

外加磁场对 $Mn_xCo_yO_z/C@NF$ 磁性电极印染废水降解性能的影响研究

叶 洋, 吴 松, 常江楠, 高凯文, 刘毅峰, 王海人*, 屈钧娥

湖北大学材料科学与工程学院 湖北 武汉

收稿日期: 2022年11月30日; 录用日期: 2023年1月14日; 发布日期: 2023年1月19日

摘要

制备了一种高比表面积的 $CoMn-MOF@NF$ 磁性电极材料，并将之高温碳化获得 $Mn_xCo_yO_z/C@NF$ 多孔骨架材料电极。对比研究了外加磁场对泡沫镍、氧化泡沫镍、碳钢、304不锈钢以及 $Mn_xCo_yO_z/C@NF$ 作为阳极使用降解甲基橙模拟印染废水的影响。研究表明: 200 mT恒定外加磁场对无磁性304不锈钢和弱磁性氧化泡沫镍材料的电催化降解效率几乎无正向促进效果，但提高了顺磁性的泡沫镍材料和铁磁性碳钢材料的电催化降解效率，而 $Mn_xCo_yO_z/C@NF$ 磁性电极材料的电催化效率受外加磁场的影响最大，催化降解效率提高了30.97%。

关键词

磁性材料电极, 外加磁场, 电催化降解, 模拟印染废水

Effect of External Magnetic Field on Degradation Performance of Magnetic Electrode NF to Dyeing Wastewater

Yang Ye, Song Wu, Jiangnan Chang, Kaiwen Gao, Yifeng Liu, Hairen Wang*, Jun'e Qu

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Received: Nov. 30th, 2022; accepted: Jan. 14th, 2023; published: Jan. 19th, 2023

Abstract

A kind of $CoMn-MOF@NF$ magnetic electrode material with high specific surface area was pre-

*通讯作者。

文章引用: 叶洋, 吴松, 常江楠, 高凯文, 刘毅峰, 王海人, 屈钧娥. 外加磁场对 $Mn_xCo_yO_z/C@NF$ 磁性电极印染废水降解性能的影响研究[J]. 材料科学, 2023, 13(1): 12-18. DOI: 10.12677/ms.2023.131002

pared and carbonized at high temperature to prepare $Mn_xCo_yO_z/C@NF$ porous skeleton electrode. The effects of magnetic field on the degradation of methyl orange wastewater using nickel foam, nickel oxide foam, carbon steel, 304 stainless steel and $Mn_xCo_yO_z/C@NF$ as anode were studied. The results show that the electrocatalytic degradation efficiency of non-magnetic 304 stainless steel and weakly magnetic oxidized nickel foams can hardly be promoted by 200 mT constant external magnetic field. However, the electro-catalytic degradation efficiency of paramagnetic nickel foam and ferromagnetic carbon steel was improved, and the electro-catalytic efficiency of $Mn_xCo_yO_z/C@NF$ magnetic electrode material was most affected by the applied magnetic field, the catalytic degradation efficiency was increased by 30.97%.

Keywords

Magnetic Electrode, Applied Magnetic Field, Electrocatalytic Degradation, Simulated Printing and Dyeing Wastewater

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着经济的发展和人民生活水平的不断提高，我国的工业废水排放量也在与日俱增，由此导致了水环境被严重的破坏。在众多的工业废水中，印染废水是一类重要的工业废水污染源，其年排放量在全国工业废水排放总量中大约占 6%。中国作为印染行业的大国，印染废水的减排任务也是极其艰巨，环境压力巨大[1]。印染废水具有以下特点：① 排放量大、浓度高且大部分废水呈碱性，COD 值高，色泽重；② 水质波动范围大，随着印染厂的生产工艺和所用染料、纺织品种类和管理水平的不同而变化；③ 除了酸、碱外，废水中的大部分污染物是天然或者合成的有机物；④ 可生化性非常差；⑤ 大部分废水中含有毒有害物质，例如印花雕刻废水中便含有六价的铬元素毒害性十分大[2] [3]。

目前，对于印染废水降解，成本相对较高的化学高级氧化法应用较多，电催化降解方法还不是十分完善，虽然研究报道较多[4] [5] [6]，但实际应用较少；尤其尚未见外加磁场辅助电催化氧化降解印染废水的研究报道。现有的磁降解在污水处理方面的应用研究主要集中在磁场对生物活性的影响研究以及磁场对有机污染物吸附性能的研究[7] [8] [9] [10] [11]。针对印染废水电催化氧化法降解效率有待进一步提高的现状[12] [13] [14]，本文首先合成制备了高比表面积的 CoMn-MOF@NF 磁性催化材料，将该材料高温烧结进一步提高比表面积，获得 $Mn_xCo_yO_z/C@NF$ 电极材料，并设计构想将外加磁场作用于电化学催化降解的过程中，以探讨磁场促进电化学有机废水降解的可行性。作为对比，还将具有不同磁性的其它几种材料：泡沫镍、高温氧化泡沫镍、碳钢以及 304 不锈钢也作为电催化降解印染废水反应的阳极，探讨了在外加磁场下，这些电极材料电催化降解甲基橙模拟印染废水的性能变化特点。

2. 材料与方法

2.1. 电极材料的制备

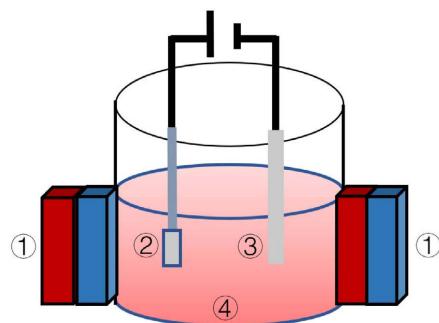
将尺寸为 $2\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ 的泡沫镍在 60°C 下用 3 M HCl 活化 30 min 以除去表面氧化层，随后用无水乙醇和去离子水冲洗 3~5 次后自然晾干。取四水氯化锰 1.8 mmol (356.24 mg)，六水硝酸钴 0.3 mmol (87.31 mg)，将金属盐(钴盐、锰盐)溶解于 10 mL DMF 中，随后加入 1 mL 无水乙醇， 100 mg DHTA 溶解

于 10 mL DMF 中，将其混合后超声 5 min 得到混合均匀溶液。转移至 25 mL 内衬聚四氟乙烯高压反应釜中，设置温度 120℃ 反应 24 h，由溶剂热法制备得到一种双金属的 MOF-74 材料，即：CoMn-MOF@NF 材料。将制备的 CoMn-MOF@NF 材料置于管式炉中，处于空气条件下以 2℃/min 加热，升温至 250℃ 后保温 2 h，常温冷却，得到 $Mn_xCo_yO_z/C@NF$ 磁性电极材料。

泡沫镍、碳钢、以及 304 不锈钢均剪裁为 2 cm × 1 cm × 0.1 cm 尺寸。泡沫镍装入石英舟内，置于管式炉中心加热温区，管式炉的温度设置程序如下：以 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率将温度升到 500℃，并且在该温度下恒温 30 min，之后随炉自然降至室温，反应过程中不通保护气体。在表面生成氧化层后，冷却得到氧化泡沫镍。泡沫镍在 60℃ 下用 3 M HCl 活化 30 min 以除去表面氧化层，其余材料用无水乙醇和去离子水冲洗 3~5 次后自然晾干，备用。

2.2. 电解池的设计及外加磁场方法

本文设计的外加磁场电催化氧化降解有机废水装置如图 1 所示。



注：① 为永磁铁，② 为阳极电极，③ 为 304 不锈钢电极，④ 为酸性甲基橙电解液

Figure 1. Electrocatalytic oxidation of organic wastewater with external magnetic field
图 1. 外加磁场辅助电催化氧化降解有机废水装置

外加磁场方法为：将电解池磁性电极的外面最贴近部位增加永久性磁铁装置给阴阳极电极两端恒定 200 mT 磁场的外部磁性环境。采用长沙天恒测控技术有限公司生产的 TD8620 手持式数字特斯拉计测试磁场强度。

2.3. 甲基橙模拟废水降解性能测试

称取 50 mg 甲基橙，7.1 g (0.05 mol) 硫酸钠，溶解于蒸馏水中，并定容为 1 L，制得浓度为 50 mg/L 的模拟甲基橙含盐废水，存放于棕色瓶中备用(0.05 mol 的硫酸钠为电解质，以增强模拟废水的电导率)。使用 0.5 mol/L 的硫酸调节该溶液 PH 值为 3。

在电化学工作站(上海辰华电化学工作站，型号：CHI660)中，采用三电极系统，分别将磁性电极材料做阳极(不锈钢板做阴极)，甘汞电极做参比电极，对 50 mg/L 的模拟甲基橙含盐废水 200 ml 进行降解测试实验，设置电解参数为恒电流极化 50 mA，每间隔 5 min 取一次水样，以得到不同降解时间后不同浓度的甲基橙模拟印染废水水样，同时采用紫外分光光度计法，测量水样中的甲基橙的浓度，然后按以下公式计算其降解率：

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

其中 C_t 为记录时间下的甲基橙浓度 C_0 为甲基橙的初始浓度即 50 mg/L，根据浓度降解梯度得到不加磁和加磁后的甲基橙浓度与降解时间的对比曲线图。

3. 结果与分析

3.1. CoMn-MOF-74 材料的微观分析

将合成的 CoMn-MOF-74 材料进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示。Co、Mn 和双金属 CoMn 的 MOF-74 催化剂的 XRD 图谱都非常相似, 均在 $2\theta = 6.8^\circ, 11.9^\circ, 21.6^\circ$ 处有明显的衍射峰, 这与文献中关于 MOF-74 晶体的报道的一致[15] [16] [17] [18], 表明成功合成了 CoMn-MOF-74 材料, 其 XRD 峰形尖锐, 说明 MOF 材料合成材料的晶型结构良好。

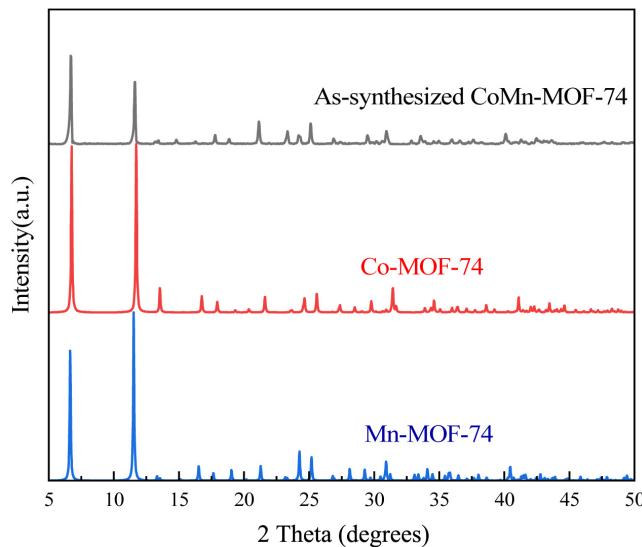


Figure 2. XRD spectra of CoMn-MOF@NF
图 2. CoMn-MOF@NF 材料的 XRD 表征图

以上双金属 MOF 材料烧结后得到的 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}$ @NF 催化剂的照片如图 3, 可见烧结后样品发生了碳化过程, 因而变黑。

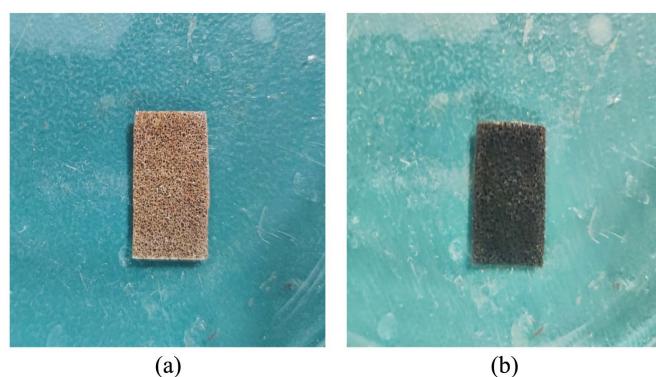


Figure 3. Photos of CoMn-MOF@NF (a) and $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}$ @NF (b)
图 3. 烧结前后样品照片: (a) CoMn-MOF@NF 材料和(b) $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}$ @NF 材料

将烧成的 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}$ @NF 材料进行 SEM 测试, 微观形貌如图 4, 并对所选框内表面由 EDS 验证其元素分布。从 SEM 形貌看, 网状结构上层覆盖的具有短棒状的框架结构即为本文合成的磁性材料, EDS 结果表明 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}$ @NF 材料中各元素分布均匀。

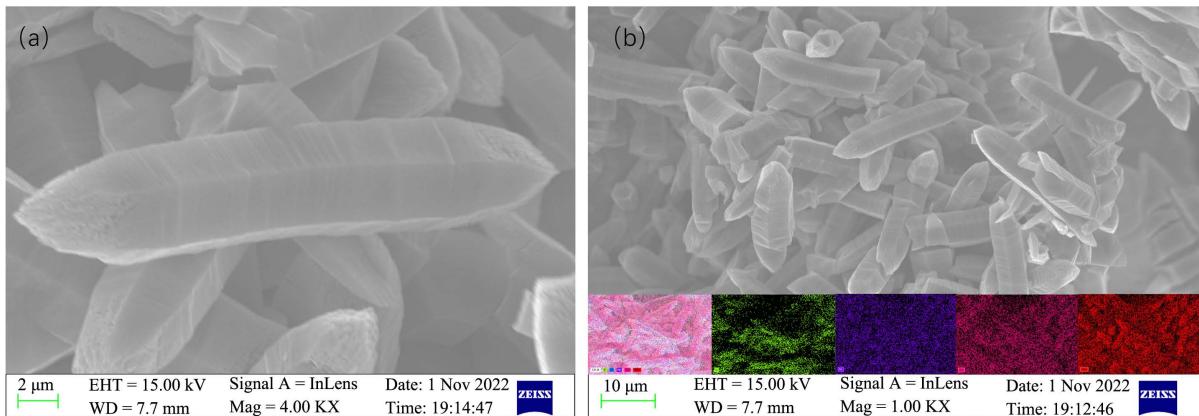


Figure 4. SEM morphologies (a) and element mapping, (b) of $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}@\text{NF}$

图 4. $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}@\text{NF}$ 的形貌图(a)以及元素面分布(b)

3.2. 材料的磁性测试结果

本文所用各材料在经过 200 mT 磁场磁化后的磁性强度测试结果见表 1。

Table 1. Magnetic strength of each material

表 1. 各材料的磁性强度(在 200 mT 外磁场磁化的情况下)

材料	泡沫镍	氧化泡沫镍	304 不锈钢	碳钢	$\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}@\text{NF}$
磁场强度	0.14 mT	0.06 mT	0.05 mT	0.28 mT	0.21 mT

对各个材料在 200 mT 磁场下进行磁化后测试磁性大小，顺磁性的物质碳钢，泡沫镍、 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}@\text{NF}$ 这三种物质均有磁性保留，且碳钢的磁性最强， $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}@\text{NF}$ 的磁性次之，泡沫镍的磁性最小；然而氧化泡沫镍、304 不锈钢的磁性几乎可以忽略。

3.3. 磁场对各电极材料甲基橙模拟印染废水降解性能的影响

图 5 中图(a)~(e)为各材料降解时，甲基橙废水浓度随降解时间的曲线图，可见：外加磁场后的氧化泡沫镍以及不锈钢做阳极对甲基橙的降解效率与未加磁场时相比基本没有什么变化，加磁场后 NF 对甲基橙的降解效率约提高了 21.8%，碳钢板做阳极时降解效率提高了 10.45%，而 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}@\text{NF}$ 电极做阳极对甲基橙的降解效率相对未加磁场时提高最为显著，增加幅度最高达到 30.97%。由表 1 碳钢、泡沫镍、 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}@\text{NF}$ 的磁性依次增强，可见磁性越强的样品，外加磁场对其催化降解的加强作用越明显。

图 5 中(f)图为无外部加磁和有外部加磁时，本文所述的不同电极材料对甲基橙的在 15 min 降解率，从(f)图可见：在无外加磁场的条件下 304 不锈钢电极对甲基橙模拟印染废水降解效果最好；外加 200 mT 的恒定外加磁场后，具有强磁性的 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}@\text{NF}$ 磁性电极对甲基橙的降解效率增加了 30.94%，超过了 304 不锈钢材料电极的降解效率；而催化效率最佳的 304 不锈钢电极材料由于本身不具有磁性，则在外加磁场下无正向的磁增强效果。另外，虽然碳钢材料在选取的材料中具有最强的磁性，但其加磁后的催化效率仍低于 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}@\text{NF}$ 磁性电极材料，其主要原因在于该电极为板块状电极，其比表面积远小于 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}@\text{NF}$ 磁性电极材料，对其催化降解作用起了较大的抑制作用。

使用 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z/\text{C}@\text{NF}$ 电极在电极两端添加 200 mT 的磁场后的电解效率提高了 30.97%。实验中发现同样外加恒电流 50 mA 下，添加磁场后其电压由 78 mV 降低为 62.4 mV，即外部磁场的存在大大提高了磁性材料催化电极对有机物的降解催化效率，同时节省了能耗，计算可知能耗降低了 20% 之多。

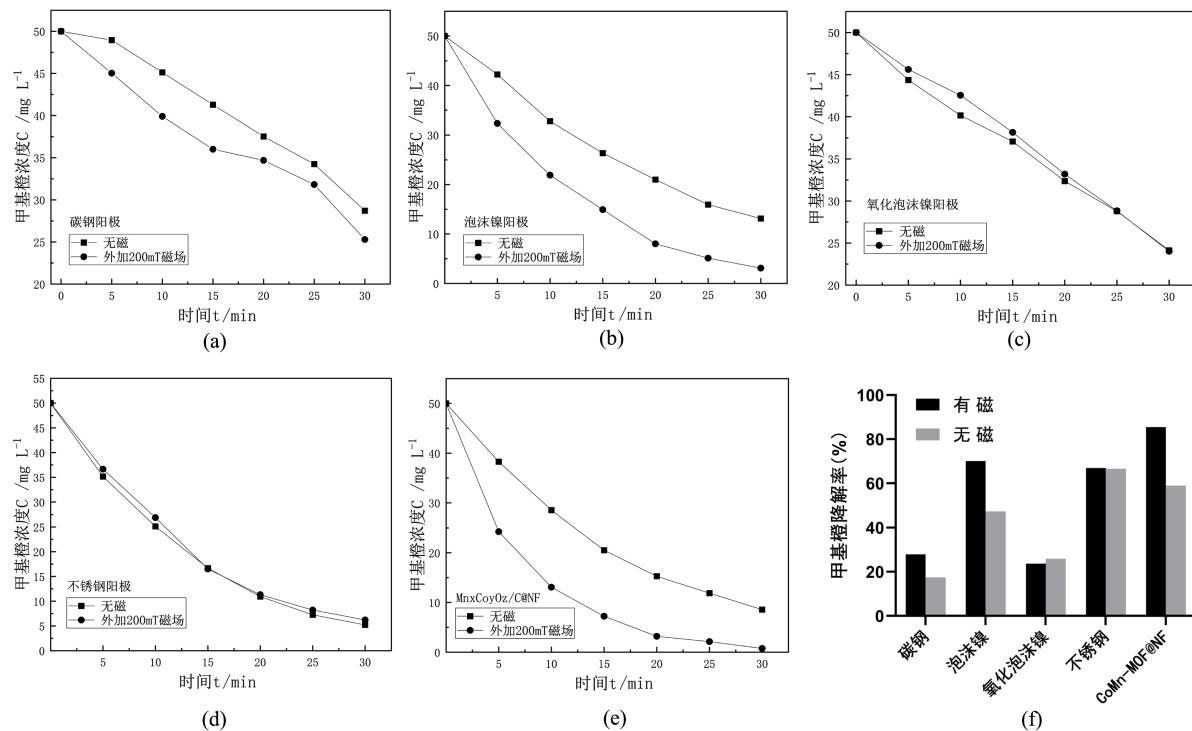


Figure 5. Degradation curve of methyl orange: (a) Carbon Steel; (b) NF; (c) NiO FOAM; (d) Stainless Steel; (e) $Mn_xCo_yO_z/C@NF$; (f) Histogram of Methyl orange degradation rate at 15 min

图 5. 甲基橙降解曲线：(a) 碳钢；(b) 泡沫镍；(c) 氧化泡沫镍；(d) 不锈钢；(e) $Mn_xCo_yO_z/C@NF$ ；(f) 15 min 甲基橙降解率柱状图

Garcés-Pineda 已经证明了外部磁场对加速电化学水氧化的积极作用，这是生产电解氢或其他太阳能燃料的关键步骤。阳极的 OER 反应作为一种自旋受限的反应，磁场有利于氧自由基在碱性条件下形成 O-O 键的过程中的平行排列。催化剂的磁性效应有一个趋势，对非磁性催化剂的影响可以忽略不计，但对高磁性催化剂(包括镍 - 铁氧化物系列)的影响最大[19]。

本研究发现该理论在污水处理中提高污水处理反应中电催化氧化的效率同样是适用的，磁场有利于氧自由基在酸性条件下形成 O-O 键的过程中的平行排列，降低了催化反应的能垒，仅需要更低的电压达到相同的电流密度，降低了能耗的同时提高了催化降解的效率，这在工业应用具有较大的应用前景。

4. 结论

外加磁场对具有顺磁性和铁磁性的电极材料的电催化氧化效率有正向的促进作用，对无磁性、弱磁性电极材料的电催化氧化效率影响很小。恒定外加磁场的情况下，电极本身具有的磁性越强，电催化氧化的正向促进作用也越强。本文提出了使用高比表面积的磁性催化材料电极，同时使用永久磁性材料外部磁加强的方法，可以大大提高电催化降解有机污染物的效率的同时节约能耗。对本合成的 $Mn_xCo_yO_z/C@NF$ 材料在提高降解率 30.97% 的情况下可节省 20% 能耗，这为解决目前工业污水电催化氧化法能耗大，成本高、推广应用困难的缺点，提供了一种新的解决途径，它是一种十分具有工业化应用前景的新方法。

参考文献

- [1] 罗灿, 张卫峰, 蔡芝斌. 印染污水集中预处理的工程设计与应用研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(9): 101-104.

- [2] Zou, X.L. (2015) Combination of Ozonation, Activated Carbon, and Biological Aerated Filter for Advanced Treatment of Dyeing Wastewater for Reuse. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 8174-8181. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4423-9>
- [3] 韩宗朔. 高效微生物在含铜废水生化处理中的应用[J]. 中国金属通报, 2019(11): 186+188.
- [4] Chaplin, B.P. (2014) Critical Review of Electrochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment Applications. *Environmental Science: Processes & Impacts*, **16**, 1182-1203. <https://doi.org/10.1039/C3EM00679D>
- [5] 邓一荣, 赵璐, 傅翔, 苏雅玲, 安晓红, 肖羽堂. 印染废水的高级氧化脱色深度处理中试[J]. 中国给水排水, 2012, 28(23): 114-116.
- [6] 邬杰, 周庶, 曹志勇, 屈钧娥, 王海人. 活性炭负载 Fe/Ni 电 Fenton 法催化氧化印染废水[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(S2): 322-326.
- [7] 陈晓明, 李定龙, 傅学峰, 马建锋, 戴娟. 磁性膨润土材料吸附处理印染废水研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(9): 141-144.
- [8] 彭晓东, 黄东, 秦强. 磁性有序介孔碳对阴离子和阳离子染料的吸附: 平衡、热力学和动力学[J]. 高分子材料科学与工程学报, 2014, 30(3): 451-456.
- [9] 马伟, 萧锦, 郭丽燕. 磁场效应在水处理中的作用与研究[J]. 工业水处理, 1997(6): 3-5+8+44.
- [10] 贺聪慧, 王祺, 梁瑞松, 王凯军. 磁强化处理技术在城市污水处理中的研究与应用进展[J]. 环境科学学报, 2021, 41(1): 54-69.
- [11] 张羽涵, 万俊力, 邓芸, 王正博, 杨正卿, 姚嘉伟, 雷超, 余志. 磁核颗粒自生成的磁絮凝除藻特性[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(10): 95-100.
- [12] 王娟, 申婷婷, 李小明, 唐玉芳, 曾光明, 杨永林. Fe(II)EDTA/H₂O₂ 电催化降解甲基橙模拟废水的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(4): 833-838.
- [13] 王海人, 叶洋, 常江楠, 王麒钧, 等. 一种外加磁场电催化降解有机污染物的方法[P]. 中国, 2022108628437. 2022-07-22.
- [14] 吴松, 王海人. 基于 MOF 材料制备 OER 催化电极 Mn₂O₃@NF 的研究[J]. 材料科学, 2022, 12(3): 202-208.
- [15] Brillas, E. and Martínez-Huitle, C.A. (2015) Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods. An Updated Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **166**, 603-643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>
- [16] Liu, Y., Zhou, X., Jia, Z., Wu, H. and Wu, G. (2022) Oxygen Vacancy-Induced Dielectric Polarization Prevails in the Electromagnetic Wave-Absorbing Mechanism for Mn-Based MOFs-Derived Composites. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2204499. <https://doi.org/10.1002/adfm.202204499>
- [17] Liu, H., Xia, G., Zhang, R., Jiang, P., Chen, J. and Chen, Q. (2017) MOF-Derived RuO₂/Co₃O₄ Heterojunctions as Highly Efficient Bifunctional Electrocatalysts for HER and OER in Alkaline Solutions. *RSC Advances*, **7**, 3686-3694. <https://doi.org/10.1002/adfm.202204499>
- [18] Nguyen, T., Boudard, M., Rapenne, L., Chaix-Pluchery, O., Carmezim, M.J. and Montemor, M.F. (2015) Structural Evolution, Magnetic Properties and Electrochemical Response of MnCo₂O₄ Nanosheet Films. *RSC Advances*, **5**, 27844-27852. <https://doi.org/10.1039/C5RA03047A>
- [19] Garcés-Pineda, F.A., Blasco-Ahicart, M., Nieto-Castro, D., López, N. and Galán-Mascarós, J.R. (2019) Direct Magnetic Enhancement of Electrocatalytic Water Oxidation in Alkaline Media. *Nature Energy*, **4**, 519-525. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0404-4>