

溶液燃烧法制备 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 及光催化性能研究

熊晓滢¹, 曹知勤^{1,2*}, 左承阳¹

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:以硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)为原料, 甘氨酸为燃料, 通过溶液燃烧合成法制备 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 探究不同甘氨酸的量对 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末的制备以及光催化性能的影响, 并以有机溶剂亚甲基蓝为污染源, 测试其光催化性能。对粉末样品进行了 XRD 检测, 并找到甘氨酸的最佳用量。结果表明: 当甘氨酸与硝酸铁的摩尔比为 4 时, 对亚甲基蓝的光催化性能最好, 完全降解初始浓度 0.002%、0.004%、0.006% 亚甲基蓝的时间分别为 40、60、70 min, 并进行了动力学分析, 认为降解过程受扩散步骤控制。以葡萄糖作为添加剂可有效提高 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末的催化活性, 当添加量为 1 g 时, 完全降解初始浓度为 0.004% 的亚甲基蓝所需时间缩短至 50 min, 降解效率提高了 16.7%。

关键词:高熵氧化物; 溶液燃烧法; 光催化; 降解率

中图分类号: TG139.0614

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)05-0177-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.05.024

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Study on combustion solution prepared $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and their photocatalytic performance

Xiong Xiaoying¹, Cao Zhiqin^{1,2*}, Zuo Chengyang¹

(1. Vanadium and Titanium College, Panzhihua University, Sichuan 617000, Panzhihua, China; 2. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Vanadium and Titanium Resources in Sichuan Province, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Using cobalt nitrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), iron nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), manganese nitrate ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) as raw materials and glycine as fuel, $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ was prepared by solution combustion synthesis. The preparation and catalytic performance of $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder with different mount of glycine were investigated. The organic solvent methylene blue was used as the pollution source to test its photocatalytic performance. The powder samples were detected by XRD, and the optimum amount of glycine was found. The results showed that when the molar ratio of glycine to iron nitrate was 4, of methylene blue achieved the best photocatalytic performance. The time for complete degradation of 0.002%, 0.004%, and 0.006% methylene blue was 40 minutes, 60 minutes, and 70 minutes, respectively. The kinetic analysis was also carried out. Glucose as the additives can effectively improve $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}$

收稿日期: 2023-07-12

基金项目: 省级大学生创新试验项目 (介孔高熵过渡金属氧化物的制备及催化性能研究, 立项编号: S202311360047)。

* 通讯作者: 曹知勤, 1987 年出生, 女, 四川泸州人, 博士研究生, 副教授, 通讯作者, 主要从事钒钛功能材料研究, E-mail: cao_zhi_qing@163.com。

$\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder in the catalytic activity. When the adding glucose amount is 1 g, the required time for fully biodegradable initial concentration of 0.004% MB is 50 minutes, and degradation efficiency increased by 16.7%.

Key words: high entropy oxides, solution combustion, photocatalysis, degradation rate

0 引言

随着科学技术的进步,工业发展不断加快,在全球经济蓬勃发展的同时,环境污染问题也不断加剧,其中,水资源的污染尤为严峻。据统计,地球上仅0.29%~0.49%的淡水资源可以供人类使用,工业生产中不可避免地需要排出大量废水^[1],而工业废水一旦排放不合理将对生态环境造成不可逆转的影响,甚至危害到人们的身体健康^[2]。废水污染通常来源于工业生产过程中的各种有机污染物,其中包括动植物纤维、油脂、糖类、有机酸、染料等,这些有机物消耗水中氧的同时还会发生腐败发酵,使细菌滋生,水体持续恶化,传统的物理吸附^[3-4]和简单的化学处理^[5-6]对水体污染的处理情况不容乐观,因此,科学家们探索出一种更为高效、节能的处理方法——光催化技术^[7]。

光催化技术对环境十分友好,利用太阳能,通过紫外光或可见光激发半导体催化剂,催化降解水中有机物^[8],具有良好的降解有机物的效果,相比于其他传统的方法,光催化技术成本低廉、操作简单,无需其他电子受体,是一种高效、无选择性的处理方法。高熵氧化物近几年在光催化领域受到国内外科学家的广泛关注。高熵氧化物是指将五种或五种以上的金属或非金属氧化物以等摩尔或近摩尔比通过相互固溶的方法得到单一晶体结构的氧化物。高熵氧化物由于具有特殊的热力学高熵效应、结构晶格畸变效应、动力学迟滞扩散效应、组元协同增效作用在催化过程中表现出良好的性能^[9-11]。尤其高熵效应会导致多种金属元素与氧元素的协同作用,在晶格内部产生较大的点阵畸变并留下丰富的氧空位,可扩大催化剂表面活性面积并暴露出更多的催化活性位点,可降低反应的能垒,有效地提高催化反应速率。而高熵氧化物因其禁带窄,且表面积大,具有介孔结构的利用率性质,能更好的吸收可见光,并且成本低廉,重复利用率高,被认为是一种优良的光催化剂^[12]。其制备方法主要包括喷雾热解法、共沉淀法、固相反应合成法等^[12]。这些制备方法存在优点的同时也有许多不足,比如制备成本高、制备工艺复杂、

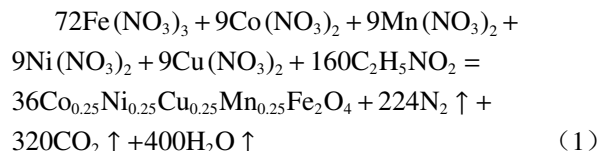
容易混入杂质等。溶液燃烧法是相对于自蔓延高温合成而提出的新材料制备技术,是低温燃烧合成与湿化学法相结合的产物,通过改变燃料的配比,制备出晶粒大小不同的物质^[12],其制备周期短,制作方法简单,原料能够达到原子及分子级别的均匀混合^[13],但目前对高熵氧化物应用研究较少。

目前高熵氧化物主要有尖晶石型、岩盐型或钙钛矿型等结构^[14],多样的晶体结构又进一步增加了其在不同催化领域中的应用潜能。笔者采用溶液燃烧合成法制备尖晶石型的 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末并研究其光催化降解性能。

1 试验

1.1 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末的制备及表征

根据溶液燃烧合成原理和化学推进剂原理,硝酸铁、硝酸锰、硝酸钴、硝酸铜和硝酸镍为氧化剂,甘氨酸为燃料,即还原剂,发生如式(1)所示的反应得到产物。



对溶液燃烧合成而言,燃料和氧化剂配比对制备产物的影响较大^[15],且由前期研究基础可知制备 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 需在富燃料体系,因此设计了如表1所示的原料配比方案。试验所用原料均为分析纯,称取硝酸铁(4.04 g)、硝酸锰(0.474 g)、硝酸钴(0.364 g)、硝酸铜(0.302 g)、硝酸镍(0.363 g),再根据表1的配比称取相应的甘氨酸作为燃烧剂。原料溶于装有100 mL去离子水的500 mL烧杯中并利用电炉加热至沸腾,蒸发并发生反应,反应在5~10 min内完成,制备出不同燃料和氧化剂配比下的粉末。

1.2 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末光催化试验

采用光催化技术,将不同甘氨酸与硝酸铁的摩尔比 ϕ 值的 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末分别降解不同浓度(0.002%、0.004%、0.006%)的亚甲基蓝,亚甲基蓝吸收波长是亚甲基蓝分子在紫外-可见吸

收光的最大波长, 波长范围在 600 ~ 665 nm, 吸收峰值在 630 nm 左右。通过降解时间长短找出最优 φ 值, 并绘制出动力曲线。在最优 φ 值下, 进一步探讨 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末对不同初始浓度亚甲基蓝的降解情况; 以及添加葡萄糖对粉末的改性效果。

2 试验与结论

2.1 不同 φ 值对 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 制备的影响

根据表 1 的数据, 通过改变燃料与氧化剂之比制备出不同的 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末。反应溶液在加热过程中会产生如下现象: 当温度不断升高, 溶液开始沸腾, 并不断冒出气泡, 随后溶液开始变得粘稠, 并发出声响, 当水分基本被蒸发完时, 烧杯中逸出白烟, 烧杯中的物质粘度增加并发生反应, 最终形成黑色蓬松状的样品。

在制备不同 φ 值的 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$

粉末过程中发现, 随着燃料与氧化剂比值的增加, 产物的蓬松度逐渐变化, $\varphi=4$ 时蓬松度最好, 这是因为比值增加, 溶液燃烧反应过程中释放的热量使体系中气体挥发剧烈, 从而使其合成 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末的比表面积大。XRD 物相分析结果表明, 产物均为尖晶石结构, 其中 $\varphi=4$ 的样品结果如图 1 所示, 该物质 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 与天然矿物尖晶石 MgAl_2O_4 的晶体结构相同^[16], 为尖晶石型结构, 面心立方晶体。

表 1 试验原料及配比
Table 1 The raw materials and ratio

编号	甘氨酸与硝酸铁的摩尔比 φ	加量/g					
		硝酸铁	硝酸锰	硝酸钴	硝酸镍	硝酸铜	甘氨酸
1	3	4.04	0.474	0.364	0.363	0.302	2.25
2	4	4.04	0.474	0.364	0.363	0.302	3.00
3	5	4.04	0.474	0.364	0.363	0.302	3.75
4	6	4.04	0.474	0.364	0.363	0.302	4.50

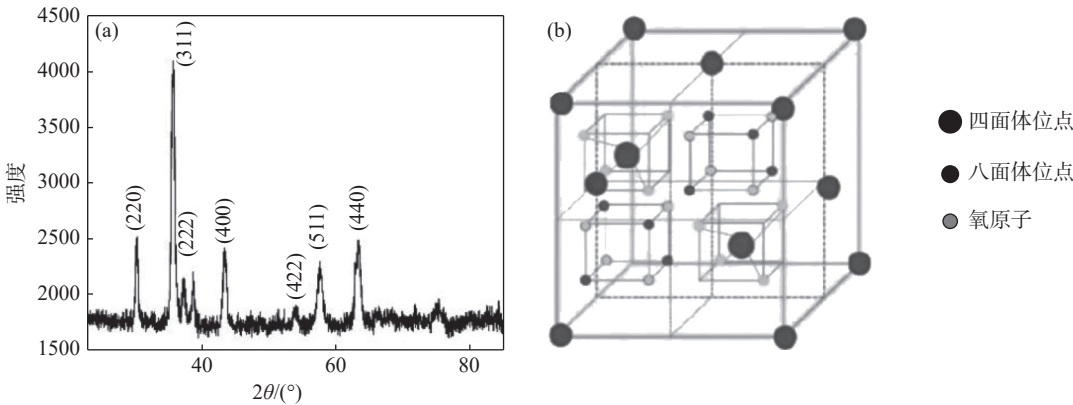


图 1 (a) 产物的 X 射线衍射图谱 ($\varphi=4$), (b) 尖晶石型结构
Fig. 1 (a) X-ray diffraction pattern of product ($\varphi=4$), (b) a spinel structure

2.2 不同 φ 值对 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 催化性能的影响

光-芬顿反应以 Fe^{2+} 为催化剂, H_2O_2 为氧化剂, 通过 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$, 具有较高的氧化还原电位 ($E=2.8\text{ V}$), 仅次于强氧化性的氟 ($E=3.3\text{ V}$), 足够降解及矿化大多数有机污染物^[17-18]。笔者采用直接光催化技术, 将不同摩尔比的 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末作为光催化剂, 在电子天平上称取该粉末 0.05 g, 并加入 100 mL 初始浓度为 0.0040 % 的亚甲基蓝溶液, 再加入 1 mL H_2O_2 溶液, 将该溶液倒入反应器中, 并放在磁力搅拌器上, 打开氙光灯模拟光源, 每 10 min 取一次样品, 随着时间的推移, 该溶液颜色逐渐变浅, 将取好的样品用高速离心机进行离心, 然后取上层清液, 将其用比色皿盛好, 放入紫外线分光光度计中, 测定其吸光率。

图 2 显示, $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的降解有一定的催化作用, 完全降解亚甲基蓝的时间先减少后上升, $\varphi=4$ 时的催化效果最好, 只需要 60 min 就可以完全降解。这也表明随着甘氨酸用量的增加, 材料光催化性能呈现先上升后下降的趋势。这是因为溶液燃烧反应过程中, 会在短时间内释放大量的气体, 这些气体对燃烧产物具有分散作用, 也是热量传递的载体, 甘氨酸的用量将会影响燃烧反应的燃烧速率, 合适的甘氨酸添加量可以在一定程度上促进样品均匀化, 但如果甘氨酸加入量太少, 燃烧速度太慢, 单位时间产气量小, 热量不能很好地散发, 会导致热量分布不均匀, 局部形成了大粒度粒子, 不利于形成高表面积的催化材料; 甘氨酸添加量较多时, 燃烧速率较快, 短时间内放出大量热,

热量来不及扩散出去,又使得局部的温度较高,晶体长大,使样品的粒度分布不够均匀。

用 $\varphi=4$ 时的 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末降解初始浓度 0.004 0% 亚甲基蓝的结果如图 3 所示,随着时间的推移,溶液由蓝色变为无色。在 60 min 时,亚甲基蓝的有机溶液吸收率几乎接近于零,说明亚甲基蓝的有机溶液几乎完全降解。

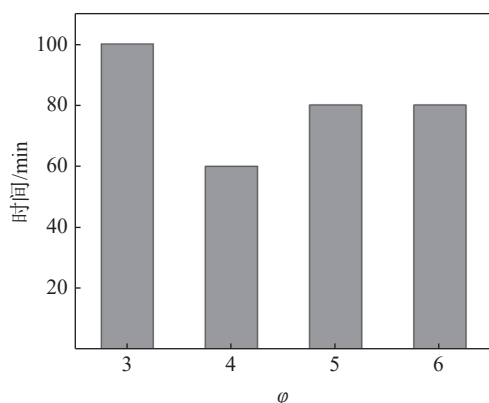
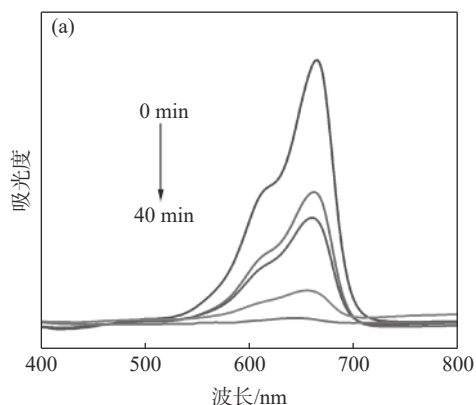


图 2 不同 φ 值样品降解时间对比

Fig. 2 Comparison of degradation time of different φ value sample



2.3 动力学分析

将 φ 值为 4 的 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末分别用来降解 0.002%、0.006% 的亚甲基蓝溶液,结果如图 4 所示,完全降解需约 40 min 和 70 min。查阅文献可知,通常情况下该过程应符合一级反应动力学方程^[19]。

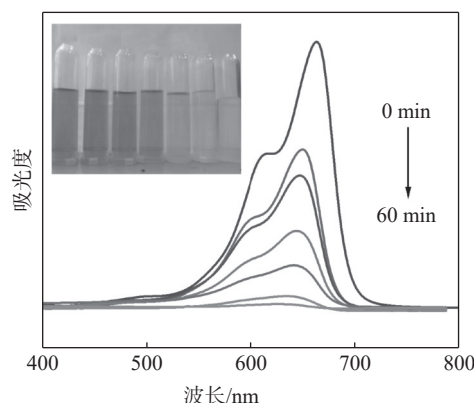


图 3 $\varphi=4$ 的 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 降解初始浓度为 0.004% 的亚甲基蓝

Fig. 3 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\varphi=4$) degradation of initial concentration of 0.004% MB

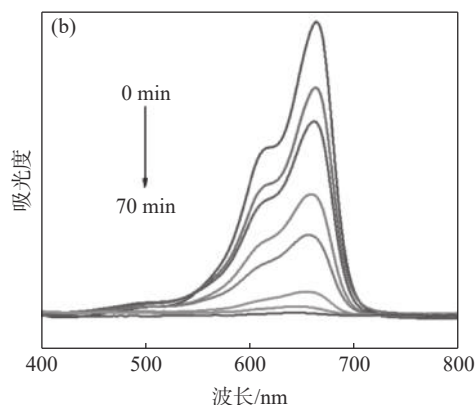


图 4 (a) $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 降解初始浓度为 0.002% 的亚甲基蓝; (b) $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 降解初始浓度为 0.006% 的亚甲基蓝

Fig. 4 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\varphi=4$) degradation of different initial concentration of MB: (a) 0.002%, (b) 0.006%

$$\ln(D/D_0) = -kt \quad (2)$$

其中, D_0 为降解前溶液的吸光度; D 为降解后溶液的吸光度; k 为一级动力学速率常数; t 为反应时间, min。

用动力学方程对 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 对不同浓度的亚甲基蓝溶液的光催化降解数据进行拟合,拟合结果如图 5 所示。各浓度拟合的 R^2 值均接近于 1,表明催化剂对亚甲基蓝的降解符合 Langmuir-Hinshelwood 一级动力学方程,其降解过程是受扩散步骤控制的^[20]。 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 降解 0.002%、0.004%、0.006% 的亚甲基蓝的动力学常数 k 分别为 0.096 97、0.077 15、0.062 47 min^{-1} ,证

明该物质对亚甲基蓝的降解速率受亚甲基蓝浓度的影响, k 值越大,反应速率越快,亚甲基蓝浓度为 0.002% 时, k 值最大,说明亚甲基蓝浓度越低降解速率越快。

2.4 添加葡萄糖对 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 光催化性能的影响

研究表明葡萄糖能有效提高氧化物的催化活性^[21]。葡萄糖分解得到的碳具有还原作用可以增加催化剂表面 Fe^{2+} 的含量。 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 表面 Fe^{2+} 所占的比例增多,可以催化 H_2O_2 生成更多的 $\cdot\text{OH}$,从而提高 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的催化降解效果。因此研究了葡萄糖的加量对 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}$

$\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 光催化性能的影响。

在 φ 值为 4 的 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末基础上添加不同含量葡萄糖(加量分别为 0.5、1、1.5 g)进行改性,其对亚甲基蓝的降解结果如图 6 所示。由图 6 可知,加入 0.5、1 g 葡萄糖后,完全降解初始浓度为 0.004% 亚甲基蓝溶液分别需要 55、50 min,降解效率随着葡萄糖用量的增加而增加。说明通过葡萄糖作为添加剂进行改性可以提高 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末的光催化性能。但是当加入 1.5 g 葡萄糖后,降解效率下降,降解时间为 80 min。主要原因是加入的葡萄糖过多,反应产生的热量不能使之完全反应,影响催化剂的结构,导致催化活性降低。因此,加入 1 g 葡萄糖时的量最佳,能提高 16.7% 的光催化效率。

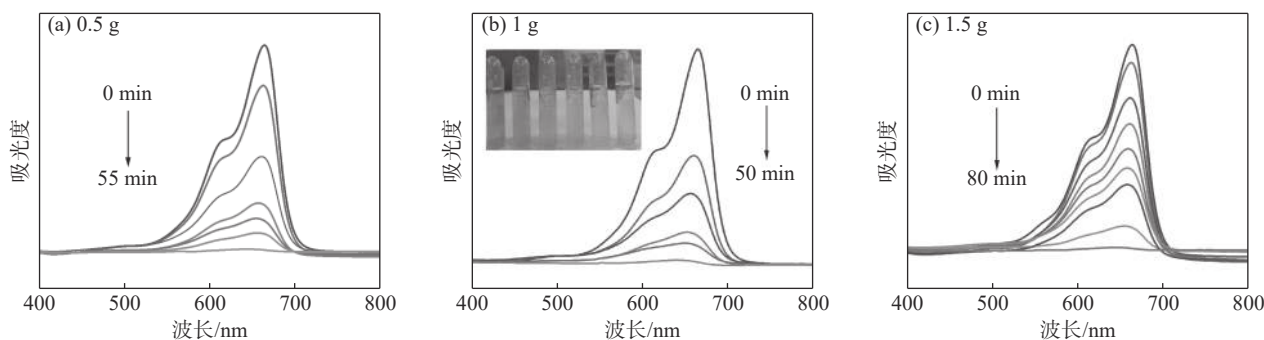


图 6 不同葡萄糖添加量改性后的 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 降解初始浓度 0.004% 的亚甲基蓝

Fig. 6 Degradation of initial concentration of 0.004% MB by adding different amounts of glucose modified $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$

综上,采用溶液燃烧合成法能够快速制备出 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末且具有良好的光催化降解性能,通过适量的葡萄糖改性能有效提高 $\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末的催化活性,为光催化高效去除水体中的抗生素及染料污染物提供新的思路,具有重要的环境和社会价值,对于保护环境、治理污染和实现可持续发展具有积极意义。

3 结论

以硝酸铁、硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铜、甘氨酸为原料,采用溶液燃烧法制备 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末,探究其光催化性能,通过改变甘氨酸的量制备出不同的 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末,并对其进行光催化试验,得到以下结论:

1) 以硝酸盐为试验原料,甘氨酸为燃料,采用溶

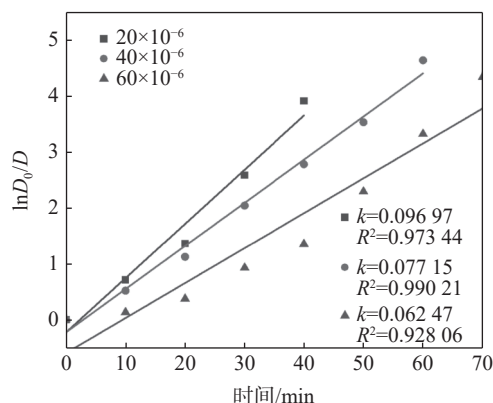


图 5 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 降解不同初始浓度亚甲基蓝溶液的动力学曲线

Fig. 5 The kinetics curve for $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ degradation of different initial concentration

液燃烧法成功制备了尖晶石型的 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末。

2) 甘氨酸与硝酸铁的摩尔比 φ 对 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末的催化性能有较大影响, $\varphi=4$ 时的催化效果最好,降解初始浓度为 0.004% 亚甲基蓝溶液只需 60 min。

3) 对 $\varphi=4$ 的 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末光催化降解进行了动力学分析,降解过程是受扩散步骤控制的。

4) 添加适量的葡萄糖能有效提高催化剂的催化效率,添加 1 g 葡萄糖时 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末的催化效率可提高 16.7%。

5) 下一步可开展 $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末在降解抗生素及抑菌等领域的应用。

参考文献

- [1] Yang Xujun, Lu Yongming, Zhu Jie. Discussion on several issues of industrial wastewater treatment and reuse[J]. Shanxi Chemical Industry, 2023, 43(5): 246-247, 252.
(杨旭军, 陆永明, 朱杰. 工业废水处理再利用若干问题的探讨[J]. 山西化工, 2023, 43(5): 246-247, 252.)

- [2] Zheng Xianglei. Research on visible light catalytic oxidation and photo Fenton oxidation for the degradation of organic compounds in water [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020.
(郑祥雷. 可见光催化氧化与光芬顿氧化降解水中有机物的研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.)
- [3] Yang Jiayi. Research progress on adsorption treatment of printing and dyeing wastewater[J]. Chemical Fiber and Textile Technology, 2022, 51(12): 55-57.
(杨佳怡. 吸附法处理印染废水的研究进展 [J]. 化纤与纺织技术, 2022, 51(12): 55-57.)
- [4] Li Liying. Application of activated carbon adsorption technology in water treatment[J]. Chemical Management, 2020(23): 116-117.
(李栗莹. 活性炭吸附技术在水处理中的应用 [J]. 化工管理, 2020(23): 116-117.)
- [5] Cao Chunping. Chemical precipitation ion exchange method for treating aluminum containing organic acid wastewater[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2015.
(曹春萍. 化学沉淀—离子交换法处理含铝有机酸废水 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2015.)
- [6] Xu Jie. Research on the application of chemical processes in wastewater treatment[J]. Information Recording Materials, 2023, 24(2): 55-57.
(许杰. 化学工艺在废水处理中的应用研究 [J]. 信息记录材料, 2023, 24(2): 55-57.)
- [7] Huang Maojuan, Yang Li. Research progress on photocatalytic degradation of organic pollutants in water environment[J]. Chemical Engineer, 2022, 36(6): 78-81.
(黄茂娟, 杨利. 光催化降解水环境中有机污染物的研究进展 [J]. 化学工程师, 2022, 36(6): 78-81.)
- [8] Chen Renhua. Preparation of TiO_2 and Ag_3PO_4 based composite materials and their photocatalytic degradation performance for organic pollutants[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2022.
(陈仁华. TiO_2 与 Ag_3PO_4 基复合材料的制备及其对有机污染物的光催化降解性能研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2022.)
- [9] You Zijuan, Chen Hanlin. Research progress in the synthesis and catalytic application of high entropy oxides[J]. Materials Review, 2023, 7: 1-18.
(游子娟, 陈汉林. 高熵氧化物合成及催化应用研究进展 [J]. 材料导报, 2023, 7: 1-18.)
- [10] Liu Wenqiang. Preparation of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ by solution combustion method and its selective catalytic oxidation of cyclohexane [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019.
(刘文强. 溶液燃烧法制备 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及其选择性催化氧化环己烷的研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.)
- [11] Zhang Yang, Zou Qin, Li Yanguo, *et al.* Research progress and prospects of high entropy oxides[J]. Diamond and Abrasive Engineering, 2022, 42(1): 30-41.
(张扬, 邹芹, 李艳国, 等. 高熵氧化物的研究进展与展望 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2022, 42(1): 30-41.)
- [12] Li Jiake, Cheng Kai, Liu Xin, *et al.* The effect of fuel/oxidant ratio on the morphology and photocatalytic performance of ZnO ultrafine powder[J]. Journal of Ceramics, 2013, 34(3): 299-304.
(李家科, 程凯, 刘欣, 等. 燃料/氧化剂比值对 ZnO 超细粉体形貌和光催化性能的影响 [J]. 陶瓷学报, 2013, 34(3): 299-304.)
- [13] Xiang Houzheng, Quan Feng, Li Wenchao, *et al.* Research progress on the preparation and application of high entropy oxides[J]. Journal of Process Engineering, 2020, 20(3): 245-253.
(项厚政, 权峰, 李文超, 等. 高熵氧化物的制备及应用研究进展 [J]. 过程工程学报, 2020, 20(3): 245-253.)
- [14] Zhang Yue. Preparation and electrocatalytic performance of spinel/rock salt type high entropy oxides[D]. Nanjing: Southeast University, 2022.
(章粤. 尖晶石/岩盐型高熵氧化物的制备与电催化性能 [D]. 南京: 东南大学, 2022.)
- [15] Sánchez FAL, Almeida W L, Sousa V C. An investigation of fuel precursors and calcination temperature to obtain mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) powders by solution combustion synthesis[J]. Ceramics International, 2023, 49(10): 15726-15733.
(桑切斯 FAL, Almeida W L, Sousa, V C. 溶液燃烧合成钙铝石 ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) 粉末的燃料前驱体和煅烧温度研究 [J]. 陶瓷国际, 2023, 49(10): 15726-15733.)
- [16] Ge Ming, Hu Zheng, He Quanbao. Application of advanced oxidation technology based on spinel shaped ferrite in organic wastewater treatment[J]. Chemical Progress, 2021, 33(9): 1648-1664.
(葛明, 胡征, 贺全宝. 基于尖晶石型铁氧体的高级氧化技术在有机废水处理中的应用 [J]. 化学进展, 2021, 33(9): 1648-1664.)
- [17] Hu Yin. Research on catalytic Fenton deep treatment of printing and dyeing wastewater using pyrite cinder[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
(胡银. 硫铁矿烧渣催化类 Fenton 深度处理印染废水研究 [D]. 上海: 东华大学, 2014.)
- [18] Chen Xiaoyang. Research on the degradation of typical organic pollutants in water using advanced oxidation technology based on sulfate free radicals [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007.
(陈晓阳. 基于硫酸自由基的高级氧化技术降解水中典型有机污染物研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2007.)
- [19] Xiao Kaibang, Xu Weicheng, Liang Fawen, *et al.* Research on the performance of Mo source modified graphite nitride carbon ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) activated peroxymonosulfate for visible light degradation of Rhodamine B[J]. Journal of Environmental Science, 2021, 41(9): 3521-3534.
(肖开棒, 许伟城, 梁发文, 等. Mo 源改性石墨相氮化碳 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 活化过一硫酸盐可见光降解罗丹明 B 的性能研究 [J]. 环境科学学报, 2021, 41(9): 3521-3534.)
- [20] Liu Yanhong, Ma Xiaoguang, Zhu liye, *et al.* Preparation and performance study of C/Tb co doped TiO_2 photocatalyst[J]. Journal of Molecular Science, 2022, 38(6): 478-485.
(刘艳红, 马晓光, 朱丽叶, 等. C/Tb 共掺杂 TiO_2 光催化剂的制备及性能研究 [J]. 分子科学学报, 2022, 38(6): 478-485.)
- [21] Liu Yuhui. Preparation of glucose modified iron oxide and its Fenton catalytic performance [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2017.
(刘玉惠. 葡萄糖改性铁氧化物的制备及其芬顿催化性能 [D]. 石家庄: 河北师范大学, 2017.)