

钒掺杂磁铁矿对亚甲基蓝的吸附性能研究

钟远红^{1,2}, 梁晓亮^{1,2}, 朱建喜¹, 何宏平^{1*}, 袁鹏¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用共沉淀硝酸盐氧化法合成了不同掺杂量的钒掺杂磁铁矿 ($\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$, $x < 0.4$), 并运用化学分析、X 射线衍射 (XRD)、BET 比表面积测试、傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 以及 N_2 和空气气氛下的热重-差示扫描量热分析 (TG-DSC) 等手段对合成的 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 进行了结构表征. 结果显示, 合成的 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 为立方晶系尖晶石结构, 钒离子主要类质同像替换八面体位上的 Fe^{3+} . 合成的 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 是纳米级的磁性材料, 晶粒尺寸为 28 ~ 35 nm. 钒掺杂作用增加了磁铁矿的表面羟基量. 吸附实验结果表明, 在中性 pH 下, $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的饱和吸附量随钒掺杂量的增加明显增大, 其吸附等温线符合 Langmuir 方程. $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的吸附反应主要在前 25 min 内完成, 动力学曲线符合准二级动力学方程. 此外, 提高溶液的 pH 有利于 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的吸附.

关键词: 钒掺杂磁铁矿; 合成; 表征; 亚甲基蓝; 吸附

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)06-1568-07

Adsorption of Methylene Blue onto Vanadium-Doped Magnetite

ZHONG Yuan-hong^{1,2}, LIANG Xiao-liang^{1,2}, ZHU Jian-xi¹, HE Hong-ping¹, YUAN Peng¹

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A series of vanadium-doped magnetite ($\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$, $x < 0.4$) synthesized by an oxidation-precipitation method, were characterized using chemical analysis, X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), as well as thermogravimetric and differential scanning calorimetry (TG-DSC) analyses. The obtained results show that the synthetic $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ has spinel structure while vanadium mostly replaces Fe^{3+} in the octahedral sites. The synthetic $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ is magnetic material, with crystal size ranging from 28 to 35 nm. The substitution of vanadium in the magnetite structure increases the amount of surface hydroxyls. The experimental adsorption results indicate that, in neutral pH condition, the maximum adsorption capacities of $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ increase obviously with the increase of vanadium concentration in magnetite while the adsorption isotherm complies well with the Langmuir model. The adsorption of methylene blue (MB) on $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ can get equilibrium in the first 25 min, supporting a pseudo-second order equation. Moreover, the rise of the solution pH value results in an increase of the adsorption capability of MB on $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$.

Key words: vanadium-doped magnetite; preparation; characterization; methylene blue (MB); adsorption

印染废水具有成分复杂、色泽深、毒性大、可生化性差等特点, 现有的废水处理技术往往不能取得很好的净化效果. 吸附法是治理印染废水的主要途径之一, 但它所面临的一个重要瓶颈就是吸附材料的回收利用非常困难.

已有研究表明^[1], 磁铁矿对有机污染物具有一定的吸附能力, 因其具有强磁性, 在使用过程中易于回收再利用. 另外, 磁铁矿还具有分布广泛、储量丰富、环境相容性好等优点^[2], 被认为是具有广阔应用前景的吸附材料. 在自然界中, 天然磁铁矿种类繁多, 钒、钼、铬等过渡金属元素往往会以掺杂或固溶等形式赋存于磁铁矿中^[3-6]. 最近, 杨士建等^[7]研究发现, 钒离子掺杂能有效提高磁铁矿对亚甲基蓝的吸附性能, 同时, 磁铁矿吸附性能的增强, 也提高了其对亚甲基蓝的异相 Fenton 降解作用. 钒磁磁

铁矿是自然界中分布非常广泛的磁铁矿类型之一, 钒和钼往往同时赋存在磁铁矿结构中. 既然钒掺杂能有效提高磁铁矿对亚甲基蓝的吸附性能, 那么钒的掺杂是否也有同样的效果? 该问题的解决将有助于了解钒磁磁铁矿在环境修复领域中的应用前景, 为探讨该类磁铁矿对有机污染物的吸附性能与其催化降解作用之间的关系奠定基础, 同时也利于提高对有机污染物在地球表面迁移转化过程的认识.

本实验合成了一系列不同掺杂量的钒磁铁矿,

收稿日期: 2009-08-28; 修订日期: 2009-12-17

基金项目: 中国科学院知识创新重要方向项目 (KZCX2-YW-112); 国家自然科学基金项目 (40773060); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2006AA03Z337); 广东省自然科学基金项目 (7006316)

作者简介: 钟远红 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: yuanhong_zhong@126.com

* 通讯联系人, E-mail: hehp@gig.ac.cn

并采用多种表征手段对其晶体化学特征及物理化学性质进行了表征,同时选择亚甲基蓝作为目标污染物,研究了 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的吸附能力及其影响因素.

1 材料与方法

1.1 钒掺杂磁铁矿的制备

根据相关文献对磁铁矿合成方法的报道^[8,9],本研究采用共沉淀硝酸盐氧化法合成了 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$,具体方法为:①取适量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于稀盐酸溶液中,加热至 $90 \sim 100^\circ\text{C}$,再加入数滴 80% 的水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),且保持溶液 pH 值在 1.0 以下. ②将等体积的偏钒酸铵 (NH_4VO_3)、NaOH 和 NaNO_3 的混合溶液,以一定速率滴入含铁溶液中,搅拌. 待滴加完毕后,反应体系在 90°C 下恒温 1 h,冷却至室温. 溶液中的 Fe 和 V 的总浓度约为 0.45 mol/L ,整个反应在氮气保护下进行. ③离心分离出 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$,洗涤,反复操作 4 次,并在 100°C 下真空干燥 24 h.

用上述方法合成磁铁矿(碱溶液中不加入偏钒酸铵). 所有样品粉碎,过 200 目筛,密封保存,备用.

1.2 钒掺杂磁铁矿的结构表征

邻菲罗啉光度法测定 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 中的总铁含量,重铬酸钾标准溶液滴定法测定 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 中的亚铁含量, Fe^{3+} 的含量由上述两者之差得到. $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 中的钒含量用磷钨钒酸光度法^[10,11]测定.

XRD 在 Bruker D8 Advance X 射线粉末衍射仪上完成,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, Cu K α 靶.

用 ASAP2020 自动吸附仪对样品进行比表面积测试. 采用容量法以氮气为吸附介质,在液氮温度 77 K 下进行吸附.

FTIR 在 Bruker Vector 70 红外光谱仪上完成,采用溴化钾粉末压片法,谱图采集范围为 $4000 \sim$

370 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 64 次.

TG-DSC 在 Netzsch STA 409-PC Luxx 型同步热分析仪上完成. 反应气氛为空气或 N_2 ,气体流量为 60 mL/min . 升温范围为 $30 \sim 1000^\circ\text{C}$,坩埚材质为 Al_2O_3 . 吸附实验完成后,分离出的固体样品在 100°C 下真空干燥 24 h,再进行热分析测试.

1.3 吸附实验

称取 0.02 g $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 于锥形瓶中,移入 20 mL 系列浓度的亚甲基蓝溶液,用一定浓度的 H_2SO_4 和 NaOH 溶液调节 pH 值, 25°C 下以 1000 r/min 搅拌 24 h;取一定量溶液到 25 mL 离心瓶中, 3500 r/min 离心分离 5 min 后准确移取一定量上清液分析亚甲基蓝 ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$) 的浓度,计算吸附量. 以上实验均重复 2~3 次.

$\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的吸附量 q_e 通过下式计算:

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e)V/m \quad (1)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g ; ρ_0 为溶质初始浓度, mg/L ; ρ_e 为溶质平衡浓度, mg/L ; V 为溶液体积, L ; m 为吸附剂的质量, g .

2 结果与讨论

2.1 合成 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 的结构表征

2.1.1 化学分析

合成 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 的化学分析结果见表 1, 计算得出各样品相应的 x 值和化学式. 结果显示, 当 V 进入磁铁矿结构后, 铁的总含量随着钒含量的增加明显减小, 尤其是 Fe^{3+} 的质量分数逐渐减小, 表明 V 进入了磁铁矿结构中, 并主要类质同像替换 Fe^{3+} . Fe_3O_4 中的 Fe^{2+} 质量分数小于其理论值 (24.1%), 表明样品中的 Fe^{2+} 部分被氧化. 此外, 其他样品中的 Fe^{2+} 的质量分数也明显小于其理论值, 表明这些样品也存在部分 Fe^{2+} 被氧化的现象. 特别是样品 $\text{Fe}_{2.84}\text{V}_{0.16}\text{O}_4$, Fe^{2+} 的质量分数明显少于其他样品, 说明其氧化程度更高.

表 1 合成 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 的化学分析结果¹⁾
Table 1 Chemical analysis results of the synthetic $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$

$\omega(\text{V})/\%$	$\omega(\text{Fe})/\%$	$\omega(\text{Fe}^{2+})/\%$	$\omega(\text{Fe}^{3+})/\%$	化学式	样品名
0.00	72.3	14.7	57.6	$\text{Fe}_{0.61}^{2+}\text{Fe}_{2.39}^{3+}\text{O}_4$	Fe_3O_4
3.55	68.7	10.9	57.8	$\text{Fe}_{0.45}^{2+}\text{Fe}_{2.39}^{3+}\text{V}_{0.16}\text{O}_4$	$\text{Fe}_{2.84}\text{V}_{0.16}\text{O}_4$
5.71	66.6	17.0	49.5	$\text{Fe}_{0.70}^{2+}\text{Fe}_{2.04}^{3+}\text{V}_{0.26}\text{O}_4$	$\text{Fe}_{2.74}\text{V}_{0.26}\text{O}_4$
7.71	64.6	17.7	46.9	$\text{Fe}_{0.73}^{2+}\text{Fe}_{1.93}^{3+}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$	$\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$

1) $\omega(\text{V})$ 、 $\omega(\text{Fe})$ 、 $\omega(\text{Fe}^{2+})$ 和 $\omega(\text{Fe}^{3+})$ 分别表示 V、总 Fe、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的质量分数

2.1.2 XRD 分析

图 1 为 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ ($x < 0.4$) 的 X 射线衍射图。 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 的系列衍射峰与磁铁矿的标准卡 (JCPDS: 19-0629) 基本吻合, 衍射图谱没有发生明显变化, 说明钒掺杂没有明显改变磁铁矿的晶体结构^[12-14], 合成的 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 为立方晶系尖晶石结构。将样品的系列衍射峰指标化后, 计算得出系列 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 的晶胞参数 a_0 变化不大, 均约为 0.84 nm。这主要归因于 V 与 Fe 的离子半径相近^[13], 而 a_0 的细微变化则与钒离子的掺杂作用和 Fe^{2+} 部分被氧化有关。此外, 通过 Scherrer 公式计算发现, 各样品的晶粒尺寸变化不大, 为 28 ~ 35 nm。比表面积测试表明各样品的比表面积相差也不大, 为 26 ~ 41 m^2/g 。

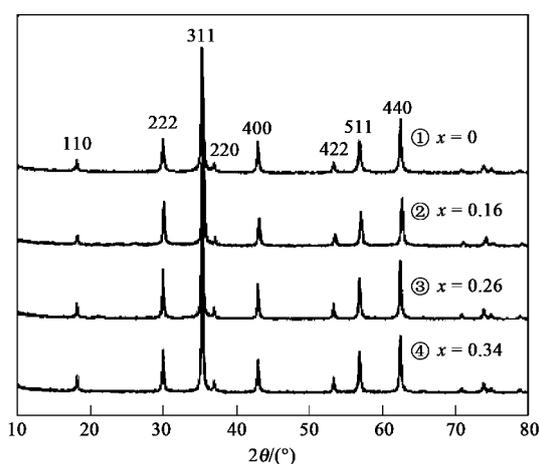


图 1 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of synthetic $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$

2.1.3 FTIR 分析

铁氧化物的傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 特征峰主要位于 $800 \sim 370 \text{ cm}^{-1}$, 故对 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 的 FTIR 研究主要集中在 $1000 \sim 370 \text{ cm}^{-1}$ (图 2)。在 Fe_3O_4 的 FTIR 中 (曲线①), 主要特征峰的中心位于 590 cm^{-1} 和 408 cm^{-1} , 分别归属于磁铁矿四面体和八面体中的 Fe—O 伸缩振动^[15]。随着钒掺杂量的增加, 归属于四面体上的 Fe—O 伸缩振动峰基本不变, 而归属于八面体的 Fe—O 伸缩振动峰则向高波数方向漂移, 这说明 V 主要占据八面体位置^[15]。此吸收峰的漂移则主要归因于 V 和 Fe 的电负性差异。当 V 进入磁铁矿八面体后, 由于 V 和 Fe 对电子的静电引力不一样, 使得八面体中 M—O 的键强和键长发生变化, 从而导致其特征峰发生漂移^[16]。另外, 由于在 $1000 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 范围

内没有出现 V^{5+} 的特征峰, 表明样品中钒离子的价态低于 +5 价^[15]。

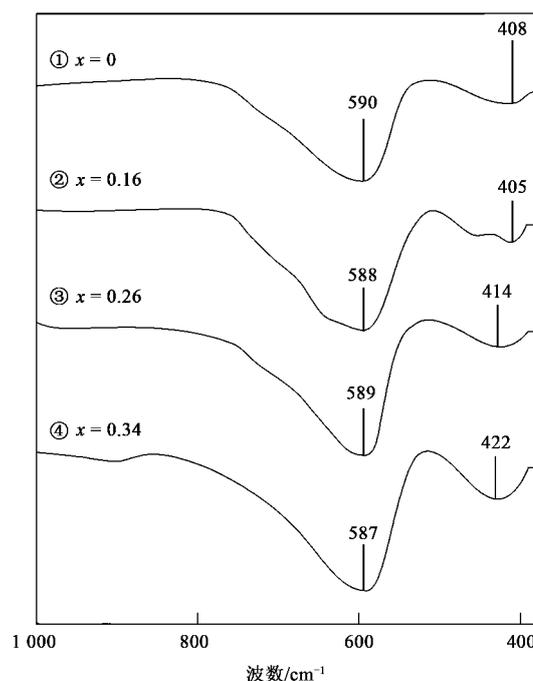


图 2 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR spectra of $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$

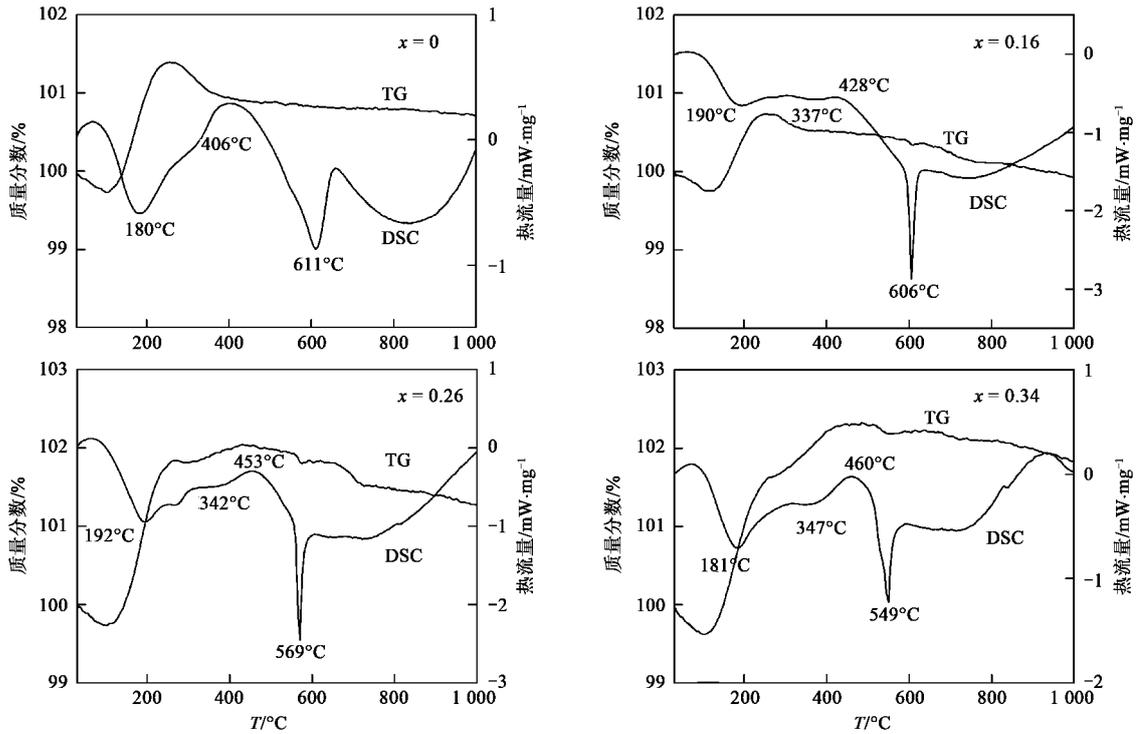
2.1.4 热分析

在 N_2 气氛下, 各样品在 $30 \sim 180^\circ\text{C}$ 、 $180 \sim 400^\circ\text{C}$ 范围内均出现微小失重, 分别与脱水、脱羟基过程有关, 且归属于脱羟基过程的失重量随钒含量增加而增加, 说明 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 的表面羟基量随钒掺杂量的增加而增多。

图 3 为空气气氛下, $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 样品的 TG-DSC 曲线。 Fe_3O_4 ($x=0$) 在 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 范围内的增重主要与样品中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 形成磁赤铁矿有关^[5, 15], DSC 曲线在 180°C 也出现了相应的放热峰。TG 曲线在 $250 \sim 450^\circ\text{C}$ 范围内出现的失重归属于脱羟基反应, 但在此温度范围内, 随着钒掺杂量的增加, 逐渐从失重转为增重, 这主要是因为存在钒离子的氧化现象, 表明样品中的钒离子价态低于 +5 价, 这与红外分析结果是一致的, 且与天然磁铁矿中钒的价态是相似的。同时, 在 DSC 曲线的相应温度段出现了微弱放热峰, 且出现温度随着钒掺杂量的增加而升高。在 611°C 的放热峰则归属于磁赤铁矿向赤铁矿的转变^[9], 其出现温度随着钒掺杂量的增加而逐渐下降。

2.2 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 吸附亚甲基蓝的实验研究

2.2.1 吸附动力学

图3 空气气氛下, $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 的 TG-DSC 曲线Fig. 3 TG-DSC curves of $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ under air

为了探讨 $\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$ 吸附亚甲基蓝的动力学过程,研究了吸附时间对吸附效率的影响,并用准二级动力学方程对实验数据进行模拟分析. 准二级动力学方程最常用的线性表达式为^[17-19]:

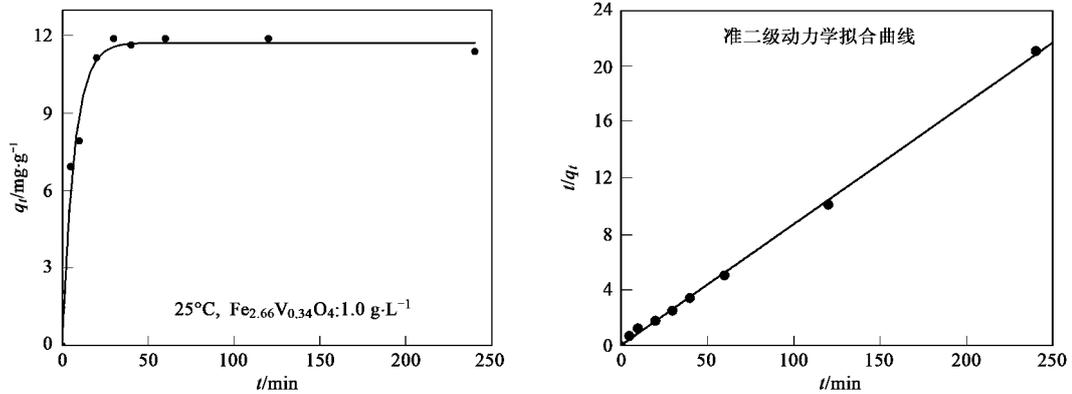
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中, q_t 为吸附过程中任意时间的吸附量, mg/g ; q_e 为平衡吸附量, mg/g ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$. 利用 t/q_t 与 t 的关系,运用线性回归分

析方法计算相应的参数.

图4为中性条件下, $\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$ 对浓度为 100 mg/L 亚甲基蓝溶液的吸附动力学曲线及其相应的准二级动力学拟合曲线. 可以看出, $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的吸附反应在前 25 min 内完成.

线性回归分析的相关性 $R^2 > 0.999$, 所得到的平衡吸附量值 (11.55 mg/g) 与实验值 (11.39 mg/g) 很接近,说明 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的吸附过程很好地符合准二级动力学方程.

图4 中性条件下, $\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的吸附动力学曲线Fig. 4 Adsorption kinetic curve of MB on $\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$ in neutral condition

2.2.2 吸附等温线

本研究探讨了 pH 值对 $Fe_{3-x}V_xO_4$ 吸附性能的影响。由于 $Fe_{3-x}V_xO_4$ 的表面位可发生质子化和去质子化反应,故其表面酸碱性可以用质子电位零点 (pH_{ZPC}) 来量度。由酸碱电位滴定法测定的结果显示,当初始悬浮液的浓度为 1.0 g/L 时, $Fe_{3-x}V_xO_4$ 的 pH_{ZPC} 均在 6.96 ~ 7.05 之间,也即当 $pH > 7.05$ 时, $Fe_{3-x}V_xO_4$ 表面带负电荷。

图 5 为不同 pH 值下, $Fe_{2.66}V_{0.34}O_4$ 对亚甲基蓝的吸附性能比较。可以看出,对于阳离子型染料亚甲基蓝,碱性条件更有利于吸附,其吸附量随着 pH 值的升高而增大。这是因为在碱性条件下,亚甲基蓝以一价季胺盐离子基团 MB^+ 形式存在^[20],而 $Fe_{3-x}V_xO_4$ 表面带负电荷,静电引力的加强使 $Fe_{3-x}V_xO_4$ 对亚甲基蓝的吸附作用得到提高。而当溶液为酸性时, MB^+ 会部分质子化生成 MBH^{2+} , 阳离子浓度提高^[20],但此时 $Fe_{3-x}V_xO_4$ 表面也带正电荷,

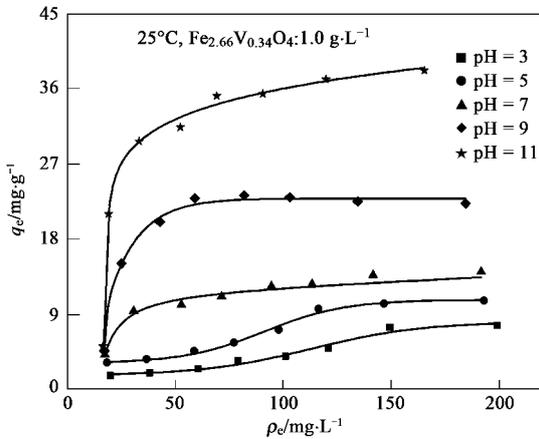
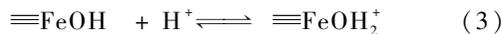


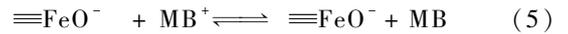
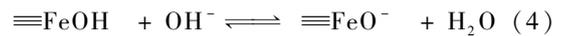
图 5 不同 pH 值下, $Fe_{2.66}V_{0.34}O_4$ 的吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherms of MB on $Fe_{2.66}V_{0.34}O_4$ at different pH values

静电斥力加强导致吸附性能降低,不利于吸附反应的进行。其反应过程可以表示如下。

$pH < pH_{ZPC}$:



$pH > pH_{ZPC}$:



为了探讨亚甲基蓝在 $Fe_{3-x}V_xO_4$ 上的吸附等温模型,描绘了中性条件下 $Fe_{3-x}V_xO_4$ 对亚甲基蓝的吸附等温线。由式(1)计算亚甲基蓝的平衡吸附量,再进行 Langmuir 等温吸附模型的拟合(图 6),得出各样品的吸附等温式及相关参数(见表 2)。

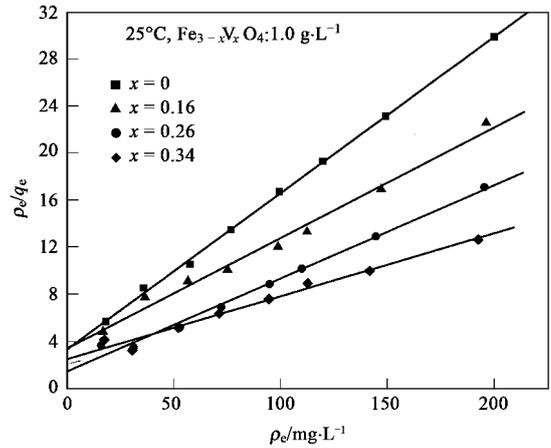


图 6 Langmuir 吸附等温模型拟合曲线
Fig. 6 Fitting curves of Langmuir isotherm models

从图 6 可以看出, $Fe_{3-x}V_xO_4$ 对亚甲基蓝的吸附符合 Langmuir 模型。由于 Langmuir 吸附等温模型与 R_L 的值有关,表 2 显示 $0 < R_L < 1$,说明吸附剂表面与吸附质之间存在促进吸附的引力作用^[21, 22]。经对比发现, $Fe_{3-x}V_xO_4$ 的吸附能力随着钒掺杂量增加而增强,饱和吸附量分别为 7.52、10.6、12.6 和 18.7 mg/g,显现明显的上升趋势。相关研究发现,亚甲基蓝主要通过和吸附剂表面上的羟基型功能基结合形成较复杂的络合物被吸附^[23]。由于金属离子的掺杂会使磁铁矿内部晶格中出现缺陷^[24],其电荷不足需要通过吸附羟基来达到平衡。在本研究中,钒的掺杂增加了磁铁矿的表面羟基量,从而增强了磁铁矿对亚甲基蓝的吸附能力。

表 2 Langmuir 等温吸附式及拟合参数¹⁾

Table 2 Langmuir adsorption isotherm and the fitting parameters

样品	$q_e/mg \cdot g^{-1}$	$q_{max}/mg \cdot g^{-1}$	等温吸附式	R^2	R_L
Fe_3O_4	6.69	7.52	$\rho_e/q_e = 3.346 + 0.133\rho_e$	0.999	0.56 ~ 0.11
$Fe_{2.84}V_{0.16}O_4$	8.67	10.6	$\rho_e/q_e = 3.426 + 0.0940\rho_e$	0.994	0.65 ~ 0.16
$Fe_{2.74}V_{0.26}O_4$	11.4	12.6	$\rho_e/q_e = 1.471 + 0.0792\rho_e$	0.996	0.48 ~ 0.09
$Fe_{2.66}V_{0.34}O_4$	15.1	18.7	$\rho_e/q_e = 2.515 + 0.0536\rho_e$	0.989	0.70 ~ 0.19

1) q_e 为平衡吸附量; q_{max} 为饱和吸附量; ρ_e 为吸附平衡浓度; R_L 为分离因子,无量纲常数

2.2.3 吸附亚甲基蓝后 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 的 TG-DSC 分析

为了研究亚甲基蓝在 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 表面上的吸附过程对吸附剂表面性质的影响,对吸附亚甲基蓝后的 $\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$ 进行了 TG-DSC 研究.

图 7 为 N_2 气氛下,亚甲基蓝的 TG-DSC 曲线.可以看出,随着温度上升,亚甲基蓝出现了 3 段明显的失重,即在 $30 \sim 180^\circ\text{C}$ 、 $180 \sim 280^\circ\text{C}$ 以及 $280 \sim 800^\circ\text{C}$ 分别发生了脱水、脱羟基和分解反应;同时,在 DSC 曲线上的相应温度段也分别出现了吸热峰或放热峰.其中,在 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 出现的强吸热峰则可能与亚甲基蓝分解后的产物在高温下发生相变有关.

图 8 为 N_2 气氛下, $\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$ 吸附亚甲基蓝前后的 TG 曲线.对比吸附前后 $\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$ 的 TG 曲线发现,在 $30 \sim 800^\circ\text{C}$ 范围内, $\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$ 失重量从吸附前的 2.00% 增加至吸附后的 13.32%. 所增加的失重量归属于亚甲基蓝的分解反应,这与亚甲基蓝的吸附量相符合,表明有亚甲基蓝吸附在钒掺杂磁铁矿上.

此外,吸附亚甲基蓝后的 $\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$ 在 $180 \sim 280^\circ\text{C}$ 和 $280 \sim 800^\circ\text{C}$ 这 2 个温度段出现了明显的失重现象.其中, $180 \sim 280^\circ\text{C}$ 的失重归属于脱羟基反应.此时,脱羟基量比吸附前明显减少,表明 $\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$ 的表面羟基量减少,这也说明亚甲基蓝是通过与羟基作用吸附在磁铁矿上.在 $280 \sim 800^\circ\text{C}$ 范围内的失重则归属于吸附在 $\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$ 上的亚甲基蓝的分解反应.

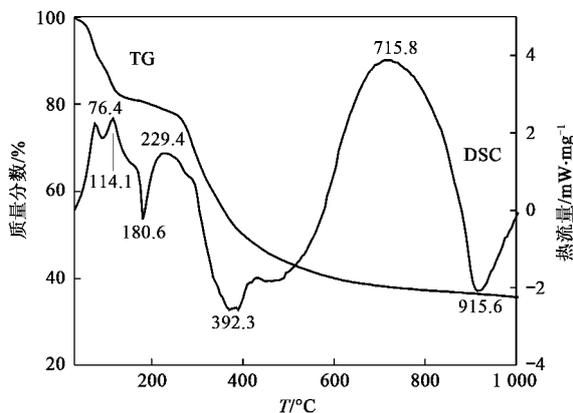


图 7 N_2 气氛下,MB 的 TG-DSC 曲线

Fig.7 TG-DSC curves of MB under N_2

3 结论

(1) 合成 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 为立方晶系尖晶石结构,V 主要类质同像替换八面体上的 Fe^{3+} . 合成的

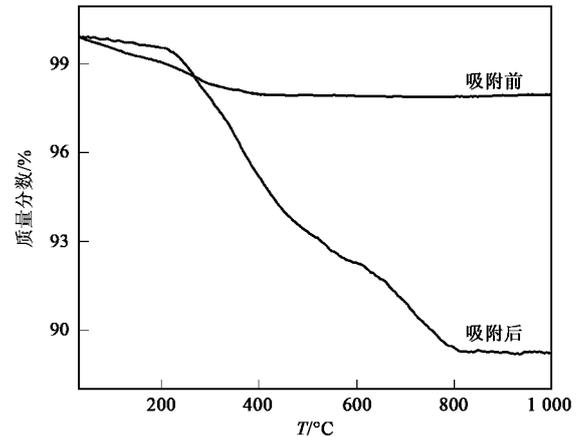


图 8 N_2 气氛下,吸附 MB 前后 $\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$ 的 TG 曲线

Fig.8 TG curves for $\text{Fe}_{2.66}\text{V}_{0.34}\text{O}_4$ before and after adsorbing MB under N_2

$\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 是纳米级的磁性材料,晶粒尺寸大小均为 $28 \sim 35 \text{ nm}$.

(2) 钒的掺杂导致磁铁矿的晶胞参数和热稳定性均发生了一定程度的变化,并增加了磁铁矿表面的羟基量.随着钒掺杂量的增加, $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的吸附容量呈明显的上升趋势.另外,提高溶液 pH 能增强 $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的吸附能力.

(3) 中性条件下, $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_4$ 对亚甲基蓝的吸附等温线符合 Langmuir 方程,其吸附反应主要在前 25 min 内完成,其动力学曲线符合准二级动力学方程.

参考文献:

- [1] Andreozzi R, D'Apuzzo A, Marotta R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide [J]. *Water Res*, 2002, **36**(19): 4691-4698.
- [2] Hermanek M, Zboril R, Medrik N, *et al.* Catalytic efficiency of iron (III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: Competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(35): 10929-10936.
- [3] Costa R C C, Lelis M F F, Oliveira L C A, *et al.* Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions [J]. *J Hazard Mater*, 2006, **129**(1-3): 171-178.
- [4] Costa R C C, Lelis M F F, Oliveira L C A, *et al.* Remarkable effect of Co and Mn on the activity of $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H_2O_2 [J]. *Catal Commun*, 2003, **4**(10): 525-529.
- [5] Magalhaes F, Pereira M C, Botrel S E C, *et al.* Cr-containing magnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$: The role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the stability and reactivity towards H_2O_2 reactions [J]. *Appl Catal A-gen*, 2007, **332**(1): 115-123.

- [6] Menini L, Pereira M C, Parreira L A, *et al.* Cobalt and manganese-substituted ferrites as efficient single-site heterogeneous catalysts for aerobic oxidation of monoterpene alkenes under solvent-free conditions [J]. *J Catal*, 2008, **254** (2): 355-364.
- [7] 杨士建, 何宏平, 吴大清, 等. 钛掺杂磁铁矿吸附去除水中亚甲基蓝的研究 [J]. *地学前缘*, 2008, **15**(6): 151-154.
- [8] Yu W, Zhang T L, Zhang J G, *et al.* The synthesis of octahedral nanoparticles of magnetite [J]. *Mater Lett*, 2006, **60** (24): 2998-3001.
- [9] Liu X M, Fu S Y, Xiao H M. Fabrication of octahedral magnetite microcrystals [J]. *Mater Lett*, 2006, **60**(24): 2979-2983.
- [10] 王海舟. 铁矿石分析 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 144-146.
- [11] 孙淑媛, 孙龄高, 殷齐西, 等. 矿石及有色金属分析手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 104.
- [12] Mohapatra M, Pandey B, Upadhyay C, *et al.* Effect of Ni doping on the properties of fine magnetite particles [J]. *J Magn Magn Mater*, 2005, **295**(1): 44-50.
- [13] Junior I L, Millet J M M, Aouine M, *et al.* The role of vanadium on the properties of iron based catalysts for the water gas shift reaction [J]. *Appl Catal A-gen*, 2005, **283**(1-2): 91-98.
- [14] Kim K J, Choi S L, Lee H J, *et al.* Evolution of structural and optical-absorption properties in $V_xFe_{3-x}O_4$ [J]. *Solid State Commun*, 2007, **143**(6-7): 285-288.
- [15] Nohair M, Aymes D, Perriat P, *et al.* Infrared spectra-structure correlation study of vanadium-iron spinels and of their oxidation-products [J]. *Vib Spectrosc*, 1995, **9**(2): 181-190.
- [16] Nivoix V, Gillot B. Preparation, characterization and reactivity toward oxygen of new nanosized vanadium-iron spinels [J]. *Solid State Ionics*, 1998, **111**(1-2): 17-25.
- [17] Ho Y S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods [J]. *Water Res*, 2006, **40**(1): 119-125.
- [18] Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2004, **276**(1): 47-52.
- [19] Ho Y S, McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood [J]. *Process Saf Environ*, 1998, **76** (B2): 183-191.
- [20] 赵小蓉, 杜冬云, 陆晓华. 累托石对亚甲基蓝吸附性能的研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2003, **19**(4): 337-342.
- [21] Crini G. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer [J]. *Dyes Pigments*, 2008, **77**(2): 415-426.
- [22] Hall K R, Eagleton L C, Acrivos A, *et al.* Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions [J]. *Ind Eng Chem Fundam*, 1966, **5**(2): 212-223.
- [23] Al-Ghouti M A, Khraisheh M A M, Ahmad M N M, *et al.* Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **165** (1-3): 589-598.
- [24] Nivoix V, Perriat P, Tailhades P, *et al.* Reactivity of nanosized iron-vanadium spinels towards oxygen and cation distribution [J]. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule B-Mecanique Physique Chimie Astronomie*, 1997, **325** (5): 279-286.