

铁/石墨烯的制备及其对亚甲基蓝的吸附降解

杨朵¹, 李艳娟¹, 高丽¹, 杨敬贺²

(1.河南大学, 开封 475004; 2.郑州大学, 郑州 450001)

摘要: **目的** 合成铁/活性炭和铁/石墨烯材料, 将其作为催化剂考察对水中亚甲基蓝染料的吸附和降解, 制备出最优催化剂。**方法** 探讨 20 ℃ 时铁/活性炭和铁/石墨烯材料的吸附能力、降解能力以及双氧水用量对其降解效果的影响, 并研究铁/活性炭和铁/石墨烯材料的吸附模式, 计算动力学参数。**结果** 当用相同质量、不同铁含量的铁/活性炭和铁/石墨烯材料吸附同一初始浓度的亚甲基蓝溶液时, 纯活性炭和纯石墨烯的吸附效果最好, 但其催化降解能力随铁含量的增大而增强。当铁的质量分数为 20% 时的铁/活性炭和铁/石墨烯为优选催化剂, 其对亚甲基蓝的吸附符合 Freundlich 方程模型, 倾向于多层吸附。铁(20%)/石墨烯催化分解双氧水的活化能大于铁(20%)/活性炭作用时的活化能。**结论** 体系中活化能适度能避免双氧水过度快速分解, 从而可增加其对亚甲基蓝的作用时间, 提高体系的催化降解效果。

关键词: 铁; 活性炭; 石墨烯; 亚甲基蓝; 降解

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)13-0025-07

Preparation of Iron/Graphene and Their Adsorption and Degradation of Methylene Blue

YANG Duo¹, LI Yan-juan¹, GAO Li¹, YANG Jing-he²

(1.Henan University, Kaifeng 475004, China; 2.Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the optimal catalyst by synthesizing iron/activated carbon (Fe/C) and iron/graphene (Fe/G) and investigating the adsorption and degradation for the methylene blue dyes in the water with the catalyst prepared based on the afore-said synthesized materials. The adsorption and degradation ability of Fe/C and Fe/G at 20 ℃ and the influences of the amount of hydrogen peroxide on their degradation effect were discussed. The adsorption mode of Fe/C and Fe/G was researched and the kinetic parameter was calculated. When Fe/C and Fe/G of the same mass and with different iron contents were used to adsorb the methylene blue solution of the same initial concentration, and the adsorption effects of pure activated carbon and pure graphene were the best; however, their catalytic and degradation ability would be enhanced with the increase in iron content. When the mass fraction of iron was 20%, Fe/C and Fe/G were the optimal catalysts and their adsorption for methylene blue conformed to Freundlich equation model, prone to multilayer adsorption. The activation energy of iron (20%)/graphene to catalyze and degrade hydrogen peroxide was greater than that of iron (20%)/activated carbon in effect. The activation energy in the system can moderately avoid exceedingly fast decomposition of hydrogen peroxide, thus increasing the time to act upon the methylene blue and improving the catalytic and degradation ability of the system.

KEY WORDS: iron; activated carbon; graphene; methylene blue; degradation

水与人类的健康和生存息息相关, 随着工业的发展, 水污染防治已成为备受关注的问题^[1-2]。在过去的几十年里, 广泛应用的合成染料已成为潜在的环境

污染物。微生物处理水中染料是一种有效的方法, 但是微生物分解染料的过程复杂且效率较低, 人们开发了多种化学或物理的方法, 比如 TiO₂ 和 ZnO 光分解、

收稿日期: 2017-04-19

基金项目: 国家自然科学基金 (21403053, U1404503)

作者简介: 杨朵 (1991—), 女, 河南大学硕士生, 主攻绿色化学。

通讯作者: 杨敬贺 (1986—), 男, 博士, 郑州大学副教授, 主要研究方向为催化化学。

紫外超声处理、空气氧化和臭氧氧化等,但是这些方法因其较高的操作成本和高耗能难以得到广泛应用^[3]。

高级氧化是处理水污染的一个绿色有效的方法。Fenton 氧化广泛应用于水污染处理,它利用二价铁离子和双氧水产生羟基自由基。羟基自由基是一种强氧化性物种,它的氧化电势在 pH 值为 0 和 14 时分别为 2.8 和 1.9 V。Fenton 反应过程温和,使用催化剂量少,并且 Fenton 反应过程中所使用的均为环境友好型过渡金属^[4]。均相二价铁离子作为催化剂时,难以回收,无法重复利用,必将造成二次污染,而负载型多相催化剂可以较好地避免这种弊端。活性炭是疏水性吸附剂,有大量微孔,具有巨大的比表面积和复杂的孔隙结构,吸附过程是在这些孔隙中和表面上进行的,活性炭中孔隙具有可选择吸附质的作用,这是由于大分子不能进入其孔隙较小的活性炭孔径内^[5-7]。石墨烯具有堆积的多孔结构,使其具有高表面积和高孔隙体积,且其具有良好的电子导电性、热稳定性和机械强度。选择活性炭和石墨烯作为催化剂载体可有效增加催化剂与反应物的接触面积,更有利于反应的进行^[8-9]。文中实验以活性炭和石墨烯为载体,负载单质铁,将其作为催化剂对亚甲基蓝进行吸附和降解。通过对一系列不同负载量的催化剂的比较,筛选出对亚甲基蓝吸附和降解综合作用最好的催化剂,进一步研究最优催化剂与双氧水作用时的活化能,并探索它对亚甲基蓝的吸附等温线模型,计算出其热力学参数,为研究催化剂的性能和应用提供有利的理论依据^[10-11]。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料:石墨粉,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;活性炭,化学纯,西陇化工股份有限公司;硝酸铁,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;硝酸钠,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;高锰酸钾,分析纯,北京化工厂;双氧水(质量分数为 30%),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;亚甲基蓝,分析纯,天津市光复精细化工研究所;硫酸,分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司;一水合硫酸锰,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器:752N 单光束紫外可见分光光度计,UV-2600,上海菁华科技仪器有限公司;管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;数显水浴恒温振荡器,金坛华峰仪器有限公司;玻璃仪器气流烘干器,郑州杜甫仪器厂;集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司。

1.2 方法

1.2.1 材料的制备

1) 石墨烯的制备。将硝酸钠(5 g)和石墨粉(10 g)

置于圆底烧瓶(1000 mL)中,随后缓慢加入浓硫酸(230 mL)。将混合物放入冰水浴中搅拌 30 min,然后慢慢向体系中加入高锰酸钾(30 g),反应 3 h 后,将烧瓶转移到油浴(308 K)中反应 4 h,然后缓慢向烧瓶中加入蒸馏水(460 mL),再在 371 K 下反应 3 h。将反应液转移到大烧瓶中并加入双氧水(100 mL)以除去高锰酸钾,加入盐酸(500 mL)交换剩余的硫酸根离子。充分洗涤半个月,抽滤,然后将过滤得到的样品置于 60 ℃烘箱内烘干,研磨成粉末得到氧化石墨(GO)。再将 GO 置于管式炉中,当管式炉中温度升高至 220 ℃左右时,GO 会爆炸,热膨胀为石墨烯。

2) 铁/活性炭(铁/石墨烯)的制备。分别按照表 1 中的配比加入各种试剂($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 NaBH_4 的浓度分别为 1, 1.6 mol/L,滴加 NaBH_4 溶液时要缓慢,其中 C 的质量均为 1.25 g, G 的质量均为 0.5 g),直到几乎没有气泡产生时再进行抽滤,并用蒸馏水洗涤 4 次,然后将产物与滤纸一起放入烧杯中,置于真空干燥箱中在 40 ℃下真空干燥,即可得到系列材料。

表 1 Fe/C 和 Fe/G 的制备配比
Tab.1 Preparation ratio of Fe/C and Fe/G

材料	Fe 质量 分数/%	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的体积/mL	NaBH_4 的体积/mL
Fe/C (C 的质 量为 1.25 g)	5	1.12	2.90
	10	2.25	5.65
	20	4.50	11.25
	30	6.70	16.75
	40	8.95	22.40
Fe/G (G 的质 量为 0.5 g)	0	0.00	0.00
	5	0.450	1.50
	10	0.900	2.25
	20	1.800	4.50
	30	2.680	6.70
	40	3.575	8.940
	50	4.465	11.17

1.2.2 亚甲基蓝溶液浓度标准曲线的绘制

分别移取 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 mL 质量浓度为 50 mg/L 的亚甲基蓝溶液 25 mL 至具塞比色管,定容,得到一系列不同浓度的亚甲基蓝溶液,以蒸馏水作参比,在紫外可见分光光度计下检测波长为 664 nm 处的吸光度,绘制亚甲基蓝溶液浓度标准曲线。

1.2.3 吸附亚甲基蓝的测定

于 100 mL 锥形瓶中加入 50 mL 亚甲基蓝溶液和 0.010 g 催化剂(Fe/C 系列或 Fe/G 系列),在 20 ℃下进行吸附,每隔一段时间测溶液吸光度,直至吸附稳定。吸光度测量方法:取出 2 mL 反应液,过滤,再取出 1 mL 反应液,加入 4 mL 蒸馏水,相当于原溶

液被稀释了 5 倍, 装入比色皿中约至 3/4 处, 以蒸馏水作参比, 测波长为 664 nm 处的吸光度, 根据亚甲基蓝溶液浓度标准曲线求出相应浓度, 然后再扩大 5 倍, 即可得到原溶液浓度。

1.2.4 吸附降解亚甲基蓝

于 100 mL 锥形瓶中加入 50 mL 亚甲基蓝溶液和 0.005 g Fe/C 系列 (或 0.010 g Fe/G 系列) 催化剂, 在 20 °C 下进行吸附, 每隔一段时间测溶液吸光度, 待吸附逐渐稳定后加入 10 mL 双氧水, 对亚甲基蓝进行降解。吸光度测量方法同上。

1.2.5 双氧水用量对催化剂降解效果的影响

于 4 个 100 mL 锥形瓶中分别加入 50 mL 亚甲基蓝溶液和 0.010 g 催化剂 Fe(20%)/C (或 Fe(20%)/G), 在 20 °C 下进行吸附, 每隔一段时间测溶液吸光度, 待吸附稳定后分别加入 1, 5, 10 mL 和 60 μ L 的双氧水, 对亚甲基蓝进行降解。吸光度测量方法同上。

1.2.6 吸附等温线和热力学参数的测定

于 6 个锥形瓶中各加入 50 mL 亚甲基蓝溶液, 分别加入不同质量的 Fe(20%)/C (或 Fe(20%)/G) 催化剂, 在设置的温度下进行吸附, 测量吸附平衡时溶液的吸光度, 吸光度测量方法同上。然后根据 Langmuir 和 Freundlich 方程进行相应处理。实验温度分别为 298, 303, 308 和 313 K, 每个温度进行 1 组实验。

1.2.7 活化能的测定

1) 反应液的准备。将 25 mL 浓度为 0.11 mol/L 的 H_2O_2 水溶液加入 250 mL 锥形瓶中, 用蒸馏水稀释至 200 mL, 塞上塞子, 在反应温度下的水浴中恒温 20 min。

2) 反应过程。加 20 mg 催化剂 Fe(20%)/C (或 Fe(20%)/G) 到反应液中, H_2O_2 开始分解, 计时, 并记录恒温水浴温度。

3) 浓度分析。在 6 个 100 mL 烧杯中各加 15 mL 浓度为 3 mol/L 的 H_2SO_4 溶液和 0.5 mL 浓度为 0.05 mol/L 的硫酸锰溶液, H_2O_2 分解反应进行至 10 min 时, 从反应液中取 10 mL 溶液加入上述酸溶液中 (酸对 H_2O_2 分解起抑制作用)。以后每隔 10 min 取出 10 mL 反应液加入酸溶液, 记录反应液加到酸液中的时间。将烧杯中的溶液混合均匀, 用 0.003 mol/L 的 $KMnO_4$ 溶液滴定, 直到稍过量的 $KMnO_4$ 溶液的粉红色在 10 s 内不褪去, 即达到滴定终点, 记录每次用去 $KMnO_4$ 溶液的体积。

4) 活化能的测定。调节恒温浴的温度为 30, 40, 50, 60, 70 °C, 重复浓度分析的操作, 分别测出在该温度下每次滴定用的 $KMnO_4$ 溶液体积和反应时间。

2 结果与讨论

2.1 Fe/C 和 Fe/G 系列吸附和吸附降解

当 Fe/C 系列 (或 Fe/G 系列) 投入量都为 10 mg, 亚甲基蓝溶液为 50 mL 时, 溶液浓度随时间的变化见图 1a—b (ρ 为反应液当前浓度, ρ_0 为反应液初始浓度)。当 Fe/C 系列投入量为 5 mg (或当 Fe/G 系列投入量为 10 mg), 亚甲基蓝溶液为 50 mL, 待吸附平衡后都加入 10 mL 双氧水时, 溶液浓度随时间变化见图 1c—d。由图 1 可以看出, 纯的活性炭和石墨烯的吸附效果最好, 但是加入 10 mL 的双氧水对亚甲基蓝进行降解时, 纯的活性炭和石墨烯几乎没有催化降解作用。随着含铁量的增大, 降解效果也明显增强, 当铁质量分数为 20% 时, 两者的降解效果最好, 当铁质量分数大于 20% 时, 由于铁占据了一部分吸附位点, 致使其吸附作用降低, 所以降解速率较慢。综合吸附和降解 2 种因素, Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 对亚甲基蓝的吸附降解作用效果最好^[12—14]。

2.2 双氧水用量对 Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 降解效果的影响

当 Fe(20%)/C (或 Fe(20%)/G) 投入量为 10 mg, 亚甲基蓝溶液为 50 mL, 待吸附平衡后分别加入 1, 5, 10 mL 和 60 μ L 双氧水时, 即可得到双氧水的用量对 Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 降解效果的影响, 溶液浓度随时间变化见图 2。可知加入 10 mL 双氧水时, 降解效果较好。不同时刻亚甲基蓝溶液的紫外可见吸收光谱见图 3, 反应结束时溶液在 664 nm 处的吸光度与 x 轴几乎重叠, 表明此时溶液中亚甲基蓝被 100% 降解。

2.3 Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 的吸附等温线和热力学参数

研究吸附等温线常用的有 Langmuir 和 Freundlich 方程模型, 并用这 2 种模式对实验得到的数据进行描述^[15]。认定吸附是单分子层吸附, 则 Langmuir 线性方程为:

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{\rho_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (1)$$

倘若吸附剂表面的吸附位置按照能量指数分散, 吸附为多层吸附, 则 Freundlich 线性方程为:

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln \rho_e \quad (2)$$

式中: ρ_e 为平衡质量浓度 (mg/L); Q_e 为平衡吸附量 (mg/g); Q_m 为饱和 (最大) 吸附量 (mg/g); K_L 为 Langmuir 常数 (L/mg); K_F 为 Freundlich 平衡吸附常数; $1/n$ 为组分因数。

应用式 (1)—(2) 分别在 298, 303, 308, 313 K 下拟合 Fe(20%)/C (或 Fe(20%)/G) 对亚甲基蓝的吸附实验数据, 处理结果见表 2。

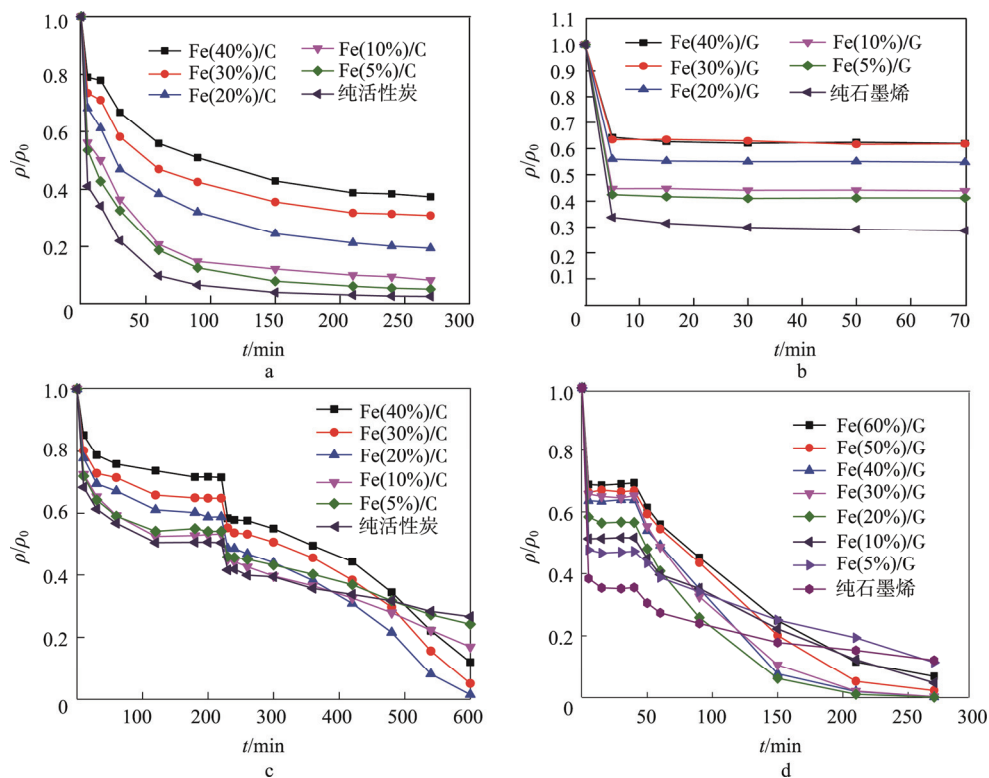


图1 Fe/C 和 Fe/G 系列对相同浓度亚甲基蓝溶液的吸附降解

Fig.1 Adsorption and degradation of Fe/C and Fe/G series on methylene blue solution at the same concentration

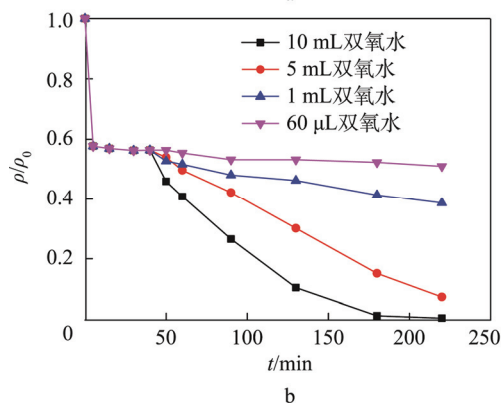
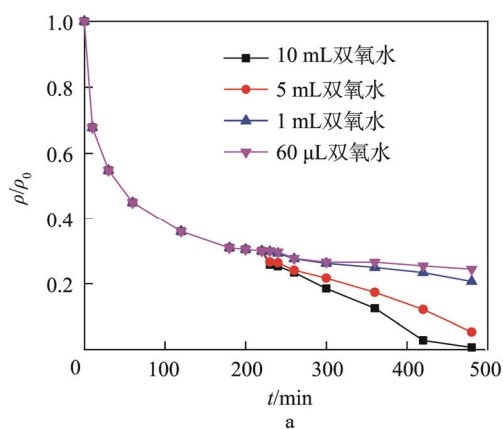


图2 双氧水用量对 Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 降解效果的影响

Fig.2 Effects of hydrogen peroxide dosage on the degradation efficiency of Fe(20%)/C and Fe(20%)/G

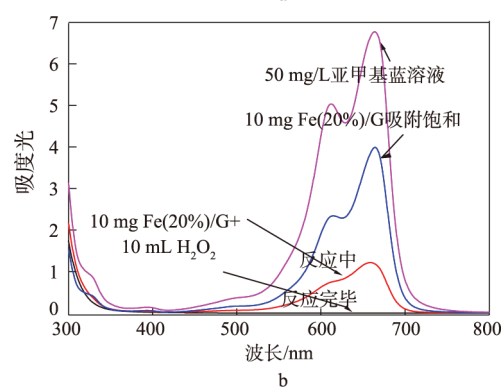
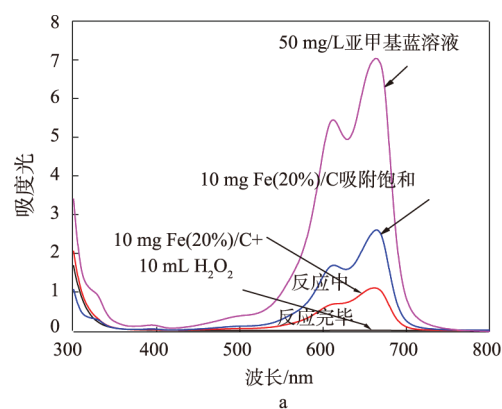


图3 不同时刻亚甲基蓝溶液的紫外可见吸收光谱

Fig.3 UV Vis absorption spectra of methylene blue solution at different times

由表 2 可知, Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 的吸附等温线较符合 Freundlich 等温线模型, 吸附过程为多层吸附, Langmuir 模型的线性关系也较好, 因此吸附过程也有单层吸附趋势。

Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 对亚甲基蓝吸附过程的吉布斯自由能变化 ΔG^0 可通过式(3)进行估算:

$$\Delta G^0 = -R\theta \ln K_c \tag{3}$$

式中: K_c 为吸附平衡常数; T 为温度; R 为理想气体常数。 K_c 的计算为:

$$K_c = \rho_A / \rho_e \tag{4}$$

式中: ρ_A 和 ρ_e 分别为平衡时亚甲基蓝在固相和溶液中的浓度。

标准焓(ΔH^0)和标准熵(ΔS^0)可由 Van't Hoff 方程式求解得到:

$$\ln K_c = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / R\theta \tag{5}$$

以 Freundlich 模型为例, 计算 Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 的吸附热力学参数, 可得到 ΔG^0 、标准焓(ΔH^0)和标准熵(ΔS^0), 见表 3。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果
Tab.2 Fitting results of Langmuir and Freundlich models

温度/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型			
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	
Fe(20%)/C	298	163.934	0.063	0.8700	2.822	31.795	0.9071
	303	113.636	0.242	0.9588	8.224	65.700	0.9723
	308	112.360	0.233	0.9790	8.326	65.562	0.9845
	313	111.111	0.276	0.9259	9.398	69.124	0.9595
Fe(20%)/G	298	192.308	0.776	0.9394	19.724	154.254	0.9683
	303	222.222	0.464	0.9610	10.081	146.452	0.9757
	308	232.558	0.344	0.9249	7.107	131.591	0.9727
	313	204.082	1.361	0.9587	23.148	171.314	0.9938

表 3 Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 吸附亚甲基蓝的热力学参数
Tab.3 Thermodynamic parameters of Fe(20%)/C and Fe(20%)/G during the adsorption of methylene blue

温度/K	Fe(20%)/C			Fe(20%)/G		
	$\Delta G^0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G^0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
298	-6162.516	31.014	125.267	-2658.82	9.886	-24.525
303	-7228.797			-2350.55		
308	-7463.276			-2290.26		
313	-8163.902			-2276.63		

由表 3 可知, ΔG^0 的值小于 0, 表明 Fe(20%)/C 吸附亚甲基蓝为自发反应, ΔG^0 越小, Fe(20%)/C 吸附亚甲基蓝的能力越强, 温度越高时 ΔG^0 越小, 说明温度越高, 吸附能力越强。 ΔH^0 值大于 0 时, 表明该吸附反应为吸热反应, 温度越高越有利于催化剂对亚甲基蓝的吸附。 ΔS^0 值大于 0, 表明亚甲基蓝吸附于 Fe(20%)/C 表面的自发性随温度的升高而升高。由表 3 中 Fe(20%)/G 吸附亚甲基蓝的热力学参数可知, ΔG^0 的值小于 0, 表明 Fe(20%)/G 吸附亚甲基蓝为自发反应, 温度越高 ΔG^0 越大, 表明温度越高, 吸附能力越弱。 ΔH^0 值大于 0, 说明该吸附反应为吸热反应, 温度越高越有利于催化剂对亚甲基蓝的吸附, ΔS^0 值小于 0, 表明亚甲基蓝吸附于 Fe(20%)/G 表面的自发性随温度的升高而降低。

2.4 双氧水与 Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 作用活化能的测定

在较低温度、高纯度、酸性和中性介质中 H_2O_2

能够稳定存在, H_2O_2 浓度随时间变化如下:

$$\lg C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \lg C_{\text{H}_2\text{O}_2 0} - \frac{kt}{2.303} \tag{6}$$

该实验在恒温下, 以 Fe(20%)/C 作催化剂催化 H_2O_2 分解。每隔一段时间取出一定量的 H_2O_2 , 用酸抑制取出得溶液进一步分解, 以 Mn^{2+} 为催化剂, 用 KMnO_4 标准溶液滴定。

根据滴定反应中 H_2O_2 与 KMnO_4 的计量关系, 可求得溶液中 H_2O_2 的浓度:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5C_{\text{KMnO}_4}V_{\text{KMnO}_4}}{2V_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \text{常数} \times V_{\text{KMnO}_4} \tag{7}$$

将式(7)代入式(6), 合并常数项与 $\lg C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为 A , 可得:

$$\lg V_{\text{KMnO}_4} = A - \frac{kt}{2.303} \tag{8}$$

从式(6)可知, 以 $\lg V_{\text{KMnO}_4}$ 对时间 t 作图, 所得

直线的斜率为 $-k/2.303$, 因此由斜率可求得在温度 θ 时 H_2O_2 分解反应的速率常数 k 。

通过上述方法, 在一定温度范围内, 求得不同温度下 H_2O_2 分解反应的速率常数 k , 再根据阿伦尼乌斯经验公式:

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303R\theta} + B \quad (9)$$

式中: B 为截距。以 $\lg k$ 对 $1/\theta$ 作图, 所得直线的斜率为 $-E_a/2.303R$, 从直线的斜率可求出 H_2O_2 分解反应的活化能 E_a 。

2.5 Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 最优条件下吸附降解比较

在完全相同的条件下, Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 的投入量均为 10 mg, 比较 2 个催化剂的吸附降解效果, 见图 4。由图 4 看出, Fe(20%)/C 达到吸附平衡的时间大约要 220 min, 而且完全降解时需要 260 min, 而 Fe(20%)/G 在 30 min 以内就能达到吸附平衡, 降解 180 min 时几乎已经达到 100%, Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 的吸附降解效果更好, 效率更高。两者与双氧水作用时, 由双氧水的分解活化能也可看出, 双氧水与 Fe(20%)/C 作用时活化能为 39.288 kJ/mol, 而双氧水与 Fe(20%)/G 作用时活化能为 43.814 kJ/mol, 适度的活化能可避免双氧水较快的分解, 因此 Fe(20%)/G 的降解效果较好。

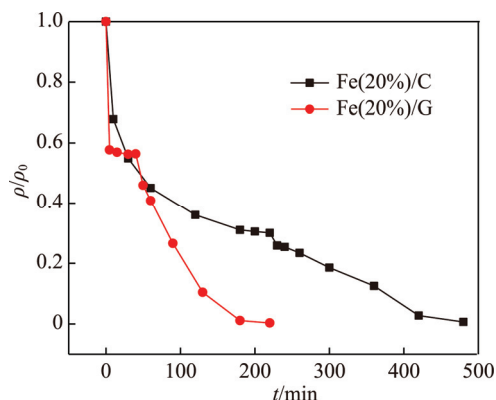


图4 Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 最优条件下吸附降解
Fig.4 Adsorption degradation of Fe(20%)/C and Fe(20%)/G under optimal conditions

3 结语

不同铁负载量的 Fe/C 和 Fe/G 吸附亚甲基蓝溶液时, 纯活性炭和纯石墨烯的吸附作用最好, 然而其催化降解活性较弱, Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 为 2 个系列催化剂中的最优负载比例; Fe(20%)/C 和 Fe(20%)/G 较好符合 Freundlich 吸附等温方程, 其中对 Freundlich 吸附等温方程的拟合效果比 Langmuir 的更好, 说明在吸附过程中同时存在单层吸附和多层

吸附, 但更倾向于多层吸附; Fe(20%)/G 催化分解双氧水的活化能大于 Fe(20%)/C 作用时的活化能, 体系中适度较高的活化能, 能避免双氧水过度快速分解, 从而可增加其对亚甲基蓝的作用时间, 提高体系的催化降解效果。

参考文献:

- [1] LI Y, DU Q, LIU T, et al. Comparative Study of Methylene Blue Dye Adsorption onto Activated Carbon, Graphene Oxide, and Carbon Nanotubes[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013(1): 361—368.
- [2] CALDERON B, FULLANA A. Heavy Metal Release due to Aging Effect during Zero Valent Iron Nanoparticles Remediation[J]. Water Research, 2015(3): 1—9.
- [3] SUN H, LIU S, LIU S, et al. A Comparative Study of Reduced Graphene Oxide Modified TiO_2 , ZnO and Ta_2O_5 in Visible Light Photocatalytic/Photochemical Oxidation of Methylene Blue[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014(6): 162—168.
- [4] MA T, CHANG P R, ZHENG P, et al. Fabrication of Ultra-light Graphene-based Gels and Their Adsorption of Methylene Blue[J]. Chemical Engineering Journal, 2014(4): 595—600.
- [5] 张春山, 邵曼君. 活性炭材料改性及其在环境治理中的应用[J]. 过程工程学报, 2005(2): 223—227.
ZHANG Chun-shan, SHAO Man-jun. Modification of Activated Carbon Material and Its Application in Environmental Treatment[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2005(2): 223—227.
- [6] 李园, 张春兰, 徐德平. 活性炭材料脱除烟气中 SO_2 的机理研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2007(2): 46—49.
LI Yuan, ZHANG Chun-lan, XU De-ping. Study on the Mechanism of Removal of SO_2 from Flue Gas by Activated Carbon[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2007(2): 46—49.
- [7] 王静. 湿生植物基活性炭的制备、表征及其对重金属镍离子吸附性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
WANG Jing. Preparation and Characterization of Wetted Plant-based Activated Carbon and Its Adsorption Properties for Heavy Metal Ni Ion[D]. Jinan: Shandong University, 2014.
- [8] WANG C, ZHOU J, NI J, et al. Design and Synthesis of Pyrophosphate Acid/Graphene Composites with Wide Stacked Pores for Methylene Blue Removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2014(3): 130—137.
- [9] WU Z, ZHANG H, YUAN X, et al. Adsorptive Removal of Methylene Blue by Rhamnolipid-Functionalized Graphene Oxide from Wastewater[J]. Water Research, 2014(7): 330—344.
- [10] 郝冰玉, 唐亚丽, 卢立新, 等. 纳米纤维素在可降解包装材料中的应用[J]. 包装工程, 2017, 38(1): 19—

25.
QIE Bi-yu, TANG Ya-li, LU li-xin, et al. Application of Nanometer Cellulose in Biodegradable Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(1): 19—25.
- [11] 刘翠云, 高喜平, 黄宇, 等. NCC 改性海藻酸钠可降解复合膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(6): 80—82.
- LIU Cui-yun, GAO Xi-ping, HUANG Yu, et al. Preparation and Property of Nanocrystalline Cellulose/Modified Alginate Based Biodegradable Composite Film[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(6): 80—82.
- [12] LI Y, QU J, GAO F, et al. In Situ Fabrication of Mn_3O_4 Decorated Graphene Oxide as a Synergistic Catalyst for Degradation of Methylene Blue[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015(2): 268—274.
- [13] YAN H, TAO X, YANG Z, et al. Effects of the Oxidation Degree of Graphene Oxide on the Adsorption of Methylene Blue[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014(8): 191—198.
- [14] WU Z, ZHANG L, GUAN Q, et al. Preparation of α -zirconium Phosphate-pillared Reduced Graphene Oxide with Increased Adsorption Towards Methylene Blue[J]. Chemical Engineering Journal, 2014(8): 77—84.
- [15] WANG P, CAO M, WANG C, et al. Kinetics and Thermodynamics of Adsorption of Methylene Blue by a Magnetic Graphene-carbon Nanotube Composite[J]. Applied Surface Science, 2014(9): 116—124.

《智能包装与活性包装》特色栏目征稿函

智能包装与活性包装是包装工程技术领域的发展趋势,也是全球包装行业研发和应用的焦点。智能包装新技术与活性包装新材料的应用,能改善包装物条件的体系(通过释放物质、排除或抑制SU),延长包装物使用寿命;提高卫生安全性;改善气味和口感特性的同时保证其品质不变。利用新型的包装材料、结构与形式对商品的质量和流通安全性进行积极干预与保障,通过信息收集、管理、控制与处理技术完成对运输包装系统的优化管理等。

鉴于此,本刊拟围绕“智能包装与活性包装”这一主线,作系列专项报道。本刊编辑部特邀请相关专家为该栏目撰写稿件,以期进一步提升本刊的学术质量和影响力。稿件以研究论文为主,也可为综述性研究,请通过网站投稿,编辑部将快速处理并优先发表。

编辑部电话: 023-68792294 网址: www.packjour.com

《包装工程》编辑部