

复合催化剂 α -(Fe,Cu)OOH/RGO的制备、 表征及其协同 H_2O_2 在可见光下去除环丙沙星性能

许俊鸽* 洪俊贤 胡蝶
(福州大学土木工程学院, 福州 350116)

摘要: 采用一步回流法制备了 α -(Fe,Cu)OOH/RGO复合催化剂,通过粉末X射线衍射、扫描电子显微镜和X射线光电子能谱等对催化剂进行了表征,并以 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环丙沙星(CIP)为目标污染物,研究了不同制备条件下所得催化剂在可见光照射下协同 H_2O_2 对CIP的去除效果。结果表明,成功实现了 α -(Fe,Cu)OOH纳米棒在石墨烯二维薄片上原位生长, α -(Fe,Cu)OOH/RGO复合材料的可见光吸收边发生红移,禁带宽度从 2.02 eV 变为 1.76 eV 。石墨烯复合不但增强了对污染物的吸附能力,而且加快了光生电子的分离、迁移速率,还提高了反应体系中电子的传导效率。当石墨烯复合比例(质量分数)为1%时,复合催化剂的催化性能最佳。当催化剂投加量为 $0.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应 120 min ,CIP被全部去除。 α -(Fe,Cu)OOH/RGO循环使用5次,对CIP的去除率均在90%以上,表明催化剂具有较强的催化活性和较好的稳定性。

关键词: α -(Fe,Cu)OOH; 石墨烯复合物; 光助芬顿反应; 环丙沙星

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2021)01-0055-10

DOI: 10.11862/CJIC.2021.008

Composite Catalyst α -(Fe,Cu)OOH/RGO: Synthesis, Characterization and Removal of Ciprofloxacin Synergized with H_2O_2 under Visible Light

XU Jun-Ge* HONG Jun-Xian HU Die
(College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: The composite α -(Fe,Cu)OOH/RGO was synthesized via one-step reflux method. The as-obtained catalyst was analyzed by means of X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and other characterization methods. With $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ciprofloxacin (CIP) as the target pollutant, the effect of the catalyst obtained under different synthesis conditions on the removal of CIP by H_2O_2 under visible light was investigated. The results show that α -(Fe,Cu)OOH nanorods were grown *in situ* on two-dimensional graphene sheets. The visible light absorption edge of α -(Fe,Cu)OOH/RGO composite material was red-shifted and the band gap was changed from 2.02 to 1.76 eV . Graphene composite could not only enhance the adsorption capacity of pollutants, but also accelerate the separation and transfer rate of photogenerated electrons, as well as improve the efficiency of electron conduction in the reaction system. The best catalytic performance was gained when the composite content (mass fraction) of graphene was 1%. The CIP was completely removed after 120 min when the addition of catalyst was $0.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and the concentration of H_2O_2 was $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The removal efficiency of CIP reached to 90% even after five-time reuse, which indicates that the catalyst has strong catalytic activity and good stability.

Keywords: α -(Fe,Cu)OOH/RGO; graphene composite; photo-Fenton reaction; ciprofloxacin

收稿日期: 2020-06-15。收修改稿日期: 2020-09-17。

国家自然科学基金(No.51778146)和福建省杰出青年基金(No.2018J06013)资助。

*通信联系人。E-mail: xujunge@163.com

石墨烯(RGO)是世界上最薄的二维纳米材料,其表面含有丰富的羟基和羧基等官能团,能作为电子传递介质有效地接受和运输电子,抑制光生电子-空穴对复合,而且其 π - π 作用会产生较强的吸附能力^[1-5]。石墨烯与光催化剂复合,可扩展光响应范围,加速光催化过程中光生电子的传递,使光催化活性得以增强,如 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ ^[6]、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ ^[7]等复合光催化材料。

铜(Cu)是一种自身无毒、成本低廉的金属元素,在 α -FeOOH中掺杂Cu不仅增强了催化剂对可见光的吸收能力,而且能够产生Fe和Cu双金属的协同作用,提高催化活性^[8]。铜掺杂 α -FeOOH的吸收边虽然红移到可见光区,但在弱酸性类Fenton反应体系中, $\text{Fe}(\text{OH})_x^{(3-x)+}$ ($x=0\sim 3$)在可见光区域的光反应量子产率很低^[9],光生电子与空穴容易在催化剂固体相或表面复合^[10]。因此,光助类Fenton反应体系中,若要提高 α -(Fe,Cu)OOH在可见光下的催化活性,须抑制光生电子-空穴对的复合,而石墨烯复合物便是理想选择之一^[11]。近年来,已有铁基材料负载于RGO用于去除有机物的研究,如降解苯酚^[12]、双酚A^[13]、酸性橙7^[14]、甲基橙^[15]、罗丹明B^[16]和对硝基苯^[17]等。研究表明,石墨烯有效抑制了光生电子与空穴的复合,显著提高了材料的催化活性。

本研究以 Fe^{2+} 既作为 α -(Fe,Cu)OOH的一种前驱物,又作为氧化石墨烯的还原剂,采用一步回流法实现 α -(Fe,Cu)OOH在石墨烯薄片表面上的原位生长,制得复合催化剂 α -(Fe,Cu)OOH/RGO。利用粉末X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等对催化剂进行表征分析,以环丙沙星(CIP)为目标污染物评价 α -(Fe,Cu)OOH/RGO在光助类Fenton反应体系中的催化活性,探讨石墨烯复合对 α -(Fe,Cu)OOH物理化学性能的影响。同时考察溶液初始pH值、催化剂用量、过氧化氢浓度对CIP去除率的影响,并研究了催化剂的重复使用性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、尿素、无水乙醇、过氧化氢为分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司;环丙沙星盐酸盐(98.5%)、乙腈为色谱纯,均购于阿拉丁试剂公司。

XRD采用荷兰帕纳科公司的X'Pert Pro型X射

线粉末衍射仪,实验条件: $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度 $1\ (^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$,管电压40 kV,管电流40 mA。SEM照片通过日本日立公司的S4800型场发射扫描电子显微镜获得,工作电压为0.5~30 kV,电流为5~10 μA 。TEM照片采用美国赛默飞世尔科技公司的Tecnai G2F20型场发射透射电子显微镜获取,极限分辨率为0.14 nm,加速电压为200 kV。用日本岛津公司的UV-2450型紫外光谱仪获得UV-Vis DRS谱,扫描区间为200~800 nm,分辨率为2 nm。XPS谱由美国赛默飞世尔科技公司的ESCALAB 250型的X射线光电子能谱仪得到。其他仪器还有日本日立公司的F-4600型的荧光光谱仪(激发波长为313 nm)和美国Ailigent公司的1260型高效液相色谱仪(HPLC)。

1.2 催化剂的制备

氧化石墨烯(GO)用改进的Hummers方法制备^[18],制得的GO先后用20%的盐酸和去离子水抽滤、洗涤至中性,放入烘箱40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥36 h。称取一定量GO超声分散于160 mL去离子水中,加入5.56 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,溶解均匀后,加入40 mL无水乙醇混合均匀,再加入1.20 g尿素,持续搅拌10 min,加入0.15 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解均匀,倒入三口烧瓶放置于集热式恒温加热磁力搅拌器中。90 $^{\circ}\text{C}$ 回流反应6 h后冷却至室温,生成沉淀物用超纯水洗涤数次至中性,70 $^{\circ}\text{C}$ 干燥12 h制得催化剂 α -(Fe,Cu)OOH/RGO。制备不同GO复合比例的催化剂,GO复合量按GO与 α -(Fe,Cu)OOH的质量比分别记为0%、0.25%、0.5%、1%、1.5%、2%,对应样品简记作:0GFOH、0.25GFOH、0.5GFOH、1.0GFOH、1.5GFOH、2.0GFOH。

1.3 催化剂的评价

以卤钨灯为光源,通过组合滤光片过滤得到波长为420 nm $<\lambda<$ 800 nm的可见光。称取一定量 α -(Fe,Cu)OOH/RGO放入100 mL锥形瓶中,量取50 mL的CIP标准溶液放置于摇床中,避光条件下振荡至吸附平衡,倒入石英烧杯置于光反应器中,开启光照同时加入过氧化氢,隔一段时间取样。水样过滤后加入适量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 猝灭过量的 H_2O_2 ,采用HPLC测定的CIP浓度,计算CIP的去除率。CIP的液相分析条件:流动相为0.2%甲酸水溶液与乙腈(89:11, V/V),进样20 μL ,流动相流速为1.0 mL $\cdot\text{min}^{-1}$;柱温30 $^{\circ}\text{C}$,检测波长为278 nm。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 XRD和EDX分析

催化剂的XRD图如图1a所示,在 $2\theta=17.80^\circ$ 、 21.22° 、 26.32° 、 33.24° 、 34.70° 、 36.65° 、 41.19° 处的衍射峰与 α -FeOOH标准卡片(PDF No.29-0713)中的(020)、(110)、(120)、(130)、(021)、(111)、(140)晶面对应,没有其它明显杂质峰,也未出现GO的衍射峰,主要因为GO在反应过程中被还原成RGO并与 α -(Fe,Cu)OOH粒子完全结合或插入其片层结构中^[19]。由图1b可知,催化剂 α -(Fe,Cu)OOH/RGO中Cu的相对原子含量约为3%。 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 所带电荷相同,离子半径基本相等(0.074和0.073 nm), Cu^{2+} 可以在相同的结晶阶段取代 α -FeOOH晶格中部分 Fe^{3+} ,所以其衍射峰没有出现明显偏移^[20]。

2.1.2 SEM分析

不同GO复合比例所合成的催化剂 α -(Fe,Cu)OOH/RGO的微观形貌如图2所示。由图可知,没有复合GO前, α -(Fe,Cu)OOH纳米棒自组装形成三维花状结构;GO复合后, α -(Fe,Cu)OOH纳米棒的长度明显变短。结合XRD图分析,这一结果表明GO复合引起 α -(Fe,Cu)OOH表面能的变化,进而影响合成催化剂的形貌。

2.1.3 UV-Vis DRS分析

不同GO复合比例所制备的 α -(Fe,Cu)OOH/RGO光学特性,通过UV-Vis DRS进行分析,如图3a所示。从图中可清楚观察到所有的催化剂在可见光区域有明显的吸收,这是由 Fe^{3+} 的 $2(^6\text{A}_1) \rightarrow ({}^4\text{T}_1)$ 配位基转换引起的^[21]。当GO复合比例为1%时,催化剂的可见光吸收强度最强,由图3b可知,禁带宽度从2.02 eV变为1.76 eV,表明吸收边界在可见光区

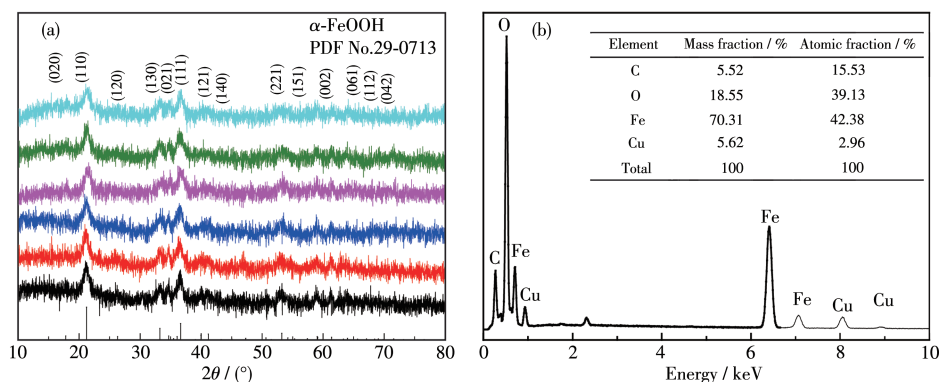
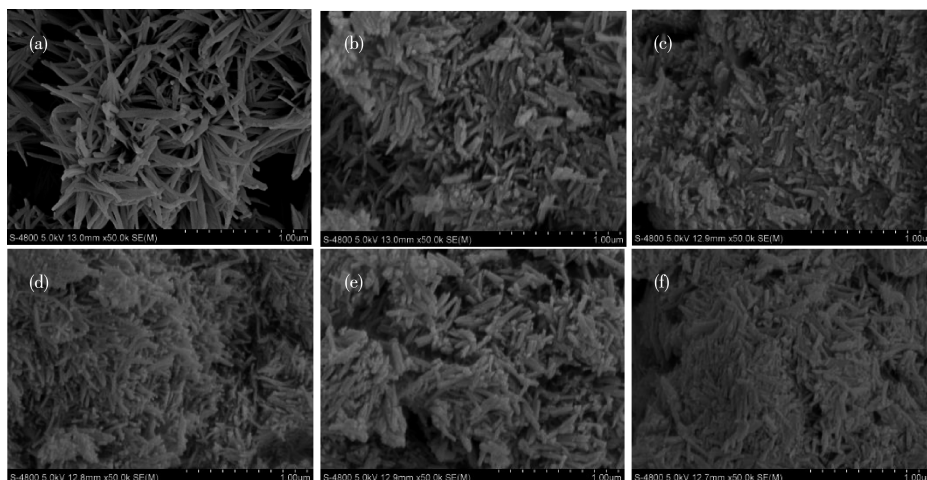


图1 (a) 不同GO掺杂比例的 α -(Fe,Cu)OOH/RGO的XRD图; (b) 1.0GFOH的EDX图

Fig.1 (a) XRD patterns of α -(Fe,Cu)OOH/RGO prepared with different GO doping ratios; (b) EDX spectrum of 1.0GFOH



(a) 0GFOH, (b) 0.25GFOH, (c) 0.5GFOH, (d) 1.0GFOH, (e) 1.5GFOH, (f) 2.0GFOH

图2 不同GO掺杂比例的 α -(Fe,Cu)OOH/RGO的SEM图

Fig.2 SEM images of α -(Fe,Cu)OOH prepared with different GO doping ratios

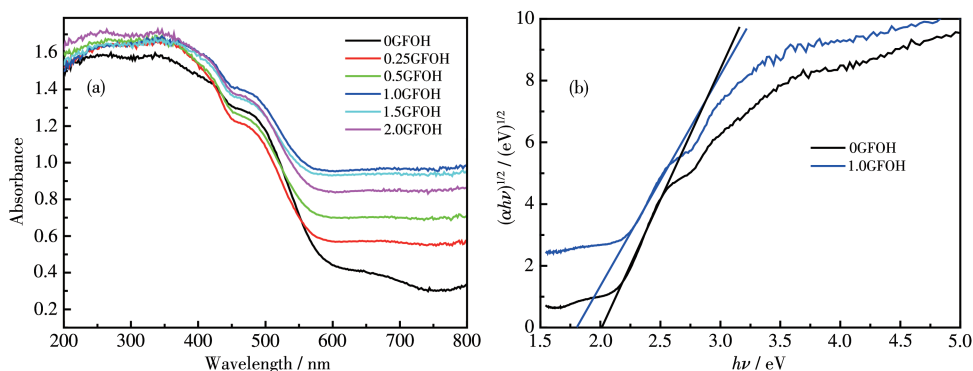


图3 (a) 不同GO掺杂比例的 α -(Fe,Cu)OOH/RGO的UV-Vis DRS图; (b) 0GFOH和1.0GFOH的禁带宽度

Fig.3 (a) UV-Vis DRS spectra of α -(Fe,Cu)OOH prepared with different GO doping ratios; (b) Band gap of 0GFOH and 1.0GFOH

域扩展最多,红移最为显著。

2.1.4 GO的复合比例分析

GO复合量直接影响 α -(Fe,Cu)OOH的光学性质,进而影响催化剂的催化性能。为确定石墨烯的最佳复合量,将不同GO复合比例所制得的催化剂用于光助类Fenton体系,以 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的CIP为目标去除物进行降解试验。先投加 $0.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的催化剂,避光条件下达到吸附平衡,吸附效果如图4a所示,按 $2.0\text{GFOH} > 1.5\text{GFOH} > 1.0\text{GFOH} > 0.5\text{GFOH} > 0.25\text{GFOH} > 0\text{GFOH}$ 排列,即 α -(Fe,Cu)OOH/RGO对CIP的吸附能力随着石墨烯复合量增加而增强,这得益于石墨烯的大比表面积增强了 α -(Fe,Cu)OOH/RGO对CIP的吸附能力^[22]。然后将达到吸附平衡的溶液置于光反应器中,加入 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过氧化氢反应180 min,对CIP的降解效果如图4b所示,按 $1.0\text{GFOH} > 1.5\text{GFOH} > 2.0\text{GFOH} > 0.5\text{GFOH} > 0.25\text{GFOH} > 0\text{GFOH}$ 排列。当石墨烯复合比例为1%时(1.0GFOH),催化剂的活性最强(选定该催化剂为典型催化剂,为后续实验所用),其原因归结为GO复合量较少时,载流子

迁移率随着GO复合量增加而提高,催化剂的性能得到提高^[23];当GO复合量进一步增加(大于1%)时,GO对可见光有一定的遮蔽作用,不利于可见光的吸收,此时催化剂的活性反而随GO复合量增加而降低^[24]。

为分析光照条件对催化剂1.0GFOH去除CIP的影响,分别在黑暗与可见光照条件下进行实验,结果如图5所示,CIP的去除率分别为63.63%和100%,表明可见光照下催化剂1.0GFOH对CIP的去除率显著提高。

对可见光助 α -(Fe,Cu)OOH/RGO+ H_2O_2 反应体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 进行荧光分析,结果如图6a和6b所示。由图6a和6b可知,可见光助0GFOH+ H_2O_2 与可见光助1.0GFOH+ H_2O_2 反应体系相比,后者生成的 $\cdot\text{OH}$ 相对量较多,且生成速率较大。这表明引入石墨烯提高了反应体系中电子的传导效率,使得 α -(Fe,Cu)OOH表面产生的光生载流子转移到石墨烯表面,抑制 α -(Fe,Cu)OOH中产生光生电子 e^- 和空穴 h^+ 的复合,提高了反应体系内 $\cdot\text{OH}$ 的生成量^[24]。为

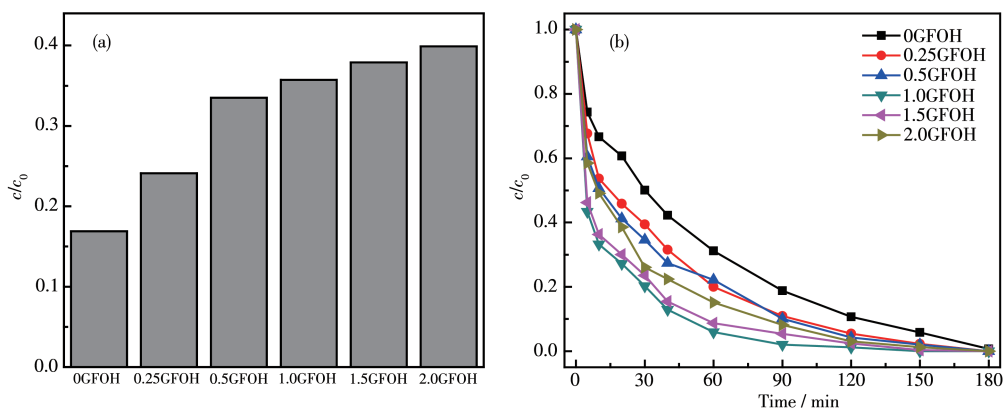


图4 不同GO掺杂比例的 α -(Fe,Cu)OOH/RGO对环丙沙星的(a)吸附和(b)降解的影响

Fig.4 Effects on the (a) absorption and (b) degradation of CIP by α -(Fe,Cu)OOH prepared with different GO doping ratios

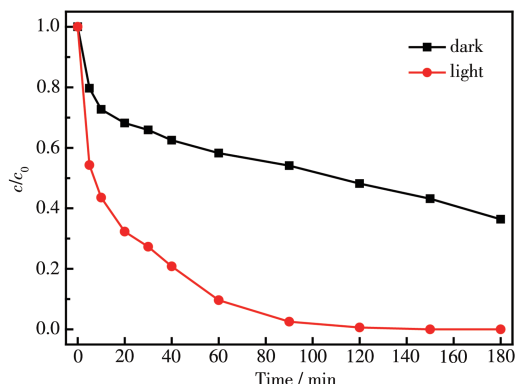
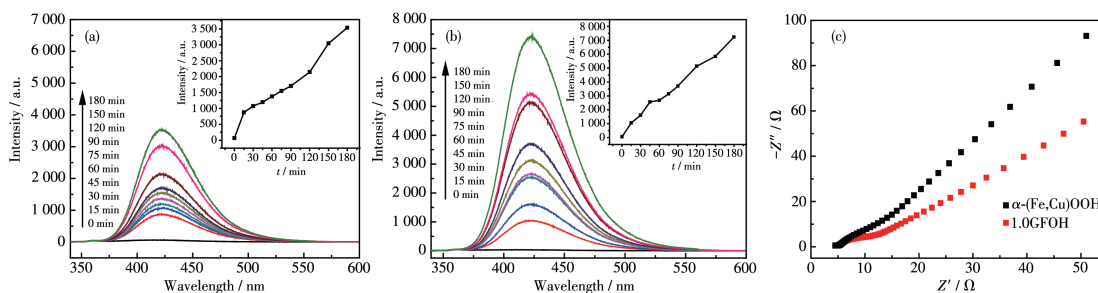


图5 催化剂1.0GFOH在光照与黑暗条件下对CIP的去除效果

Fig.5 CIP removal effect of catalyst 1.0GFOH under visible light or not

图6 可见光照射下(a) 0GFOH+ H_2O_2 和(b) 1.0GFOH+ H_2O_2 的 $\cdot\text{OH}$ 荧光光谱图和荧光信号强度变化图(插图);
(c) 0GFOH和1.0GFOH的电化学阻抗谱Fig.6 Hydroxyl radicals fluorescence spectra and fluorescence intensity change for (a) 0GFOH+ H_2O_2 and
(b) 1.0GFOH+RGO under visible light; (c) EIS of 0GFOH and 1.0GFOH

了研究催化剂中电子的分离效率和界面电荷的转移阻力,对0GFOH和1.0GFOH进行电化学阻抗谱(EIS)分析,结果如图6c所示。1.0GFOH较之于0GFOH,电化学阻抗谱中的圆弧半径较小,表明其电荷转移期间遇到的阻力小,光生电子的分离和转移速率快^[25]。

2.1.5 XPS分析

通过XPS分析催化剂中Cu和Fe元素的化学态,结果如图7所示。Cu2p的XPS谱图信号如图7b所示,935.2 eV的峰对应于 Cu^{2+} 物种,而出现在933.4 eV的峰对应于Cu的另一个化学态,即 Cu^+ 物种,表明该催化剂中同时出现了 Cu^+ 和 Cu^{2+} 物种^[26-27]。Fe2p的XPS谱如图7c所示,从 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的XPS谱拟合结果中位于711.2和713.0 eV的峰判断该催化剂的Fe元素以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共同呈现。类似地, $\text{Fe}2p_{1/2}$ 的峰可以用分别位于724.0和726.3 eV的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 来拟合,表明了 Fe_2O_3 或 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的存在。此外,结合能位于717.8 eV的峰表示 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 振动峰的出现^[28-29]。C1s的XPS谱信号如图7d所示,根据存在含氧官能

团的不同分为3部分:(1) 不含氧官能团($\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{H}$)的峰位于284.6 eV;(2) $\text{C}-\text{O}$ 的峰位于286.4 eV;(3) 羧基($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$)的峰位于288.3 eV。由C1s的XPS图可以清楚观察到不含氧官能团(284.6 eV),表明1.0GFOH中含氧官能团含量很低,GO大部分被还原成RGO^[30]。

2.1.6 TEM分析

采用TEM进一步分析1.0GFOH的微观结构,结果如图8所示。从图中可见,棒状 $\alpha\text{-(Fe,Cu)OOH}$ 分布在薄纱状的RGO纳米片上,表明 $\alpha\text{-(Fe,Cu)OOH}$ 已经与RGO复合, $\alpha\text{-(Fe,Cu)OOH}$ 纳米棒的长度为50~100 nm,直径为4~10 nm。RGO二维薄片分散能力较好,有助于增大催化剂接触的比表面积,提高催化剂的吸附性能^[31]。RGO表面具有丰富的羟基和羧基等含氧官能团,有利于与 $\alpha\text{-(Fe,Cu)OOH}$ 的紧密接触,使得可见光下 $\alpha\text{-(Fe,Cu)OOH/RGO}$ 催化过氧化氢产生的光生电子更容易从 $\alpha\text{-(Fe,Cu)OOH}$ 转移到RGO上,提高 $\alpha\text{-(Fe,Cu)OOH}$ 的催化活性^[32-33]。另外从图8中可知,晶体的晶面间距为0.25 nm,与 α

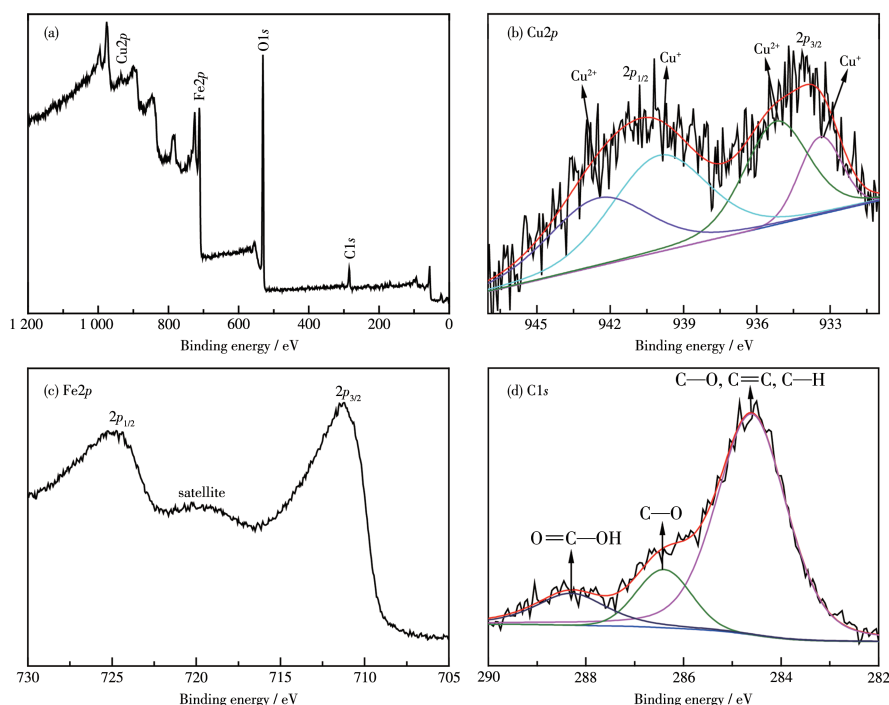


图7 1.0GFOH的XPS图谱: (a) 全图, (b) Cu2p, (c) Fe2p, (d) C1s

Fig.7 XPS spectra of 1.0GFOH: (a) full, (b) Cu2p, (c) Fe2p, (d) C1s

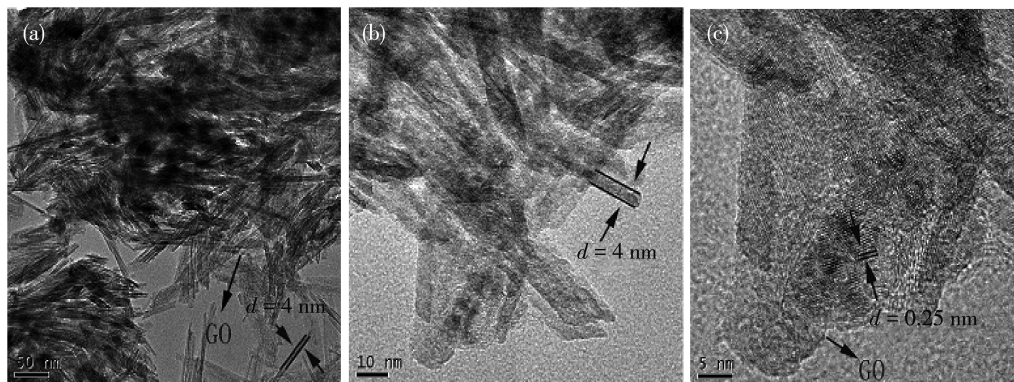


图8 1.0GFOH的TEM图

Fig.8 TEM images of 1.0GFOH

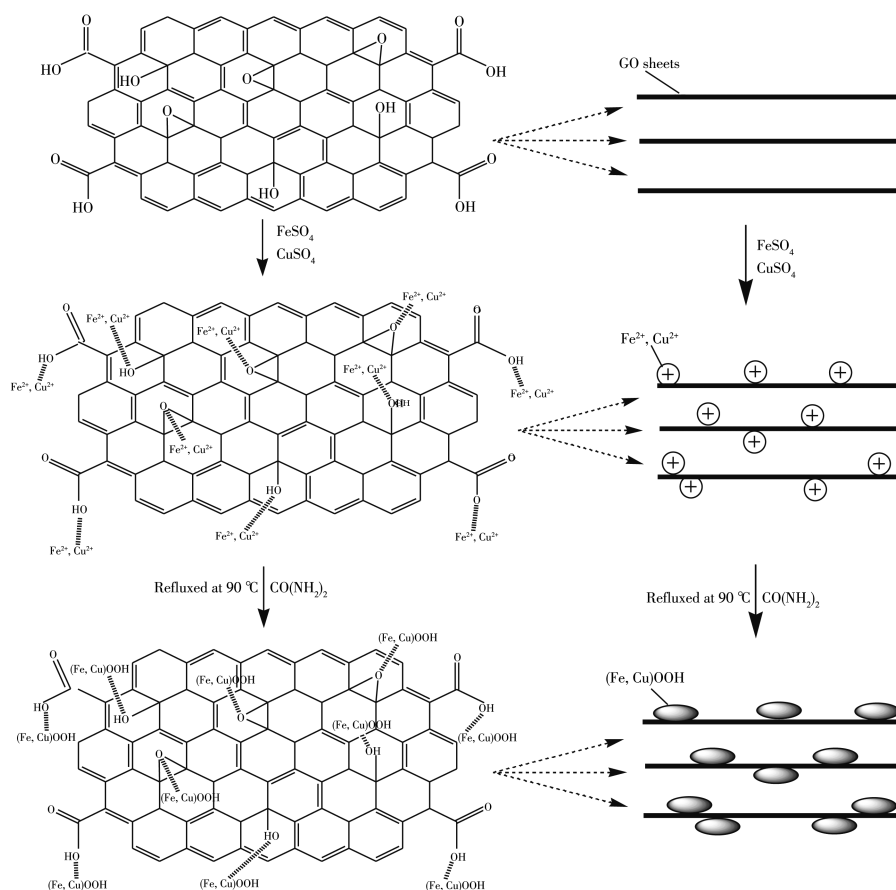
-FeOOH的XRD图中(130)晶面相符^[24]。

GO在溶液中带负电,其表面和边缘含有丰富的官能团(—OH、—COOH等),FeSO₄和CuSO₄在溶液中电离出阳离子Fe²⁺和Cu²⁺,它们相互接触时,GO的二维薄片表面的含氧基团与金属阳离子通过静电相互作用顺利结合。随反应温度升高,反应过程中CO(NH₂)₂不断水解,稳定释放出OH⁻,生成α-(Fe, Cu)OOH晶核,晶核定向聚集减少表面能,进而沿z轴生长成纳米棒^[34],即片状GO成为α-(Fe, Cu)OOH纳米棒原位生长的模板。GO表面与边缘的官能团(—OH、—COOH等)发生断裂,碳原子表面形成的π电子并不能完全与其它π电子成键形成离域大π

键,部分未成域大π键的π电子形成Fe(Cu)—O—C键,Fe²⁺被氧化成Fe³⁺,GO被还原生成RGO^[35]。因此,推测α-(Fe, Cu)OOH/RGO的生长机理的示意图如图9所示。

2.1.7 氮气吸附-脱附分析

催化剂的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布如图10所示,由等温线计算得到的BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积和孔体积分别为77 m²·g⁻¹和0.374 cm³·g⁻¹。由图可知,吸附-脱附曲线在0.50p/p₀~1.0p/p₀范围内形成明显的吸附滞后环,表明催化剂的N₂吸附-脱附曲线为典型的IV型等温曲线。利用BJH(Barret-Joyner-Halenda)模型对解吸曲线的数

图9 α -(Fe,Cu)OOH纳米棒在GO薄片上原位生长示意图Fig.9 Schematic illustration of α -(Fe,Cu)OOH nanorods *in situ* growth on graphene sheets

据进行催化剂的孔径分布计算,可得出催化剂在 8.00 nm 处有一个较宽的峰,表明 1.0GFOH 具有中孔结构。1.0GFOH 与 0GFOH 相比,目标污染物容易吸附于 RGO 表面,有助于提高催化剂的吸附性能,同时为目标污染物被活性氧化物种降解提供更多

活性位点^[36]。

2.1.8 ζ 电位分析

采用 ζ 电位仪测得不同 pH 值下 1.0GFOH 颗粒的电荷分布,结果如图 11 所示。由图可知,当 $\text{pH} < 8.40$ 时,1.0GFOH 颗粒表面带正电荷;当 $\text{pH} > 8.40$ 时,1.0GFOH 颗粒表面带负电荷;当 $\text{pH} = 8.40$ 时,1.0GFOH 颗粒表面的 ζ 电位为零,即制备所得催化

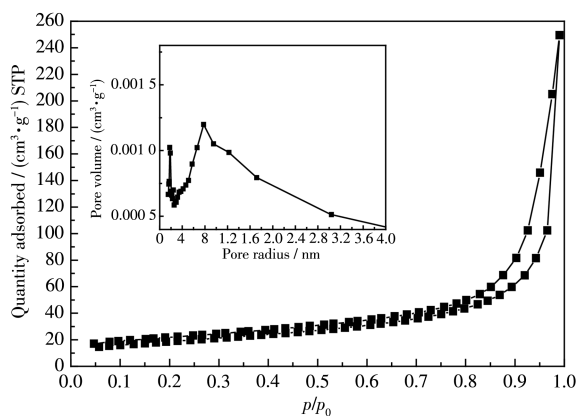
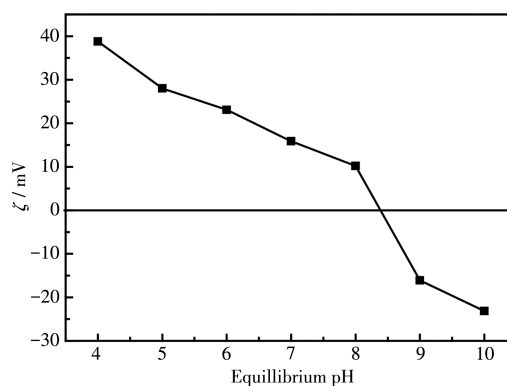


图10 1.0GFOH的氮气吸附-脱附平衡等温线和孔径分布图(插图)

Fig.10 N_2 adsorption-desorption isotherm and pore-size distribution (Inset) of 1.0GFOH图11 在不同pH值下1.0GFOH的 ζ 电位图Fig.11 ζ potential of 1.0GFOH at different pH values

剂的等电点 pH_{zpc} 为 8.40。本文研究的目标污染物 CIP 存在几个酸碱点, 当 $\text{pH} < 6.35$ 时, CIP 主要是以阳离子(CIP^{3+} 、 CIP^{2+} 、 CIP^{+})的形式存在; 当 $6.35 < \text{pH} < 8.95$ 时, CIP 主要是以中性分子(CIP^0)存在; 当 $\text{pH} > 8.95$ 时, CIP 主要是以阴离子(CIP^{-})形式存在^[37], 结合 ζ 电位分析催化剂吸附 CIP 的 pH 值理想范围为 7~8。

2.2 可见光助异相类 Fenton 去除 CIP

2.2.1 溶液初始 pH 值对 CIP 去除效果的影响

溶液初始 pH 值可影响目标污染物的吸附去除率和降解去除率。当 1.0GFOH 投加量为 $0.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 调节溶液的初始 pH 值分别为 5、6、7、8、9、10。振荡吸附平衡后测得不同的溶液 pH 值下 1.0GFOH 对 CIP 吸附去除率分别为 18.5%、20.1%、26.9%、33.1%、26.6%、24.2%, 呈现先升高后降低的趋势, 如图 12a 所示。然后滴加 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, 考察不同的溶液初始 pH 值对 CIP 降解去除率的影响, 结果如图 12b 所示。当溶液 $\text{pH}=5$ 时, 反应 120 min 时 CIP 被全部降解去除, 反应速度最快。

2.2.2 催化剂投加量和过氧化氢浓度对 CIP 去除效果的影响

以浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CIP 作为目标污染物, 分别投加 0.20 、 0.40 、 0.60 和 $0.80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的催化剂 1.0GFOH, 过氧化氢投加浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在可见光下反应 180 min, 结果如图 13a 所示。当催化剂投加量为 0.20 、 0.40 、 0.60 和 $0.80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CIP 的去除率分别为 90%、99%、100%、100%, 综合考虑 CIP 的去除效率和催化剂的应用成本, 试验选定催化剂的最佳投加量为 $0.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

催化剂 1.0GFOH 的投加量固定为 $0.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 过氧化氢投加浓度的变化对 CIP 去除率的影响如图 13b 所示。从图可知, 当过氧化氢投加浓度为 0.025 、 0.05 、 0.10 、 0.15 、 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应进行 180 min 时, CIP 的去除率分别为 80%、92%、100%、100%、100%。考虑实际应用成本, 过氧化氢的最佳浓度选定为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2.3 催化剂的重复使用性能

为考察催化剂 $\alpha\text{-(Fe, Cu)OOH/RGO}$ 的循环使用性能, 在催化剂 1.0GFOH 投加量为 $0.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 固定 CIP 溶液初始浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 180 min 后进行催化剂的回收、洗涤、烘干, 相同实验条件下进行 5 次重复试验, 结果

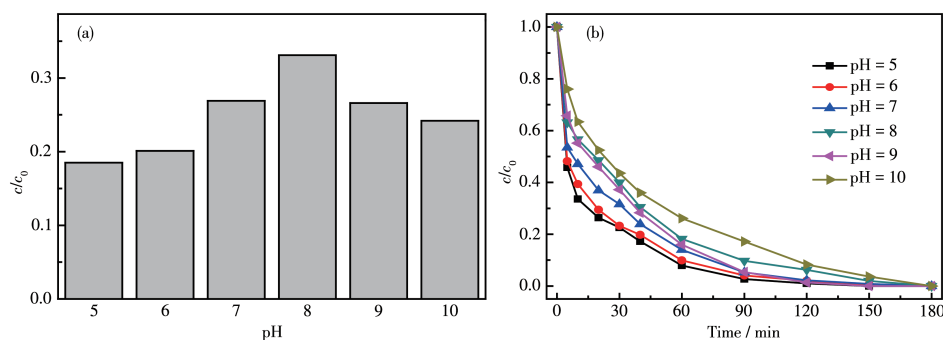


图 12 不同的溶液初始 pH 值时催化剂 1.0GFOH 对 CIP(a) 吸附和(b) 降解的影响

Fig.12 Effects on (a) adsorption and (b) degradation of CIP by catalyst 1.0GFOH at different initial pH values of the solution

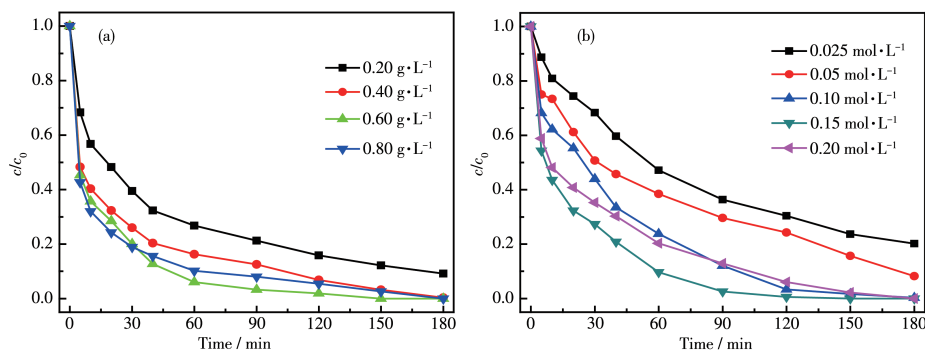


图 13 不同(a) 催化剂 1.0GFOH 投加量和(b) H_2O_2 浓度对环丙沙星去除率的影响

Fig.13 Effects on removal of CIP at (a) different catalyst 1.0GFOH dosages and (b) different H_2O_2 concentrations

如图14所示。由图可知,虽然循环次数增多,但催化剂对CIP的去除率均在90%以上,表明1.0GFOH具有较高的催化活性和较强稳定性。

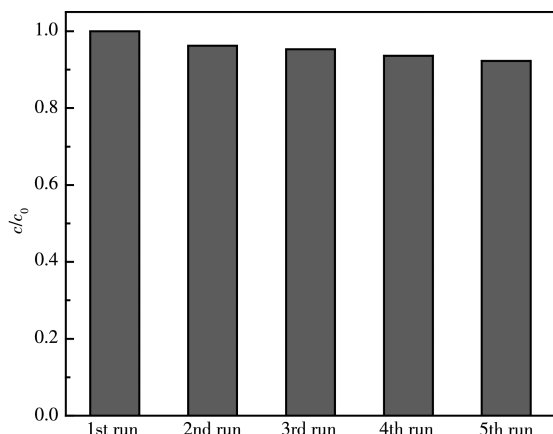


图14 1.0GFOH去除环丙沙星的循环使用效率

Fig.14 Reusability of 1.0 GFOH as catalyst for degradation of CIP

3 结 论

采用一步回流法成功实现 α -(Fe,Cu)OOH纳米棒在石墨烯二维薄片上原位生长,制得 α -(Fe,Cu)OOH/RGO纳米级复合催化剂。该法操作简单,容易实现批量合成。

GO复合对 α -(Fe,Cu)OOH的物理化学性能产生影响,1.0GFOH的可见光吸收边发生红移,禁带宽度从2.02 eV变为1.76 eV,具有良好的可见光响应性能,提高了光生电子的分离和转移速率,且GO复合增强了 α -(Fe,Cu)OOH对污染物的吸附能力。当GO复合比例为1%时,复合催化剂的催化活性最强,GO复合量进一步增加,因其对可见光有一定的遮蔽作用,对CIP的去除率反而减低。

α -(Fe,Cu)OOH/RGO用于光助类Fenton降解浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的CIP,当催化剂投加量 $0.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应进行120 min时,CIP去除率可达99%以上。 α -(Fe,Cu)OOH/RGO循环使用5次,对CIP的去除率均在90%以上,催化剂具有较强的催化活性和较强的稳定性。

参考文献:

[1] Mirzazadeh H, Lashanizadegan M. *J. Serb. Chem. Soc.*, **2018**, **83**(2): 221-236
 [2] Zhou Q X, Wang M G, Tong Y Y, Wang H Y, Zhou X Q, Sheng X Y,

Sun Y, Chen C M. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2019**, **182**:109472
 [3] Saroyan H, Ntagiou D, Samanidou V, Deliyanni E. *Chemosphere*, **2019**, **225**:524-534
 [4] Nawaz M, Moztahida M, Kim J, Shahzad A, Jang J, Miran W, Lee D S. *Carbohydr. Polym.*, **2018**, **199**:109-118
 [5] Saroyan H, Ntagiou D, Rekos K, Deliyanni E. *Appl. Sci.-Basel*, **2019**, **9** (10):2167
 [6] Israr M, Iqbal J, Arshad A, Aisida S O, Ahmad I. *J. Phys. Chem. Solids*, **2020**, **140**:109333
 [7] Suwanchawalit C, Somjit V. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, **2015**, **10** (3):769-777
 [8] Xu J G, Li Y Q, Yuan B L, Shen C H, Fu M L, Cui H J, Sun W J. *Chem. Eng. J.*, **2016**, **291**:174-183
 [9] Krehula S, Ristić M, Petrović Ž, Mitar I, Musić S. *J. Alloys Compd.*, **2019**, **802**:290-300
 [10] Nishida N, Amagasa S, Kobayashi Y, Yamada Y. *J. Nanopart. Res.*, **2018**, **20**(7):181
 [11] Kim J H, Kaneko H, Minegishi T, Kubota J, Domen K, Lee J S. *ChemSusChem*, **2016**, **9**(1):61-66
 [12] Wang Y, Tian N H L, Yu Y G, Hu C Z. *Chemosphere*, **2018**, **208**:931-941
 [13] Zhang Y X, Cheng Y X, Chen N N, Zhou Y Y, Li B Y, Gu W, Shi X H, Xian Y Z. *J. Colloid Interface Sci.*, **2014**, **421**:85-92
 [14] Zubir N A, Zhang X W, Yacou C, Da Costa J C D. *Sci. Adv. Mater.*, **2014**, **6**(7):1382-1388
 [15] Chong S, Zhang G M, Liu Y C, Zhang N, Huang G T, Wang H C. *Desalin. Water Treat.*, **2017**, **84**:255-261
 [16] Feng Y, Yao T J, Yang Y, Zheng F R, Chen P, Wu J, Xin B F. *ChemistrySelect*, **2018**, **3**(31):9062-9070
 [17] 王莹钰, 赵怀远, 侯昭胤. 高等学校化学学报, **2018**, **39**(8):1750-1758
 WANG Y Y, ZHAO H Y, HOU Z Y. *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, **39**(8):1750-1758
 [18] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, **80**(6):1339
 [19] Fu D D, He Z Q, Su S S, Xu B, Liu Y L, Zhao Y P. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, **505**:105-114
 [20] Tian J J, Na W, Wang H, Gao W G. *J. Cent. South Univ.*, **2014**, **21**(2): 482-486
 [21] Krehula S, Krehula L K, Musić S. *J. Alloys Compd.*, **2013**, **581**:335-343
 [22] Andjelkovic I, Tran D N H, Kabiri S, Azari S, Markovic M, Losic D. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, **7**(18):9758-9766
 [23] Pradhan G K, Padhi D K, Parida K M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**(18):9101-9110
 [24] Padhi D K, Parida K. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**(26):10300-10312
 [25] Xu T, Hu J, Yang Y, Que W X, Yin X T, Wu H J, Chen L X. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2018**, **29**(6):4888-4894
 [26] Nie Y L, Hu C, Qu J H, Zhao X. *Appl. Catal. B*, **2009**, **87**(1/2):30-36
 [27] Zhang R, You H, Wu D H. *Desalin. Water Treat.*, **2016**, **57**(26):12010-12018
 [28] Yang Y, Ratner M A, Schatz G C. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(50):

- 29196-29208
- [29]姚忠平, 陈昌举, 王建康, 夏琦兴, 李春香, 姜兆华. 无机化学学报, **2017**, **33**(10):1797-1804
- YAO Z P, CHEN C J, WANG J K, XIA Q X, LI C X, JIANG Z H. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2017**, **33**(10):1797-1804
- [30]Zhang X F, Zhang B Y, Liu S S, Kang H W, Kong W Q, Zhang S R, Shen Y, Yang B C. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, **436**:974-980
- [31]Kuang L Y, Liu Y Y, Fu D D, Zhao Y P. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, **490**:259-269
- [32]Han S C, Hu L F, Liang Z Q, Wageh S, Al-Ghamdi A A, Chen Y S, Fang X S. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, **24**(36):5719-5727
- [33]Wang Y, Tian H L, Yu Y G, Hu C Z. *Chemosphere*, **2018**, **208**:931-941
- [34]Zhang W, Hu C, Tan J, Fan Z J, Chi F L, Sun Y X, Ran S L, Liu X G, Lv Y H. *NANO*, **2016**, **11**(6):109-117
- [35]Lin F J, Yuan M, Chen Y, Huang Y P, Lian J B, Qiu J X, Xu H, Li H M, Yuan S Q, Zhao Y, Cao S S. *Electrochim. Acta*, **2019**, **320**:UNSP 134580
- [36]Peng F M, Luo T, Qiu L G, Yuan Y P. *Mater. Res. Bull.*, **2013**, **48**(6):2180-2185
- [37]Zhang X X, Li R P, Jia M K, Wang S L, Huang Y P, Chen C C. *Chem. Eng. J.*, **2015**, **274**:290-297