

Fe₇S₈/C 材料电催化处理有机废水的综合实验设计

肖娟¹, 王毅¹, 宋树芹^{2*}

(1. 中山大学化学工程与技术学院, 广东 广州 510275; 2. 中山大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 针对日益严峻的水环境污染问题, 将电催化水处理技术融入到本科实验教学中, 设计了 Fe₇S₈/C 材料制备及电催化处理有机污染物的综合实验。采用罗丹明 B 为目标污染物, 结合 X-射线衍射仪、X-射线光电子能谱仪、扫描电镜和透射电镜等表征技术, 研究了 Fe₇S₈/C 复合材料的物化性能, 系统探究了其电催化降解性能。该实验涉及材料制备、表征和性能评价等多个环节, 涵盖了材料学、环境化学、分析化学、电化学等多个学科领域。通过该实验能够激发学生的科研思维, 提高相应的科研能力和综合实践能力等, 实现了科研反哺教学, 有效促进科教融合, 有利于提升人才培养质量。

关键词: 金属有机骨架; 电催化; 电芬顿; 罗丹明 B; 实验设计

中图分类号: O64-4

文献标志码: A

文章编号: 1008-4800(2023)20-0065-04

DOI: 10.19900/j.cnki.ISSN1008-4800.2023.20.020

Comprehensive Experimental Design on Electro-catalytic Organic Wastewater Treatment of Fe₇S₈/C Composite

XIAO Juan¹, WANG Yi¹, SONG Shu-qin^{2*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Integrating the electrocatalytic water treatment technology and undergraduate experimental teaching content, a comprehensive experiment on electrocatalytic treatment of organic pollutants based on Fe₇S₈/C composite was designed to aiming at the problem of increasingly severe water pollution. Using rhodamine B as the target pollutants, the physico-chemical properties of prepared Fe₇S₈/C composite was investigated by combining X-ray diffractometry, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, and furthermore its corresponding electrocatalytic degradation performance was systematically explored. The present experiments involve preparation and characterization of material and its performance evaluation, integrating a broad range of academic disciplines such as materials science, environmental chemistry, analytical chemistry and electrochemistry etc. The experiment will not only help consolidate undergraduates' basic experimental skills, but also stimulate their scientific research thinking and improve their independent comprehensive scientific research ability. Accordingly, it has realized that scientific research feeds teaching, effectively promotes the integration of science and education, and thus the quality of talent training will be improved.

Keywords: metal-organic framework; electrocatalysis; electro-Fenton; rhodamine B; experimental design

0 引言

实验教学是连接理论知识和实践应用的纽带^[1]。传统的实验教学以教师讲解、演示, 学生观察、自行实验为主, 这种教学模式无法充分调动学生自主学习与实验的积极性, 不能有效培养学生的科研实践能力^[1]。目前各高校与时俱进, 以“科教融合、学术育人”理念为指导, 改进实验教学方法, 增设科研项目型实验, 以期提高学生的综合科研素养, 为创新型人才的培养奠定坚实的基础^[2]。在此背景下, 本实验将自身科研成果融入到相应实验教学中, 设计了 Fe₇S₈/C 材料制备及电催化处理有机污染物的综合实验。

1 实验背景

近年来, 水污染导致水质恶化、缺水危机和生态环境破坏等问题, 给人类和社会带来诸多危害^[3]。异相电芬顿技术利用阴极原位生成的 H₂O₂ 与固态铁基催化剂反应, 产生具有强氧化性的羟基自由基 (-OH), 快速降解有机污染物, 是一种极具应用前景的水处理技术。然而, 该技术存在固相催化剂易团聚、Fe³⁺ 难还原、金属离子溶出等问题。因此, 提高催化剂的分散性和稳定性, 加速 Fe³⁺/Fe²⁺ 转化以促进 Fe²⁺ 再生是提高其芬顿活性的关键。

铁基金属有机骨架材料 (Fe-MOF) 一般是由含

N、O 等原子的多齿有机配体与铁离子通过配位作用自组装而成的多孔功能材料。以 Fe-MOF 为前驱体制备的具有多级孔结构、碳包覆、高分散的 Fe/C 纳米颗粒,不仅有助于污染物吸附,还能够提供更多的活性位点,在水处理领域显示出巨大的应用潜力。

因此,本文将 Fe-MOF 衍生的 Fe₇S₈/C 催化剂与异相电芬顿技术相结合,研究其罗丹明 B 的降解性能。本实验设计涵盖了 MOF 材料合成及衍生技术、降解性能测试及数据分析,是一套完整的实验教学体系。学生通过文献调研和实验操作,不仅能加深对相关基础知识的理解,还能提升其综合实验技能,培养其科研创新意识。

2 实验设计

2.1 实验试剂与仪器

主要试剂:六水合三氯化铁、对苯二甲酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物等;升华硫、硫脲、罗丹明 B(RhB)、甲醇、硫酸、氢氧化钠、无水硫酸钠等。上述药品均为分析纯。石墨毡(GF),经多次乙醇、水洗后,干燥备用。

主要仪器:X 射线衍射仪,扫描电子显微镜,透射电子显微镜,X 射线光电子能谱仪,紫外可见分光光度计,电化学工作站。

2.2 Fe₇S₈/C/GF 阴极材料的制备

(1) Fe-MOF:在 100 mL 聚四氟乙烯内衬中依次加入六水合三氯化铁(1.352 g)、对苯二甲酸(0.831 g)、N,N-二甲基甲酰胺(60.0 mL),搅拌均匀后置于不锈钢釜中,在 100 °C 反应 24 h 后,自然冷却到室温。将产物取出,离心分离,用 DMF 洗涤数次,在 80 °C 真空干燥 12 h,即得棕色粉末 Fe-MOF。

(2) Fe₇S₈/C 催化剂:将硫脲(2.000 g)、Fe-MOF 前驱体(1.000 g)置于各自瓷舟中,分别将其放置于管式炉进气端和出气端,在 N₂ 氛围下 600 °C 煅烧 1 h(升温速率为 10 °C/min),得到黑色粉末 t-Fe₇S₈/C。为了比较硫化作用对材料性能的影响,采用上述制备方法,不添加硫源,或添加升华硫,分别制得 Fe₃O₄/C、s-Fe₇S₈/C 催化剂。

(3) Fe₇S₈/C/GF 电极:将催化剂(25.0 mg)置于水(1.20 mL)、乙醇(0.60 mL)和 Nafion(5 wt.% 杜邦公司)(0.20 mL)的混合溶液中,再经超声分散后获得浆液。将之均匀涂覆在预处理过的 GF 两面,即得 Fe₇S₈/C/GF。

2.3 电催化降解测试

采用 Fe₇S₈/C/GF、铂片、Ag/AgCl 分别作为三电极

体系的阴极、阳极和参比电极,在 H 池(采用质子交换膜将阴极和阳极隔开)中进行电催化降解实验。反应溶液为含有硫酸钠(0.1 M)的 RhB 溶液(20.0 mg/L),pH 值约为 5.6。向上述溶液中通入饱和氧气后,并保持持续通氧,采用恒电压模式(-0.5 V vs. Ag/AgCl),开启反应。每隔一段时间取样,在取出的样品中加入过量的甲醇终止反应。采用紫外可见分光光度法在 554 nm 波长处实时监测 RhB 的浓度;采用草酸钛钾分光光度法和邻菲罗啉显色法分别测定反应液中的 H₂O₂ 和铁离子浓度。

3 实验结果

3.1 材料结构与形貌表征

元素掺杂是常见的材料活化方法之一。本实验在材料制备过程中引入升华硫、硫脲等,探索硫掺杂对材料结构和性能的影响,启发学生思考材料合成、结构与性能之间的内在关联。图 1(a)为 Fe₃O₄/C、s-Fe₇S₈/C 和 t-Fe₇S₈/C 材料的 XRD 图。Fe₃O₄/C 材料在 30.2、35.5、37.1、43.1、57.0 和 62.6 ° 处的衍射峰,分别对应 Fe₃O₄(JCPDS No.19-0629)的(220)、(311)、(222)、(400)、(511)和(440)晶面^[4]。以升华硫或硫脲为硫源,Fe-MOF 炭化产物的 XRD 衍射峰基本一致,均在 30.1、34.1、43.9、53.3、57.3、65.0 和 71.3 ° 处存在衍射峰,分别对应 Fe₇S₈(JCPDS No. 52-1516)的(21)、(23)、(402)、(23)、(225)、(008)和(442)晶面^[5]。

图 1(b)和 1(c)是 Fe₃O₄/C 和 t-Fe₇S₈/C 的 XPS 全谱图,如图所示,Fe₃O₄/C 具有 C1s、O1s 和 Fe2p 等典型峰;s-Fe₇S₈/C 和 t-Fe₇S₈/C 均具有 S2p、C1s、O1s 和 Fe2p 等典型峰(以 t-Fe₇S₈/C 为例)。如图 1(d)所示,Fe₃O₄/C 的 Fe2p 轨道电子结合能谱显示了 6 个分别位于 710.2/723.9、712.0/725.6 和 719.7/731.7 eV 的谱峰,分别归属于 Fe²⁺、Fe³⁺,以及它们的卫星峰^[4-5];而 s-Fe₇S₈/C 和 t-Fe₇S₈/C 的 Fe 2p 谱图中出现一个位于 707.5 eV 的新峰,对应于 Fe⁰^[5]。Fe₃O₄/C、s-Fe₇S₈/C 和 t-Fe₇S₈/C 材料中 Fe⁰、Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的含量分别为 0、53.8%、46.2%、5.9%、60.6%、33.5% 和 10.5%、54.1%、35.4%。XPS 结果进一步证明已成功制备了铁硫化物,以硫脲为硫源制备的 t-Fe₇S₈/C 具有更高的 Fe⁰ 和 Fe²⁺ 含量,推测其可能会具有较好的催化分解 H₂O₂ 活性。

利用 SEM 和 TEM 对催化剂的微观形貌进行分析,通过调控放大倍数,对催化剂进行多方位观察。如图 2 所示,s-Fe₇S₈/C 和 t-Fe₇S₈/C 形貌相似,约 100 nm 的碳包覆的 Fe₇S₈ 颗粒被分散在碳骨架中,t-Fe₇S₈/C 中 Fe₇S₈ 颗粒在碳骨架中的分散性更好。

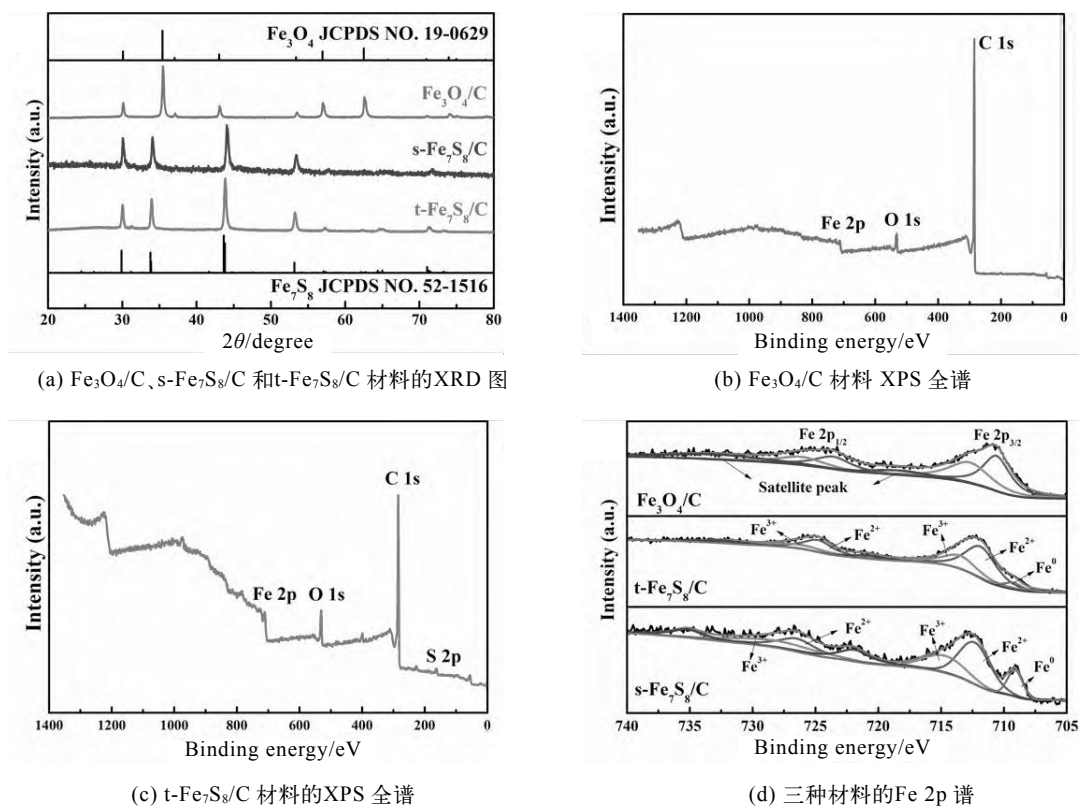


图1 各材料的结构和成分分析谱图

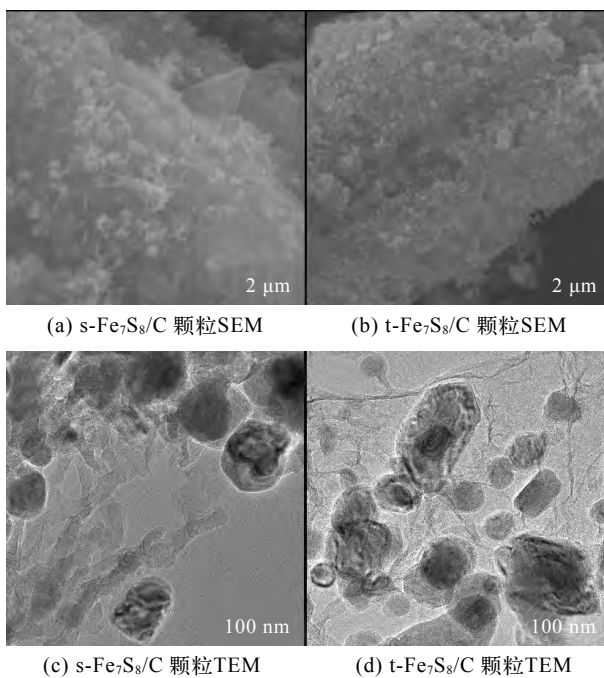


图2 s-Fe₇S₈/C和t-Fe₇S₈/C材料的SEM和TEM图

3.2 电催化降解性能分析

本实验研究了上述三种催化剂的RhB电催化降解行为。如图3(a)和3(b)所示,Fe₃O₄/C、s-Fe₇S₈/C和t-Fe₇S₈/C体系在反应1 h内对RhB去除率分别为

81.80、94.92和98.64%;相应的反应速率常数分别为0.028、0.052和0.074 min⁻¹。另外,分析了反应1 h时H₂O₂残余量和铁溶出情况,如图3(c)所示。无RhB的t-Fe₇S₈/C体系反应1 h后H₂O₂残余量为201.31 mg/L;加入RhB后,其H₂O₂残余量显著下降至15.70 mg/L,铁溶出量仅为0.11 mg/L。s-Fe₇S₈/C体系的H₂O₂残余量和铁溶出量分别为10.36和0.16 mg/L,与t-Fe₇S₈/C体系相似,说明合成的铁硫化物可快速分解H₂O₂,且具有较好的稳定性。图3(d)是t-Fe₇S₈/C的循环降解图,其经过5次循环降解RhB后,该催化剂的RhB去除率仅下降约5%,进一步说明t-Fe₇S₈/C具有良好的降解稳定性。

综上所述,硫掺杂能有效解决Fe³⁺/Fe²⁺转化受限问题,获得的t-Fe₇S₈/C催化剂具有最佳的RhB降解性能和良好的稳定性。通过材料制备、材料物化表征及其在电Fenton处理废水中的应用,让学生深刻理解电催化体系中电极材料结构等对有机污染物降解的影响。

3.3 实验教学特点

本实验针对水环境污染与治理研究领域,结合学生的认知水平和教师的科研课题,选取热门的MOF材料为研究对象,设计了Fe₇S₈/C材料的合成及其电催化降解RhB的综合实验。其教学学时为8 h,4人为

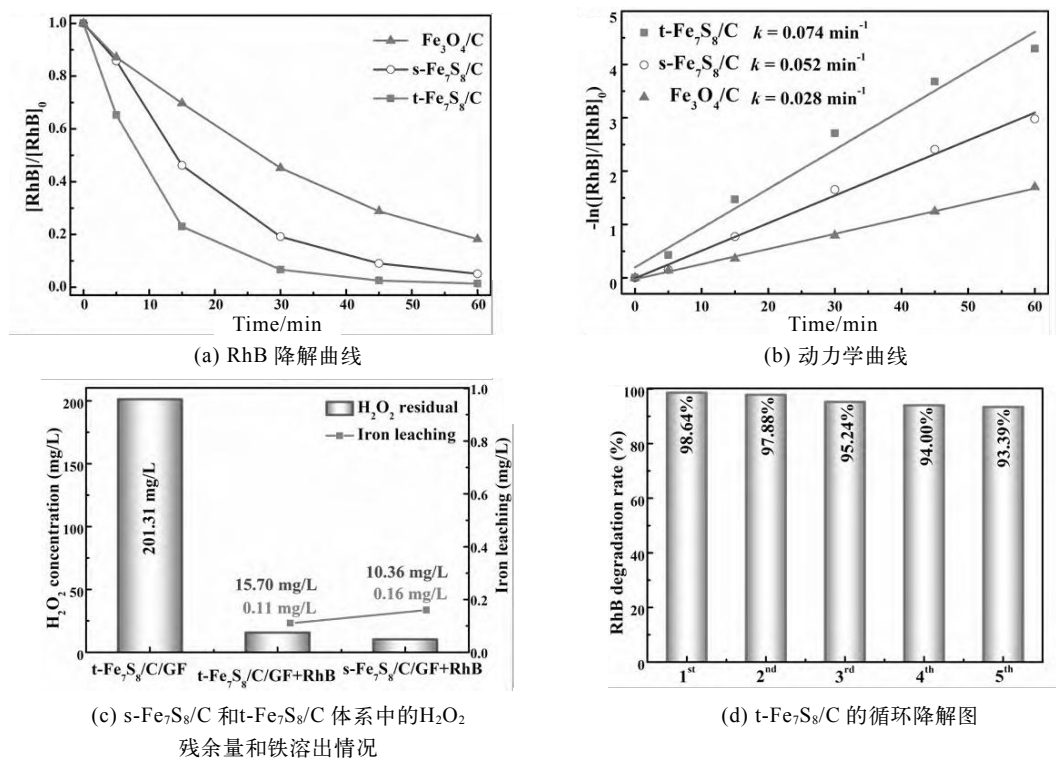


图3 Fe₃O₄/C、s-Fe₇S₈/C 和 t-Fe₇S₈/C 在 H 池体系中电催化性能分析图

一组,全班共分 6 组。每组的具体分工由组员讨论而定,建议分工如下:1 人负责 XRD 和 XPS 表征及数据分析;1 人负责 SEM 和 TEM 表征及数据处理;2 人负责降解性能测试及相关数据处理。以每组为单位,自行调研文献,设计实验方案,并以 PPT 的形式展示完整的实验报告。

本实验涉及到的基础知识涵盖广泛,包括电极制备、材料表征、电催化反应体系搭建及有机污染物降解性能测试等内容,适用于化学、材料、环境及相关专业学生的综合实验。学生通过这种科研反哺教学的体验,了解 MOF 及其衍生材料合成和电化学水处理技术的同时,还感受到化学、材料学和环境学科等多学科交叉在材料制备和表征等方面的创造力和实用性。该综合实验有助于启发学生观察细节,探究科学本质,培养学生多方位的研究思维和追根求源的科研素养。

4 结语

本实验以 MOF 材料为出发点,设计合成了 Fe₇S₈/C/GF 电芬顿阴极。本实验所涉及材料制备与表征、电催化降解性能测试等,操作安全、易重复,将该实验引入本科实验教学中,实现了科研反哺教学,有效促进科教融合,能让学生掌握相关理论知识和实验技能的同时,激发学生对前沿科学的探索兴趣和创新思维,有利于提升人才培养质量。

参考文献:

- [1] 高圆,孙巧艳,白宇,等. 工程材料基础综合性实验的探索与实践[J]. 大学教育,2022 (07): 81-83.
- [2] 姬海鹏,王宇,张宗涛,等. 一种无机荧光材料综合实验教学设计与实践[J]. 实验技术与管理,2021,40(3): 176-180.
- [3] 邹蓓蓓,陈义. 高浓度有机废水处理技术的研究进展[J]. 化工管理,2021 (09): 40-41.
- [4] J. Xiao, J. H. Lai, R. C. Li, et al. Enhanced ultrasonically-assisted heterogeneous Fenton degradation of organic pollutants over a new copper-magnetite (Cu-Fe₃O₄/Cu/C) nanohybrid catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020 (59): 12431-12440.
- [5] Y.M. Guo, L.J. Zhang, J. T. Wang, et al. Facile method for adjustable preparation of nano-Fe₇S₈ supported by carbon as the anode for enhanced lithium/sodium storage properties in Li/Na-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019 (322): 134763.

作者简介:①肖娟(1986-),女,湖南娄底人,工学博士,副研究员,研究方向为环境电催化,E-mail:sdfqqli@126.com。
②宋树芹(1976-),女,河南鹤壁人,理学博士,教授,研究方向为能源化学,通讯作者,E-mail:stsssg@mail.sysu.edu.cn。
基金项目:中山大学本科教学质量与教学改革工程项目。