表征方法对催化剂及载体进行表征. SEM 结果显示碳气凝胶具有三维网络结构,该结构有利于氧气的吸附,从而利于原位产生 H_2O_2 ;SEM 和 TEM 表征结果证明 ZIF-8 成功负载到 Fe_3O_4 纳米球表面,合成了具有核壳结构的 Fe_3O_4 @ZIF-8 催化剂; N_2 吸附-脱附曲线表明合成的碳气凝胶 BET 比表面积可达 $687.14 \text{ m}^2/\text{g}$,且孔径小于 10 nm .

(3)探究了不同条件对罗丹明 B 废水降解效果影响.实验发现,降解罗丹明 B 的最适 pH 为 7、电流密度为 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、催化剂负载量为 200 mg 、催化剂焙烧温度为 750°C ,在最适条件下降解罗丹明 B 废水,60 min 内降解率可达 95.6%,与已有研究^[8]中采用碳棒作为电芬顿阴阳极来降解罗丹明 B 废水,3 h 降解 97.7%的罗丹明 B 废水相比,采用 Fe_3O_4 @ZIF-8/CA 作为电芬顿阴极后,罗丹明 B 废水的降解效率有了很大提高.

(4)对 Fe_3O_4 @ZIF-8/CA 电极进行循环实验测试,发现电极稳定性较好,循环使用 3 次后,降解率仍可达到 91%;测试了碳气凝胶的 H_2O_2 产量,发现在 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,60 min 内 H_2O_2 的产量可达到 84.14 mg/L ;同时,通过 EPR 测试检测到 $\cdot\text{OH}$,初步认为可能是催化剂与 H_2O_2 反应产生了 $\cdot\text{OH}$,从而对罗丹明 B 产生降解.

参考文献:

- [1] LIN Boqiang, CHEN Yu, ZHANG Guoliang. Impact of technological progress on China's textile industry and future energy saving potential forecast [J]. *Energy*, 2018, **161**: 859-869.
- [2] 中国纺织工业联合会. 2017/2018 中国纺织工业发展报告 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2018. China National Textile and Apparel Council. *China Textile Industry Development Report of 2017/2018* [M]. Beijing: China Textile and Apparel Press, 2018. (in Chinese)
- [3] LI Yi, WANG Yi. Double decoupling effectiveness of water consumption and wastewater discharge in China's textile industry based on water footprint theory [J]. *PeerJ*, 2019, **7**: e6937.
- [4] GUO Nan, LIU Haiyan, FU Yong, *et al.* Preparation of Fe_2O_3 nanoparticles doped with In_2O_3 and photocatalytic degradation property for Rhodamine B [J]. *Optik*, 2020, **201**: 163537.
- [5] SALVADOR A, ALAIN P, AGUSTÍN R U, *et al.* Comparative study for degradation of industrial dyes by electrochemical advanced oxidation processes with BDD anode in a laboratory stirred tank reactor [J]. *Chemosphere*, 2018, **205**: 682-689.
- [6] SHIMADA T, YAMAZAKI H, MIMURA M, *et al.* Interindividual variations in human liver cytochrome P-450 enzymes involved in the oxidation of drugs, carcinogens and toxic chemicals: studies with liver microsomes of 30 Japanese and 30 Caucasians [J]. *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 1994, **270**(1): 414-423.
- [7] BAO Lanlan, MENG Minjia, SUN Kaiyong, *et al.* Selective adsorption and degradation of Rhodamine B with modified titanium dioxide photocatalyst [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131**(20): 40890.
- [8] JINISHA R, GANDHIMATHI R, RAMESH S T, *et al.* Removal of Rhodamine B dye from aqueous solution by electro-Fenton process using iron-doped mesoporous silica as a heterogeneous catalyst [J]. *Chemosphere*, 2018, **200**: 446-454.
- [9] WANG Yanbin, ZHAO Hongying, ZHAO Guohua. Highly ordered mesoporous Fe_3O_4 @carbon embedded composite: high catalytic activity, wide pH range and stability for heterogeneous electro-Fenton [J]. *Electroanalysis*, 2016, **28**(1): 169-176.
- [10] PARK K S, NI Zheng, CÔTÉ A P, *et al.* Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, **103**(27): 10186-10191.
- [11] SCHEJN A, BALAN L, FALK V, *et al.* Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations [J]. *Crystengcomm*, 2014, **16**(21): 4493-4500.
- [12] ZHANG Jinbin, ZHUANG Jie, GAO Lizeng, *et al.* Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(9): 1524-1528.
- [13] SUN Shouheng, ZENG Hao. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**(28): 8204-8205.
- [14] WU Meifen, JIN Yuning, ZHAO Guohua, *et al.* Electrosorption-promoted photodegradation of

- opaque wastewater on a novel TiO_2 /carbon aerogel electrode [J]. **Environmental Science & Technology**, 2010, **44**(5): 1780-1785.
- [15] LI Shanshan, LI Dongyan, SUN Long, *et al.* A designable aminophenylboronic acid functionalized magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-8}/\text{APBA}$ for specific recognition of glycoproteins and glycopeptides [J]. **RSC Advances**, 2018, **8**(13): 6887-6892.
- [16] ZHANG Tong, ZHANG Xiongfufu, YAN Xinjuan, *et al.* Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZIF-8}$ magnetic core-shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2013, **228**: 398-404.
- [17] 邱 珊, 陈 聪, 邓凤霞, 等. 石墨电极 E-Fenton 法处理罗丹明 B 废水 [J]. 浙江大学学报(工学版), 2016, **50**(4): 704-713.
 QIU Shan, CHEN Cong, DENG Fengxia, *et al.* Rhodamine B wastewater treatment using graphite electrodes by E-Fenton technology [J]. **Journal of Zhejiang University (Engineering Science)**, 2016, **50**(4): 704-713. (in Chinese)
- [18] JIN Yuning, ZHAO Guohua, WU Meifen, *et al.* In situ induced visible-light photoelectrocatalytic activity from molecular oxygen on carbon aerogel-supported TiO_2 [J]. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2011, **115**(20): 9917-9925.
- [19] WANG Yujing, ZHAO Hongying, CHAI Shouning, *et al.* Electrosorption enhanced electro-Fenton process for efficient mineralization of imidacloprid based on mixed-valence iron oxide composite cathode at neutral pH [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2013, **223**: 524-535.
- [20] GAO Yilong, WU Jianxiang, ZHANG Wei, *et al.* The calcined zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) under different conditions as electrode for supercapacitor applications [J]. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2014, **18**(11): 3203-3207.
- [21] YOUNG C, SALUNKHE R R, TANG Jing, *et al.* Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) derived nanoporous carbon: the effect of carbonization temperature on the supercapacitor performance in an aqueous electrolyte [J]. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2016, **18**(42): 29308-29315.
- [22] HOU Baolin, HAN Hongjun, JIA Shengyong, *et al.* Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano- Fe_3O_4 : kinetics with the Fermi's equation [J]. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2015, **56**: 138-147.

Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}/\text{CA}$ electrode for degradation of Rhodamine B wastewater

LI Li, ZHANG Guoquan*, XING Jiayu, YANG Fenglin

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ core-shell catalyst and carbon aerogel support are prepared via hydrothermal method, and general material characterization methods including scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and N_2 adsorption-desorption detection are adopted to detect morphology, internal structure and specific surface area of the materials. By using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}/\text{CA}$ electrode as electro-Fenton cathode while carbon bar as anode, the degradation of Rhodamine B (RhB) wastewater is investigated under different conditions. The results show that the degradation rate of RhB can be up to 95.6% in 60 minutes with the pH of 7, current density of $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, catalyst loading being 200 mg and catalyst calcination temperature of 750°C . Also, the electrode shows good stability after being recycled three times with a degradation rate of 91%. Under the optimum degradation current density of $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, it is found that the yield of hydrogen peroxide can reach 84.14 mg/L and hydroxyl radical is detected. So, the degradation mechanism of RhB is discussed.

Key words: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ material; carbon aerogel; electro-Fenton; Rhodamine B