

Fe₃O₄@MnO₂ 复合纳米材料的制备 及其对染料刚果红的吸附研究

龙星宇^{1,2} 陈柯锦¹ 谭兴力¹ 李秋华^{3*}

(1. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550001;
2. 中科院地球化学研究所环境地球化学重点实验室, 贵阳 550081;
3. 贵州师范大学贵州省山地与环境重点实验室, 贵阳 550001)

摘 要 采用熔剂热法制备 Fe₃O₄ 纳米微球, 再通过金属氧化物沉积法, 在 Fe₃O₄ 微球表面沉积 MnO₂, 从而制备 Fe₃O₄@MnO₂ 复合纳米材料, 并通过 SEM、EDS、FT-IR、XRD 等技术手段表征, 研究其对刚果红的吸附性能。分别考察了溶液初始 pH、吸附剂的用量和吸附时间等因素对刚果红吸附的影响, 并探究最优条件。在优化条件下测定 Fe₃O₄@MnO₂ 复合纳米材料对刚果红的最大吸附量, 为 27.78mg/g。并通过等温 Langmuir 吸附和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合。实验结果表明, Fe₃O₄@MnO₂ 复合纳米材料可以作为吸附染料刚果红的一种新型高效吸附剂材料。

关键词 熔剂热法, Fe₃O₄@MnO₂ 复合纳米材料, 刚果红, 吸附

Preparation of Fe₃O₄@MnO₂ nanocomposite and its adsorption on congo red

Long Xingyu^{1,2} Chen Kejin¹ Tan Xingli¹ Li Qiuhua³

(1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001;
2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081; 3. Guizhou Normal University, Key Laboratory of
Mountain and Environment of Guizhou Province, Guiyang 550001)

Abstract Fe₃O₄ nanometer microspheres were prepared by flux heat method, and MnO₂ was deposited on the surface of Fe₃O₄ microspheres by metal oxide deposition method. Fe₃O₄@MnO₂ were characterized by SEM, EDS, FT-IR, XRD, etc. The adsorption properties of congo red were studied. The influence factors of multiple conditions, such as initial pH of solution, dosage of adsorbent and adsorption time on congo red adsorption were investigated. The optimum conditions were found, and the maximum adsorption of Fe₃O₄@MnO₂ to congo red was determined under optimum conditions, the process was fitted by used the isothermal Langmuir adsorption and Freundlich isothermal adsorption, the maximum adsorption was calculated as 27.78mg/g. The results shown that Fe₃O₄@MnO₂ can be used as a new high efficiency adsorbent material for adsorption of dye congo red.

Key words solvothermal method, Fe₃O₄@MnO₂ composite nanomaterial, congo red, adsorption

微/纳米晶体材料的合成在材料领域是一个重要的课题, 且晶体性能取决于其成分, 也与其结构、大小、组成和形状等密切相关^[1-3]。磁性纳米材料主要是以 Fe₃O₄ 纳米粒子作为磁核, 具有独特的磁学性质, 通过外加磁场即可实现固体吸附剂与液相分

离, 避免了离心操作和过滤等繁琐的步骤; 在磁性粒子表面进一步通过功能化或官能团化, 使功能基团负载于磁性粒子表面, 可形成磁性复合纳米材料, 其外表面的功能基团对目标分析物, 如金属离子^[4]、有机污染物^[5-9]、蛋白质/多肽^[10]、天然产物(花青

基金项目: 贵州师范大学 2017 年博士科研启动项目(GZNU[2017]4 号); 大学生科研训练计划项目(DK2018Z002); 贵州省科技厅联合基金项目(黔科合 LH 字[2014]7051 号); 贵州省科技平台及人才团队计划项目(黔科合平台人才[2018]5805 号)

作者简介: 龙星宇(1982-), 男, 博士, 中科院地球化学研究所访问学者, 主要研究方向为磁性功能材料。

联系人: 李秋华(1977-), 男, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为环境分析。

素)^[11]等分子具有特异性吸附作用。磁性复合纳米材料的性质不仅具有超顺磁性和高饱和磁化强度等优点,而且其生物相容性较好,近年来备受关注。伴随着纳米技术的发展,含有 2 种或 2 种以上的纳米尺度功能材料的纳米复合材料成为材料学当前一个重要研究领域。

近年来,染料工业的发展带来了较大的环境污染问题,印染废水中产生的有色废水色度高、难降解、毒素大等问题给水生物带来极大危害,通过食物链富集,也间接对人的身体产生伤害。因此,废水的处理问题十分紧迫。目前,处理染料废水的方法有很多,如膜分离、光催化降解、臭氧氧化法和吸附法等^[12-13]。而吸附法因具有去除水中污染物效率高、速度快、适应性强和易操作等优点而广泛应用于染料废水的处理。在吸附法处理废水中,影响吸附效率的主要因素在于吸附剂的选择。

目前,有许多文献报道关于染料刚果红的吸附研究,如杨兴等^[14]用 NaOH 改性后的竹叶粉(MBL)作为吸附剂,采用静态吸附法研究了在 MBL 投加量 2.00g/L、吸附时间 120min, pH=7.0 为条件下,对 100mg/L 刚果红模拟印染废水(CRW)吸附效果最好,去除率可达 96.29%。梁鸿博等^[15]以磷酸为活化剂,酒糟为原料制备活性炭,利用硝酸铁在活性炭表面原位生成羟基铁制备羟基铁基酒糟碳(FGAC)。研究发现,在室温 25℃ 条件下,180min 的吸附时间,初始溶液 pH=3 时,0.15g 的 FGAC 材料用量,刚果红溶液(50mL)的条件下,FGAC 对刚果红的吸附率达到 97.05%。赵二劳等^[16]采用静态吸附法研究花生壳对刚果红的吸附性能,实验发现,花生壳对刚果红的吸附能力随其粒径的减小而增加;随着吸附时间的延长,花生壳对刚果红的去除率增加。在常温下,溶液 pH=7.54 时,90min 时基本达到吸附平衡,花生壳对刚果红的吸附去除率可达 91.2%。黄六莲等^[17]通过在碱性条件下对柑橘渣进行改性,制备了液体阳离子醚化剂改性柑橘渣 CHPTAC(CP-ATTACH)。实验发现,随着 CHPTAC 接枝率的增大,刚果红平衡吸附量提高;在 pH=4.6,吸附温度 25℃ 下,接枝率为 20.6% 时 CP-ATTACH 对刚果红的脱色率达 94% 以上。卫新来等^[18]以梧桐树皮为原料,用氯化锌活化制备梧桐树皮活性炭,发现其中存在大量的中孔结构,孔隙结构发达;增大梧桐树皮活性炭用量可提升对污水中刚果红的吸附效果,且在室温,投加量

3.0g/L、吸附时间 120min、振荡速度 60r/min 条件下,对刚果红的去除率可达 98.2%。冯建波^[19]采用氢氧化钠/尿素水溶液在低温下直接溶解纤维素,加入活性炭和磁性纳米粉末,通过直接滴落法制备磁性纤维素微球,在刚果红用量为 25g,微球吸附时间为 20min, pH=7.50 时,微球对刚果红的脱除率达到 96.4%。Li 等^[20]采用水热还原法,用乙二醇(EG)还原氢氧化镍制得 Ni(OH)₂/Ni 复合物,进一步研究了纳米 Ni(OH)₂/Ni 复合物吸附偶氮染料刚果红的性能。结果发现, Ni(OH)₂/Ni 复合物和纯 Ni(OH)₂ 均具有良好的吸附性能,但 Ni(OH)₂/Ni 复合物的吸附性能略优于纯 Ni(OH)₂, 并且 Ni(OH)₂/Ni 复合物含有单质 Ni, 具有磁性易回收利用。另外,还构建了其他碳材料,如活性炭^[21]、磁性纤维素/Fe₃O₄/活性炭^[22]和磁性多壁碳纳米管材料^[23]等用于染料废水中刚果红的吸附去除研究。

基于文献报道,改性 δ-MnO₂ 对刚果红溶液的吸附脱色动力学及机理研究^[24]表明, MnO₂ 对刚果红有较强的吸附去除作用,但该工作涉及较为繁琐的离心分离步骤。基于此,本课题组采用功能性纳米粒子 MnO₂ 对 Fe₃O₄ 磁核进行包裹,形成 Fe₃O₄@MnO₂ 纳米复合材料,该材料充分利用 MnO₂ 对刚果红的强烈吸附作用,以及 Fe₃O₄ 磁核的磁分离特性,体现出 Fe₃O₄@MnO₂ 纳米复合材料的多功能特性。另外,通过增加磁性纳米粒子磁化学稳定性和磁稳定性,可形成一个具有生物兼容性的表面,增加了其对刚果红的特异性吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙二醇(AR)和醋酸钠(AR),均购自成都金山化学试剂有限公司;刚果红(AR)和高锰酸钾(AR),均购自天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠(AR)、盐酸(AR)和丙酮(AR),均购自重庆川东化工(集团)有限公司;六水合三氯化铁(AR),天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇(AR),天津市富宇精细化工有限公司;超纯水(AR),来自优普超纯水机。

精密 pH 计(PHS-3C),上海霄盛仪器制造有限公司;紫外-可见分光光度计(UV2300),上海仪电分析仪器有限公司;增力电动搅拌器(DJ1C-100),常州市金坛大地自动化仪器厂;电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司;涡旋振荡器(SCILOGEX MX-S),

美国 Rocky Hill CT 06067; 扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-3000N 型), 日本 Hitachi 公司; X 射线电子能谱(EDS), 日本 Hitachi 公司; 傅里叶转换红外光谱(FT-IR, NEXUS 870 型), 美国 Nicolet 公司; X 射线粉末单晶衍射(XRD)仪, 瑞士 ARL 公司。

1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料的制备

1.2.1 Fe_3O_4 纳米材料的制备

参照文献[25-26], 采用溶剂热法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒, 部分操作有改动。具体操作过程如下: 先量取 40mL 乙二醇于 100mL 烧杯中, 再加入 20mmol 六水合氯化铁; 超声溶解至透明后, 加入 40mmol 无水醋酸钠, 超声溶解至溶液透明; 然后转移至 100mL 聚四氟乙烯不锈钢反应釜内, 置于鼓风干燥箱中于 200℃ 下反应 8h; 冷却至室温, 用蒸馏水洗涤数次, 再用无水乙醇洗涤数次, 每次洗涤分离均使用外加磁场作用分离; 再于 60℃ 下干燥 12h, 即得到具有磁性的黑色 Fe_3O_4 纳米颗粒。

1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料的制备

参照文献[27-29], 采用金属氧化物沉积法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料, 部分操作有改动。具体过程如下: 称取 0.1g 上述制备的黑色 Fe_3O_4 纳米颗粒, 加入到 35mL KMnO_4 (0.3g) 溶液中, 再缓慢加入 0.7mL HCl ; 磁力搅拌 15min 后, 转移至 50mL 聚四氟乙烯不锈钢反应釜中, 于 140℃ 下恒温反应 6h; 得到的产物先用蒸馏水洗涤多次后, 再用无水乙醇洗涤多次, 每次洗涤分离使用磁分离, 使液相较澄清, 并在 60℃ 下干燥 12h, 即得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料。分别称取 0.1g、0.2g、0.3g Fe_3O_4 与相同量的 Mn 源 (0.3g KMnO_4) 反应制备出不同的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料, 分别记作 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:3)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (2:3) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:1)。

1.3 吸附实验

吸附实验采用涡旋震荡吸附: 称取 0.6g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 纳米复合材料于含有 20mL 水的烧杯中, 超声完全分散后转移至 100mL 容量瓶中; 定容; 移取 1.0mL 纳米复合材料到 10mL 离心管中, 加入 20mg/L 刚果红溶液至刻度, 用 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH, 再采用 180r/min 涡旋震荡吸附 30min; 然后磁性分离, 取上清液, 在 498nm 波长处检测吸光度。吸附率(E)和吸附量(Q)分别由式(1)和(2)求得。

$$E = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = (C_0 - C_e)V/m \quad (2)$$

式中, E 为吸附率, %; C_0 为刚果红初始浓度, mg/L; C_e 为刚果红平衡浓度, mg/L; Q 为吸附量, g; V 为刚果红溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

通过扫描电镜对溶剂热法制备的 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 进行表征分析, 结果如图 1 所示。由图可见, Fe_3O_4 呈球状且单个颗粒分散度较好, 平均粒径在 100~250nm 之间; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:1) 的 SEM 图中可以观察到少许 MnO_2 包覆于 Fe_3O_4 磁核上, 且有一小部分呈柱状的 MnO_2 ; 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (2:3) 的 SEM 图中, 沉积在 Fe_3O_4 磁核上的 MnO_2 呈花瓣状; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:3) 的 SEM 图中, 可以观察到更多柱状结构的 MnO_2 。包覆在 Fe_3O_4 磁核上的 MnO_2 平均粒径为 400~500nm, 外表层的 MnO_2 厚度大约为 250~300nm。以上结果说明, MnO_2 不只是包覆于 Fe_3O_4 磁核上, 而且还存在着一些柱状结构的 MnO_2 。这些柱状结构的 MnO_2 可以为吸附刚果红提供更多的结合位点。

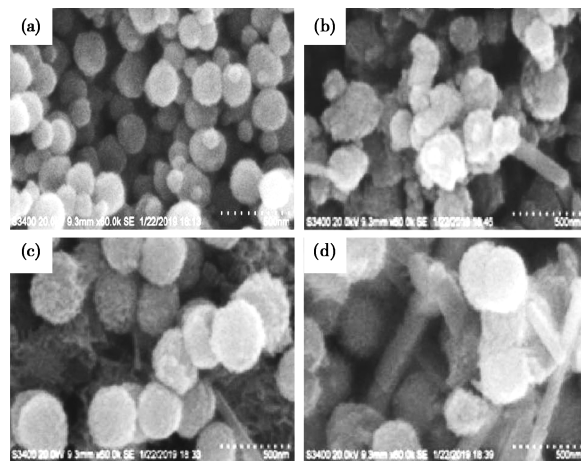


图1 不同材料的 SEM 图

[(a) Fe_3O_4 ; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:1); (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (2:3); (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:3)]

2.2 EDS 分析

对 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:1) 进行 EDS 表征分析, 结果如图 2 所示, 由图可知, Fe_3O_4 的 Fe 和 O 元素特征峰, 以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:1) 的 Fe、O 和 Mn 元素特征峰均出现于对应的特征峰位置, 且 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:1) 中 Fe/Mn 元素原子之比约为 1:1。但 Fe_3O_4 中还出现了 C 元素的特征吸收峰, 这可能是由于在测试过程中, 使用胶带纸所引起的。

而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:1) 存在少量的 Cl 和 K 元素特征峰, 由于其反应过程中引入了 HCl 和 KMnO_4 , 可能是清洗不充分, 有部分 Cl 和 K 元素残留, 从而影响了产物的纯度。

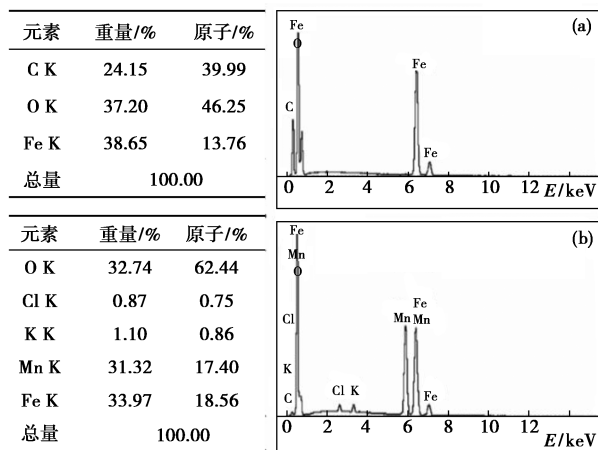


图 2 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:1) 的 EDS 谱图

2.3 FT-IR 分析

在波数 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内, 对 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 纳米复合材料进行 FT-IR 表征分析, 结果如图 3 所示。从图中可知, 波数为 582.5 、 590.2 和 638.9cm^{-1} 处, 可以归属为金属氧化物材料中金属原子与氧原子成键 ($\text{Fe}-\text{O}/\text{Mn}-\text{O}$)。在 3450.1 和 3353.5cm^{-1} 处的宽吸收带, 则归属于材料表面羟基 ($-\text{OH}$) 或是材料表面吸附水分子所致, 很有可能材料没有干燥完全, 有一定的水分被吸附在材料表面。在图 3 中黑框内, 发现 1611.1 、 1386.7 和 1040.3cm^{-1} 特征吸收峰, 它们分别归属为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩或弯曲振动峰以及 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 这很有可能是材料表面吸附的有机小分子所致。

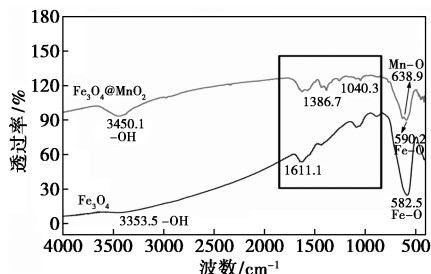


图 3 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:1) 的 FT-IR 谱图

2.4 XRD 分析

对 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:1)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (2:3) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:3) 材料进行 XRD 表征分析, 结果如图 4 所示。由图中 Fe_3O_4 的谱图可以发现, 2θ 分别为 30.2° 、 35.4° 、 43.0° 、 53.5° 、

57.1° 和 62.9° (图中标示 “*”) 处, 分别对应于磁立方相的 Fe_3O_4 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440), 与 Fe_3O_4 标准卡片 (JCPDS No. 19-0629) 的 XRD 数据相吻合。观察 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:1)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (2:3) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:3) 的谱图发现, 它们都具有 Fe_3O_4 衍射峰, 且标示为 “#” 位置的衍射峰, 刚好对应四方晶系的 MnO_2 标准卡片 (JCPDS No. 44-0141) [8] 的衍射峰, 分别对应 12.6° (110)、 18.3° (200)、 28.8° (310)、 37.6° (211)、 49.5° (411) 和 60.2° (521)。从 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 的 XRD 数据可以看到, 纳米复合材料的衍射峰为 Fe_3O_4 和 MnO_2 特征衍射峰的叠加, 与相应的标准卡片对应, 匹配度较好。以上表征结果充分说明, 实验成功地将 MnO_2 负载到 Fe_3O_4 上, 形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 纳米复合材料。

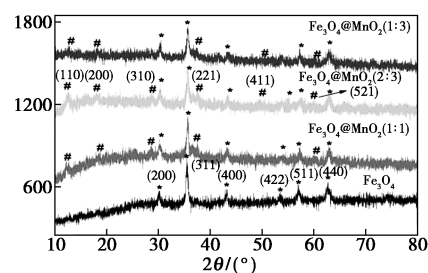


图 4 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 样品的 XRD 谱图

2.5 刚果红标准曲线研究

分别配置 10、12、14、16、18、20 和 25 mg/L 的刚果红溶液, 在 498 nm 波长下测定溶液吸光度, 建立刚果红标准曲线方程, 结果如图 5 所示。由图可见, 刚果红浓度在 10~25 mg/L 范围内呈现良好的线性关系, 线性方程见式 (3), 且计算得相关系数 $R^2 = 0.99994$ 。

$$A = 0.03251c (\text{mg/L}) + 0.00728 \quad (3)$$

式中, A 为吸光度; c 为刚果红浓度, mg/L。

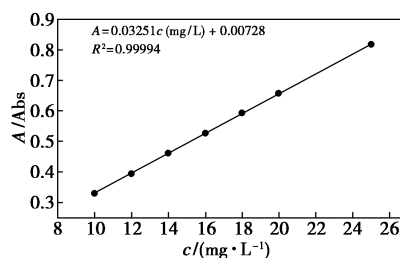


图 5 刚果红的标准曲线方程

2.6 优化条件的选择

2.6.1 吸附剂的选择

不同材料的吸附率测试结果如图 6 所示, 由图

可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:3) 对刚果红吸附率优于其他材料, 且 3 种 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合材料的吸附能力均大于单一的 Fe_3O_4 材料吸附能力, 这可能是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 中存在的一些柱状 MnO_2 协同吸附刚果红所致。因此, 采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:3) 复合材料作为后续实验的条件优化。

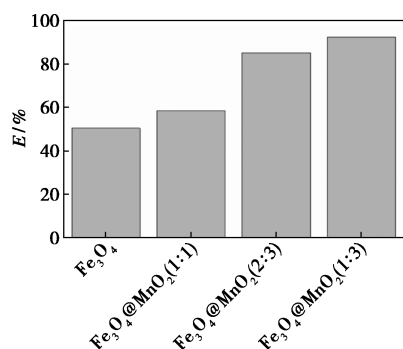


图6 不同吸附剂对刚果红的吸附效果

2.6.2 刚果红最适宜浓度的选取

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ (1:3) 复合纳米材料对不同浓度的刚果红溶液的吸附率测试结果如图7所示, 由图可见, 随着刚果红浓度的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料对刚果红溶液的敏感程度增加, 吸附率随之增加。在 20mg/L 之前, 随着浓度的增加, 吸附率增加幅度较大; 在 20mg/L 之后, 吸附率随浓度的增加增速变缓, 故选择 20mg/L 作为刚果红的实验浓度。

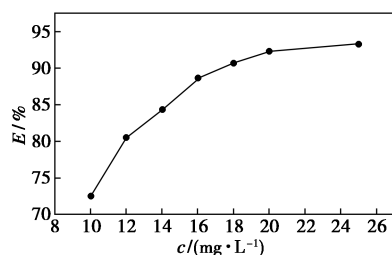


图7 刚果红的浓度对吸附率的影响

2.6.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 用量的影响分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 的用量对吸附效果的影响如图8所示, 由图可知, 随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 用量的增加, 吸附率也随之增加。尤其用量在 0.003 ~ 0.006g/mL 时, 吸附率增加明显; 而在 0.006 ~ 0.010g/mL 时, 吸附率增加程度较小, 表明此时吸附剂的吸附基本达到饱和。从经济方面考虑, 0.006g/mL $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 为最适合用量, 因而选取 0.006g/mL 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料的最适用量。

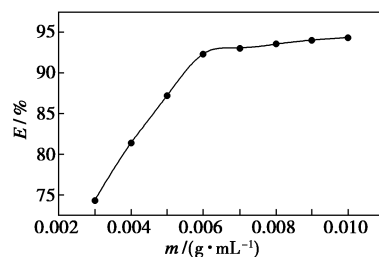


图8 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 用量对刚果红吸附效果的影响

2.6.4 溶液初始 pH 对吸附效果的影响分析

溶液初始 pH 对吸附效果的影响如图9所示。刚果红作为一种酸碱指示剂, pH < 5.5 时溶液颜色受影响变化程度较大, 故选择 pH > 5.5 作为实验选择条件。由图9可见, pH > 5.5 之后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 的吸附率随着 pH 的增加而减小。所以实验条件选择 pH = 5.5 为最佳吸附条件。

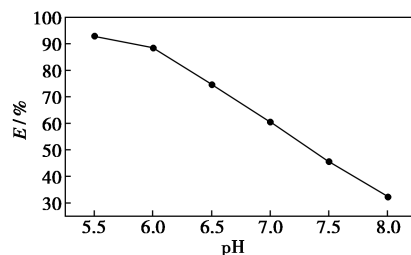


图9 pH 对刚果红吸附效果的影响

2.6.5 震荡时间对吸附效果的影响分析

震荡时间对吸附效果的影响见图10, 由图可见, 随着震荡时间的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 对刚果红的吸附率也随之增加。而且吸附率在 30min 之前吸附效果显著增加, 在 30min 后吸附效果基本达到饱和, 吸附率趋于平稳。因此, 选择涡旋震荡吸附 30min 为最适合吸附时间。

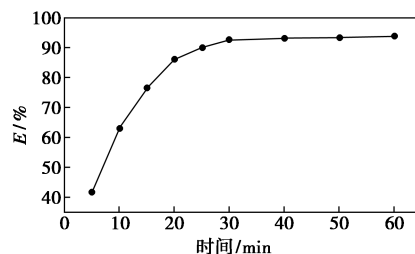


图10 震荡时间对刚果红吸附效果的影响

2.7 吸附-脱附考察

进一步考察 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料的吸附-脱附性能, 并采用丙酮作为解析液^[28-29], 实验结果如图11所示。由图可知, 在经 5 次循环吸附-脱附过程后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 对刚果红的吸附率仍能达到 70% 以上。但低于之前几次的吸附率, 这很有

可能是由于使用丙酮作为解析液,导致解析不完全,或在分离过程中有部分材料的损失发生。由此可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料具有一定的可回收再利用性。

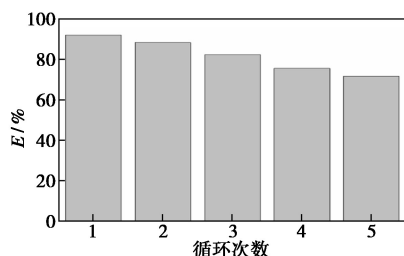


图 11 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料循环再利用性考察

2.8 吸附等温线考察

Freundlich 等温吸附(多层吸附)表达式见式(4),Langmuir 等温吸附(单分子层吸附)表达式见式(5)。

$$1/Q_e = 1/Q_{\max} + 1/(b \cdot Q_{\max}) \cdot 1/C_e \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \ln K + 1/n \cdot \ln C_e \quad (5)$$

式中, $Q_{\max}$ 为饱和吸附量,mg/g; C_e 为吸附平衡时的浓度,mg/L; b 为 Langmuir 常数,L/mg; K 和 n 分别为 Freundlich 等温吸附式中的吸附容量常数和吸附强度常数。

拟合数据得,Langmuir 等温吸附相关系数为 0.9893,优于 Freundlich 等温吸附相关系数(0.9477)。因此, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料对刚果红的吸附更符合 Langmuir 等温吸附类型,属于单分子层吸附,最大吸附量为 27.78mg/g。

3 结论

通过溶剂热法制备球状 Fe_3O_4 ,再将 MnO_2 沉积在 Fe_3O_4 上合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料,探讨了该磁性复合纳米材料对染料刚果红的吸附和去除性能,并在多条件下优化了吸附的性能,得到优化条件为:吸附剂用量为 0.006g/mL,pH=5.5,震荡吸附时间为 30min。

采用 Freundlich 等温吸附和 Langmuir 等温吸附研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料吸附刚果红溶液的吸附类型。结果表明,该吸附为单分子层吸附,更符合 Langmuir 等温吸附模型,其最大吸附量为 27.78mg/g。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 复合纳米材料制备操作简单,分离速度快,能够快速地进行固液相的分离,且可回收性能较强,重复利用性高,是一种具有开发前景的

高性能吸附剂,在废水吸附领域有着巨大的应用潜力。

参考文献

- [1] 赵明月,金松哲,吴化,等.中空球状 Fe_3O_4 颗粒的合成及对刚果红溶液吸附-脱附能力的研究[J].无机化学学报,2012,28(10):2186-2192.
- [2] 刘杰,赵志伟,王威,等.以磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 核壳结构复合材料为 Fenton 催化剂氧化去除水中 4-氯酚[J].水处理技术,2014,40(7):20-23.
- [3] 韩学.ZnO-Au 及 ZnSe 基杂化纳米晶的制备及其光学性能研究[D].天津:天津大学,2009.
- [4] 刘杨,吉格格,姜松,等.改性氧化石墨烯功能材料的制备及对金属离子吸附性能[J].化工管理,2019,4:100-101.
- [5] 张楷,彭伟,李晨旭,等. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 核-壳纳米片吸附去除水中 AO7 的特性研究[J].当代化工,2018,47(4):666-671.
- [6] 魏巍,高金荣,韩合坤,等. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的制备及其对刚果红的吸附[J].化工环保,2016,36(3):278-282.
- [7] 李德才,张少兰,李剑玲,等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 复合磁性纳米颗粒的制备及其表征[J].功能材料,2011,42(8):1429-1432,1435.
- [8] 欧气局,马传国,万华妹,等.乙醇溶剂热法制备纳米 Fe_3O_4 粒子表面包覆碳纳米管及其表征[J].化工新型材料,2017,45(5):106-108.
- [9] Deng Y L, Li A T, Wang Y F, et al. Preparation of MIL-53(Fe)@polydopamine/ Fe_3O_4 magnetic composite and its application in magnetic solid phase extraction of sulfonylurea herbicides in environmental water samples[J].Chromatography,2018,36(3):253-260.
- [10] Long X Y, Zhang Z J, Li J Y, et al. Controllable preparation of CuFeMnO_4 nanospheres as a novel multifunctional affinity probe for efficient adsorption and selective enrichment of low-abundance peptides and phosphopeptides [J]. Analytical Chemistry,2017,89:10446-10453.
- [11] 杨卫民,杜京旗,赵君,等. Fe_3O_4 纳米粒子从枣皮中分离纯化花青素[J].中国食品添加剂,2015(4):116-126.
- [12] 任铜彦,张萌萌,张便利. $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线吸附染料废水的动力研究[J].广东化工,2014,41(8):34-38.
- [13] 张万友,米天朋,庞香蕊,等.磁性 Fe_3O_4 /壳聚糖复合微球处理造纸废水实验研究[J].工业水处理,2014,34(6):36-39.
- [14] 杨兴,张倩,汤超,等.改性竹叶对水中刚果红的吸附性能研究[J].化工新型材料,2017,45(10):244-246.
- [15] 梁鸿博,滕云鹤,张杰,等.改性酒糟基活性炭的制备及其对刚果红的吸附[J].化工新型材料,2018,46(4):250-252,256.
- [16] 赵二劳,王美林,范建凤.花生壳对刚果红的吸附性能[J].生态与农村环境学报,2010,26(4):372-375.
- [17] 黄六莲,卢生昌,黄慧华,等.柑橘渣的阳离子化改性及其对刚果红的吸附性能[J].森林与环境学报,2018,38(3):265-271.
- [18] 卫新来,李聪,金杰,等.梧桐树皮活性炭对刚果红的吸附性能[J].过程工程学报,2017,17(3):484-490.

(下转第 265 页)