碳纳米管/四氧化三铁复合分散电极对 蒽醌染料的脱色研究

刘梦怡1,2 李梦娟1,2* 葛明桥1,2*

(1.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122;2.江南大学纺织科学与工程学院,无锡 214122)

摘 要 以溶剂热法制备了一种多壁碳纳米管-四氧化三铁(MWCNT-Fe $_3$ O $_4$)复合材料,并以此作为分散电极,制备了三维电催化氧化电解池,对蒽醌染料分散蓝 2BLN 进行脱色。通过透射电镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外(FT-IR)对 MWCNT-Fe $_3$ O $_4$ 复合材料进行相组成、形貌及结构分析表征;以分散蓝 2BLN 的脱色率作为评定标准设计正交试验,通过极差和方差分析探讨电压、电解盐浓度和催化剂用量对脱色率的影响规律;探讨分别以MWCNT-Fe $_3$ O $_4$ 、MWCNT 和 Fe $_3$ O $_4$ 作为附加电极时,对染料脱色率的影响。结果表明:各因素对脱色率的影响程度由大到小依次为电压、电解盐浓度和催化剂用量;以 MWCNT-Fe $_3$ O $_4$ 作为附加电极,在电压为 17V,电解盐浓度为 1mol/L,催化剂用量为 75mg/L 的条件下,对分散蓝 2BLN 脱色,3h 后脱色率可达到 98、39%。

关键词 脱色, 蒽醌染料, 电催化氧化, 分散电极, 碳纳米管/四氧化三铁复合材料

中图分类号 X52

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)11-0217-05

DOI: 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.11.045

Research on the decolorization of anthraquinone dyes by MWCNT-Fe₃O₄ composite dispersion electrode

Liu Mengyi^{1,2} Li Mengjuan^{1,2} Ge Mingqiao^{1,2}

(1.Key Laboratory of Eco-Textile, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122; 2.College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract A multi walled carbon nanotube ferric oxide (MWCNT-Fe₃O₄) composite was prepared by solvothermal method. The 3D electrocatalytic oxidation cell was prepared by using MWCNT-Fe₃O₄ as dispersion electrode. The decolorization of anthraquinone dye Disperse Blue 2BLN was carried out. The phase composition, morphology and structure of MWCNT-Fe₃O₄ were characterized by transmission electron microscope (TEM), X-ray diffractometer (XRD) and Fourier infrared (FT-IR). The decolorization rate of Disperse Blue 2BLN was used as the evaluation standard design in the orthogonal experiment, the effects of voltage, electrolytic salt concentration and catalyst dosage on the decolorization rate were discussed through range and variance analysis. The effect on the decolorization rate of the dye was studied when MWCNT-Fe₃O₄, MWCNT and Fe₃O₄ used as additional electrodes, respectively. The experimental results shown that the degree of influence of various factors on the decolorization rate was in order of voltage, electrolytic salt concentration and catalyst dosage. MWCNT-Fe₃O₄ was used as an additional electrode at a voltage of 17V, electrolytic salt concentration of 1mol/L, and catalyst dosage under the condition of 75mg/L, the discoloration of Disperse Blue 2BLN can reach 98, 79% after 3h.

Key words discoloration, anthraquinone dye, electrocatalytic oxidation, dispersed electrode, carbon nanotube/ferroferric oxide composite material

收稿日期:2020-07-16;**修回日期:**2021-07-07

作者简介:刘梦怡(1997-),女,硕士研究生,主要研究方向为聚酯降解回收,E-mail:1405056336@qq.com。

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51903107);江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20190619);中国博士后面上资助项目 (2019M661724);江苏省博士后基金科研资助项目(2019K107);中国化学纤维工业协会绿宇基金资助项目(CCFA-LVYU-2019-03)

通讯作者: 李梦娟, 副教授, 硕士研究生导师, 主要研究方向为聚酯资源化再利用, E-mail: mjjn@jiangnan.edu.cn。 葛明桥, 教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为聚酯资源化再利用, E-mail: ge_mingqiao@126.com。

印染废水一直是工业废水治理的难点,这类废 水的成分复杂,含有残余染料、中间体、助剂及纤维 等多种成分,具有水量大、浓度变化大、种类多、污染 组分复杂且色度、化学需氧量和生化需氧量均较高 等特点,对这类有机废水,Fenton 试剂或电化学法 等物理化学方法具有较好的处理效果。电催化氧化 技术是近年来一种较为新颖的技术,它以设备简单、 效率高,不添加强氧化剂(强还原剂)、避免产生二次 污染、不易产生有毒害中间产物等优点受到科研界 的青睐。电催化氧化法通过产生具有强氧化能力的 自由基来破坏显色基团,从而达到脱色的目的[1-2]。 相对于传统的二维电催化氧化方法,三维电极是在 两个基础电极之间加入大量的分散粒子,在电场作 用下,每个粒子都会因静电感应带上正负电荷,成为 一个个独立的微电解池,电催化氧化反应在各个电 极与溶液的界面同时进行[2-3],大大增加了单元槽体 积的电极面积,具有电流效率高、处理效果好、处理 量大、能耗低的优点。采用三维电极电解槽,有利于 实现快速、高效以及低能耗的脱色过程。

电极作为电解槽的核心部件,电极材料的性能直接决定了电催化反应的效率。碳纳米管是一种具有中空结构和纳米尺寸的新型材料,其巨大的比表面积和良好的导电性能,被认为是理想的电极材料。Fe₃O₄ 磁性纳米粒子因其量子尺寸效应、表面界面效应、电学特性以及磁学特性等独特的物理化学性质,同样引起了广泛的关注^[4]。将Fe₃O₄与碳纳米管进行掺杂,可以阻止Fe₃O₄的团聚,制备出稳定的多壁碳纳米管-Fe₃O₄(MWCNT-Fe₃O₄)复合材料,作为电催化氧化电解池的三维附加电极,具有比表面积大、化学稳定性好、易于功能化等优异性能,有利于染料在电极表面的电吸附和电极传递的进行^[5-6]。本研究采用MWCNT-Fe₃O₄复合材料作为三维电解池的分散电极,对蒽醌染料 2BLN 进行脱色。

1 实验部分

1.1 原料与设备

多壁碳纳米管 (MWCNT, 内径为 $3\sim5$ nm, 外径为 $8\sim15$ nm, 长度为 $\sim50\mu$ m)、乙二醇、聚乙二醇、FeCl₃·6H₂O、乙酸钠、乙醇, 国药集团化学试剂有限公司;分散蓝 2BLN, 湖北鑫鸣泰化学有限公司; 去离子水,实验室自制。

烧杯;玻璃棒;特氟龙内衬反应釜(100mL 容量);电子天平(AR1530/C型),豪斯国际贸易有限

公司;超声清洗器(SK2210LHC型),上海科导超声仪器有限公司;不锈钢电热恒温鼓风烘箱(101AS型),上海锦屏仪表有限公司;循环水式多用真空泵(SHB型),郑州长城科工贸有限公司;电化学工作站(CHI660C型),上海晨华仪器有限公司;透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2F20型),美国FEI公司;X射线衍射仪(XRD,D8型),德国布鲁克AXS有限公司;傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR, Nicolet is10型),赛默飞世尔科技(中国);紫外一可见光分光光度计(UV-Vis, UV-1800型),上海美谱达仪器有限公司。

1.2 MWCNT-Fe₃O₄ 复合材料的制备

称取 100mg 多壁碳纳米管,加入到由 30mL 乙二醇、10mL 聚乙二醇和 1. 35g FeCl₃•6H₂O 组成的混合溶液中,再加入 3. 6g 乙酸钠,放入超声清洗器中超声处理 1h。将超声后的混合溶液密封在有特氟龙内衬的不锈钢反应釜中,放入 200℃电热恒温鼓风烘箱中保持 12h。冷却至室温后,用乙醇和水对其进行反复洗涤,再用真空泵进行抽滤,放入60℃烘箱中干燥,可得到 MWCNT-Fe₃O₄ 复合材料。

1.3 三维电极电解池的组装

取 60 mL 25 mg/L 分散蓝 2 BLN 溶液,加入一定量的氟硼酸钠(NaBF₄),组成电解液。将电源与电解池按图 1 所示方式连接在一起,电解池的正负两极均为铂片($10 \text{mm} \times 10 \text{mm} \times 1 \text{mm}$),再加入MWCNT-Fe₃O₄,制成三维电极电解池。在电解过程中,每隔 30 min 取一次样,总共电解 3 h。

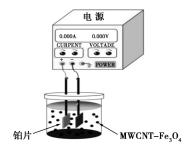


图 1 三维电解装置图

1.4 性能测试与表征

取少量 MWCNT-Fe₃O₄ 在水中超声分散,滴加在铜网上,干燥后用 TEM 进行形貌结构的观察;取少量 MWCNT-Fe₃O₄ 放在测试台上,对其进行 XRD 表征,波长 λ =0. 154184nm,扫描速度为 2 次/min;取少量 MWCNT-Fe₃O₄ 和溴化钾以 1:200 的比例混合压片后,进行 FT-IR 测试,测试范围为 $4000\sim500$ cm⁻¹。

配制不同浓度的分散蓝 2BLN 溶液,进行全波 段扫描后选取最大吸收峰 550nm 处的吸光度值,得 到分散蓝 2BLN 的标准曲线(图 2)。测试电解一定 时间后溶液样品在 550nm 处的吸光度值,根据标准 曲线可换算得到染料的质量分数,依据式(1)计算脱 色率。

$$D = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$$
 (1)

式中,D 为染料的脱色率,%;C。为染料的初始浓度,g/L; C_t 为t 时刻溶液中染料的浓度,g/L。

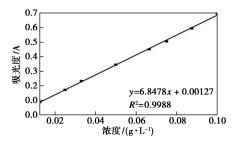


图 2 染料分散蓝 2BLN 紫外标准曲线图

1.5 正交试验方案设计

为了研究催化剂用量、电压以及电解盐浓度对脱色率的影响,选取这3个研究对象为试验的3个因素,每个因素选取3个水平,做因素水平表,具体情况见表1。并根据表1确定三因素三水平的标准正交表和9种实验方案。

表 1 正交试验设计因素及水平

	因素			
水平	催化剂用量 A/ (g•L ⁻¹)	电压 B/ V	电解盐浓度 C/ (mol•L ⁻¹)	
1	0. 05	13	0. 5	
2	0.075	15	0. 75	
3	0. 1	17	1	

2 结果与讨论

2.1 MWCNT 和 MWCNT-Fe₃O₄ 复合材料的表征与对比分析

图 3 为 MWCNT 和 MWCNT-Fe₃ O_4 复合材料的 TEM 图。由图可见,MWCNT 具有双层中空结构,且具有较大的比表面积和长径比,其管壁上的缺陷或活性基团有利于提高催化活性和结合金属原子。Fe₃ O_4 不仅具有软磁性能,而且具有类似过氧化物酶的催化活性。Fe₃ O_4 在 MWCNT 上生长,且颗粒大小较为均匀,Fe₃ O_4 并未大面积团聚,这得益于碳纳米管的掺杂[7]。

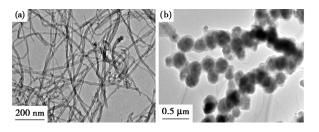


图 3 MWCNT(a)和 MWCNT-Fe₃O₄ 复合材料(b)的 TEM 图

图 4 为 MWCNT 和 MWCNT-Fe₃ O_4 复合材料的 XRD 谱图。由图可见,MWCNT 在 $2\theta = 25.8^\circ$ 、42. 7° 、53. 6° 和 77. 8° 处均出现了衍射峰,分别对应于石墨结构(002)、(100)、(004)、(110)处的晶格;MWCNT-Fe₃ O_4 复合材料在 $2\theta = 18.3^\circ$ 、30. 1° 、35. 4° 、7. 2° 、43. 1° 、53. 3° 、56. 9° 和 62. 5° 处分别出现了对应于 Fe₃ O_4 尖晶石结构(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)的衍射峰,这证明 Fe₃ O_4 是存在的,而 25. 8° 处碳晶格依旧存在,暗示了掺杂 Fe₃ O_4 的石墨结构并未遭到破坏^[8]。总体来看,MWCNT-Fe₃ O_4 的晶体结构良好。

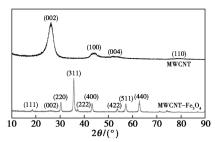


图 4 MWCNT 和 MWCNT-Fe₃ O₄ 复合材料的 XRD 谱图

为进一步确定所合成物质为 Fe_3O_4 ,对 MWCNT 和 MWCNT- Fe_3O_4 复合材料进行 FT-IR 表征,结果见图 5。对比两条曲线发现, $1558cm^{-1}$ 处为石墨结构 特征 峰, $1095cm^{-1}$ 处为 C—O 的振 动峰,MWCNT- Fe_3O_4 复合材料在 $571cm^{-1}$ 处有一个吸收峰,是 Fe_3O_4 的 Fe—O 键伸缩振动引起的[9-10],证明 Fe_3O_4 被复合到 MWCNT 的表面。

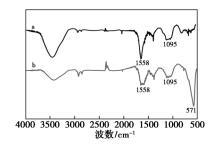


图 5 MWCNT(a)和 MWCNT-Fe₃O₄ 复合材料(b)的 FT-IR 谱图

2.2 正交试验分析

2.2.1 极差分析

以脱色率作为分析标准进行极差分析,极差分析表见表 2。表中 R 代表各水平的极差,极差的大小代表各因素对试验指标影响的强弱程度,极差越大,反映某因素对试验指标的影响越大;极差越小,反映某因素对试验指标的影响越小[11-12]。由表 2 可以看出,电压 B 因素的极差相较于其他两个因素最大,为 9.81,说明电压对脱色率的影响程度最大;催化剂用量的极差最小,说明催化剂对脱色率的影响程度最小;各因素对脱色率的影响程度由大到小依次为 B、C、A,即电压、电解盐浓度和催化剂用量。

表 2 极差分析表

		昭 左 壶 /						
水平	催化剂用量 A/ (g•L ⁻¹)	电压 B/ V	电解盐浓度 C/ (mol·L ⁻¹)	· 脱色率/ %				
1	0. 05	13	0. 5	72, 28				
2	0.05	15	0. 75	90.00				
3	0.05	17	1	84. 00				
4	0.075	13	0. 75	76.00				
5	0.075	15	1	89. 36				
6	0.075	17	0. 5	87. 20				
7	0. 1	13	1	86.00				
8	0. 1	15	0. 5	74. 80				
9	0. 1	17	0. 75	92, 52				
k_1	82. 09	78. 09	78. 09					
k_2	84. 19	84. 72	86. 17					
k_3	84. 44	87. 91	86. 45					
R	2, 35	9. 81	8. 36					

2.2.2 方差分析

在前面的极差分析中,通过各因素极差的大小来评估实验指标影响的强弱,属于定性分析,其中的极差大小没有一个客观的标准,方差分析弥补了极差分析的不足。通过将总离差平方和分解为各因素的离差平方和与误差离方平方和,构造 F 统计量,从而生成方差分析表 $^{[13]}$ 。对因素效应的显著性作检验,常用 0.01、0.05、0.1 来表征显著性水平 α ,此处 α 选用 0.05 为 。方差分析表如表 3 所示, D_f 为自由度, SS 为 离差 平方和, MS 为均方差, $F_{0.05}(2,2)$ 为 $\alpha=0.05$ 时的分布临界值。通过对比 $F_{0.05}(2,2)$ 为 $\alpha=0.05$ 时的分布临界值。通过对比 $F_{0.05}(2,2)$,说明催化剂用量 A 对与脱色率的影响不显著;同理,电压 B 和电解质浓度 C 对脱色率的影响也不显著。但通过分析可知,各因素对脱色率

的影响程度按 B、C、A 的顺序依次降低,即电压、电解盐浓度和催化剂用量,这与极差的分析结果是一致的。

表 3 方差分析表

因素	D_{f}	SS	MS	$F_{0.05}(2,2)$	F
催化剂用量 A	2	9. 953	4. 977	19	0. 07
电压 B	2	150. 369	75. 185	19	1. 07
电解质浓度 C	2	135. 254	67. 627	19	0.96
误差	2	140. 343	70. 172		

经过上述正交试验的极差和方差分析可知,各因素对脱色率的影响程度由大到小依次为B、C、A,即电压、电解质浓度和催化剂用量。其中,增大电压或电解质浓度,均对脱色率有较大的提高,选取正交试验中的最大电压和最高电解质浓度,即电压17V,电解质浓度1mol/L;因催化剂用量对脱色率的影响相对较小,考虑到成本问题,选择催化剂用量为75mg/L。此条件下对60mL25mg/L分散蓝蒽醌染料2BLN脱色,3h后脱色率最高可达到98.79%。

MWCNT-Fe₃O₄ 脱色过程 UV-Vis 谱线的变化情况见图 6。

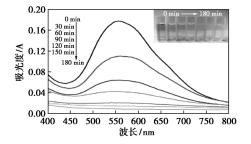


图 6 MWCNT-Fe₃O₄ 脱色过程 UV-Vis 谱线 变化情况图(插图为不同时间下的实物图)

2.3 不同分散电极对脱色率的影响

为比较脱色效果,分别以 MWCNT 和 Fe₃O₄ 为分散电极,在相同条件下(电压为 17V,电解盐浓度为 1mol/L,催化剂用量为 75mg/L)进行脱色对比研究,结果见图 7。由图可见,脱色 3h 后,MWCNT、MWCNT-Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄ 三维电极对染料的脱色率分别可达到 99.6%、98 79%和 92.68%。MWCNT三维电极的脱色效率较高,这可能是因为 MWCNT 电极不仅被赋予电吸附性能,可在一定范围内吸附氧气,通过阴极还原为活性物质过氧化氢从而达到脱色效果^[15-16],还具有物理吸附作用,其中空结构可以形成快速的电子转移通道,其较大的比表面积和较高的稳定性均可以提高催化活性,从而提高脱色

率。 Fe_3O_4 三维电极主要通过 Fe^{2+} 失电子得到 Fe^{3+} ,对电极上 $H_2O_5O_2$ 得电子生成 H_2O_2 以供循环使用达到脱色效果 $[17^{-19}]$, Fe_3O_4 三维电极的脱色效率整体低于 MWCNT 和 MWCNT- Fe_3O_4 三维电极,这说明 Fe_3O_4 作为三维电极对于蒽醌染料 2BLN 的脱色是有局限性的,考虑到 MWCNT 难回收和昂贵的成本,及 Fe_3O_4 粒径较小容易团聚导致利用不充分的问题,将 Fe_3O_4 稳定掺杂进 MWCNT中,制备 出稳定的 MWCNT- Fe_3O_4 复合材料。 MWCNT- Fe_3O_4 三维电极,且在前 1h 内均高于 MWCNT 和 Fe_3O_4 三维电极,这说明 MWCNT 的掺杂加速了电子的转移,改变了部分反应机理,也使 Fe_3O_4 得到有效利用,最终使脱色率上升到 98. 79%[20]。

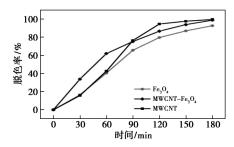


图 7 Fe₃ O₄ 、MWCNT 和 MWCNT-Fe₃ O₄ 脱色率对比曲线图

3 结论

- (1)以溶剂热法制备了一种 MWCNT-Fe $_3$ O $_4$ 复合材料,通过 TEM、XRD、FT-IR 测试表征证实 Fe $_3$ O $_4$ 被负载到 MWCNT上。
- (2)以合成的 MWCNT-Fe₃O₄ 作为分散电极,制备三维电极电催化氧化电解池,对蒽醌染料分散 蓝 2BLN 进行脱色。
- (3)以分散蓝 2BLN 的脱色率作为评定标准设计正交试验,进行极差和方差分析,结果表明电压、电解盐浓度和催化剂用量对脱色率的影响程度逐渐减小。
- (4)电解脱色的最优条件为:电压为 17V,电解 盐浓度为 1 mol/L,催化剂用量为 75 mg/L,3 h 后脱色率可达到 98.79%。
- (5) 比较了以 MWCNT、 Fe_3O_4 和 MWCNT- Fe_3O_4 作为分散电极的脱色效果,在最优电解脱色条件,即电压为 17V,电解盐浓度为 1 mol/L,催化剂用量为 75 mg/L,反应 3h 的条件下,对分散蓝 2BLN 的脱色率分别为 99.6%、92.68%和 98.79%。

参考文献

- [1] 申哲民,贾金平,徐向荣,等.三维电极法和 Fenton 试剂法对 染料废水处理的效果比较[J].上海交通大学学报,2000,34 (11):1531-1534.
- [2] Li M J, Li Y Y, Lu J, et al. Decolorization and reusing of PET depolymerization waste liquid by electrochemical method with magnetic nano-electrodes[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25:34531-34539.
- [3] Li MJ, Lu J, Li YY, et al. Decoloration of waste PET alcoholysis liquid by electrochemical method[J]. Water Science & Technology, 2018, 77(10): 2463-2473.
- [4] Shen L, Yan P, Guo X, et al. Three-dimensional electro-Fenton degradation of methyleneblue based on the composite particle electrodes of carbon nanotubes and nano-Fe₃O₄[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2014, 39(9):6659-6664.
- [5] 朱脉勇,齐陈,童文杰,等.四氧化三铁纳米材料的制备与应用 [1],化工进展,2017,47(2):9-10.
- [6] 高利增,阎锡蕴.纳米酶的发现与应用[J].生物化学与生物物理进展,2013,40(10):892-902.
- [7] 冯春梁,周明皓,孙越,等.基于碳纳米管负载四氧化三铁纳米 粒子苯酚传感器的研究[J].平顶山学院学报,2016,31(5): 42-47.
- [8] 邓景衡,李佳喜,余侃萍,等.碳纳米管稳定纳米 Fe₃O₄ 制备及 降解染料橙Ⅲ[J].环境工程学报,2015,9(9):4125-4130.
- [9] 邓景衡,文湘华,李佳喜.碳纳米管负载纳米四氧化三铁多相 类芬顿降解亚甲基蓝[J].环境科学学报,2014,34(6):1436-1442.
- [10] 侯翠岭,李铁虎,赵廷凯,等.碳纳米管/四氧化三铁复合材料的磁性能和电催化性能[J].中国有色金属学报,2012,22(9): 2594-2599.
- [11] 茜姜,鑫裴,吴利伟,等.基于正交实验方法优化 PP/PLA 复合 材料薄膜力学性能研究[J].材料导报,2018,32(S2):257-260.
- [12] 李云雁,胡传荣.试验设计与数据处理[M].北京:化学工业出版社,2005,214-215.
- [13] 王庆慧,袁帅,卫园梦,等.基于交互正交实验的玉米淀粉粉尘云最低着火温度的影响因素研究[J].爆炸与冲击,2019,39 (5):146-152.
- [14] 刘文卿.实验设计[M].北京:清华大学出版社,2005,71-76.
- [15] 丁小惠,王榕,刘燕,等.磁性膨胀石墨对甲基橙模拟废水的吸附脱色[J].环境工程学报,2014,8(5):1911-1914.
- [16] 李文军,戴启洲,胡翔,等.碳纳米管电极原位产生过氧化氢及 其对亚甲基蓝脱色效果[J].环境工程学报,2014,8(1):38-42.
- [17] 李梦娟,李艳艳,鲁静,等.聚酯醇解废液的脱色动力学[J].化 工进展,2018,37(9),3666-3674.
- [18] 卢钧,陈泉源,杜夕铭,等.染色残液电化学处理碳素阴极材料性能比较[J].环境科学研究,2018,31(12):2055-2062.
- [19] 赵晓童,徐世昌,马冬雅,等.碳纳米管流动电极分散性和悬浮稳定性的优化[J].化工进展,2019,38(2):956-963.
- [20] 孙莹莹.活性炭纳米纤维的制备及染料脱色性能研究[D].大连:大连理工大学,2014.