论文

ZnTi_{0.6}Fe_{1.4}O₄/膨胀石墨复合物对污染物的吸附-光催化降解活性

冯建涛, 陈海峰, 李良超*

浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004

*通讯作者, E-mail: sky52@zjnu.cn

收稿日期: 2015-05-07; 接受日期: 2015-07-14; 网络版发表日期: 2015-09-18

doi: 10.1360/N032015-00055

摘要 用化学共沉淀法制备了 ZnTi_{0.6}Fe_{1.4}O₄/膨胀石墨(ZT_{0.6}F_{1.4}/EG)复合物. 通过现代分析技术表征了样品的组成、微观结构、磁性能、吸附性能和光催化活性. 结果表明, ZT_{0.6}F_{1.4}/EG 不仅保持了膨胀石墨原有的特殊结构和吸附性能, 并且具有良好的 ZT_{0.6}F_{1.4} 负载率、磁性能和光催化活性; 样品对罗丹明 B (RhB) 的去除率取决于 EG 的吸附作用和 ZT_{0.6}F_{1.4} 的光催化降解作用; ZT_{0.6}F_{1.4} 和 EG 质量比($m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$)为 1:1 的 ZT_{0.6}F_{1.4}/EG 复合物对 RhB 的最大吸附量(q_m)为 5.102 mg g⁻¹, 且吸附行为与 Langmuir 等温吸附模型相一致. ZT_{0.6}F_{1.4}/EG 对工业染料废水、柴油/水混合溶液也具有良好的去污效果. 此外, ZT_{0.6}F_{1.4}/EG 回收方便、活化处理简便、循环使用性能良好.

关键词锌钛铁氧体
膨胀石墨
污染物
吸附
光催化降解

1 引言

近几十年来, 随着染料、纺织行业的快速发展, 染料废水排放日益增多, 水环境污染变得越来越严重^[1-3]. 据调查, 在全球纺织行业中每年大概有 7×10⁵ t、接近 10000 种染料被生产, 其中大约有 10%~15% 的染料以废水的形式进入水体^[4,5]. 染料废水成分复杂、色度大、有机污染物含量高, 即使在低浓度下也会造成水体阳光穿透率降低和水体富营养化^[6,7]; 染料废水的毒性大, 难生化降解, 具有生物累积性, 对人体健康构成严重的威胁^[8]; 此外, 染料正朝着抗热分解、光分解和抗氧化的方向发展^[9]. 因此, 染料废水已成为最难处理的废水之一.

膨胀石墨密度较小(0.002~0.01 g cm⁻³)、比表面积大、表面活性高、亲脂性强和化学性质稳定^[10,11], 对有机化合物有极高的吸附选择性^[12,13], 是一种优良的吸附材料, 在废水处理领域获得了广泛的关

注^[14-16]. Li 等^[17]研究了膨胀石墨对汽车和锅炉产生的废气 NO_x 的吸附, 其 NO_x 去除率可以达到 99.1%; Ding 等^[18]在氮气的保护下运用混合煅烧法制备了一种新型的磁性膨胀石墨, 其对原油的吸附量达到了 35.72 g g⁻¹, 一次吸附后原油回收率可达到 80%. 尽管膨胀石墨的吸附性能十分优良, 但其密度小、易漂移和回收困难等缺点使其在废水处理方面的应用有一定的局限性. 近年来, 一种高效、快速、经济的磁分离技术已被广泛应用于环境保护等领域^[19,20], 即在某种材料中引入适量的磁性组分, 通过磁分离技术使材料的回收十分便利, 提高了材料的重复利用率. 锌铁氧体(ZnFe₂O₄)不仅是一种重要的磁性材料, 也是一种禁带宽度较窄(1.9 eV)^[21]、对可见光敏感的半导体光催化材料^[22]; 同时, TiO₂ 优异的光催化性能受到了举世瞩目的关注, 但其禁带较宽(~3.2 eV)^[23], 仅对紫外光敏感、对可见光的利用率较低, 以及催化降解废水后回收困难等, 限制了它的实际应用. 因

此,制备对可见光敏感、光催化效率高、回收方便和重复使用性能良好的光催化剂,是科学家一直追求的理想目标.如果将对可见光敏感的半导体光催化材料与 TiO_2 复合,新生成的复合物在可见光区是否也具有高光催化活性?基于上述设想,我们拟将 Ti^{4+} 取代 ZnFe_2O_4 中部分 Fe^{3+} ,生成的锌钛铁氧体 $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ (严格说其化学式应为 $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_{4+\delta}$, $\delta \leq 0.3$) 因存在较多的晶格缺陷,有利于光生电子-空穴对的有效分离,增强样品对可见光的吸收,提高光催化活性.此外,锌钛铁氧体具有磁性,有利于催化剂的回收和再利用;将对可见光敏感的 $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ 与膨胀石墨 (EG) 复合,获得的 $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4/\text{EG}$ 复合微粒不仅具有强吸附性、高光催化活性、易磁分离和良好的重复使用性能,还能克服膨胀石墨质轻、易漂移和难回收等问题.以不同浓度的罗丹明 B (RhB) 溶液代替废水,研究复合物的投料量、 $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ 和 EG 的质量比、废水的温度和 pH 对 RhB 去除率的影响;同时探索了复合微粒对工业染料废水和柴油/水混合溶液的去污效果. $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4/\text{EG}$ 复合物的制备及其对 RhB 的吸附和光催化降解原理如图 1 所示.

图 1 $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4/\text{EG}$ 复合物吸附和光催化降解 RhB 的示意图

2 实验部分

2.1 试剂

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、钛酸四正丁酯、氢氧化钠、无水乙醇、RhB、亚甲基蓝、二甲酚橙等均为分析纯试剂,购于国药集团(上海)化学试剂有限公司(中国).可膨胀石墨为化学纯试剂,购于青岛百川石墨有限公司(中国).

2.2 膨胀石墨的制备

取适量可膨胀石墨于 700°C 处理 15 s,即制得膨胀石墨(EG)^[24].称取 3 g EG 分散于 150 mL 无水乙醇中,超声 3 h,抽滤, 85°C 干燥至恒重.得到的 EG 用于制备 $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4/\text{EG}$ 复合物.

2.3 $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4/\text{EG}$ 复合物的制备

用共沉淀法制备 $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4/\text{EG}$ ($\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$) 复合物,以质量比 $m_{\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}}/m_{\text{EG}}$ ($m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$)=1:1 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物为例说明制备过程.按 1 g $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ 化学计量比准确称取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,用 40 mL 醇-水混合溶剂(体积比,1:1)溶解搅拌至均匀,再逐滴加入钛酸四正丁酯(其加入量按照 1 g $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ 的化学计量比计算),搅拌溶解;将 1 g EG 加入到上述混合溶液中,超声搅拌 0.5 h;用 1 mol L^{-1} NaOH 溶液调节混合溶液的 pH 约为 10, 80°C 恒温搅拌 2 h;冷却沉淀物至室温,用磁铁石使其分层,除去上层清液,用蒸馏水多次洗涤固体颗粒至滤液呈中性;再用无水乙醇清洗, 85°C 真空干燥至恒重, 400°C 烧结 2 h,即得 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物.按上述方法分别制备出 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 为 1:2、2:1、3:1、4:1 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物.

2.4 吸附实验

以不同浓度的 RhB 溶液代替染料废水.配制浓度为 2、4、6、8、10、12、14、16 和 18 mg L^{-1} 的 RhB 溶液,测定吸光度,确定其最大吸收峰所对应的波长(554 nm),其标准曲线方程为 $A=0.2176C-0.0021$, $R=0.9999$.其中, C 和 A 分别为 RhB 溶液的浓度和吸光度, R 为相关系数.

取 50 mL 不同浓度的 RhB 溶液置于烧杯中,加入一定量的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品,搅拌、静置,测定其吸光度,比较其去污性能.通过改变投料量、吸附时间、

溶液的 pH 和温度等因素, 研究 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值不同的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品的去污性能.

$\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品对 RhB 去除率(η)的定义为:

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

式中, C_t 为吸附时间 t 时 RhB 溶液的浓度(mg L^{-1}); C_0 为 RhB 溶液的起始浓度(mg L^{-1}).

$\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品对 RhB 平衡吸附量(q_e)的定义为:

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (2)$$

式中, q_e 为吸附平衡时单位质量的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 对 RhB 的吸附量(mg g^{-1}); C_0 、 C_e 分别为溶液的初始浓度和平衡浓度(mg L^{-1}); V 为溶液体积(L); W 为 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 的质量(g).

2.5 吸附和光催化实验

在 50 mL 15 mg L^{-1} RhB 溶液中分别加入 0.050~0.200 g $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值不同的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物, 避光搅拌 1.5 h, 测定吸光度; 再用高压汞灯照射 1 h, 测定吸光度.

2.6 回收和重复利用

用磁分离方法回收吸附后的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品^[25]. 用磁铁石将 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 吸附在烧杯底部, 除去上层溶液; 再加入一定量的蒸馏水, 超声搅拌 0.5 h, 磁分离除去上层溶液, 固体颗粒用蒸馏水重复洗涤 3 次, 再用无水乙醇洗涤, 85℃真空干燥至恒重, 400℃烧结 2 h, 即得活化再生的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$. 在回收过程中, 部分 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 损失或未回收, 其损失部分用 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 原样替补.

2.7 样品表征

用 Philips-PW3040/60 型 X-射线衍射仪(日本)分析样品的物相结构, Cu-K α 辐射($\lambda=0.154056$ nm), 扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim80^\circ$; 用 PHI-5400 光电子能谱仪(XPS, Al-K α ; PE 公司, 美国)测定样品的光电子能谱; Hitachi S-4800 型电子扫描显微镜(电压 50 kV)(日本)和 JOEL 2010 透射电子显微镜(电压 200 kV)(日本)观测样品的微观形貌和颗粒尺寸; 用 Varian ICP-OES720 电感耦合等离子光谱仪(美国)分析样品的元素含量; 用 UV-2501PC 型紫外可见分光光度计(Thermo Electron, 美国)测定样品固体的紫外光谱; 用 Shimadzu UV-2501PC 紫外-可见光谱仪(日本) (去离子水为溶剂, 扫描范围 200~800 nm)测定 RhB、二

甲酚橙、亚甲基蓝溶液处理前后的吸光度.

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射(XRD)分析和元素分析

图 2(A)是 EG、不同 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物和 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的 XRD 图谱, 图 2(B)为膨胀石墨和 ZnFe_2O_4 的 XRD 标准图谱. 由曲线(A-a)获悉, 2θ 为 26.58° 、 54.65° 处的衍射峰与膨胀石墨的特征峰相一致(JCPDS No. 75-2078), 分别与(111)和(222)晶面对应; 曲线(A-g)中, 2θ 为 29.92° 、 35.18° 、 42.86° 、 53.19° 、 56.54° 、 62.16° 处的衍射峰与尖晶石型 ZnFe_2O_4 的特征峰相一致(JCPDS No. 22-1012), 分别对应于(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面. 观察不同 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物可知, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 谱图中同时存在 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 和 EG 的特征峰, 且 EG 的特征峰随复合物的 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值增大而减弱. 上述结果表明, 复合物是由 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 和 EG 复合而成.

图 3 是 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的 XPS 能谱, 由图获悉, 该样品中存在 Zn、Fe、Ti 和 O 四种元素. 其中位于 1020.3 和 1043.1 eV 处的两峰分别归属为四面体位 Zn^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$; 710.5 和 724.3 eV 处的两峰被指定为八面体位 Fe^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$; 719.4 和 733.8 eV 处的两峰能证实样品中 Fe 的氧化态为+3; 同样地, 464.3 和 458.7 eV 处的两峰能证实 Ti 以 Ti^{4+} 存在于样品中, 并与 Ti^{4+} 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 相对应.

图 4 为 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=2:1$ 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的扫描电子显微镜(SEM)、电子能谱(EDS)和表面元素分布图. 从 SEM 图中可以直观地观察到, 复合物中膨胀石墨的表面和层间沉积了一些球形颗粒. 从图 4(b, c)中获悉, 制备的样品中含有 C、Ti、Zn、Fe、O 五种元素, 并与它们在样品中的相对含量基本一致, 由此可以判断, 沉积物为 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$. 结合 XRD 分析, 进一步说明复合物是由 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 和 EG 构成的. 对 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 样品进行 ICP 分析表明(表 1). 该样品中 Zn、Ti、Fe 三种元素的物质的量比为 1:0.57:1.35, 其质量分数分别约为 28.17%、11.77%和 32.48%, 与理论值(27.67%、12.16%和 33.08%)较好地吻合. 这说明该方法制备的样品与预期结果基本一致.

3.2 UV-Vis 光谱

图 5 为 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 和 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的紫外-可

图2 (A) EG (a)、 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ /EG 复合物(b~f)和 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ (g)的 XRD 图谱((b~f) $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值分别为 1:2、1:1、2:1、3:1、4:1); (B) ZnFe_2O_4 和石墨的标准 XRD 图谱

图3 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的 XPS 谱. (a) 全扫描谱; (b) Zn2p; (c) Fe2p; (d) Ti2p

表1 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的 ICP-OES 分析结果

<i>m</i> (g)	Element	Soln Conc (mg L ⁻¹)	Corr Con (mg g ⁻¹)	Mole ratio	Percent (%)
0.0401	Zn	0.82448	202.6974	1	28.17 (27.67) ^{a)}
0.0401	Ti	0.34566	84.9984	0.57	11.77 (12.16)
0.0401	Fe	0.94723	232.9254	1.35	32.48 (33.08)

a) 括号内为理论值

见吸收光谱. 由图中可以看到, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的光响应范围很宽, 在 200~700 nm 之间都有较强的吸收, 这是因为 Ti^{4+} 的掺入使 ZnFe_2O_4 铁氧体晶格发生畸变, 从而在晶格中引入缺陷, 有利于光生电子-空穴对的有

效分离, 增强了样品对可见光的吸收. 400~600 nm 的吸收主要源于 $\text{ZT}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}$ 中金属-金属的电荷跃迁, 而 400 nm 以下的吸收主要则归属为 $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ 中氧原子和金属原子之间的电荷跃迁. $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ 与

图 4 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=2:1$ 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的 SEM (a)、EDS (b) 和元素分布 (c) (网络版彩图)

图 5 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ (a) 和 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=2:1$ 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的 UV-Vis 谱图

EG 复合后, 复合物的吸收峰有明显的红移, 这说明 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 和 EG 之间可能存在着某些相互作用, 而不仅是组分的简单机械混合.

3.3 形貌分析

图 6 是 EG、不同 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物、 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的 SEM 照片; 图 7 是 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值为 1:2、1:1、2:1 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物和 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的透射电子显微镜 (TEM) 照片. 由图 6(a) 可以看出, 超声处理后的 EG 呈片状结构, 可膨胀石墨受热沿 c 轴方

向膨胀后形成了较大的层间距, 这为 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的生长和吸附污染物提供了空间. 从图 6(e) 和图 7(d) 观察到, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 呈球状颗粒, 粒度分布均匀, 粒径在 15~25 nm 之间, 且有不同的团聚. 比较图 6(b, c) 和图 7(a~c) 获悉, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 颗粒受 EG 层间距的限制, 其团聚程度降低, 分散性较好, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物保持了膨胀石墨特殊的层状结构; 同时, EG 表面的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 粒子随 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值增大而增多. 由图 7 可知, EG 呈片状结构, 其层间 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 粒子的尺寸为 20~30 nm, 比纯 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 粒子的尺寸小得多.

3.4 磁性能分析

图 8 是 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 和不同 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的磁滞回线, 相应的饱和磁化强度 (M_s) 和矫顽力 (H_c) 列于表 2 中. 从图、表中获悉, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的 M_s 高于 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合微粒, 同时 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的 M_s 随 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值增加而增大. 其主要原因是: $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品中, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 为磁介质, 而 EG 为非磁性物质, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的 M_s 主要取决于磁性 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的含量^[25], 故其 M_s 随 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值增加而增大. $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的磁性很弱, 也许与金属离子在尖晶石型结构中的占位有关^[26]. 一般而言, 尖晶石型铁氧体的离子分布一般与金属离子半径、离子键的键能、离子的空间配位性、晶体场对 d 电子能级和空间分布

图 6 EG (a)、 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ /EG 复合物(b~d)和 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ (e)的 SEM 照片((b~d) $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值分别为 1:2、2:1、4:1)

图 7 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ /EG 复合物(a~c)和 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ (d)的 TEM 图((a~c) $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值分别为 1:2、1:1 和 2:1)

的影响等因素有关. 通常有三种形式: 正型、反型和混合型. 一般情况下都表现为混合型, 其通式为 $(\text{M}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+})_{\text{A}}[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]_{\text{B}}\text{O}_4$, 其中()和[]分别表示被阳离子占据的 A 位和 B 位, 铁氧体的磁性强弱由 A

位和 B 位离子反磁耦合所决定. 在 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 中, Zn^{2+} 和 Ti^{4+} 是非磁性离子, 都有占据 A 位和 B 位的倾向; 而 Fe^{3+} 是磁性离子, 其在 A 位和 B 位的分布决定 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的磁性. 分析磁性数据可知, Fe^{3+} 在 A 位和 B

图 8 $ZT_{0.6}F_{1.4}$ (a)、 $m_{ZTF}/m_{EG}=2:1$ (b)和 $1:1$ (c)的 $ZT_{0.6}F_{1.4}/EG$ 复合物的磁滞回线

表 2 $ZT_{0.6}F_{1.4}$ 和 $ZT_{0.6}F_{1.4}/EG$ 复合物的 M_s 和 H_c

Samples	M_s (emu g ⁻¹)	H_c (Oe)
$ZT_{0.6}F_{1.4}$	1.3903	64.561
$ZT_{0.6}F_{1.4}/EG$ ($m_{ZTF}/m_{EG}=2:1$)	1.0588	198.20
$ZT_{0.6}F_{1.4}/EG$ ($m_{ZTF}/m_{EG}=1:1$)	0.7907	281.32

位的分布相差较小, 故样品的磁性较弱, 这种弱磁性样品能对外加磁性产生响应, 这为磁铁矿回收 $ZT_{0.6}F_{1.4}/EG$ 样品提供了便利.

3.5 复合物的吸附性能

3.5.1 吸附时间的影响

向两份 50 mL 15 mg L⁻¹ 的 RhB 溶液中分别加入 0.150 g m_{ZTF}/m_{EG} 值分别为 1:1 和 3:1 的 $ZT_{0.6}F_{1.4}/EG$ 样品, 避光搅拌, 每隔 10 min 取样并测定其吸光度, 结果如图 9 所示.

由图 9 获悉, 当吸附时间小于 60 min 时, RhB 的

图 9 吸附时间对 RhB 去除率的影响

去除率随着吸附时间的增加而增大; 吸附时间大于 60 min 后, RhB 的去除率趋于平衡, 表明 60 min 后 $T_{0.6}F_{1.4}/EG$ 对 RhB 的吸附接近饱和. 因此, 在后续的吸附实验中, 吸附时间定为 90 min, 以便 $T_{0.6}F_{1.4}/EG$ 对 RhB 吸附更加完全.

3.5.2 EG 含量的影响

向 50 mL 15 mg L⁻¹ 的 RhB 溶液中分别加入 0.050~0.200 g EG、 $m_{ZTF}/m_{EG}=1:1$ 的 $ZT_{0.6}F_{1.4}/EG$ 复合物和 $ZT_{0.6}F_{1.4}$, 避光搅拌 1.5 h, 测定其吸光度, 结果如图 10 所示.

由图 10 可知, 当 $ZT_{0.6}F_{1.4}$ 的投料量为 0.050~0.200 g 时, RhB 的去除率小于 2%, 且去除率随其投料量的增加变化不明显, 表明 $ZT_{0.6}F_{1.4}$ 对 RhB 的吸附作用很弱. 当 EG 的投料量仅为 0.050 g 时, RhB 溶液的去除率达 68.3%, 且去除率随 EG 投料量增加而迅速增大; 至 0.1 g, 溶液中的 RhB 基本被吸附完全, 说明 EG 对 RhB 有极好的吸附作用. 从图中还发现, $ZT_{0.6}F_{1.4}/EG$ 对 RhB 的去除率也随样品投料量增加而迅速增大, 其良好的吸附作用主要取决于样品中 EG 的含量, 而 $ZT_{0.6}F_{1.4}$ 的贡献很小. 比较发现, EG 投料量为 0.050 和 0.075 g 的去除率(分别为 68.3%、87.7%)分别与投料量为 0.1 和 0.15 g $ZT_{0.6}F_{1.4}/EG$ ($m_{ZTF}/m_{EG}=1:1$)的去除率(分别为 67.9%、87.6%)接近, 其原因是两者的 EG 含量相近. 因此, 制备的 $ZT_{0.6}F_{1.4}/EG$ 复合物保持了 EG 原有的吸附性能.

3.5.3 m_{ZTF}/m_{EG} 值的影响

向 50 mL 15 mg L⁻¹ 的 RhB 溶液中分别加入

图 10 EG (a)、 $ZT_{0.6}F_{1.4}/EG$ 复合物($m_{ZTF}/m_{EG}=1:1$) (b)和 $ZT_{0.6}F_{1.4}$ (c)对 RhB 去除率的影响

0.125 和 0.150 g $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值不同的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品, 避光搅拌 1.5 h, 测定其吸光度, 结果如图 11 所示。

由图 11 获悉, 在相同投料量下, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物对 RhB 的去除率随 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 增加(即 EG 含量的减少)而降低。因为 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品的吸附性能取决于 EG 的含量, 当样品投料量相同时, EG 的含量随 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值增加而减小, 故 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 对 RhB 的去除率按上述次序减小; 另一方面, EG 的吸附性能与其层间空隙有关^[27], 当 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 与 EG 复合时, 势必会减少 EG 的层间空隙, $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值越大, 单位质量 EG 复合的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 越多, EG 的层间空隙就越少。综合两方面因素可知, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 的吸附性能随 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值增加而降低。

3.5.4 溶液 pH 的影响

向 50 mL 15 mg L^{-1} RhB 溶液中加入 0.150 g $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$ 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物, 调节溶液 pH 分别为 4、5、6、7、8、9, 避光搅拌 1.5 h, 测定其吸光度, 结果如图 12 所示。插图为不同 pH 的 RhB 溶液 (15 mg L^{-1}) 的吸光度, 其最大吸收峰随 pH 的增大略微发生了蓝移。

由图 12 获悉, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物对 RhB 的去除率受 pH 的影响较大。酸性条件($\text{pH} \leq 6$)下, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 对 RhB 的去除率随 pH 增加而增大, 至 pH 为 6 时, RhB 的去除率最大, 达 90.4%; 随着 pH 进一步增大, RhB 的去除率反而降低。其主要原因是: RhB 为两性分子, 既有酸性基团(羧基)又有碱性基团(季铵)。在酸性条件下, RhB 为阳离子(RhB 的酸性基团不带

图 12 pH 对 RhB 去除率的影响

电、碱性基团带正电荷), 并主要以单分子形式存在; 当 pH 升高时, RhB 的两性基团(酸性基团带负电、碱性基团带正电)促使其形成二聚体^[28], 增大了 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品对 RhB 的吸附, 其去除率增加; 当 pH 进一步增大($\text{pH} > 7$)时, 增加了 OH^- 与 N^+ 的结合, 二聚体解聚成单分子, 导致 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 对 RhB 的去除率降低。

3.5.5 溶液温度的影响

向 50 mL 15 mg L^{-1} RhB 溶液中加入 0.15 g $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$ 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品, 分别在 10、20、30、40 和 50℃ 下避光搅拌 1.5 h, 测定吸光度, 结果如图 13 所示。从图 13 得知, 随着溶液温度的上升, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物对 RhB 的去除率逐渐增大, 表明温度升高有利于样品对 RhB 的吸附。因此, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 对 RhB 的吸附是个吸热过程。

图 11 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值对 RhB 去除率的影响

图 13 溶液温度对 RhB 去除率的影响

3.5.6 吸附等温线

向 50 mL 浓度分别为 8、10、12、14、16、18 mg L^{-1} 的 RhB 溶液中各加入 0.125 g $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$ 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品, 避光搅拌 1.5 h, 测定吸光度, 计算平衡吸附量(q_e), 得到的吸附等温线如图 14 所示. 由图获悉, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的 q_e 随着平衡浓度(C_e)的增加而增大; 当 RhB 的 C_e 大于 3.90 mg L^{-1} (q_e 为 4.48 mg g^{-1}) 时, q_e 的变化随着 C_e 的增加而趋于平缓.

据 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型^[29], 分别以 $C_e/q_e \sim C_e$ 和 $\ln q_e \sim \ln C_e$ 作图, 得到图 15, 等温吸附方程和相关系数(R)列于表 3. 由图 15 和表 3 获悉, $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$ 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物吸附 RhB 溶液时, Langmuir 等温吸附模型的 R 为 0.9994, 而 Freundlich 等温吸附模型的 R 仅为 0.9246. 因此, 其吸附行为属于 Langmuir 等温吸附模型所描述的单分子层吸附. 根据 Langmuir 等温吸附方程, 计算该样品对 RhB 的最大吸附量(q_m)为 5.102 mg g^{-1} .

3.5.7 重复使用性能

向 50 mL 15 mg L^{-1} RhB 溶液中加入 0.175 g $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$ 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物, 避光搅拌 1.5 h, 测定吸光度. 利用磁铁石回收样品, 洗涤, 400°C 烧结, 计算回收率并进行循环吸附实验, 结果如图 16 所示. 由图可知, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的回收率及其对 RhB 的去除率随着重复使用次数的增加而略有降低,

图 14 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物($m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$)的吸附等温线

且循环使用 10 次后均大于 90%. 说明 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物具有较好的重复使用性能.

3.5.8 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物对不同染料的吸附作用

向 50 mL 15 mg L^{-1} 的二甲酚橙、RhB、亚甲基蓝溶液中分别加入 0.150 g $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$ 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物, 避光搅拌 1.5 h, 测定吸光度, 结果如图 17 所示. 由图获悉, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 对不同染料的吸附效果虽有差异, 但去除率均在 80%~90% 范围内, 且吸附效果较好.

3.5.9 样品的回收率

用磁铁石将处理后的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品吸附在烧杯底部并除去上层清液, 向固相物中加入一定量的

图 15 等温吸附模型. (a) Langmuir 模型; (b) Freundlich 模型

表 3 等温吸附模型比较

Sample	Isotherm adsorption parameters			
	Langmuir equation	R	Freundlich equation	R
$\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ ($m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$)	$C_e/q_e=0.036+0.196C_e$	0.9994	$\ln q_e=1.404+0.130\ln C_e$	0.9246

图 16 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的重复使用性能 图 17 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物对不同染料去除率

蒸馏水, 超声搅拌 0.5 h, 磁分离除去上层溶液, 固体颗粒用蒸馏水重复洗涤 3 次, 再用无水乙醇洗涤, 85°C 真空干燥至恒重, 400°C 烧结 2 h, 即得再生活化的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$. 称重并计算回收率, 结果如图 18 所示.

从图 18 可知, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品的回收率随 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值增大而增加, 当 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}} \geq 2:1$ 后, 其增幅趋于平缓. $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:2$ 的样品的回收率仅为 83.4%. 其主要原因可能是: $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:2$ 样品的物质的量比 ($n_{\text{ZTF}}/n_{\text{EG}}$) 为 45:428 ($\approx 1:9.5$), EG 的物质的量远比 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 大, 可能是因为部分 EG 没与 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 复合或者该复合物中 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 相对较少, 以致回收不完全; 此外, $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值越小, 样品的磁性越弱, 对外磁性的响应也越弱. 因此, 选用 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$ 、 $2:1$ 、 $3:1$ 、 $4:1$ 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物为吸附剂, 并研究其吸附性能和循环使用性能.

图 18 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的回收率

3.6 复合物的光催化降解性能

向 50 mL 15 mg L^{-1} RhB 溶液中分别加入 0.050~0.200 g $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值不同的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物, 避光搅拌 1.5 h 并测定吸光度, 再用高压汞灯照射 1 h 并测定吸光度, 结果如图 19 所示.

由图 19 获悉, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物对 RhB 的去除起主要作用的是 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 的吸附作用, 光催化降解相对较小, 且降解率随样品的 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值及其投料量增加而增大. 因此, 制备的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物不仅具有良好的吸附性能, 同时也表现出一定的光催化降解作用, 前者归属于 EG 的作用, 而后者则是 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的贡献.

$\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 的光催化降解作用主要源于其在紫外光照射下产生的光生电子(e^-)和光生电子空穴(h^+); 不可否认, 样品中生成的晶格缺陷(带电缺陷)具有稳定 e^- 和 h^+ 的作用, 因而也能提高其光催化作用. $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 样品发生的缺陷反应如下:

图 19 光催化降解对去除率的影响

生成的带电缺陷具有稳定光生 e^- 和 h^+ 的作用, 同时空位缺陷能增加对光的传导和响应, 故 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物样品的光催化活性随 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值的增加而增大就不难理解了.

图 20 为 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的光催化降解机理示意图. 由图获悉, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 颗粒在光的照射下, 吸收等于或大于其禁带宽度的光子能量, 产生光生电子(e^-)和光生电子空穴(h^+). h^+ 可以直接将 RhB 氧化, 也可以与束缚在 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ 颗粒表面的 H_2O 或 OH^- 反应生成强氧化性的 $\text{OH}\cdot$; 同时, e^- 与吸附在颗粒表面的 O_2 生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 H^+ 结合生成 $\text{HO}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ 能进一步与 e^- 和 H^+ 反应产生 $\text{OH}\cdot$ 和 H_2O_2 . 这些反应性氧物种 ($\text{OH}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 H_2O_2) 和电子空穴, 在一定程度上都能氧化 RhB^[30,31]. 然而, 在 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 颗粒内部, e^- 有可能重新迁移回 h^+ , 即发生 e^- 和 h^+ 的复合, 而 EG 的大 π 共轭体系能稳定 e^- 和 h^+ 对, 阻止它们的复合, 提高样品的光催化降解活性^[32].

3.7 制备样品的实际应用

3.7.1 处理工业染料废水

为了检验 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合微粒对实际染料废水的处理效果, 以金华双宏化工股份公司的染料废水(废水主要包含酸性染料、染料中间体、无盐染料、皮革染料、墨水专用染料等; COD_{Cr} : 16500 mg L^{-1} ; 色度: 64000 倍)为研究对象. 取 500 mL 上述染料废水, 分别加入 16.5、18、19.5、21、22.5、24、25.5 g $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$

图 20 光催化降解示意图

的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$, 快速搅拌并用磁铁石将其回收, 测定 COD_{Cr} 并计算其去除率, 结果如图 21 所示.

由图 21 观察到, 随着 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物投料量的增加, 染料废水的 COD_{Cr} 去除率增大. 当投料量为 25.5 g 时, 废水的 COD_{Cr} 值小于 30 mg L^{-1} (去除率为 99.87%), 脱色率达 99.99%, 达到一级排放标准 (GB8978-96). 将复合物回收、活化后, 在相同条件下重复循环使用 10 次, $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$ 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品对染料废水的 COD_{Cr} 去除率均大于 95.60%, 表明 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物对该染料废水具有良好的去污效果和循环使用性能.

3.7.2 油水分离性能

向 150 mL 25 mg L^{-1} 柴油/水混合溶液中, 分别加入 0.015、0.030、0.045、0.060、0.075 g $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$ 的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品, 搅拌 1.5 h 后, 测定吸光度(最大吸收峰对应的波长为 223 nm), 结果如图 22 所示.

图 21 染料废水的 COD_{Cr} 去除率

图 22 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的油水分离性能

由图 22 获悉,随着复合物投料量的增加,柴油/水混合溶液中柴油的去除率逐渐增加,说明 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物对柴油/水混合溶液有较好的油水分离作用.当投料量达 60 mg 时,溶液中柴油的浓度降低至 1.305 mg L^{-1} (去除率为 94.78%);当投料量仅为 15 mg 时,溶液中柴油的含量低至 9.156 mg L^{-1} ,也符合国家规定的油类污水排放标准(10 mg L^{-1}).

用磁铁石回收处理后的样品,经洗涤、干燥、 400°C 烧结活化后,重复吸附实验. $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物 10 次循环使用后,柴油的去除率随着重复使用次数的增加而略有降低,但都保持在 91% 以上.因此, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物的油水分离性能优良,并可循环使用,具有实际应用价值.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21071125)资助,特此致谢.

参考文献

- 1 Santos SCR, Boaventura RAR. Treatment of a simulated textile wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with addition of a low-cost adsorbent. *J Hazard Mater*, 2015, 291: 74–82
- 2 Rondon H, El-Cheikh W, Boluarte IAR, Chang CY, Bagshaw S, Farago L, Jegatheesan V, Shu L. Application of enhanced membrane bioreactor (eMBR) to treat dye wastewater. *Bioresour Technol*, 2015, 183: 78–85
- 3 Soares PA, Batalha M, Souza SMAGU, Boaventura RAR, Vialr VJP. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. *J Environ Manage*, 2015, 152: 120–131
- 4 Dizge N, Aydinler C, Demirbas E, Kobya M, Kara S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies. *J Hazard Mater*, 2008, 150: 737–746
- 5 Iqbal MJ, Ashiq MN. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *J Hazard Mater*, 2007, 139: 57–66
- 6 Zee FP, Villaverde S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: a short review of bioreactor studies. *Water Res*, 2005, 39: 1425–1440
- 7 Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour Technol*, 2006, 97: 1061–1085
- 8 Elmira P, Mokhtar A, Niyaz MJ. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2012, 43: 282–290
- 9 Myrna S, Aida S, Perez HI, Manjarrez N, Flores M. Microbial decolouration of azo dyes: a review. *Process Biochem*, 2012, 47: 1723–1748
- 10 Toyoda M, Inagaki M. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite. *Spill Sci Technol Bull*, 2003, 8: 467–471
- 11 曹乃珍, 沈万慈, 金传波. 新型石墨材料对水中油性物质脱除的实验研究. *中国环境科学*, 1997, 17: 188–192
- 12 Toyoda M, Inagaki M. Heavy oil sorption using exfoliated graphite: new application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution. *Carbon*, 2000, 38: 199–210
- 13 Zhou YY, Wang SW, Kim KN, Li JH, Yan XP. Evaluation of expanded graphite as on-line solid-phase extraction sorbent for high performance liquid chromatographic determination of trace levels of DDTs in water samples. *Talanta*, 2006, 69: 970–975
- 14 Jin HY, Ji ZG, Yuan J, Li J, Liu M, Xu CH, Dong J, Hou P, Hou SE. Research on removal of fluoride in aqueous solution by alumina-modified expanded graphite composite. *J Alloy Compd*, 2015, 620: 361–367
- 15 Kong Y, Yuan J, Wang ZL, Yao SP, Chen ZD. Application of expanded graphite/attapulgite composite materials as electrode for treatment of textile wastewater. *Appl Clay Sci*, 2009, 46: 358–362
- 16 Qi G, Zhang W, Dai Y. Synthesis of magnetic expanded graphite and its application to remove Cr (VI) from wastewater. *Synth React Inorg M*, 2014, 44: 153–160
- 17 Li DX, Shi PH, Wang JB, Li JB, Su RJ. High-efficiency absorption of high NO_x concentration in water or PEG using capillary pneumatic

4 总结

用化学共沉淀法制备了一系列 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值不同的 $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 复合物.复合物对罗丹明 B (RhB) 具有良好的吸附性能和光催化降解活性.其中 EG 的吸附作用为主, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 的光催化降解为辅;复合物对 RhB 的去除率随 $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}$ 值减小而增加, $m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$ 的样品去污效果最佳,其最大吸附量(q_m)为 5.102 mg g^{-1} ,且吸附行为符合 Langmuir 等温吸附模型;复合物对 RhB 的去除率随着溶液温度的增加而增大,且当溶液 pH 约为 6 时效果最好. $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品对工业染料废水、柴油/水混合溶液也具有较好的去污效果.综上可知, $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ 样品既保留了 EG 原有的吸附性能,又具有较好的光催化活性,且其回收率高、循环使用性能良好.

- nebulizer packed with an expanded graphite filter. *Chem Eng J*, 2014, 237: 8–15
- 18 Ding XH, Wang R, Zhang X, Zhang YZ, Deng SH, Shen F, Zhang XH, Xiao H, Wang LL. A new magnetic expanded graphite for removal of oil leakage. *Mar Pollut Bull*, 2014, 81: 185–190
- 19 Yan LG, Yang K, Shan RR, Yan T, Wei J, Yu SJ, Yu HQ, Du B. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core-shell Fe_3O_4 @LDHs composites with easy magnetic separation assistance. *J Colloid Interf Sci*, 2015, 448: 508–516
- 20 Hua M, Zhang SJ, Pan BC, Zhang WM, Lv L, Zhang QX. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *J Hazard Mater*, 2012, 211: 317–331
- 21 Roy MK, Verma HCJ. Magnetization anomalies of nanosize zinc ferrite particles prepared using electrodeposition. *J Magn Magn Mater*, 2006, 306: 98–102
- 22 Meng WQ, Li F, Evans DG, Duan X. Photocatalytic activity of highly porous zinc ferrite prepared from a zinc-iron (III)-sulfate layered double hydroxide precursor. *J Porous Mater*, 2004, 11: 97–105
- 23 Lan Z, Wu JH, Lin JM, Huang ML. TiCl_4 assisted formation of nano- TiO_2 secondary structure in photoactive electrodes for high efficiency dye-sensitized solar cells. *Sci China Chem*, 2014, 57: 888–894
- 24 Chen KY, Xiang C, Li LC, Qian HS, Xiao QS, Xu F. A novel ternary composite: fabrication, performance and application of expanded graphite/polyaniline/ CoFe_2O_4 ferrite. *J Mater Chem*, 2012, 12: 6449–6455
- 25 陈海峰, 马歌, 李良超, 吴锡植, 肖秋实, 许峰. 钴铁氧体/膨胀石墨及其聚吡咯复合物的制备和油水分离性能. *无机化学学报*, 2013, 29: 479–485
- 26 李荫远, 李国栋. 铁氧体物理学. 北京: 科学出版社, 1978
- 27 Pang XY, Ren HL, Gong F, Lv P, You TT, Liang XH. Adsorption mechanism of expanded graphite for oil and dyes. *J Environ Sci Eng*, 2008, 2: 18–23
- 28 Ghanadzadeh A, Zanjanchi MA, Tirbandpay R. The role of host environment on the aggregative properties of some ionic dye materials. *J Mol Struct*, 2002, 616: 167–174
- 29 Xi JH, He MC, Lin CY. Adsorption of antimony (III) and antimony (V) on bentonite: kinetics, thermodynamics and anion competition. *Microchem J*, 2011, 97: 85–91
- 30 梁孝锡, 陈柯宇, 李良超, 蒋冬花, 陈海峰, 马歌. $\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ /聚吡咯纳米复合物的制备和抗菌性能. *中国科学: 化学*, 2013, 43: 840–847
- 31 丁艳, 金叶, 王伟祥, 李良超, 孔卫秋. 硅磁微粒/聚苯胺复合物的制备及其对染料废水的吸附-降解性能. *中国科学: 化学*, 2015, 45: 202–210
- 32 马歌, 陈瑶瑶, 李良超, 蒋冬花, 诸雨蒙, 郑婷婷. 石墨烯/锌铁氧体复合物的制备及抗菌性能. *中国科学: 化学*, 2014, 44: 1544–1552

Adsorption-photocatalytic degradation activity of $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ /expanded graphite composites on contaminants

Jiantao Feng, Haifeng Chen, Liangchao Li*

College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

*Corresponding author (email: sky52@zjnu.cn)

Abstract: $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ /expanded graphite ($\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$) composites were prepared by chemical co-precipitation method. The composition, microstructure, magnetic property, adsorption and photocatalytic activity of the samples were characterized by means of modern analytical techniques. The results indicated that $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ composites not only held the original special structure and good adsorption properties of EG, but also had suitable magnetic property and photocatalytic activity. The removal rate of the samples on rhodamine B depends on two factors, the first and most important one is the adsorption of EG, and the other one is the photocatalytic degradation of $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}$ in the composites. The maximum adsorption amount (q_m) of $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ ($m_{\text{ZTF}}/m_{\text{EG}}=1:1$) is up to 5.102 mg g^{-1} for rhodamine B, and its adsorption behavior is in accord with Langmuir model. Furthermore, the $\text{ZT}_{0.6}\text{F}_{1.4}/\text{EG}$ composites had good decontamination capability on industrial dye wastewater and oil/water solution. In addition, the samples can be recovered conveniently, activated easily and have good performance for recycling.

Keywords: $\text{ZnTi}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ ferrite, expanded graphite, contaminants, adsorption, photocatalytic degradation