

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂的制备及性能

吴光锐<sup>1, 2</sup>, 王德军<sup>1, 2</sup>, 侯亚璐<sup>1, 2</sup>, 赵朝成<sup>\*1, 2</sup>

(1. 中国石油大学(华东) 化学工程学院, 青岛 266580; 2. 石油石化污染控制与处理国家重点实验室, 北京 102206)

**摘要:** 具有磁性的非均相催化剂价格低廉、低污染、高效、容易从溶液中分离出来。经过水热合成法合成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂在活化过二硫酸盐(2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)产生硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·)降解水中有机污染物表现出了优良的性能。把不同质量的磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球与线状的 MnO<sub>2</sub> 负载到一起, 合成三种 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:MnO<sub>2</sub> 质量比分别为 1:3、2:3、1:1 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 催化剂, 经过 XRD、SEM 和 TEM 表征, 表明这两种金属氧化物负载到一起。对比不同 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:MnO<sub>2</sub> 质量比的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂活化 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的活性, 发现 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2:3) 催化剂催化活性最高。通过考察不同因素对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2:3) 催化活性的影响得出, 水中罗丹明 B (Rh B) 降解的最佳条件为 10 mg/L Rh B、0.4 g/L Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 催化剂、0.3 g/L 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、pH=8。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2:3) 磁性复合氧化物催化剂经过 3 次循环利用后, 催化活性没有明显下降。SO<sub>4</sub><sup>-</sup>· 在降解水中 Rh B 起主要作用。

**关键词:** 磁性材料; 复合氧化物; 过一硫酸盐; 硫酸根自由基; 催化

**中图分类号:** X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)01-0147-12

## Preparation and performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> magnetic bimetal oxide catalyst

WU Guangrui<sup>1, 2</sup>, WANG Dejun<sup>1, 2</sup>, HOU Yalu<sup>1, 2</sup>, ZHAO Chaocheng<sup>\*1, 2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, Beijing 102206, China)

**Abstract:** The heterogeneous catalyst of magnetism is low cost, little hazardous, high efficient and easy separation from aqueous solutions. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> magnetic bimetal oxide catalyst prepared via hydrothermal method shows a better performance in activating 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for Rhodamine B (Rh B) degradation in aqueous solutions. Different quality of magnetic microspheres Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and nanowire MnO<sub>2</sub> loaded together, synthesizing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> catalyst with three different Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:MnO<sub>2</sub> mass ratios, which are 1:3, 2:3, 1:1. The characterizations of XRD, SEM and TEM show that two metallic oxide are loaded together. Compared with the catalytic performances of three Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> magnetic bimetal oxide catalysts according to activate 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for Rh B degradation in aqueous solutions, founding the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2:3) catalyst has the best catalytic activity. According to investigating the effects of reaction parameters on Rh B degradation on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2:3) catalyst, the best conditions of Rh B degradation in aqueous solutions are 10 mg/L Rh B, 0.4 g/L Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>, 0.3 g/L 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and pH=8. After three cyclic utilizations, the 2:3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> magnetic bimetal oxide catalyst still have a good performance. SO<sub>4</sub><sup>-</sup>· plays an important role in degrading Rh B in aqueous solutions.

**Keywords:** magnetic material; bimetal oxide; peroxydisulfate; sulfate radical; catalytic

收稿日期: 2018-02-16; 录用日期: 2018-04-04; 网络出版时间: 2018-05-16 17:05

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180510.002>

基金项目: 国家科技重大专项项目(2016ZX05040003)

通讯作者: 赵朝成, 硕士, 教授, 博士生导师, 研究方向为三废处理及其资源化 E-mail: zhaochc0821@163.com

引用格式: 吴光锐, 王德军, 侯亚璐, 等. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(1): 147-158.  
WU Guangrui, WANG Dejun, HOU Yalu, et al. Preparation and performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> magnetic bimetal oxide catalyst[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(1): 147-158 (in Chinese).

合成染料广泛用于纺织品、皮革和印染行业。多数染料含有芳香族化合物，具有共轭生色团，具有很强的结构性和颜色稳定性。一部分染料被证明具有毒性、致畸和致癌性，染料类有机污染物进入水体对生物的危害极大，处理也很困难。目前处理水中染料的方法有光催化<sup>[1-3]</sup>、Fenton 催化<sup>[4-5]</sup>、类 Fenton 催化<sup>[6-7]</sup>、电 Fenton 催化<sup>[8-9]</sup>等。

新型高级氧化技术被认为是先进的污水处理技术之一。可以产生氧化还原电位较高的自由基，像硫酸根自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )<sup>[10-11]</sup> 和羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )<sup>[12-13]</sup>，理论上可以氧化水中大部分的有机污染物。目前基于活化  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的新型高级氧化技术越来越受到人们的关注，也越来越多的用于水中有机污染物的降解<sup>[14-16]</sup>。具有替代传统 Fenton 氧化的趋势。传统的 Fenton 氧化过程适用的溶液 pH 较窄，多数只在酸性条件下降解水中有机污染物效果较好。另外离子浸出度高，容易造成二次污染。

$\text{MnO}_2$  作为对环境十分友好的材料已经广泛用于活化  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  降解水中的有机污染物<sup>[17-19]</sup>。在催化活性上可以替代钴氧化物，避免钴氧化物氧化  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  过程中产生  $\text{Co}^{2+}$ <sup>[20-22]</sup>，造成水体的二次污染。 $\text{MnO}_2$  虽然活化  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  十分高效，但是在活化过程中容易产生细小的颗粒，难以固液分离和重复利用。如果把磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球与  $\text{MnO}_2$  负载到一起，可以利用磁铁把催化剂很简单的从溶液中分离，很好地用于测定催化剂的重复利用性。此外，磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球还具有独特的性质，如磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[23-24]</sup> 微球具有比表面积小、活性高、重复利用性强和稳定性好的优点。磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球产生的  $\text{Fe}^{2+}$  也可以活化  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。因此包含  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{MnO}_2$  的杂化材料作为活化  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  的催化剂具有很大潜力。

经过水热合成法合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物催化剂用于活化  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  降解水中的染料，探究水中染料的降解过程。以罗丹明 B (Rh B) 作为目标污染物，探究  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性杂化复合材料的催化活性。目前，合成磁性铁锰复合氧化物作为催化剂的公开报道较少。Liu 等<sup>[25]</sup> 曾利用水热法合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_2$  磁性铁锰复合氧化物核壳结构活化  $2\text{KHSO}_5 \cdot$

$\text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  降解水中的苯酚类物质，取得很好的效果，但合成过程过于繁琐。本研究采用比较简单的合成过程合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物催化剂，探究了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的产生过程，提出降解水中 Rh B 可能的机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

六水三氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、乙二醇、三水醋酸钠 ( $\text{NaAC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{KMnO}_4$  (99.8%)、 $\text{HCl}$  (37.0%)、甲醇、无水乙醇、叔丁醇、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、罗丹明 (Rh B) 溶液，购买于国药集团化学试剂有限公司；过一硫酸盐 ( $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ )，购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司；去离子水。所有药品没有进一步净化。

1.2 合成催化剂

1.2.1 球状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的制备

将 1.35 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 65 mL 的乙二醇中，磁力搅拌至完全溶解，然后加入 3.4 g  $\text{NaAC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，磁力搅拌均匀形成均质溶液。形成的溶液转移到反应釜中，在 200℃ 下烘烤 8 h，冷却至室温，生成黑色磁性固体。去离子水和无水乙醇各清洗 3 次，利用磁倾析过程清洗干净，在 60℃ 下真空干燥 12 h。

1.2.2  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物催化剂制备

将 0.7 mL  $\text{HCl}$  (37wt%) 慢慢滴入 35 mL  $\text{KMnO}_4$  (0.015 g/mL) 中，磁力搅拌 15 min 之后。向溶液中分别加入 0.1 g、0.2 g、0.3 g 合成的球状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料。超声处理 15 min 后，把溶液转移到反应釜中，密闭，在 140℃ 条件下烘烤 6 h。产物分别用蒸馏水和无水乙醇清洗 3 次。利用磁倾析过程清洗干净，在 60℃ 条件下真空干燥 12 h。具体制备不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{MnO}_2$  质量比的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  复合材料所需药品的质量或体积如表 1 所示。

表 1 不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{MnO}_2$  质量比的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物催化剂所需药品的质量或体积

| Table 1 Mass (volume) of raw materials for preparations of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ magnetic bimetal oxide catalyst with different $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{MnO}_2$ mass ratios |                                  |                          |                        |                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|------------------------|----------------------------------------------|
| $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{MnO}_2$                                                                                                                                                            | $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g}$ | $\text{KMnO}_4/\text{g}$ | $\text{HCl}/\text{mL}$ | No.                                          |
| 1 : 3                                                                                                                                                                                             | 0.1                              | 0.525                    | 0.7                    | $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ (1 : 3) |
| 2 : 3                                                                                                                                                                                             | 0.2                              | 0.525                    | 0.7                    | $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ (2 : 3) |
| 1 : 1                                                                                                                                                                                             | 0.3                              | 0.525                    | 0.7                    | $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ (1 : 1) |

### 1.2.3 MnO<sub>2</sub> 的制备

将 2.8 mmol KMnO<sub>4</sub> 溶于 80 mL 的去离子水中, 搅拌 10 min, 0.027 mmol HCl(37wt%)慢慢滴入搅拌溶液中, 形成前驱体溶液。再搅拌 20 min 形成均质溶液, 转移到反应釜中, 密封。在 110℃ 下烘烤 12 h, 冷却至室温, 真空过滤, 去离子水清洗 3 次, 在 60℃ 下真空干燥 12 h。

### 1.3 催化剂表征

材料的物相分析采用荷兰 X'Pert Pro Holland 型多晶粉末 XRD 测定, 测试条件为 Cu 靶的  $\text{Cu K}\alpha$  辐射(40 kV, 40 mA)。红外分析采用美国 Nicolet Nexus 670 型 FTIR 检测。材料的孔结构与性质分析利用美国麦克公司生产的 ASAP2010 型吸附分析仪, 进行 N<sub>2</sub> 脱吸附法测定。形貌分析采用 JEOL Japan 的 TEM 2010 型 TEM 和 JSM 6700F 型 SEM 检测。材料的组成及其表面的化学状态采用英国 Kratos 公司 PHI 5000 型 XPS 测定。利用美国 Quantum Design 公司开发的 MPMSQUID 型振动样品磁强计(VSM)测量样品的磁性。

### 1.4 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 活化和 RhB 催化氧化

Rh B 的降解在 150 mL 的暗反应器里进行, 配制 Rh B 溶液的浓度为 10 mg/L。将 100 mL Rh B 的溶液加到 150 mL 的暗反应器里, 伴有连续的曝气搅拌, 暗反应器连接恒温水浴锅, 保持实验温度为 25℃。向 Rh B 溶液中加入 0.2 g/L 的催化剂, 连续搅拌 30 min, 达到吸附解吸平衡。再向溶液中加入 0.3 g/L 的 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 每隔一定时间使用 0.45  $\mu\text{m}$  孔径的针头过滤器取样, 利用分光光度计测定 Rh B 的吸光度。每次用针头过滤器取样时, 取 2 mL 反应器中的 Rh B 溶液, 再吸入 1 mL 的甲醇溶液, 用于熄灭样品中的 SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>和·OH, 避免实验误差。Rh B 吸光度测定采用北京普析通用仪器有限公司生产的 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计在  $\lambda=552\text{ nm}$  的条件下测定。

为了催化剂的循环利用实验, 反应结束后, 用去离子水和无水乙醇利用磁倾析过程清洗催化剂各 3 次, 去除催化剂表面上的 Rh B 分子和 Rh B 降解过程中生成的中间产物。在 60℃ 下用真空干燥箱干燥 12 h, 备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 催化剂的晶型结构

图 1 为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂的 XRD 图谱。可以看出, 三种 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂中的 30.0°(220)、35.2°(311)、39.6°(422)、42.9°(400)、56.9°(511) 和 62.5°(440)晶面对应的是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 标准的 XRD 数据。衍射峰在 12.8°、18.1°、28.8°、37.5°、49.9°、60.3°处对应(110)、(200)、(310)、(211)、(411)和(521)的晶面, 很好的符合  $\alpha\text{-MnO}_2$  (JCPDS No. 44-0141, tetragonal, I4/m,  $a=b=0.9784\text{ nm}$ ,  $c=0.2863\text{ nm}$ )信息。三种 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂单一的峰强度弱于球形 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料的峰强度, 这可能是由于球形 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料和线状 MnO<sub>2</sub> 负载到一起的缘故。XRD 图谱说明实验制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂具有较高的结晶度, 其 XRD 衍射峰与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MnO<sub>2</sub> 高度匹配, 没有出现杂峰, 证明实验所制备的材料即为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 MnO<sub>2</sub> 负载到一起的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物, 且复合物具有铁氧化物和锰氧化物的共同性能。

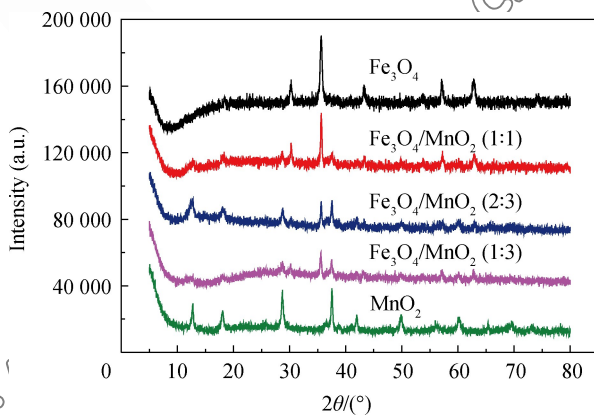
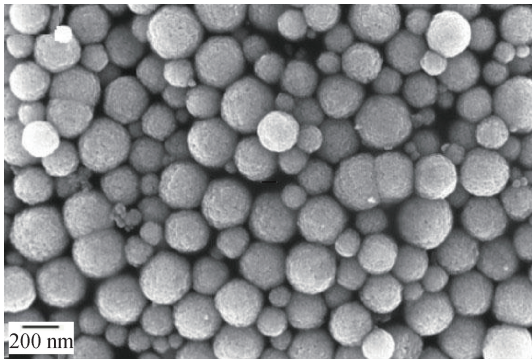


图 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MnO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> catalyst

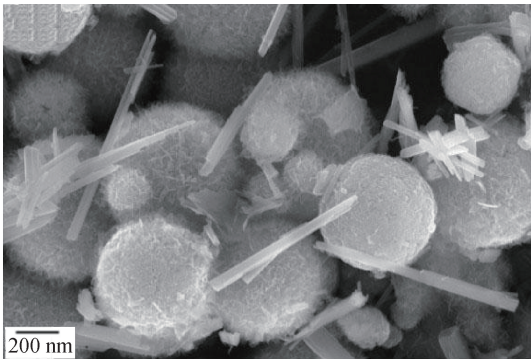
### 2.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 催化剂的微观结构

图 2 为三种 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂的 SEM 和 TEM 图像。从图 2(a)可以看出, 合成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 团聚在一起, 这可能是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有磁性的原因。从图 2(e)可以看出, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 呈现出很规则的球状结构, 直径为 200~400 nm。以 KMnO<sub>4</sub> 为前驱体, 在 140℃ 条件下合成的 MnO<sub>2</sub> 呈现统一的线状结构, 长度为 5~6  $\mu\text{m}$ , 直径为 40~50 nm, 合成 MnO<sub>2</sub> 的具体反应如下式<sup>[26]</sup>:

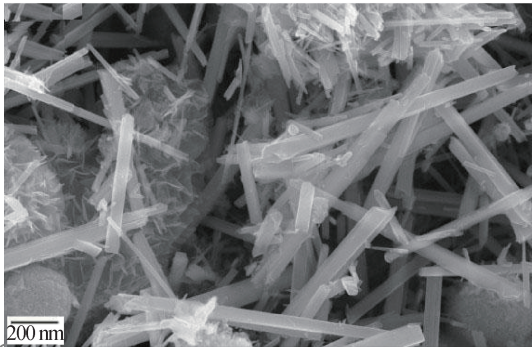




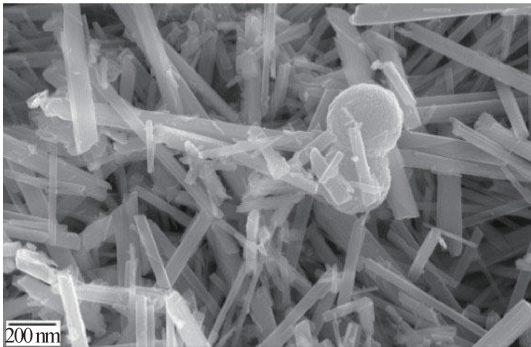
(a) SEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



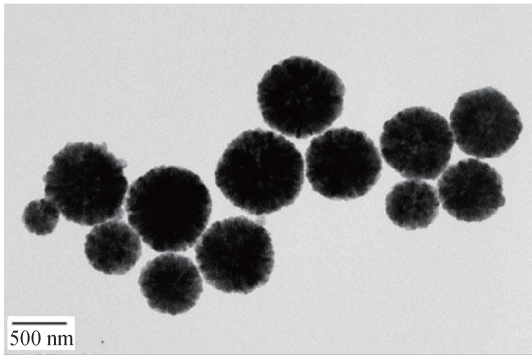
(b) SEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (1:1)



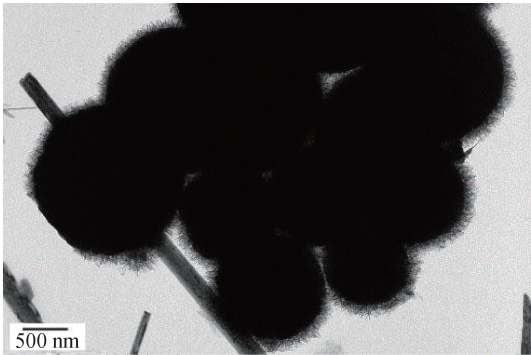
(c) SEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2:3)



(d) SEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (1:3)



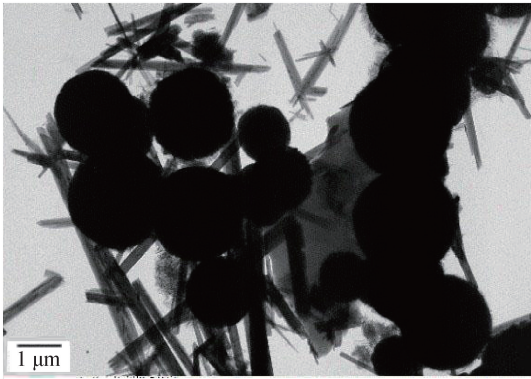
(e) TEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



(f) TEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (1:1)



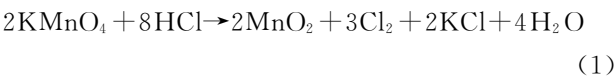
(g) TEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2:3)



(h) TEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (1:3)

图 2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 催化剂的 SEM 和 TEM 图像  
Fig. 2 SEM and TEM images of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> catalyst





在图 2(b)~2(d)、2(f)~2(h)中，线状物质为 MnO<sub>2</sub>，球状结构物质为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，两种物质负载到一起，见图 2(c)、图 2(g)和图 2(h)。在 140℃ 线状 MnO<sub>2</sub> 生长过程中，容易和球状 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 负载到一起，见图 2(b)、图 2(d)、图 2(f)。

2.3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性氧化物的结构

图 3 为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂的红外光谱图。可知，三种 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂在 1 650 cm<sup>-1</sup> 左右出现典型的峰，这是由于羟基的弯曲震动<sup>[27]</sup>而造成的振动峰，三种 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂的红外光谱特征吸收峰在 610 cm<sup>-1</sup> 左右出现的峰对应的是 Mn—O 基团。三种 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂的振动基本一致，在几个典型的特征峰处出现了红外振动，表明负载球形 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料后，保持了 MnO<sub>2</sub> 的骨架结构和官能团种类。同时，相比 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂的红外光谱特征吸收峰的波动强度较弱，可能是由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 部分负载到线状 MnO<sub>2</sub> 上，导致其特征峰强度发生变化。

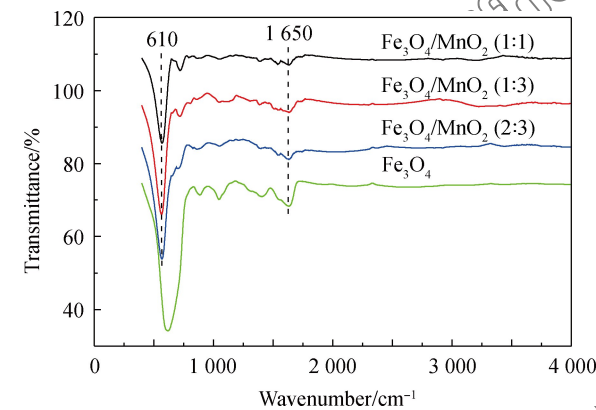


图 3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 催化剂样品的 FTIR 图谱  
Fig. 3 FTIR spectra of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> catalyst samples

2.4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 的比表面积、孔径分布及 N<sub>2</sub> 吸附-脱附

图 4 为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附等温线和孔径分布图。可以看出，三种 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂样品的气体等温吸附线是典型的 IV 类型吸附-脱附曲线，表明具有介孔结构<sup>[28]</sup>。三种 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂样品的磁滞回线比较相似，在相对压力

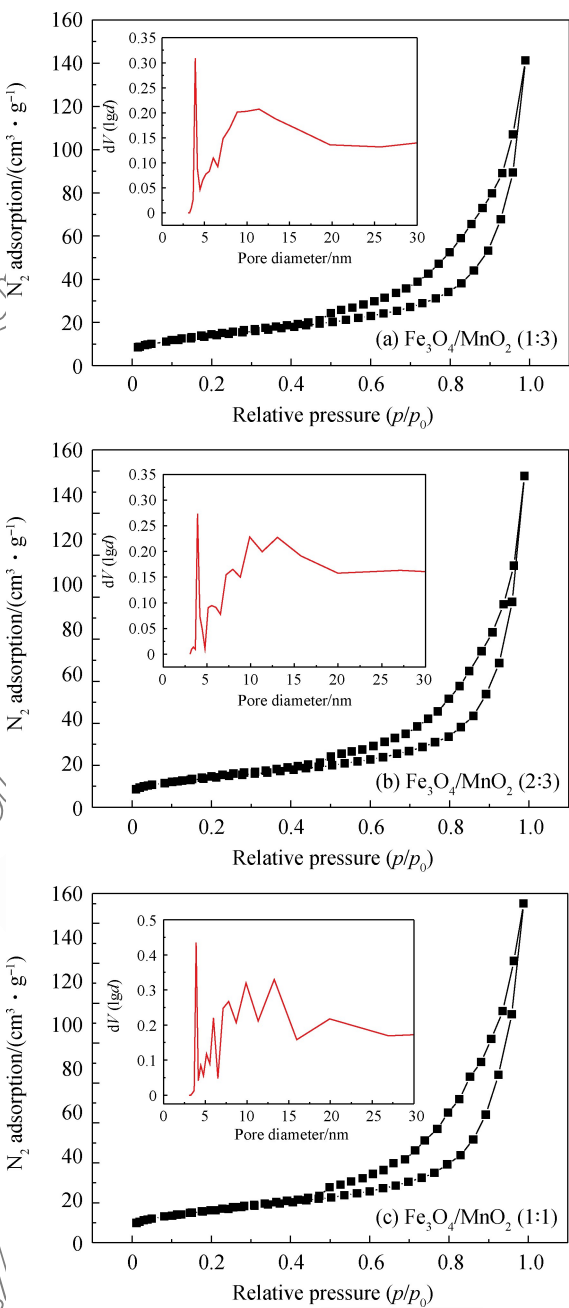


图 4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附等温线和孔径分布  
Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption isotherms and pore size distribution of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> catalysts

(0.5~1.0) 范围内具有较宽的磁滞回线。然而，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (1 : 1) 催化剂的磁滞回线比其他两种更宽，表明具有更多的孔结构，因此具有较大表面积和孔径。此外，通过孔径分布曲线可知，三种 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂样品在 4.0 nm 具有相似的孔径分布和相似的平均孔径大小。从图 4 还可以看出，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2 : 3) 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (1 : 1) 催化剂的孔径分布曲线出现双峰甚至三个

峰, 因此, 具有较大的表面积和孔径, 由所测比表面积可知, 负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的量越来越多,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物催化剂表面积越来越大。其中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (1 : 3) 催化剂的表面积为  $56.607\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (2 : 3) 催化剂的平均孔径最大, 可达到  $3.927\text{ nm}$ , 具体表征见表 2。

表 2 三种  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  催化剂样品的结构性质  
Table 2 Textural properties of three  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  catalysts

| Catalyst                                     | Surface area<br>$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | Pore volume/<br>$(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | Average<br>pore size/nm |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|
| $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ (1 : 3) | 49.488                                                            | 0.222                                               | 3.915                   |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ (2 : 3) | 49.546                                                            | 0.247                                               | 3.927                   |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ (1 : 1) | 56.607                                                            | 0.276                                               | 3.915                   |

2.5  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  的元素分析

图 5 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (2 : 3) 磁性复合氧化物催化剂的 XPS 图谱。图 6(a) 为  $\text{Mn}2\text{p}$  轨道的 XPS 图谱, 图 6(b) 为  $\text{Fe}2\text{p}$  轨道的 XPS 图谱。可知, 结合能在  $530\text{ eV}$ 、 $641\text{ eV}$  和  $711\text{ eV}$  处的光电子谱线分别对应于  $\text{O}1\text{s}$ 、 $\text{Mn}2\text{p}$  和  $\text{Fe}2\text{p}$  轨道<sup>[29]</sup>。图谱中存在的 C 主要是由于测定过程中带入的干扰, 可忽略不计。全谱图表明在制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合物的表面上存在 Fe、Mn 和 O 元素。由图 6(a) 可知,  $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$  的结合能峰值在  $641.8\text{ eV}$  和  $642.3\text{ eV}$  处对应的金属离子为  $\text{Mn(II)}$  和  $\text{Mn(III)}$ , 图 6(b)  $\text{Fe}2\text{p}$  轨道中结合能峰值在  $711.3\text{ eV}$  和  $722.7\text{ eV}$  处分别对应的是  $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$  和  $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$ 。 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$  的结合能峰值在  $710.2\text{ eV}$  和  $711.7\text{ eV}$  处对应的金属离子为  $\text{Fe(II)}$  和  $\text{Fe(III)}$ 。在非均相氧化过程中, 测定金属离子价态的转换可用于研究水中有机污染物降解过程的电子转移<sup>[29]</sup>。在水中 Rh B 降解的过程中,  $\text{Mn(II)}$  提供电子生成  $\text{Mn(III)}$ , 可提高  $\text{Mn(III)}$  在水溶液中的比例,  $\text{Fe(III)}$  接受电

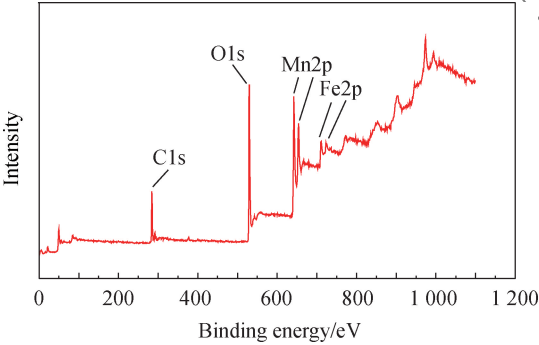


图 5  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (2 : 3) 的 XPS 图谱  
Fig. 5 XPS spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (2 : 3)

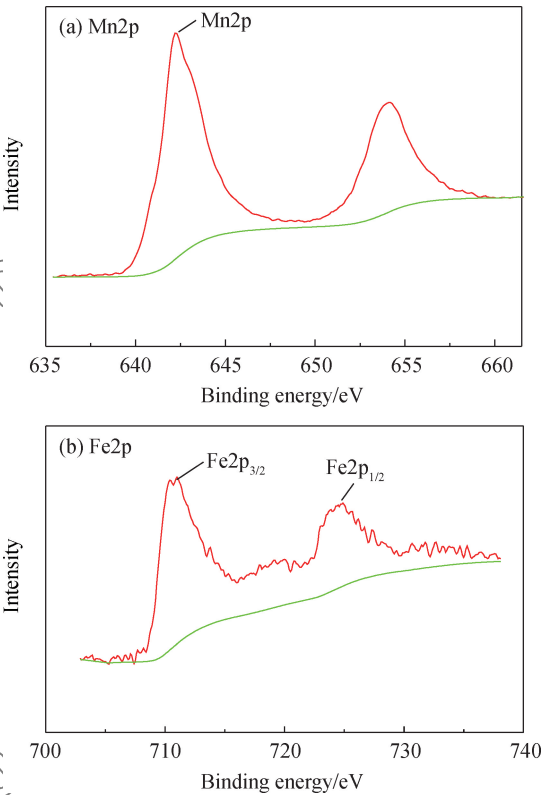


图 6  $\text{Mn}2\text{p}$  和  $\text{Fe}2\text{p}$  轨道的 XPS 图谱  
Fig. 6 Narrow spectra of  $\text{Mn}2\text{p}$  and  $\text{Fe}2\text{p}$

子生成  $\text{Fe(II)}$ , 提高水溶液中的  $\text{Fe(II)}$  比例。这些结果表明  $\text{Mn(II)}$ 、 $\text{Mn(III)}$ 、 $\text{Fe(II)}$  和  $\text{Fe(III)}$  都参与到了水中 Rh B 降解的过程<sup>[29]</sup>。此外, XPS 分析也表明实验制备的催化剂为  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物。

2.6  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  催化剂的磁化强度

图 7 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物催化剂磁化曲线。可知, 采用振动样品磁强计测定 (VSM) 的方法, 在磁场  $-10 \sim 10\text{ kOe}$  范围内  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的饱和磁化强度值为  $4.0\text{ emu/g}$ 。随着负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  量逐渐增加,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物催化剂的饱和磁化强度值逐渐增强, 1 : 3、2 : 3、1 : 1 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  催化剂的饱和磁化强度值分别为  $0.9\text{ emu/g}$ 、 $0.5\text{ emu/g}$ 、 $0.3\text{ emu/g}$ 。此外, 可以采用磁铁测定小瓶中催化剂样品的磁性, 取  $0.01\text{ g}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (1 : 3) 复合氧化物催化剂均匀分散在水溶液中。图 7 的左上角是用磁铁测定催化剂磁性的情况。结果表明, 即使  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (1 : 3) 复合氧化物催化剂均匀分散到水溶液中也很快很快的被磁铁吸附收集。催化剂均匀分散在水溶液中到聚集到磁铁周围只用了  $10\text{ s}$  的时间。表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/$



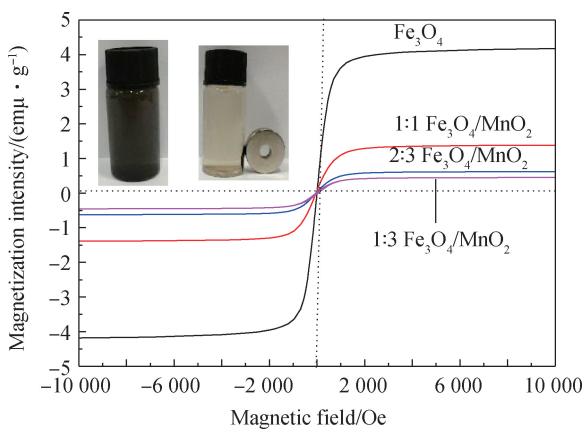


图7  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和不同负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  催化剂的磁化曲线

Fig. 7 Magnetization curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  catalyst with different amounts of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  loaded

$\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物催化剂具有一定的磁性, 能很快的被回收利用。

## 2.7 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 催化剂对水中 Rh B 的氧化降解

### 2.7.1 不同体系对水中 Rh B 降解的影响

图8为水中 Rh B 在不同体系下的降解图像。可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  活化  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  和单独的  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  降解水中的 Rh B 效果不明显。20 min 后, Rh B 的降解率分别为 23% 和 11%。单独的  $\text{MnO}_2$  活化  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  降解水中的 Rh B, 在同样的时间内 Rh B 降解率可以达到 77%,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (1 : 3)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (2 : 3)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (1 : 1) 催化剂在 20 min 后, Rh B 降解率可以达到 90% 左右。其中  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (2 : 3) 催化剂降解效果最佳。

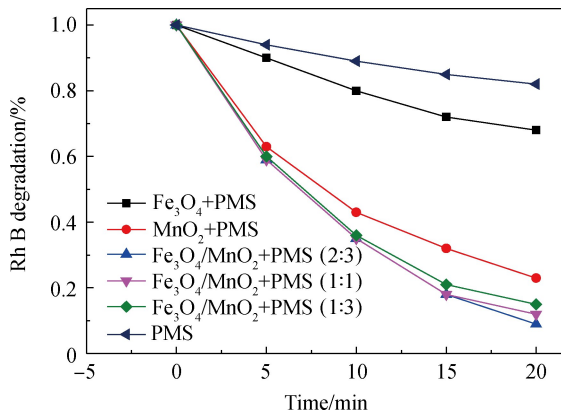


图8 罗丹明 B(Rh B) 在不同体系下的降解情况

Fig. 8 Degradation of Rhodamine B(Rh B) in different systems (PMS— $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ )

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  催化剂活化  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  对水中 Rh B 的降解性能优于单独的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{MnO}_2$  活化  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  降解水中的 Rh B。表明在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物复合材料中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{MnO}_2$  具有协同作用。这种协同作用提高反应分子在体系中的传质速率及在活性位点上的化学反应, 促进水中的 Rh B 降解反应的进行。负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物催化剂不但在性能上得到提高, 而且能使催化剂具有磁性, 回收方便, 只需一块磁铁即可, 重复利用过程省去一般催化剂的过滤环节。提高了催化剂的方便利用性。

### 2.7.2 底物浓度对水中 Rh B 降解的影响

图9为不同底物浓度对水中 Rh B 降解的影响。由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (2 : 3) 催化剂活化  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  的降解效率最高, 取  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (2 : 3) 的催化剂探究其最佳反应条件, 并考察初始 Rh B 浓度对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物催化剂的影响。可以看出, 随着染料初始浓度的增加, 水中 Rh B 的降解完全时间逐渐加长。尽管水中的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  和  $\cdot\text{OH}$  被消耗, 但反应 80 min 后, 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (2 : 3) 催化剂的催化下, 水溶液中 0.3 g/L 的  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  被活化产生的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  和  $\cdot\text{OH}$  已经足够降解高浓度 (40 mg/L) 染料废水。这也表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物催化剂的高效性。

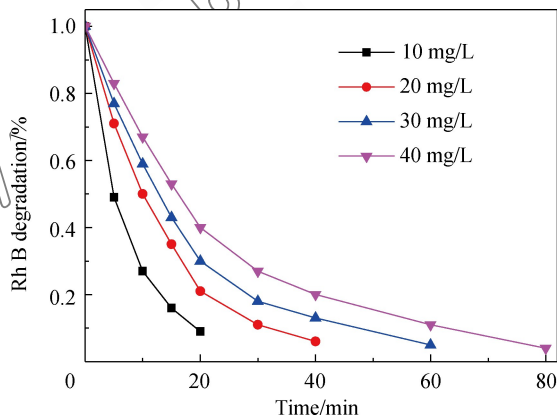


图9 不同底物浓度对 Rh B 降解的影响

Fig. 9 Degradation of Rh B in different pollutant concentrations

### 2.7.3 催化剂浓度对水中 Rh B 降解的影响

图10为不同浓度的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  催化剂对水中 Rh B 降解的影响。可以看出, 随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (2 : 3) 磁性铁锰复合氧化物催化剂量的增

加，水中染料去除率有所提高。当  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (2 : 3) 磁性铁锰复合氧化物浓度分别为 0.1 g/L、0.2 g/L、0.3 g/L、0.4 g/L 时，水中染料完全降解的时间分别为 40 min、30 min、20 min、15 min。这是由于大量  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  催化剂的存在使  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  迅速产生更多的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  和  $\cdot\text{OH}$ ，并与目标污染物 Rh B 发生氧化反应，使水中的 Rh B 迅速降解掉。

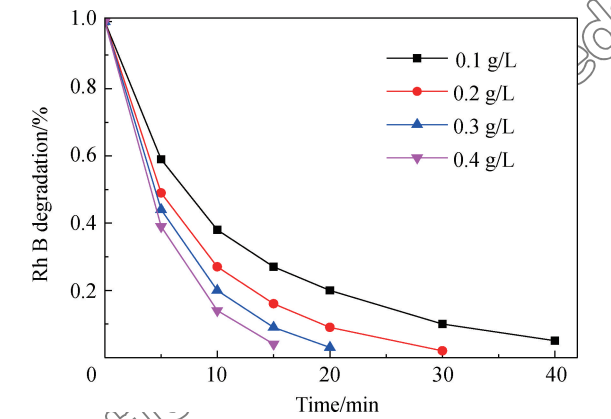


图 10 不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (2 : 3) 催化剂浓度对 Rh B 降解的影响  
Fig. 10 Degradation of Rh B in different  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  (2 : 3) catalyst concentrations

2.7.4  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  对水中 Rh B 降解浓度的影响

图 11 为不同浓度  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  对水中 Rh B 降解的影响。可以看出，在一定的范围内 (0.2 ~ 0.3 g/L)， $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  浓度升高，水中 Rh B 的降解效率随之升高，这是由于  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  的浓度越大，产生的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  越多。在  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  的投加量为 0.3 g/L 时，降解效果最好，反应 20 min，

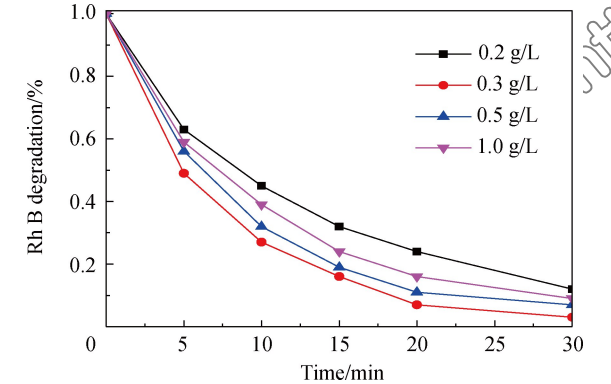
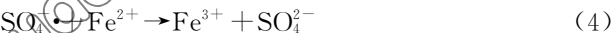
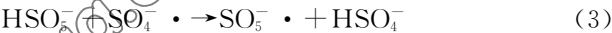


图 11 不同浓度的  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  对 Rh B 降解的影响  
Fig. 11 Degradation of Rh B in different  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  concentrations

降解率基本达到 100%。继续增加  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  的浓度，降解效果变差，据文献报道<sup>[30]</sup>，这是由于过多的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  之间可以相互作用生成  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ，使生成的  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  猝灭。 $\text{SO}_4^{\cdot -}$  过多，来不及和水中 Rh B 分子反应，就会和  $\text{HSO}_5^-$  反应生成活性低于  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  的过硫酸根自由基 ( $\text{SO}_5^{\cdot -}$ )，降低 Rh B 的降解效率。此外，一定量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性铁锰复合氧化物催化剂的表面活性位点是固定的，这些活性位点能活化一定的  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 。如果  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  过多，会和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性铁锰复合氧化物催化剂表面的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  反应生成  $\text{SO}_4^{2-}$ ，不利于有机物分子降解和反应速率的提升。由图 11 可知， $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  最优投加量为 0.3 g/L。随着  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  浓度的升高 (0.3 ~ 1.0 g/L)，Rh B 降解效率下降，所涉及的具体反应如下：



3.7.5 pH 值对水中 Rh B 降解的影响

图 12 为不同 pH 值对水中 Rh B 降解的影响。金属氧化物表面电荷的正负性取决于溶液 pH 值与金属氧化物零点电荷之间的关系<sup>[31]</sup>。当溶液 pH 值小于金属氧化物零点电荷时，金属氧化物的表面为正电荷，反之，为负电荷。可以看出，在溶液 pH 值为 11.55 和 2.64 时，Rh B 降解率分别只有 30% 和 57%。在 pH 值为 9.67 和 3.77 时，Rh B 降解分别达到 86% 和 89%。水中 Rh B 在强酸和强碱条件下的降解速率要小于中性、弱碱和弱酸性的水环境，因此  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  磁性复合氧化物可用于中性的染料废水降解，不需要添加强碱或强酸来调节溶液的 pH 值。 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  在酸性

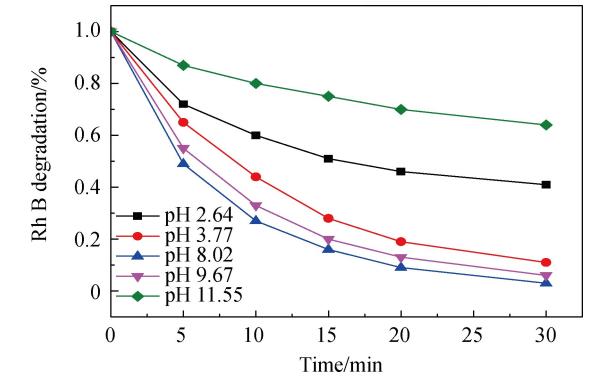
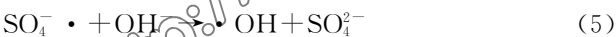


图 12 不同 pH 值对 Rh B 降解的影响  
Fig. 12 Degradation of Rh B in different pH values

和中性的条件下以 HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> 存在, 在 pH>9.5 时以 SO<sub>5</sub><sup>2-</sup> 形式存在于水溶液中。零点电荷一般为 7.6, 当溶液的 pH 值为 9.5 时, 金属氧化物表面电荷为负, 和溶液中的 SO<sub>5</sub><sup>2-</sup> 之间的作用力由于排斥力而减弱, 导致 Rh B 的降解在 pH 从 8.02 到 11.55 范围内降低, 此外, 在碱性环境中, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和水中 OH<sup>-</sup> 反应生成 ·OH 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 具体反应见式(1), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 可以消除水中的 ·OH, 也造成在碱性环境下, 水中 Rh B 降解速率下降。此外 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的不稳定性和分解的原因也导致 Rh B 降解的降低。在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>/2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系内, 溶液 pH 值从 8.02 到 2.64 的范围内, Rh B 降解也在降低, 这主要和静电因素有关。此外, 在酸性环境中, H<sup>+</sup> 和 HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> 中 O—O 之间形成氢键, 减少 HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> 中的正电荷<sup>[32]</sup>, 阻碍 HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> 和催化剂表面的联系, 这也是在酸性条件下 Rh B 降解降低的原因。具体反应如下:



2.8 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 催化剂对水中 Rh B 降解的重复利用

图 13 为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2 : 3) 催化剂的循环性能测试。可以看出, 在重复使用 3 次后, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2 : 3) 磁性铁锰复合氧化物催化剂保持很好的活性。表明催化剂的稳定性好, 重复利用性高。在重复使用第 2 次和第 3 次时, 催化剂活性略有下降, 可能是由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2 : 3) 磁性铁锰复合氧化物催化剂在活化 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 产生 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 降解水中的 Rh B 过程中, 锰离子在浸出并流失。随着锰离子的浸出, 催化剂的活性下降, 或 Rh B 的降解产物覆盖到催化剂表面, 传统的磁倾析难以去除中间产物, 阻碍水中 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·

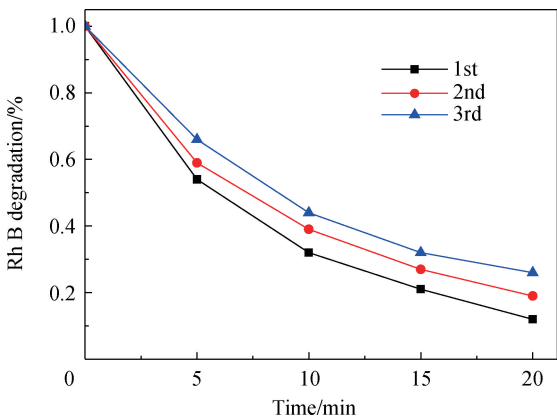


图 13 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2 : 3) 催化剂循环性能

Fig. 13 Cycle performances of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2 : 3) catalyst

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分子和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性铁锰复合氧化物催化剂的进一步接触。然而这些产物可以采用在空气或者 N<sub>2</sub> 中焙烧的方式去掉, 使催化剂恢复活性<sup>[33]</sup>。表明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性铁锰复合氧化物的可重复利用性高。

2.9 水中 Rh B 降解的机制

均相或多相活化 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 都能产生 SO<sub>5</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH, 其中 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 由于具有较高的氧化还原电位, 可以破坏有机物的分子组成, SO<sub>5</sub><sup>-</sup> 的氧化还原电位较低不能有效破坏有机物的分子组成<sup>[34]</sup>。此外, 叔丁醇和甲醇通过与 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 的不同反应速率来消除自由基<sup>[35]</sup>。叔丁醇和 ·OH 的反应速率要高于和 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的反应速率, 甲醇则相反。文献<sup>[34]</sup>报道甲醇与 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 的反应速率常数分别为 (1.6~7.7)×10<sup>7</sup> (mol·s)<sup>-1</sup> 和 (1.2~2.8)×10<sup>9</sup> (mol·s)<sup>-1</sup>。叔丁醇可以快速消除水中的 ·OH, 叔丁醇与 ·OH 和 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的反应速率常数分别为 (3.8~7.6)×10<sup>8</sup> (mol·s)<sup>-1</sup> 和 (4.0~9.1)×10<sup>5</sup> (mol·s)<sup>-1</sup>。因此, 通过叔丁醇消除水中的 ·OH, 利用甲醇消除水中 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的实验可以判定哪种自由基在 Rh B 降解中起主要作用。

图 14 为 0.2 g/L Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> (2 : 3) 催化剂在 0.3 g/L 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 降解 10 mg/L Rh B 条件下, 加入等量叔丁醇和甲醇对水中 Rh B 降解的影响。可以看出, 加入了等量的叔丁醇和甲醇的染料溶液中, 加入叔丁醇的 Rh B 溶液降解率接近 80%, 对水中 Rh B 的降解影响较小, 而加入甲醇的 Rh B 溶液降解率低于 20%, 影响较大。证明在 Rh B 降解过程中 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 起到主要作用。

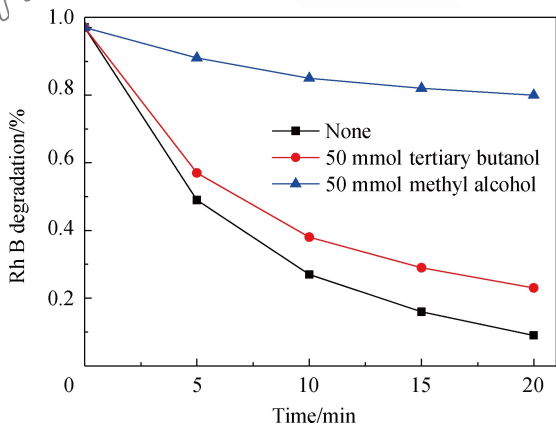


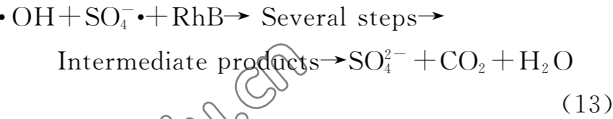
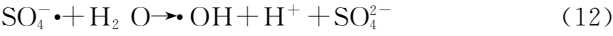
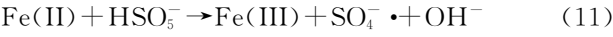
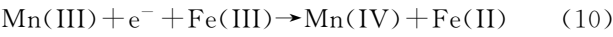
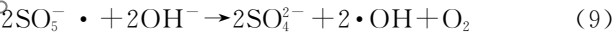
图 14 不同自由基清除剂对 Rh B 降解的影响

Fig. 14 Rh B degradation in different free radical quenchants



根据以前研究者<sup>[36]</sup>对金属氧化物活化 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 产生 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·的研究, MnO<sub>2</sub> 对 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 有较高活化性能, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 几乎没有活化 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的性能。首先, 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 MnO<sub>2</sub> 结合产生 SO<sub>5</sub><sup>-</sup>·, 具体见反应式(6), Mn(IV) 变成 Mn(III) 释放出 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·, 具体见反应式(8), Mn(III) 结合 HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> 生成 Mn(IV) 并释放出·OH, 具体见反应式(7), 水中的 OH<sup>-</sup> 会和 SO<sub>5</sub><sup>-</sup>· 生成具有强氧化还原电位的·OH, 具体见反应式(9)。一些 Mn(III) 可能把电子转移到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中的 Fe(II) 而变成 Mn(IV), 具体见反应式(10), 这是由于 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> (0.77 V) 的标准氧化还原电位高于 MnO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.15 V)<sup>[37]</sup>。此外 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中的 Fe(II) 和 HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> 作用下生成 Fe(III) 并释放出 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·, 具体见反应式(11), SO<sub>4</sub><sup>-</sup>· 会在水溶液中生成·OH 并氧化水中的 Rh B, 具体见反应式(12), 使其最终转化成无机物, 具体见反应式(13),·OH 和 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>· 使水中的 Rh B 降解生成中间产物(对苯醌、1,2 苯二酚和 4-羟基苯甲酸)<sup>[38]</sup>。图 15 为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>/2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系降解水中 Rh B 的机制示意图。可以看出, 在水中 Rh B 的降解过程中, 会生成带有绿色荧光的溶液, 这是由于水中 Rh B 发生以脱乙基反应为主的降解反应, 即逐步脱去 Rh B 分子结构上 N 原子所连接的乙基基团, 进而将水中的 Rh B 进一步降解<sup>[39]</sup>, 最终使水中 Rh B 得到降解。在整个反应过程中, 反应主体发生在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂表面, 很少一部分降解反应发生在均相溶液中。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 MnO<sub>2</sub>

具有协同作用, 不仅能促进 Mn(III) 的再生活化, 也能实现锰离子的固定化, 有效阻止其流失和失活。水溶液中自由基的相互消耗可能是后期 Rh B 降解速率下降的原因。水中 Rh B 降解的机制反应式如下:



3 结 论

(1) 经过水热合成法合成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂价格低廉, 对环境危害较小, 容易回收, 重复利用性高。

(2) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:MnO<sub>2</sub> 质量比为 2:3 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂活化 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 降解水中的 Rh B 实验表明: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:MnO<sub>2</sub> (2:3) 催化剂展现出更高的催化活性, 水中 Rh B 降解的最佳条件为: 10 mg/L Rh B、0.4 g/L Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>、0.3 g/L 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、pH=8。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 催化剂在连续应用中的元素价态、结晶度和催化活性方面很稳定。

(3) 在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>/2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系中既有 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>· 也有·OH, 但主要是 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>· 起到主要活化作用。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂活化 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 展现出高效的降解能力, 实验合成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 磁性复合氧化物催化剂在不借助任何光电的辅助下能够直接有效降解水中的染料, 是一种新型节能的绿色降解方式, 为传统的水处理修复技术提供新的发展方向, 在处理工业水方面具有很大的潜力。

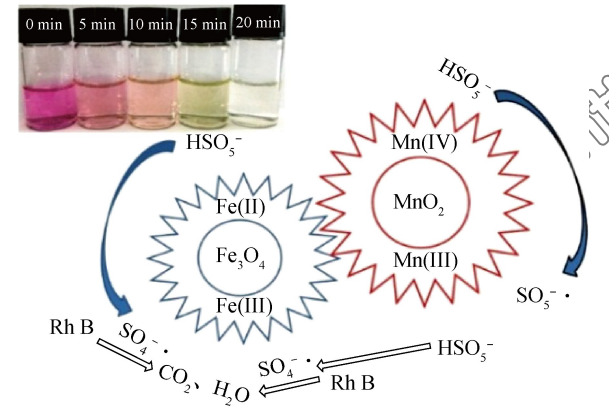


图 15 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>/2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系降解 Rh B 机制

Fig. 15 Mechanism of Rh B degradation under the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>/2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system

参考文献:

[1] 周云, 欧阳晓平, 王媛, 等. 还原氧化石墨烯@Ag<sub>2</sub>O 改性

- TiO<sub>2</sub> 基复合材料的制备及其可见光催化性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(2): 384-390.
- ZHOU Y, OUYANG X P, WANG Y, et al. Preparation of reduced graphene oxide@Ag<sub>2</sub>O modified TiO<sub>2</sub>-based composites and their visible light photocatalytic properties[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2018, 35(2): 384-390 (in Chinese).
- [2] CHU K H, YE L Q, WANG W, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen production from aqueous sulfide/sulfite solution by ZnO<sub>0.6</sub>S<sub>0.4</sub> with simultaneous dye degradation under visible-light irradiation [J]. Chemosphere, 2017, 183: 219-228.
- [3] 郭勤, 黄冬根, 熊伟, 等. 电化学制备石墨烯/纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料及光催化性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(1): 142-149.
- GUO Q, HUANG D G, XIONG W, et al. Electrochemical preparation and photocatalytic performance of graphene/nano TiO<sub>2</sub> composites [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2018, 35(1): 142-149 (in Chinese).
- [4] KHATAEE A, GHOLAMI P, SHEYDAEI M. Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: Effect of parameters and intermediate identification[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 58: 366-373.
- [5] KHATAEE A, GHOLAMI P, VAHID B, et al. Heterogeneous sono-Fenton process using pyrite nanorods prepared by non-thermal plasma for degradation of an anthraquinone dye [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 32: 357-370.
- [6] NARAYANI H, AUGUSTINE R, SUMI S, et al. Removal of basic and industrial azo reactive dyes from aqueous solutions via Fenton-like reactions using catalytic non-magnetic Pd-flyash and magnetic Pd-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-flyash composite particles [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 172: 338-349.
- [7] NASUHA N, ISMAIL S, HAMEED H. Activated electric arc furnace slag as an effective and reusable Fenton-like catalyst for the photodegradation of methylene blue and acid blue 29[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 196: 323-329.
- [8] BEDOLLA-GUZMAN A, SIRE S, THIAM A, et al. Application of anodic oxidation, electro-Fenton and UVA photo-electro-Fenton to decolorize and mineralize acidic solutions of reactive yellow 160 azo dye[J]. Electrochimica Acta, 2016, 206: 307-316.
- [9] LI X H, JIN X D, ZHAO N N, et al. Novel bio-electro-Fenton technology for azo dye wastewater treatment using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell [J]. Bioresource Technology, 2017, 228: 322-329.
- [10] ZHANG H, LIU X, MA J, et al. Activation of peroxymonosulfate using drinking water treatment residuals for the degradation of atrazine[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344: 1220-1228.
- [11] LIU Q R, DUAN X G, SUN H Q, et al. Size-tailored porous spheres of manganese oxides for catalytic oxidation via peroxymonosulfate activation [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(30): 16871-16878.
- [12] SAYED M. Efficient removal of phenol from aqueous solution by the pulsed high-voltage discharge process in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. Chemistry International, 2015, 1(2): 81-86.
- [13] FAN W P, BU W B, SHEN B, et al. Intelligent MnO<sub>2</sub> nanosheets anchored with upconversion nanoprobe for concurrent pH-/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-responsive UCL imaging and oxygen-elevated synergetic therapy[J]. Advanced Materials, 2015, 27(28): 4155-4161.
- [14] LI X N, WANG Z H, ZHANG B, et al. Fe<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanocages derived from nanoscale metal-organic frameworks for removal of bisphenol A by activation of peroxymonosulfate [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 788-799.
- [15] DING Y B, ZHU L H, WANG N, et al. Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 129: 153-162.
- [16] HUANG Z F, BAO H W, YAO Y Y, et al. Novel green activation processes and mechanism of peroxymonosulfate based on supported cobalt phthalocyanine catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 154: 36-43.
- [17] LIU C N, PAN D Y, TANG X Y, et al. Degradation of Rhodamine B by the  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/peroxymonosulfate system[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2016, 227(3): 92.
- [18] SAPUTRA E, MUHAMMAD S, SUN H Q, et al.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> activation of peroxymonosulfate for catalytic phenol degradation in aqueous solutions [J]. Catalysis Communications, 2012, 26: 144-148.
- [19] SAPUTRA E, MUHAMMAD S, SUN H Q, et al. Different crystallographic one-dimensional MnO<sub>2</sub> nanomaterials and their superior performance in catalytic phenol degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11): 5882-5887.
- [20] YAO Y J, YANG Z H, SUN H Q, et al. Hydrothermal synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decomposition of phenol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(46): 14958-14965.
- [21] CHEN X Y, CHEN J W, QIAO X L, et al. Performance of

- nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ /peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using acid orange 7 as a model compound[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 80(1): 116-121.
- [22] SHI P H, ZHU S B, ZHENG H A, et al. Supported  $\text{Co}_3\text{O}_4$  on expanded graphite as a catalyst for the degradation of orange II in water using sulfate radicals[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(16-18): 3384-3391.
- [23] WEI W, YANG S B, ZHOU H X, et al. 3D graphene foams cross-linked with pre-encapsulated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanospheres for enhanced lithium storage[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(21): 2909-2914.
- [24] LUO J S, LIU J L, ZENG Z Y, et al. Three-dimensional graphene foam supported  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  lithium battery anodes with long cycle life and high rate capability[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(12): 6136-6143.
- [25] LIU J, ZHAO Z W, SHAO P H, et al. Activation of peroxymonosulfate with magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{MnO}_2$  core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 854-861.
- [26] WANG Y X, SUN H Q, ANG H M, et al. 3D-hierarchically structured  $\text{MnO}_2$  for catalytic oxidation of phenol solutions by activation of peroxymonosulfate: Structure dependence and mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164: 159-167.
- [27] LIU J T, GE X, YE X X, et al. 3D graphene/ $\delta$ - $\text{MnO}_2$  aerogels for highly efficient and reversible removal of heavy metal ions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(5): 1970-1979.
- [28] SHAO J J, LI W Y, ZHOU X Y, et al. Magnetic-field-assisted hydrothermal synthesis of  $2 \times 2$  tunnels of  $\text{MnO}_2$  nanostructures with enhanced supercapacitor performance [J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(43): 9987-9991.
- [29] REN Y M, LIN L Q, MA J, et al. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosphalite  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ , and  $\text{Zn}$ ) as heterogeneous catalysts in the water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165: 572-578.
- [30] 丁耀彬. 基于过渡金属氧化物催化活化过一硫酸盐高级氧化方法及其在有机污染物降解中的应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- DING Y B. Advanced oxidation technologies based on activation of peroxymonosulfate by transition metal oxides for degradation of organic pollutants [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013 (in Chinese).
- [31] CHANDRA V, PARK J, CHUN Y, et al. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal[J]. *ACS nano*, 2010, 4(7): 3979-3986.
- [32] GUAN Y H, MA J, LI X C, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21): 9308-9314.
- [33] WANG Y X, SUN H Q, ANG H M, et al. Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /carbon sphere/cobalt composites for catalytic oxidation of phenol solutions with sulfate radicals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 245: 1-9.
- [34] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(3): 1027-1084.
- [35] ZHAO J Y, ZHANG Y B, QUAN X, et al. Enhanced oxidation of sulfamethoxazole using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 71(3): 302-307.
- [36] SAPUTRA E, MUHAMMAD S, SUN H Q, et al. A comparative study of spinel structured  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 407: 467-473.
- [37] BARD A J, PARSONS R, JORDAN J. Standard potentials in aqueous solution[M]. New York: CRC Press, 1985.
- [38] WANG Y X, INDRAWIRAWAN S, DUAN X G, et al. New insights into heterogeneous generation and evolution processes of sulfate radicals for phenol degradation over one-dimensional  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  nanostructures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266: 12-20.
- [39] SRIDHARAN K, PARK T J. Thorn-ball shaped  $\text{TiO}_2$  nanostructures: Influence of  $\text{Sn}^{2+}$  doping on the morphology and enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 134-135: 174-184.