

科教融合化学综合设计实验——纳米氧化亚铜制备及在染料废水修复中的应用

方思敏¹, 黄微¹, 于冠华², 魏聪², 高明丽¹, 李光水², 田红军¹, 李婉^{1,*}

¹ 化学国家实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

² 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

摘要: 为契合国家节能减排的政策, 开发设计了一个综合设计实验。学生首先制备纳米氧化亚铜, 继而将产物用于模拟染料废水的修复, 并探究不同实验条件对降解效果的影响。实验将基本实验技能、常见仪器使用与前沿科技相结合, 涉及纳米材料制备、氧化降解技术、水体修复等概念, 融合综合性、探究性、趣味性。教学方法借鉴科研模式, 激发学生自主探究, 有效培养低年级本科生的科研思维 and 创新能力, 提高社会责任感。

关键词: 综合设计实验; 科教融合; 纳米材料; 废水修复

中图分类号: G64; O6

Integrating Science and Education in a Comprehensive Chemistry Design Experiment: The Preparation of Copper(I) Oxide Nanoparticles and Its Application in Dye Water Remediation

Simin Fang¹, Wei Huang¹, Guanghua Yu², Cong Wei², Mingli Gao¹, Guangshui Li², Hongjun Tian¹, Wan Li^{1,*}

¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), Hefei 230026, China.

² School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

Abstract: To align with the national policies of energy saving and pollution reduction, a comprehensive design experiment was devised. Students are guided through the synthesis of copper(I) oxide nanoparticles and its subsequent application in the remediation of dye wastewater, examining the influence of various experimental conditions on the degradation efficiency. This experiment not only covers fundamental laboratory skills and the use of common instruments, but also introduces students to advanced concepts like nanomaterials preparation, oxidation degradation, and aquatic remediation. By adopting a research-oriented teaching approach, this experiment fosters independent thinking among students, effectively developing the scientific research and innovation abilities of undergraduates in lower grades and enhancing their sense of social responsibility.

Key Words: Comprehensive design experiment; Integration of science and education; Nanomaterials; Water remediation

收稿: 2024-01-08; 录用: 2024-03-11; 网络发表: 2024-04-07

*通讯作者, Email: liwan@ustc.edu.cn

基金资助: 2023中国科学技术大学本科教研项目(2023xjyxm006, 2023xjyxm041)

节能减排是生态文明建设的重要内容,其中水体污染的治理与控制尚存在着关键技术瓶颈。纺织、印染、涂料等工业用到的合成染料具有毒性大、难降解等特点,为高效降解染料分子,实现相关行业清洁生产,各种新方法层出不穷,如物理化学吸附技术,生物降解技术,膜分离技术,电化学氧化法,光催化氧化法等^[1-3]。其中基于过一硫酸盐的氧化技术是环境修复领域中最有前景的技术之一^[4,5]。

将科研成果转化为教学实验是培养具有科研和创新能力人才的重要途径。我们通过调研相关科研成果,设计了一个利用高级氧化技术降解染料废水的教学实验。该实验以五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)为原料,抗坏血酸为还原剂,采用化学沉淀法快速制备立方体纳米氧化亚铜颗粒($c\text{-Cu}_2\text{O NPs}$),然后用制备的 Cu_2O 活化过一硫酸氢钾(PMS),对用罗丹明B(RhB)溶液模拟的工业废水进行氧化降解,并引导学生自主设计不同实验条件,对 Cu_2O /PMS体系降解处理废水的影响因素及原因进行探究。

本实验纳米氧化亚铜合成条件温和,步骤简单可控;探究步骤开放灵活,现象丰富;涉及酸度计、分光光度计、离心机等常见仪器的使用,符合低年级化学及相关专业学生的技能训练要求;实验时长适中,适合作为本科生综合化学实验教学内容。已在中国科大的2021级和2022级本科生中开设,显著提高学生对科研的兴趣。

1 实验原理

1.1 纳米氧化亚铜的制备

纳米氧化亚铜的制备方法通常有固相合成、液相合成、水热合成、气相合成、电化学沉积法等。结合本科教学的条件,本实验采用液相合成中的化学沉淀法,即使用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在碱性条件下生成氧化亚铜的前驱体氢氧化铜,再以抗坏血酸作为还原剂对氢氧化铜进行还原,在柠檬酸钠的作用下形成形貌均一的 $c\text{-Cu}_2\text{O NPs}$ ^[6]。



该制备方法装置简单,容易操作,反应现象丰富,能够准确控制产品的化学组成,制得的纳米材料形貌和尺寸均匀。

1.2 基于过一硫酸盐的高级氧化技术

过一硫酸氢钾(PMS), $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$,是一种具有强氧化性的复合盐,分子中的过硫酸氢根(HSO_5^-)能够产生自由基,已被广泛用于土壤、水体中有机污染物的降解。PMS使用前通常需要经过活化,其活化方式有热活化、碱活化、过渡金属离子活化等^[7]。活化后PMS能够彻底降解有机物直至生成二氧化碳和水。

本实验利用制备的纳米 $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 活化PMS, $\text{Cu}(\text{I})$ 通过单一电子转移途径激发PMS生成自由基 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,降解工业废水^[8]。 Cu_2O 活化PMS的机理如式(3)和(4)所示。



1.3 染料废水处理

罗丹明B(RhB)为一种阳离子型碱性染料,被广泛应用于纺织印染的着色。2017年世界卫生组织国际癌症研究机构将阳离子型碱性染料列为三类致癌物。本实验以RhB溶液模拟工业染料废水,采用 Cu_2O /PMS体系对其进行氧化降解,降解效率通过分光光度法测量。

本实验采用美国Vernier公司生产的微型可见光谱仪,该仪器体积小,测量快。如果使用普通的721分光光度计效果等同。

2 实验内容

2.1 试剂和仪器

2.1.1 试剂

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, NaOH ($1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 柠檬酸钠(s), 抗坏血酸($0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 过硫酸氢钾(s), 罗丹明B(s), 无水乙醇, HCl ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

2.1.2 仪器

烧杯, 量筒, 加热磁力搅拌器, 分光光度计(Go Direct SpectroVis Plus, 美国Vernier公司), 超声清洗仪, 移液枪, 离心机, 酸度计, 扫描电镜(SEM) (JSM-6700F, 日本JEOL公司).

2.2 实验步骤

2.2.1 纳米 $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 的合成

准确称取0.38 g五水合硫酸铜和0.13 g柠檬酸钠溶解于80 mL蒸馏水中, 搅拌溶解后快速加入20 mL $1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液, 观察氢氧化铜沉淀的生成。继续搅拌15 min后, 向分散液中快速加入50 mL $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抗坏血酸, 继续搅拌3 min以保证生成氧化亚铜的均一性。

室温静置陈化1 h后离心, 转速设置为7000 rpm, 时间为3 min。向所得沉淀加入20 mL蒸馏水, 以400 W的功率超声分散1 min, 按前面的离心设置再次离心。如此超声洗涤沉淀两次。再用20 mL乙醇洗涤沉淀两次, 置于60 °C真空烘箱中干燥, 称量, 计算产率。

2.2.2 制作罗丹明B溶液的工作曲线

配制200 mL $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB溶液, 依次移取此溶液1.00、2.00、2.50、3.00、4.00 mL, 分别转移至50 mL容量瓶中定容。

使用分光光度计测定浓度为 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的RhB溶液可见光谱, 找到最大吸收波长。在此波长下, 测不同浓度RhB溶液的吸光度, 绘制吸光度-浓度工作曲线。

2.2.3 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系氧化降解效能的探究

称取制备得到的 $c\text{-Cu}_2\text{O}$, 配制成 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu_2O 分散液, 并配制 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的PMS溶液和 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB溶液, 用于探究 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系氧化降解RhB溶液的效果。考虑到实际环境中, 不同pH、温度等因素对染料氧化降解的影响, 学生可自行设计不同反应条件下的氧化降解实验。

2.2.3.1 不同组成对RhB降解效能的探究

取两份20 mL蒸馏水, 一份只加入100 μL RhB溶液, 用于对比; 另一份加入100 μL RhB溶液和50 μL PMS溶液。另取两份20 mL Cu_2O 分散液, 向其中一份中加入100 μL RhB溶液, 不加PMS; 向另一份分散液中加入100 μL RhB溶液和50 μL 的PMS溶液。搅拌分散3 min, 观察对比四份样品的颜色变化情况。

2.2.3.2 pH对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系降解性能的影响

取20 mL蒸馏水, 加入100 μL RhB溶液, 搅拌混匀, 利用分光光度计在步骤2.2.2中测得的最大吸收波长下检测该溶液的吸光度 A_0 。

取20 mL Cu_2O 分散液搅拌混匀, 用酸度计测定原始溶液的pH。

学生通过小组讨论, 确定要探究的pH值, 并计算相关酸碱的加入量。取多份 Cu_2O 分散液, 通过滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节溶液达到预设的pH。同未调节pH的 Cu_2O 分散液一起, 各取20 mL, 分别加入100 μL RhB溶液和50 μL PMS溶液, 搅拌3 min, 观察实验现象。离心后得到上清液, 测定吸光度, 计算降解率, 并进行比较。

2.2.3.3 温度对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系降解性能的影响

取200 μL RhB溶液加入到20 mL蒸馏水中, 搅拌混匀, 利用分光光度计在最大吸收波长下检测该溶液的吸光度 A_0 。

学生自主设计不同的反应温度, 取多份20 mL Cu_2O 分散液, 在选取的温度下恒温后, 分别加入200 μL RhB溶液和50 μL PMS溶液, 盖上表面皿, 水浴反应2 min, 观察实验现象。离心分离, 取上清液测定吸光度, 计算降解率, 并进行比较。

2.2.3.4 其他因素对降解性能的影响

为提高降解效率，学生可选择超声或紫外照射进行辅助。设计并实施实验方案，计算降解率。

3 实验结果与讨论

3.1 纳米 $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 的制备与表征

Cu_2O 通过液相合成进行制备。如图1所示，硫酸铜溶解后，随着氢氧化钠的加入，快速生成蓝色的氢氧化铜沉淀。在柠檬酸钠存在下，再加入抗坏血酸，随着还原反应的不断进行，悬浊液由绿色变为黄色，最后稳定在橘红色。

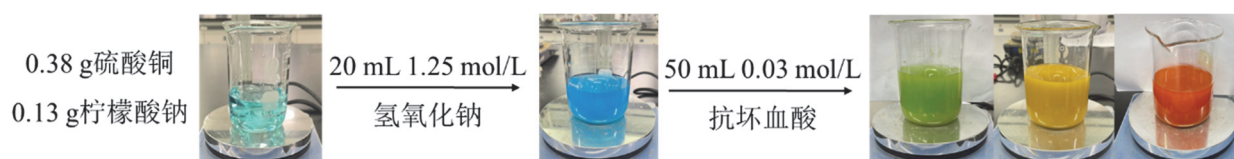


图1 纳米 $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 的制备过程

由于等离子体效应，不同尺寸的纳米颗粒会呈现出不同的颜色。 Cu_2O 制备过程中丰富的颜色变化不但调动了学生的兴趣，也让学生直观认识到纳米材料的神奇特性。

将橘红色的悬浊液陈化1h，离心干燥得到样品。利用扫描电镜(SEM)对所制备的 Cu_2O 进行微观形貌分析，如图2所示，反应产物呈现均一的立方体形貌。

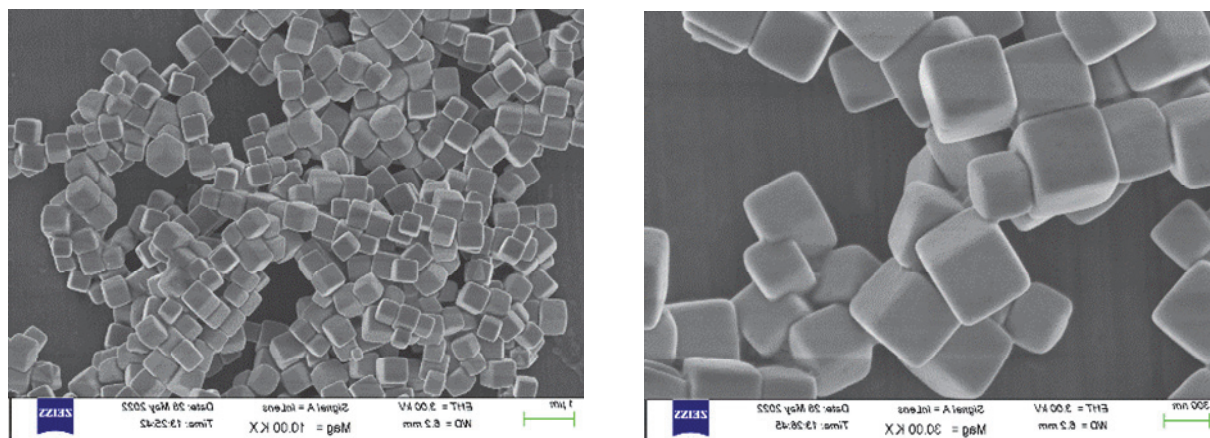


图2 纳米 $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 的扫描电镜图

3.2 制作RhB的工作曲线

使用分光光度计测定浓度为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的RhB溶液，得到最大吸收波长为554 nm。在此波长下，分别测定浓度为1、2、2.5、3、4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB溶液的吸光度，得到如下吸光度-浓度工作曲线(图3)。

3.3 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系降解效能的探究结果

3.3.1 不同组成对RhB降解效能的探究

实验结果如图4所示。向桃红色的RhB溶液(图4a)中单独加入PMS或 $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 后，仍然能够看到鲜艳的红色(图4b、4c)，与RhB溶液颜色相差无几，而 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系共同与RhB溶液反应后，RhB的红色明显褪去，呈现 Cu_2O 分散液的颜色(图5d)。说明单独存在的 $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 和单独存在的PMS并不能有效降解染料分子，只有在 $c\text{-Cu}_2\text{O}$ 的活化下，PMS才能够有效降解RhB，加快废水中RhB的去除速率。

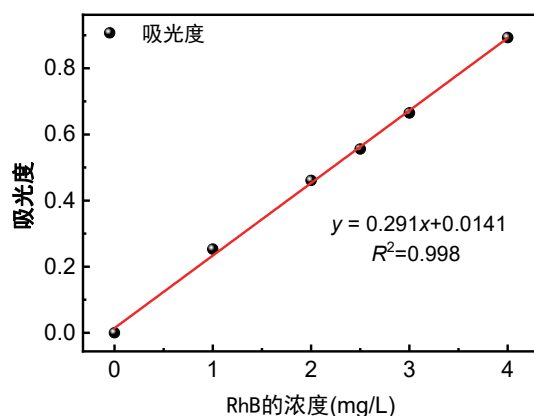


图3 RhB的工作曲线

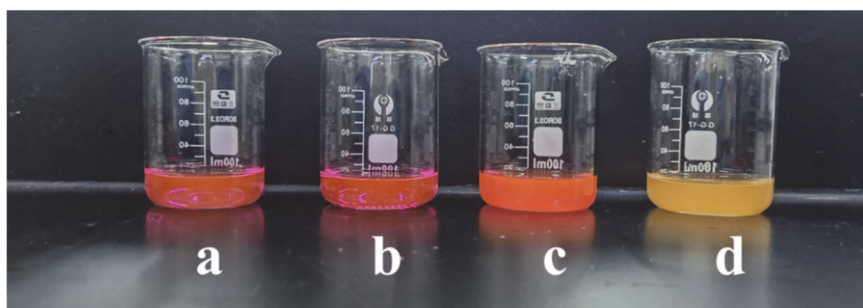


图4 不同组成对RhB降解效能的探究

(a) RhB溶液、(b) RhB溶液 + PMS、(c) RhB溶液 + Cu₂O、(d) RhB溶液 + Cu₂O + PMS

3.3.2 pH对Cu₂O/PMS体系降解性能的影响

考虑到染料处理过程中，溶液pH的变化对于活化剂表面电荷状态，以及氧化剂和有机污染物的存在形态都会产生显著影响，从而影响污染物去除效能^[9]，学生们对不同pH下Cu₂O/PMS体系的降解效果展开了探究。

结果表明，在不外加酸碱时，Cu₂O分散液的pH约为6.4，加入PMS后对RhB的降解率达到91.8%。通过加入氢氧化钠提高溶液的pH，在pH = 6–11.8这样一个较宽的范围内，Cu₂O/PMS体系都能够快速地降解RhB。尤其是当pH为11.66时，降解率接近100% (图5)。

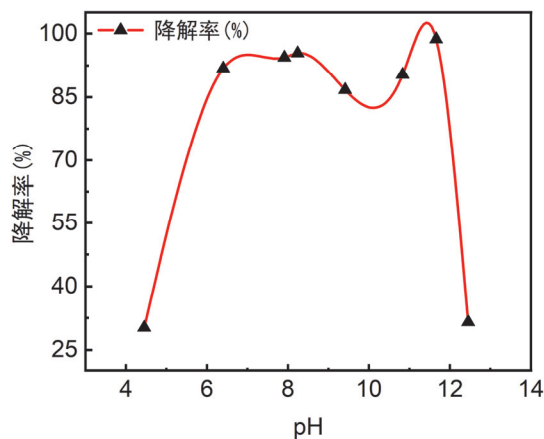


图5 pH对Cu₂O/PMS体系降解RhB的影响

当加入盐酸减小体系的pH后,降解率急速下降,可以看到反应前后体系颜色相近(图6)。原因是酸性环境造成 Cu_2O 纳米颗粒的溶解,从而影响其对PMS的活化。而当体系的pH达到12后,降解效率也会大幅下降,说明在酸性和强碱性环境下, Cu_2O 的存在形式发生改变,造成 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系降解染料分子的能力显著减弱。

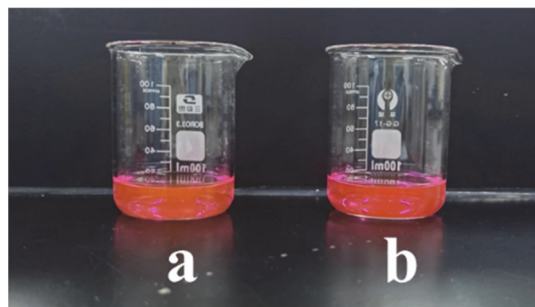


图6 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系在酸性条件下降解RhB溶液前(a)、后(b)的实物图

3.3.3 温度对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系降解RhB性能的影响

图7和图8展示了在20、30、40、50、60、70、80、90 °C不同反应温度下, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系对RhB的降解效能。实验证明在一定温度范围内,随着温度的升高, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系对RhB的降解速率和降解效果都增加。当反应温度达到70 °C时,只需2 min的反应就基本能实现RhB的完全降解。这可归因于高温下分子的热运动更加剧烈,增加了污染物与活性物质之间的碰撞几率,提高降解速率^[4]。但当温度继续升高后,降解率明显下降,这是由于温度过高会导致过硫酸氢钾受热分解,从而显著降低降解效能(图7)。

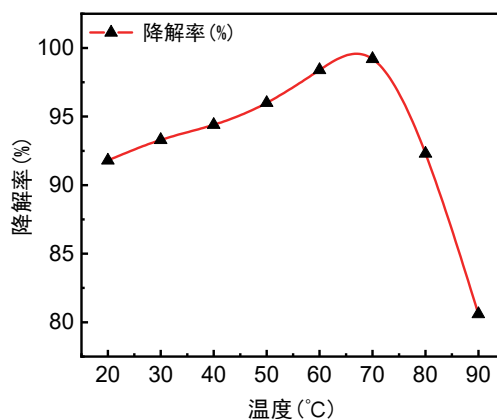


图7 温度对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系降解RhB的影响

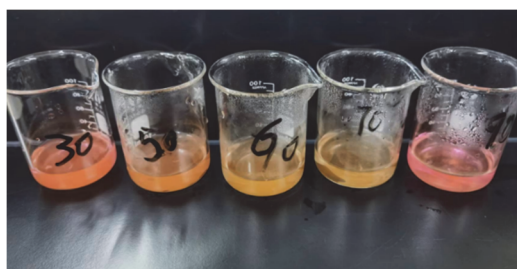


图8 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系在不同温度降解RhB后的实物图

3.3.4 其他因素对降解性能的影响

学生自主探究结果表明, 超声和紫外照射都有助于加快 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系对RhB的降解速率。其中不超声时反应3 min降解率为91.8%, 在210 W的功率超声2.5 min, 降解率就能达到近100%。而在100 W的紫外光照射时, 2 min内降解率可升至95.7%。这是由于外加能量也有助于活化PMS^[7], 从而加快RhB的降解速率。

4 实验教学设计

我们以创新实验内容为抓手, 改变“照方抓药”的传统实验教学模式, 参考科学研究的过程, 优化教学设计(图9)。在实验前首先布置学生调研文献, 了解纳米氧化亚铜的制备方法以及高级氧化技术处理染料废水的原理。实验部分通过三次课完成, 第一课进行实验原理与实验方案的介绍、 Cu_2O 的制备以及RhB工作曲线测定(3–5学时); 第二次课探究不同条件下 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系对RhB的降解效能(3–4学时)。课后各组处理第二次课的实验数据, 优化实验方案; 第三课根据优化后的实验方案进行实验, 并形成最终结论(4–5学时)。

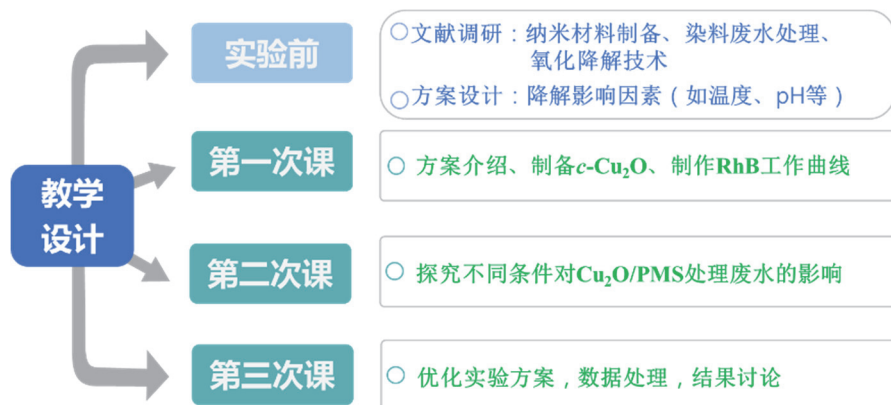


图9 教学设计与实践示意图

这些阶段均以小组为单位进行, 学生将全程参与资料查阅、方案设计、原理讲解、步骤陈述、数据总结和结果讨论。通过这些阶段的训练, 学生不仅提高了实验技能, 还能够培养信息整合、团队协作、归纳总结与语言表达等能力。

本教学设计适用于面向低年级本科生开设的化学综合训练实验。在最后的的结果讨论环节, 教师可以引导学生进一步思考如何将本实验体系用于实际工业染料废水的修复, 通过分析讨论废水样品的前处理, 样品过酸或过碱情况下需要采取的措施, 氧化亚铜浓度和过硫酸盐浓度的相应调整等问题, 激发学生的深度思考。若本实验在面向高年级学生的大综合实验或专业实验中开设, 则可以在教学学时充足的情况下, 增加实验内容, 以实际工业染料废水为样品, 要求学生对实际样品进行前处理, 之后使用自己制备的纳米氧化亚铜进行废水的氧化降解处理, 探究影响实际样品修复效果的因素, 从而使学生获得更全面的专业训练与能力培养。

5 结语

染料废水的有效处理是水环境污染治理中亟待解决的重要问题。本实验引导学生制备纳米材料, 对模拟染料废水进行氧化降解, 并探究反应条件对降解效能的影响。实验证明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PMS}$ 体系对RhB的降解高效快速, 能显著脱除废水的颜色, 且温度和溶液pH对氧化降解效能有显著影响。此外, 超声和紫外照射等外加能量也有助于加快降解速率。

本实验充分考虑本科教学对实验安全、成本、时长与培养目标的要求, 已完成2期次的教学实践,

深受学生欢迎。实验内容丰富，涵盖纳米材料的制备、有机染料的降解以及仪器的分析表征，兼具综合性、探究性、趣味性，对于培养具有社会责任感的创新型人才有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Gkaniatsou, E.; Sicard, C.; Ricoux, R.; Benahmed, L.; Bourdreux, F.; Zhang, Q.; Serre, C.; Mahy, J. P.; Steunou, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16141.
- [2] Lin, J. Y.; Ye, W. Y.; Xie, M.; Seo, D. H.; Luo, J. Q.; Wan, Y. H.; Bruggen, B. V. D. *Nat. Rev. Earth Env.* **2023**, *4*, 785.
- [3] 李彦琴, 张洁, 王卫, 杨金凤, 于锋. 大学化学, **2021**, *36* (6), 2008044.
- [4] 曹诗雨, 陈斌杰, 郁非繁, 徐象威, 姚玉元. 无机化学学报, **2023**, *39* (1), 80.
- [5] Li, X. N.; Huang, X.; Shi, B. X.; Shu, M.; Ding, J.; Cai, W. Z.; Liu, S.; Yang, X. L.; Yang, H. B.; Gao, J. J.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12469.
- [6] Fang, Y. J.; Luan, D. Y.; Chen, Y.; Gao, S. Y.; Lou, X. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7178.
- [7] Ghanbari, F.; Moradi, M. *Chem. Eng. J.* **2017**, *310*, 41.
- [8] Zhu, Y.; Li, D. Y.; Zuo, S. Y.; Guan, Z. Y.; Ding, S.; Xia, D. S.; Li, X. H. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 107681.
- [9] 李华瑞. 氧化亚铜基催化剂/过硫酸盐体系降解双酚A的效能与机理[博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.