

铁掺杂的高比表面二氧化硅的制备及其苯酚降解性能

刘海弟* 陈运法

(中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 研究了以聚乙二醇为模板剂、正硅酸乙酯(TEOS)为硅源制备铁掺杂的多孔二氧化硅的方法。开发了一步完成多孔材料制备和掺杂的新工艺。研究了不同的铁元素掺杂量对样品性能的影响。采用低温氮吸附、SEM、FTIR、XRD 方法表征了样品的比表面、孔结构和表面基团等信息。最优样品比表面大于 $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、孔容大于 $1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。研究了所制备的多孔材料和双氧水共同降解水中苯酚的能力, 研究发现负载铁的催化剂可以在很宽的 pH 值范围内(3~8)和双氧水协同使用, 这可能是因为铁元素被牢固负载于多孔二氧化硅的骨架上, 避免了其在高 pH 值下发生的水解反应。

关键词: 二氧化硅; 多孔; Fenton 试剂; 苯酚; 催化降解

中图分类号: O613.72; O614.81+1; X506

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)12-2195-08

High Specific Surface Area Porous Iron-Doped Silica: Preparation and Catalytic Performance for Phenol Decomposition

LIU Hai-Di* CHEN Yun-Fa

(State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract: Iron-doped porous silica was prepared using poly ethylene glycol (PEG) as the template and tetraethyl-orthosilicate (TEOS) as silicon precursor. In the novel routine, iron doping and porous material fabrication could be finished in one step. The influence of doping amount of iron on the samples was studied. The low temperature nitrogen adsorption-desorption, SEM, FTIR and XRD methods were employed to analyze the surface area, pore structure and surface groups of the as-made samples. The BET surface area and pore volume of the best sample is higher than $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The catalytic performance of the samples upon phenol-decomposition by H_2O_2 in solution was investigated. The results show that the as-made sample could catalyze the phenol-decomposition reaction by H_2O_2 in wide pH range (3~8). The reason might lay in the fact that iron species is stabilized in the framework of porous silica, thus preventing them from hydrolyzing under high pH values.

Key words: silica; porous; fenton agent; phenol; catalyzed decomposition

0 引言

介孔二氧化硅由于其巨大的比表面、丰富的孔道、优异的吸附性能而经常应用于催化剂载体、污染物吸附剂、环境净化功能材料、高效液相色谱填料、

气体分离材料、绝热材料等领域。目前,已经有制备 M41S^[1-2]、SBA-n^[3-6]、HMS^[7-8]等多种具有不同孔结构和孔尺寸的介孔二氧化硅的报道。本课题组曾利用聚乙二醇等廉价有机模板制备了高比表面、大孔容的无规多孔二氧化硅材料^[9], 该材料在没有分子择形

收稿日期: 2010-04-19。收修改稿日期: 2010-08-03。

国家高技术研究发展计划(863)(No.2007AA03Z439)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liuhaidi@home.ipe.ac.cn

第一作者: 刘海弟, 男, 34 岁, 副研究员; 研究方向: 环境净化材料。

要求的催化反应场合具有较好的应用前景。然而,由于二氧化硅的相对惰性,只有对多孔二氧化硅材料进行有效的金属元素掺杂才能使之获得较好的催化能力;同时因为铁元素是催化反应最常用的元素之一,因此研究铁对多孔二氧化硅的掺杂具有重要意义。

多孔二氧化硅常见的掺杂铁的方法有浸渍法、模板剂离子交换法、原位合成法和“双溶剂”法。其中浸渍法过程繁琐,为获得较高的负载量必须把浸渍和焙烧过程反复多次,且事先不能准确预测金属元素的负载量。模板剂离子交换法^[10-11]是针对采用阳离子季铵盐为模板的多孔二氧化硅的新颖掺杂方法,其过程是将未经灼烧和脱模板的多孔材料浸泡于铁离子溶液中,利用多孔材料当中的阳离子季铵盐和铁离子之间的离子交换完成铁元素的负载,该负载方法均匀性好,但过程较为缓慢,负载量也难以提高。原位合成法是在合成多孔材料的同时将铁离子加入合成体系中,使之原位负载于多孔二氧化硅内,但该方法主要针对酸性条件下合成的多孔二氧化硅。

当二氧化硅载体在碱性条件下制备时,该方法只能获得很低的负载量,因为一旦加入的铁离子过多,则会在多孔二氧化硅材料还未形成之前就遇碱反应生成粗大的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,难以完成铁的均匀负载。“双溶剂”法^[12]是将多孔二氧化硅材料投入油性溶剂中(如环己烷),再加入金属离子的水溶液,由于二氧化硅具有亲水性,金属离子水溶液会自发进入多孔材料孔道内部,经过灼烧便可完成掺杂。该方法过程相对简单,但其掺杂量仍然受到金属离子溶液浓度和多孔材料孔容的限制。

本研究通过向多孔二氧化硅制备体系中添加三乙醇胺的方法,成功避免了碱性体系中铁离子的沉淀问题,解决了在碱性条件下制备多孔二氧化硅时无法进行原位铁掺杂的难题,一步完成了多孔二氧化硅制备和铁元素的掺杂。该过程可事先准确预测材料中铁的负载量,且在 Fe 和 Si 元素物质的量比高达 1:5 时,材料的比表面仍然高于 $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。研究还发现所制备材料可以在很宽的 pH 值范围内(3~8)催化 H_2O_2 对苯酚的催化降解反应。

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

无水乙醇 $\text{EtOH}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$ 、正硅酸乙酯 TEOS

$[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$ 、盐酸(HCl 37wt%),氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 28wt%)、聚乙二醇(PEG;MW2000)、硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、苯酚($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$)、三乙醇胺 $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$ 、双氧水(H_2O_2 ,30wt%)均为分析纯,北京益利化学试剂公司。实验中的用水均为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 TEOS 预聚合

取 10 mL TEOS 溶于 30 mL 无水乙醇中,加入 0.3 mL 浓盐酸和 0.6 mL 去离子水,冷凝回流和磁力搅拌下在 85°C 水浴中反应 3 h,将所得透明均一溶液取出,待用,命名为 PTEOS。

1.2.2 铁掺杂的多孔二氧化硅的制备

将 5 g PEG2000 溶于所得的 PTEOS 溶液中,将一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解其中,并加入 3 倍于铁元素物质的量的三乙醇胺,在剧烈搅拌下在 20 s 内加入 8 mL 浓氨水(由于三乙醇胺的屏蔽作用,因此 Fe^{3+} 在遇到氨水时不发生沉淀),而后将所得红褐色均一溶液,静置,溶液在 3 h 内凝胶,凝胶强度较好,具有一定弹性,将该凝胶在 70°C 烘箱中烘干 48 h,在马弗炉中煅烧(室温至 650°C , $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 650°C 下保持 6 h),得掺杂铁元素的多孔二氧化硅材料。样品命名为 $\text{Si/Fe-}x$, x 代表样品中二氧化硅和铁元素的物质的量的比值。

1.2.3 铁掺杂的多孔二氧化硅的表征

将样品研磨粉碎后,采用 Beckman Coulter SA3100 型氮吸附比表面仪测定其比表面和孔容(250°C 、抽真空状态下预处理 5 h),采用 Philip XPert Pro 型 X 射线衍射分析仪分析其中金属氧化物的晶型(测试条件:Cu 靶, $K\alpha$ 射线, Ni 滤波,管电压 40 kV,电流 30 mA, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$; 2θ 范围 $10^\circ \sim 90^\circ$;步长 0.017°)。用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜分析样品的断面形貌(加速电压 30kV),采用德国布鲁克公司 Vertex70 型红外光谱分析仪(FTIR)进行样品表面基团分析,测试范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,以色谱纯 KBr 压片(22 MPa, 2min)。

1.2.4 苯酚的降解实验

苯酚降解实验在如图 1 所示的装置中进行,将模拟含酚废水和一定量催化剂置于带有夹套的石英反应器中,用盐酸或氢氧化钠溶液调节其 pH 值至所需值,打开恒温水浴循环泵,待反应器中温度稳定后向其中加入适量双氧水,反应结束后取出反应液,滤去催化剂,分析其苯酚含量并检测其 COD_Cr 值。苯酚含量采用 4-氨基安替比林分光光度法测定,而

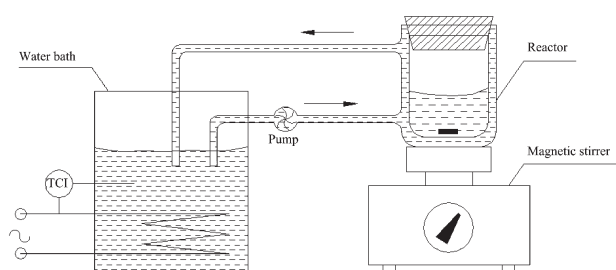


图 1 苯酚催化降解装置示意图

Fig.1 Schematic experimental setup for catalytic decomposition of phenol

COD_{Cr} 按照国标方法测定(国标 GB7490-87),测定前需要对反应液进行适当比例的稀释。

表 1 不同铁掺杂量下多孔二氧化硅样品的比表面、平均孔径和累积孔容

Table 1 BET surface area, average pore size and pore volume of the as-made porous silica samples under various iron loadings

Sample	BET specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Average pore size / nm	Cumulative pore volume / (mL·g ⁻¹)*
Si/Fe-20	846	5.38	1.14
Si/Fe-15	780	5.64	1.10
Si/Fe-10	752	5.40	1.02
Si/Fe-5	735	5.60	1.03
Si/Fe-2.5	430	4.91	0.53

*Pore volume between 1.5~150 nm

2.2 铁掺杂量对样品孔结构的影响

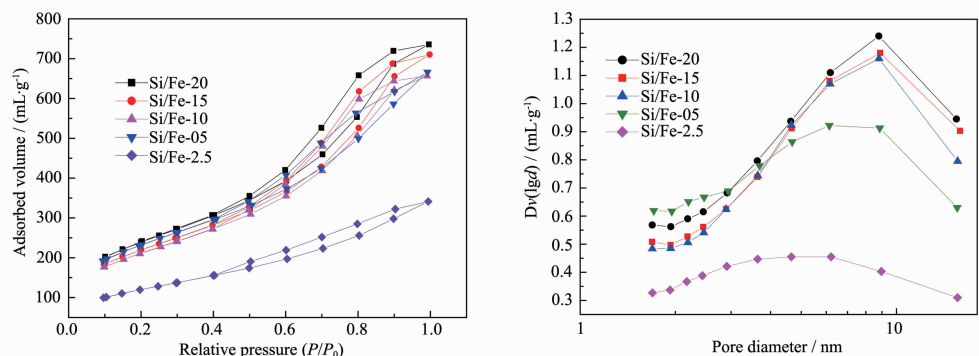
各样品在 77 K 下对氮的等温吸附线和孔径分布如图 2(a)所示。根据 IUPAC 的划分方法,各种样品的等温吸附线均可以大致划为 IV 型,说明样品中含有能导致 N₂ 吸附过程中发生毛细管凝结的介孔。另外,除样品 Si/Fe-2.5 的等温吸附线较为低平以外,

2 结果与讨论

2.1 不同的铁掺杂量下多孔二氧化硅的比表面分析

表 1 给出了不同铁掺杂量的多孔二氧化硅样品的比表面结果,可知:其比表面较高,这是因为聚乙二醇在凝胶体系中撑出孔道的结果,样品 Si/Fe-20, Si/Fe-15, Si/Fe-10, Si/Fe-5 的比表面均在 700 m²·g⁻¹ 以上,接近介孔分子筛的比表面数值。可知本方法非常有利于得到高比表面多孔材料。当 Fe 的掺杂量提高到 $n_{Si}/n_{Fe}=2.5$ 时,样品的比表面显著降低至 430 m²·g⁻¹,这很可能是因为过多的铁离子在煅烧过程中形成了无孔的铁氧化物颗粒,所以样品的比表面明显降低,且其孔容也降低至 0.528 mL·g⁻¹。

外,样品 Si/Fe-20, Si/Fe-15, Si/Fe-10, Si/Fe-05 的等温吸附线均较在 $P/P_0 \approx 1$ 处上升到较高的高度且形状非常类似,可见由于铁掺杂量太高,样品 Si/Fe-2.5 的孔道中很可能产生了较大的铁氧化物颗粒,因此其孔结构相对于其他样品明显不同。从孔径分布图可以看出,样品 Si/Fe-20, Si/Fe-15, Si/Fe-10, Si/Fe-05

(a) N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K of porous silica samples doped with iron;

(b) Pore size distribution curves of porous silica samples doped with iron

图 2 样品的 N₂ 等温吸附线(77 K)和孔分布曲线Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherm at 77 K and pore size distribution curve of the samples

均在 8~10 nm 左右取得最可几孔径,其孔容随铁掺杂量增大而减小,样品 Si/Fe-2.5 的孔径分布很宽,且其最可几孔径向小孔方向移动。从孔容和比表面的考虑来看掺杂铁的多孔二氧化硅以掺杂量为 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=20\sim5$ 为宜。

2.3 样品的 XRD 分析

图 3 是样品 Si/Fe-20, Si/Fe-15, Si/Fe-10, Si/Fe-5, Si/Fe-2.5 的 XRD 图,由图可知,这些样品的图中均出现了微弱的尖峰,这可能是铁氧化物的衍射峰,但其强度很弱,这可能有两个原因,首先:该方法得到的多孔二氧化硅的孔壁为无定型结构,所以在 $20^\circ\sim40^\circ$ 范围内会有一个大峰包,淹没了很多铁氧化物的衍射峰。再者,铁氧化物在二氧化硅骨架中高度分散,其衍射峰非常微弱,所以易被无定型二氧化硅的峰包所淹没。另外可以看到:样品 Si/Fe-20, Si/Fe-15, Si/Fe-10 都表现出了常见的无定形二氧化硅的峰包形状,可见其中铁的掺杂量还不足以明显干扰其 XRD 图,但样品 Si/Fe-5 和 Si/Fe-2.5 均表现出了明显的基线抬高,这是高度分散的铁氧化物在采用 $\text{Cu K}\alpha$ 为衍射源时常见的现象。说明这时铁的负载量较高,已有铁氧化物相产生,但仍不能确定该铁氧化物的晶型。

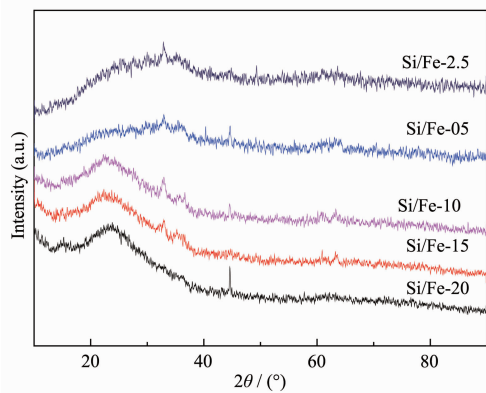


图 3 铁掺杂样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of porous silica samples doped with iron

2.4 样品的 FTIR 分析

图 4 是样品 Si/Fe-20, Si/Fe-15, Si/Fe-10, Si/Fe-5, Si/Fe-2.5 在波数 $800\sim1500\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 FTIR 谱图。由图可知当铁的掺杂量不断加大时,样品在 960 cm^{-1} 处的吸收峰不断增强,以至于并入了 1090 cm^{-1} 处 Si-O-Si 基团的对称振动峰。其可能的原因是 Si-O-Fe 键的存在会在 $1034\sim954\text{ cm}^{-1}$ 附近产生吸收峰,而该吸收峰会因铁负载量的增大而向

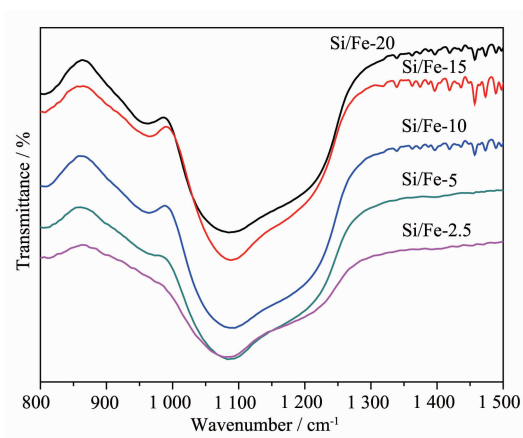


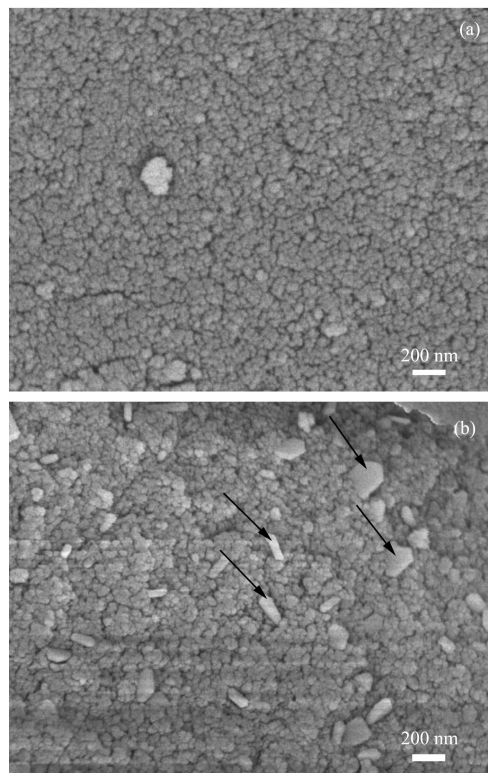
图 4 铁掺杂样品的 FTIR 谱图

Fig.4 FTIR spectra of silica samples doped with iron

低波数方向移动并不断增强,这也和 SiOH 与 FeOH 基团之间相互作用的增强有关。可以推断铁的掺杂对材料的表面 OH 基团发生了影响^[13]。

2.5 样品的 SEM 分析

图 5 给出了样品 Si/Fe-20 和 Si/Fe-2.5 凝胶颗粒断面的 SEM 照片,样品 Si/Fe-15 和 Si/Fe-5 的断面 SEM 照片和样品 Si/Fe-20 的非常类似,文中没有给出。从照片可以看出,虽然孔道的尺寸和精细结构难



(a) Si/Fe-20; (b) Si/Fe-2.5

图 5 样品颗粒断面的 SEM 照片

Fig.5 SEM micrographs of samples

以判断,但可以断定样品颗粒中存在丰富的孔隙。随着铁掺杂量的加大,样品 Si/Fe-2.5 中出现了块状和片状的颗粒(见图 5b 中标记),这可能由于铁掺杂量太大,过多的铁物种没有能完全均匀分散在多孔二氧化硅骨架内部,一部分以片状颗粒的形式出现在样品中,结合 XRD 分析的结果可知,这些片状颗粒仍然没有表现出清晰的 XRD 衍射峰,这可能是因为这些片状颗粒并非纯的铁氧化物,而可能是无定形或结晶度很差的类硅酸铁系列的物质。

2.6 样品的生成机理

图 6 给出了该铁掺杂的高比表面二氧化硅的合成机理:首先,TEOS 在少量盐酸和水的催化作用下水解缩聚成为链状或枝状的硅氧聚合物 PTEOS,而后 PEG、三乙醇胺和硝酸铁均溶入该体系中形成透明均一的溶液,随着氨水的加入,PTEOS 分子链上

剩余的乙氧基会发生水解和缩合,并在其分子链间的搭接点发生连接,进而产生大型空间网络状结构;使体系逐渐失去流动性而形成具有较高强度的凝胶,在凝胶形成的同时,高度分散的 PEG 分子链被“冻结”在凝胶块中,并在后来的灼烧过程中气化散失,这赋予材料较高的比表面和孔容。虽然 PTEOS 是在氨水的催化作用下聚合并凝胶,但该过程中并不发生 Fe^{3+} 的沉淀反应,这是由于事先加入的三乙醇胺对 Fe^{3+} 进行了有效的屏蔽,因此铁元素非常均匀的分散于二氧化硅凝胶当中,经过灼烧之后形成了牢固固定于多孔二氧化硅骨架当中的铁氧化物。由于反应物中的铁元素全部留在多孔二氧化硅当中,该掺杂方法可以事先精确预测材料的铁负载量,这也是本方法的优势之一。

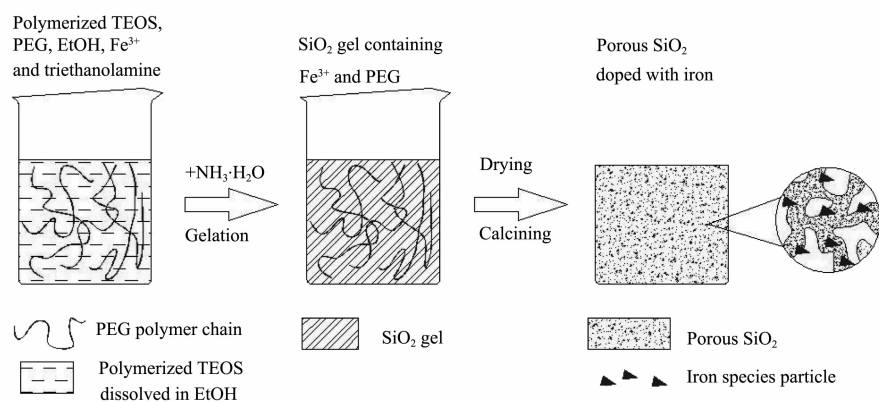


图 6 负载铁的多孔二氧化硅的形成机理

Fig.6 Proposed preparation mechanism of iron-doped porous silica

2.7 样品对双氧水降解苯酚的催化性能

2.7.1 初始 pH 值对降解效果的影响

在图 1 所示的装置中,加入浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的苯酚溶液($\text{COD}_{\text{Cr}}=2388 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和样品 Si/Fe-20 (0.1wt%),用盐酸和氢氧化钠调节其 pH 值为 3、4.8、7.1、8、9、10,控制温度于 333 K,双氧水初始浓度为 0.3wt%,反应 2 h,反应液取出后检测其苯酚含量,并测量其 COD_{Cr} 。其实验结果如图 7。可知,在 Si/Fe-20 存在的情况下,双氧水对苯酚的降解效果很显著:当 pH 在 3~8 的情况下,体系中苯酚浓度降低了 94%以上, COD_{Cr} 也从原来的 $2388 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到了 $1200 \sim 1400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内,下降了 50%左右。可见该反应体系不但对苯酚进行了催化降解,还可能对苯酚氧化的初级产物苯二酚进行了进一步氧化,导致了体系的 COD_{Cr} 的明显降低。然而该反应体系

的降解能力在 pH 值大于 8 时迅速丧失,在 pH 值为

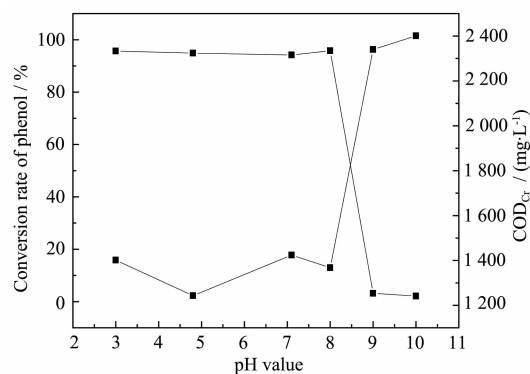


图 7 不同初始 pH 值下 Si/Fe-20 催化 H_2O_2 降解苯酚的效果

Fig.7 Catalyzing results of Si/Fe-20 upon phenol decomposition with H_2O_2 under various starting pH values

9 和 10 的两个实验中, 苯酚含量几乎没有下降, 且其 COD_{Cr} 几乎和原苯酚溶液相同。可见该反应体系对 pH 值非常敏感, 其原因在于 Fenton 试剂的作用机理。文献^[14]对 Fenton 试剂的作用机理进行了深入的讨论, 本文不再赘述。据该反应机理可知, 过高的 pH 值降低 Fenton 试剂降解作用的原因有三: (1) 较高的 pH 值下铁离子催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基的反应会被抑制; (2) 较高 pH 值下双氧水会发生无效分解; (3) 在较高 pH 值下 Fe(II) 和 Fe(III) 会发生水解反应, 造成降解反应过程的终止。如众多文献的报道: Fenton 试剂的适宜 pH 值在 2~4 之间。

从实验结果可以看到, 负载在无规多孔二氧化硅上的铁元素和双氧水组成的 Fenton 体系竟然可以在 pH=8 的情况下发挥作用, 远大于 Fenton 试剂常见的起作用 pH 值范围。其可能的原因如下: 1) 铁元素被固定在了 -Si-O-Si- 的骨架中, 无法自由移动并成键, 所以不会发生水解反应而损失。这导致该反应体系在较高 pH 值下仍然具有一定的苯酚降解作用; 2) 苯酚在被降解的过程中先产生苯二酚、苯醌等物质, 并产生氢离子, 而后进一步氧化导致苯环断裂而产生脂肪酸, 所以在较高 pH 值时只要体系中少量苯酚被降解, 则产生的氢离子和脂肪酸会将体系的 pH 值降到适合 Fenton 试剂作用的 pH 值范围, 从而为进一步的苯酚降解创造条件。实验中发现, pH 值为 8 的反应体系在反应结束时 pH 值降到了 2 左右, 这也证明了上面第二条假设的合理性。

为了证明这一猜测, 在初始 pH=5.5 时重复上述实验, 其他实验条件不变, 在不同反应时间取出少量反应液, 测量 pH 值后用硫代硫酸钠淬灭氧化反应, 然后检测反应液中的苯酚含量, 得到如图 8 所示的结果: 可知苯酚的催化降解分为两个阶段, 前 30 min 是反应的预备期, 此时苯酚降解非常缓慢; 在 30 min 以后, 苯酚迅速降解, 反应进行至 60 min 时苯酚已降解了 92%。而对体系的 pH 值进行跟踪可知: 反应刚开始时, 体系 pH 值为 5.5, 反应进行很慢, 说明 pH=5.5 不利于反应, 然而 Si/Fe-20 具有一定的抗水解能力, 所以仍然有少量苯酚发生降解, 其降解产生的有机酸使体系的 pH 值下降; 当反应至 30 min 时, 体系的 pH 值下降到了 4.5, 比较接近 Fenton 试剂适合的反应条件, 反应立即快速进行, 并在 30 min 后使苯酚浓度下降了 92%。

从以上研究结果还可以看到, 虽然这种负载型的非均相 Fenton 试剂体的 pH 值作用范围很宽, 但

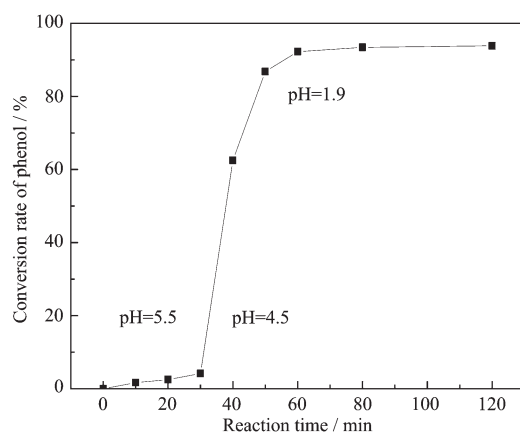


图 8 初始 pH 值 5.5 下 Si/Fe-20 催化 H_2O_2 降解苯酚反应过程

Fig.8 Reaction process of phenol decomposition with H_2O_2 under catalyzing of Si/Fe-20 when stating pH=5.5

在 $\text{pH} \gg 4$ 的情况下, 苯酚被催化氧化的过程仍很缓慢, 而当 pH 值接近 4 时, 反应速度大大加快, 因此可以推断, 该催化剂催化 H_2O_2 降解苯酚的机理可能仍然服从 Fenton 试剂的反应的基本原理。

2.7.2 反应温度对苯酚降解效果的影响

在苯酚浓度 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($\text{COD}_{\text{Cr}}=2388 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)、催化剂 Si/Fe-20 用量 0.1wt%、初始 pH 值为 5 的情况下研究不同温度时苯酚催化降解的效果。选择的温度为 293、313、333 和 353 K, 双氧水初始浓度为 0.3wt%, 反应 2 h, 实验结果如图 9 示。

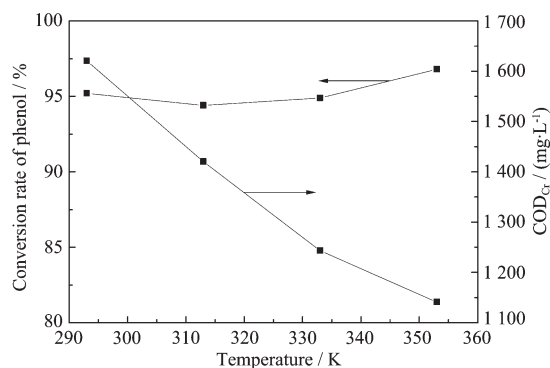


图 9 不同反应温度下苯酚的催化降解效果

Fig.9 Decomposition of phenol under various temperature

从结果可知: 在不同温度下反应, 苯酚的浓度降低效果相差不多, 均在 94%~97% 之间, 但体系的 COD_{Cr} 因反应温度的上升而有所降低 (从 $1620 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $1140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。可见温度升高对苯酚的深度降解有所促进。然而 353 K 下苯酚 COD_{Cr} 相对于

333 K 下的来说只多下降了 4.3%, 可见 353 K 下进行反应意义不大, 还要耗费更多的热量。所以后面的反应一般选择反应温度在 313~333 K。室温 293 K 下反应时, 虽然苯酚含量下降了 95% 左右, 但体系的 COD_{Cr} 值仍较高(为 1620), 相对 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的苯酚溶液下降了 32.2%。可知较低温度下反应虽然苯酚的去除效果仍较好, 但不利于苯酚降解产物的深度氧化。温度升高可以加快 Fenton 试剂中发生的诸多基元反应的速度, 所以温度对 $\cdot\text{OH}$ 浓度的影响十分复杂, 但从实验结果可知, 该反应体系的氧化能力会随着反应温度的提高而加强。

2.7.3 不同铁掺杂量的催化剂的反应效果

实验还考察了铁掺杂量不同的各样品的催化能力。实验发现样品的催化能力较高, 为了使样品间易于比较, 选择很低的催化剂用量(0.02wt%), 苯酚浓度 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($\text{COD}_{\text{Cr}}=2\,388 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 控制初始 pH 为 4、温度为 333 K。双氧水初始浓度为 0.15wt%, 反应 2 h, 催化剂为 Si/Fe-20、Si/Fe-15、Si/Fe-10 和 Si/Fe-5, 实验结果如图 10 所示。

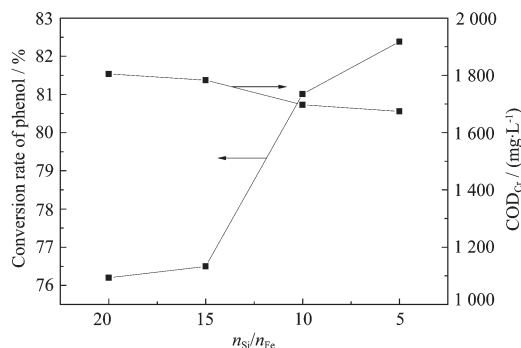


图 10 不同铁掺杂量的样品对苯酚的催化降解效果

Fig.10 Decomposition of phenol with catalysis of samples at different iron loadings

可知, 铁掺杂量的增加对苯酚的催化降解有轻微影响, 较高的铁负载量下苯酚的降解率也较高些, 但变化不大, 均在 75% 和 83% 之间。另外, 体系的 COD_{Cr} 变化也不大, 均在 $1\,670 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1\,805 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。可见, 虽然可以通过提高铁掺杂量来改善苯酚的催化降解效果, 但其作用不大, 铁的掺杂量在 4.4%(Si/Fe-20) 和 5.8%(Si/Fe-15) 便有较好的降解效果了。

2.7.4 催化剂的使用寿命

实验还考察了样品 Si/Fe-15 在多次使用后的催化能力保持情况, 研究发现, 当反应条件为: 苯酚浓度 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($\text{COD}_{\text{Cr}}=2388 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、pH 为 5、温度为

333 K、双氧水浓度为 0.3wt%、催化剂用量 0.1wt% 时, 催化剂在 7 次使用后仍然保持了较高的催化活性, 在 2 h 内对苯酚的降解能力仍然大于 92%, 可知其中的铁元素几乎没有发生流失或者流失非常缓慢。其可能的原因有二: 第一, 铁元素被固定在多孔二氧化硅的孔道内壁上, 或者镶嵌在多孔二氧化硅粒子当中, 这明显阻碍了酸性环境下铁离子的流失; 第二, 苯酚在其降解过程中首先被氧化为对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚以及苯醌等中间产物, 而后在被氧化为顺丁烯二酸、反丁烯二酸及更低级的脂肪酸(如草酸等), 由于这些降解产物酸度有限, 难以把催化剂颗粒中的铁元素快速的浸出, 因此该催化剂可以多次使用并保持其催化活性。

3 结 论

采用凝胶原位掺杂的方法可以成功制备出比表面大于 $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、孔容大于 $1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 的掺杂铁的多孔二氧化硅材料, 其中 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$ 比可达 5/1, 且铁元素的掺杂量可事先精确预计, 该方法的关键在于利用了三乙醇胺对铁离子的屏蔽作用, 有效防止了铁离子在氨水的作用下产生 $\text{Fe}(\text{OH})_x$ 沉淀, 因此可以在多孔二氧化硅凝胶形成的同时完成铁元素的掺杂。研究发现所制备的材料具有发达的孔道结构, 铁元素均匀分散在多孔二氧化硅颗粒内部。评价了掺杂铁的多孔二氧化硅材料催化 H_2O_2 降解苯酚的能力, 可知该材料在较低的用量下便可以显著催化 H_2O_2 对苯酚的降解, 研究了初始 pH 值、反应温度和铁元素掺杂量对降解效果的影响。可知该催化剂可以在 pH 值高达 8 的条件下发挥作用, 其原因是铁元素被固定在二氧化硅多孔骨架内, 所以不会因为体系 pH 值太高而发生沉淀。

参考文献:

- [1] Kresge C T, Leoniwicz M E, Roth W J. *Nature*, **1992**, **359**: 710-712
- [2] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**: 10834-10843
- [3] Huo Q, Leon R, Petroff P M. *Science*, **1995**, **268**: 1324-1327
- [4] Huo Q, Margolese D I, Stucky G D. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**: 1147-1160
- [5] Zhao D, Huo Q, Feng J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**: 6024-6036
- [6] Zhao D, Feng J, Huo Q. *Science*, **1998**, **279**: 548-552

- [7]Tanev P T, Pinnavaia T J. *Science*, **1995**,**267**:865-867
- [8]Tanev P T, Pinnavaia T J. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**:2068-2079
- [9]LIU Hai-Di(刘海弟), YUE Ren-Liang(岳仁亮), ZHANG Dong-Hai(张冬海), et al. *Chinese J. Process Engineering (Guocheng Gongcheng Xuebao)*, **2009**,**9**(5):1005-1010
- [10]Wang Y, Zhang Q H, Tesuya S, et al. *J. Catal.*, **2002**,**209**:186-196
- [11]Zhang Q H, Wang Y, Satoko I, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**,**188**:189-200
- [12]Laugel G, Arichi J, Molire M, et al. *Catal. Today*, **2008**,**138**:38-42
- [13]Mustafa S, Dilara B, Nargis K, et al. *Colloids Surf. A*, **2002**,**205**:273-282
- [14]HE Chun(何 蕓), XU Ke-Feng(徐科峰), XI Hong-Xia(奚红霞), et al. *J. South China University of Technology: Natural Science Edition (Huanan Ligong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban)*, **2003**,**31**:51-55