

层状 $\text{Cu}_y\text{Fe}_{6-y}\text{Al}_2\text{O}_x$ 催化剂的制备及其在罗丹明 B 降解反应中的应用

赖楚钧 任晓涓 何天衢 岳林海* 侯昭胤*

(浙江大学化学系, 生物质化工教育部重点实验室, 杭州 310028)

摘要: 以铜铁铝水滑石为前驱体, 经焙烧后得到了一系列不同组成的层状铜铁铝混合氧化物催化剂。将其应用于中性条件下高浓度罗丹明 B ($450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的类芬顿降解反应中, 考察了催化剂中铜铁比例及焙烧温度对其降解性能的影响。实验结果表明, 当铜铁物质的量之比为 5:1、焙烧温度为 500°C 时所得到的 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ 催化剂对罗丹明 B 的降解效率最高, 能够在 150 min 内将罗丹明 B 完全降解。表征结果发现, $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ 催化剂中生成了新的 CuFe_2O_4 物相, 而且具有较大的比表面积和介孔体积, 因而有利于罗丹明 B 的降解。同时还发现该催化剂对多种污染物的降解均有很好的效果。

关键词: 芬顿反应; 水滑石; 铜铁催化剂; 污染物降解; 酸量

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)03-0451-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.057

Synthesis and Application in Degradation of Rhodamine B of Layered $\text{Cu}_y\text{Fe}_{6-y}\text{Al}_2\text{O}_x$ Catalysts

LAI Chu-Jun REN Xiao-Xu HE Tian-Qu YUE Lin-Hai* HOU Zhao-Yin*

(Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: A series of layered $\text{Cu}_y\text{Fe}_{6-y}\text{Al}_2\text{O}_x$ catalysts were prepared via the controlled calcination of $\text{Cu}_y\text{Fe}_{6-y}\text{Al}_2\text{-LDH}$ and applied in the Fenton degradation reaction of high concentrated rhodamine B (RhB, $450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) under neutral conditions at room temperature. It was found that $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$, which was prepared at a calcination temperature of 500°C , was most active for the degradation RhB. Over $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ catalyst (with $0.1\%(w/w)$ loading), RhB could be completely degraded within 150 min, and the chemical oxygen demand (COD) removal efficiency reached 86.5%. The characterizations indicated that both Cu and Fe have a good synergistic effect for the degradation reaction as the formation of CuFe_2O_4 . At the same time, the catalyst with larger specific surface area and bigger pore volume was also favorable for the degradation of RhB and COD removal. It was also confirmed that $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ catalyst was capable for the degradation of a variety of pollutants.

Keywords: Fenton reaction; hydrotalcite; copper iron catalyst; degradation of pollutants; acidity

0 引言

随着经济的快速发展和生活水平的不断提高, 越来越多的有机污染物被排放在我们周围的水体中, 对人类和动植物的健康和生态环境带来危害^[1]。其中, 许多有机污染物具有顽固性强、生物毒性大

等特点, 采用传统的物理吸附法和生物降解法难以将它们彻底去除^[2]。因此, 研究可以处理难以生物降解的有机污染物的新技术已经成为环境科学与技术领域的热点。

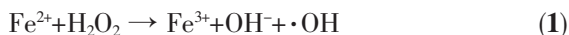
芬顿反应是一种常用的降解有机污染物的高级氧化方法, 它通过铁离子催化过氧化物(如 H_2O_2)

收稿日期: 2019-09-03。收修改稿日期: 2019-12-21。

国家自然科学基金(No.21773206)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zyhou@zju.edu.cn

产生氧化能力极强的羟基自由基,从而可以更高效地氧化有机化合物,生成无机小分子^[3-5]。据文献报道^[6-9],目前被广大学者认可的芬顿反应过程主要通过下述步骤进行。首先,Fe²⁺与 H₂O₂ 反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),同时 Fe²⁺被氧化成 Fe³⁺(式(1))。由于 $\cdot\text{OH}$ 具有强氧化能力以及高电负性、亲电子性,因而可以通过氧化还原反应(式(2))、脱氢反应(式(3))以及亲电加成 π 键的羟基化反应(式(4))攻击有机污染物,使其分解产生有机自由基中间体(RX $\cdot^+$ 或 R $\cdot$)或羟基化产物(RHX(OH))。最终这些中间产物经过与 $\cdot\text{OH}$ 的进一步反应被完全分解为水和二氧化碳。



除铁盐外,一些过渡金属盐也被证实可用于有机污染物的类芬顿降解反应^[10-11]。Gabriel 等^[12]和 Nichela 等^[13]均发现 Cu²⁺/H₂O₂ 这样的类芬顿体系可以有效地降解多环芳烃和硝基苯类有机污染物,Cu²⁺甚至表现出比 Fe²⁺更优良的化学需氧量(COD)去除率。Strlič 等^[14]报道了 Mn²⁺和 Ni²⁺在含有 H₂O₂ 的体系中也促进类芬顿反应的发生,并能高效降解酚类物质。但是,传统的均相芬顿反应存在着催化剂无法回收、需外加酸、易产生固体废弃物和二次污染等缺点。因此,采用将金属离子固相化、形成合金或金属氧化物的固体催化剂可以有效克服金属流失、无法回收等带来的二次污染,研究非均相芬顿反应具有重要的意义和应用前景^[15-17]。

水滑石(LDHs)是一种重要的离子型层状化合物,其层间距可调、组成可控,采用水滑石前驱体可以备出不同组分间具有强相互作用、具有高比表面积的混合金属氧化物(MMO)^[18-19]。徐敏虹等^[20]采用 Zn-Ni-Cr 类水滑石作为催化剂,在催化剂投入量为 3.2 g·L⁻¹ 时 120 min 光照后发现 RhB (初始浓度为 10 mg·L⁻¹)的降解率可达 90.7%。Mao 等^[21]发现以水滑石为前驱体制备的 CuAl-MMO 复合金属氧化物催化剂也可以有效促进 RhB 的常温降解反应。当 RhB 的初始浓度为 15 mg·L⁻¹ 时,7 h 后的降解率约为 58%。但是从已经报道的文献中可以发现,目前以水滑石或者由水滑石制备的混合金属氧化物为催化剂降解 RhB 的实验一般都采用较低的初始浓度(5~15 mg·L⁻¹),而且经过数小时的反应也很难达到完全降解。

我们采用一系列不同组成的铜铁铝水滑石作为前驱体,经过焙烧后制备了一种多金属的层状复合催化剂。采用 X 射线衍射仪(XRD)、热重-示差扫描量热分析仪(TG-DSC)、氮气吸附-脱附和扫描电子显微镜(SEM)等手段表征了催化剂的形貌和结构。以罗丹明 B(RhB)为模型化合物,考察了这些催化剂在降解有机污染物反应中的活性。

1 实验部分

1.1 试剂

九水合硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O)、三水合硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)、七水合硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na₂CO₃)、罗丹明 B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃,简称 RhB,分子量为 479.01)、30%(w/w)的过氧化氢(H₂O₂)溶液,均购自中国试剂网,所有药品均为分析纯。过氧化氢(H₂O₂)溶液稀释至 6%(w/w)后备用。催化剂制备及实验过程中所用的去离子水均是娃哈哈桶装纯净水。

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备

将一定量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O 和 FeSO₄·7H₂O 在搅拌的条件下溶解在 200 mL 去离子水中,并将此溶液记为 A,控制溶液 A 中 Cu²⁺、Fe²⁺、Al³⁺的离子浓度之和为 0.2 mol·L⁻¹,二价金属离子 Cu²⁺、Fe²⁺的浓度之和是三价金属离子 Al³⁺的 3 倍,其中,三者浓度之比 $c_{\text{Cu}^{2+}}:c_{\text{Fe}^{2+}}:c_{\text{Al}^{3+}}=y:(6-y):2$ 。溶液 B 为 NaOH 和 Na₂CO₃ 的混合溶液,其浓度分别为 0.25 和 0.8 mol·L⁻¹。在搅拌的情况下,将溶液 A 和溶液 B 同时滴加到 2 L 的烧杯中,约 2 h 滴完。滴加过程中,控制溶液的 pH 值在 9 左右。滴加完毕后,在 80 °C 下回流老化 12 h,然后抽滤得到固体样品,并用大量去离子水洗涤沉淀,直到滤液的 pH=7.0。将沉淀在 80 °C 烘箱中干燥 12 h,得到水滑石前驱体,记为 Cu_yFe_{6-y}Al₂-LDH。最后在马弗炉中、指定温度 T 下将水滑石前驱体焙烧 4 h,得到的催化剂标记为 Cu_yFe_{6-y}Al₂O_x- T 。

1.2.2 催化剂的表征

催化剂的多晶 X 射线衍射分析(XRD)在 Rigaku D/MAX 2550/PC 型 X 射线衍射仪上进行,采用 Cu K α 射线($\lambda=0.154$ nm),管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,步长 0.02°·s⁻¹,扫描范围为 5°~80°。样品的 TG-DSC 分析在 Netzsch STA409 热天平系统上空气气氛中进行,控制升温速率为 10 °C·min⁻¹,由

20 °C 升温至 800 °C。催化剂的结构测定在 ASAP 2020 HD88 型全自动吸附仪上进行,样品均在 200 °C 的真空中预处理 4 h,样品的比表面积(S)采用 t -plot 方法计算,孔径分布采用 Horvath-Kawazoe (HK) 方法计算。形貌表征在 SU-8100 型场发射扫描电子显微镜(SEM)上进行,样品经过喷金后在适当电压下进行观察。催化剂的酸量由 NH_3 程序升温脱附法(NH_3 -NPD)测定。样品在 Ar 气氛及对应的焙烧温度下预处理 1 h。接着反应器在 Ar 气氛下冷却到室温,暴露于 20%(V/V) NH_3/Ar 下吸附 40 min,然后用 Ar 吹扫 2 h 以消除物理吸附的 NH_3 。程序升温脱附时,以 $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 500 °C,脱附尾气用 KOH 粉干燥除水,同时用 TCD 检测器测量并记录 NH_3 的浓度。

1.2.3 催化剂的活性评价

RhB 的降解反应在 250 mL 圆底烧瓶中进行。将 0.1 g 催化剂分散至 100 mL 浓度为 $450\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液中,将烧瓶置于 25 °C 恒温水浴锅内,用微量注射泵将 7 mL 6%(w/w) H_2O_2 溶液缓慢注入体系中,用时 2 h。每隔 30 min 取样,样品经离心分离后,上清液通过普析 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计测定吸光度,根据标准曲线得出准确浓度,4 h 后反应结束。

反应液的 COD 值测定在 COD 消解仪(Spectra lab-2015-S)中进行。将 2 mL 的反应液用过量的浓度为 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的硫酸溶液在 160 °C 下消解 0.5 h,消解液降温后,采用普析 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计进行测定吸光度,根据标准曲线得出准确 COD 值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

我们所制备的水滑石前驱体 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{-LDH}$ 的 XRD 如图 1 所示,从中能清晰地观察到水滑石前驱体的特征衍射峰,表明催化剂的前驱体中主要是具有水滑石结构的层板状材料^[22]。在 11.7° 、 23.6° 处清晰对称的衍射峰可以归属为水滑石材料的 (003) 和 (006) 晶面的特征衍射峰,而在 35.5° 、 40.2° 和 47.8° 的信号对应的是水滑石材料的 (012)、(015) 和 (018) 晶面的特征衍射峰。

水滑石前驱体 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{-LDH}$ 的热重曲线如图 2 所示。可见,在 TG 曲线中共有 4 个失重阶段,分别位于 $50\sim 78\text{ °C}$ 、 $155\sim 298\text{ °C}$ 、 $352\sim 436\text{ °C}$ 和 $564\sim$

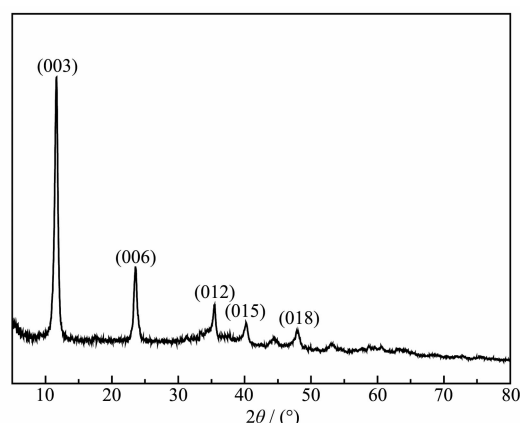


图 1 制备的 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ 前驱体的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of as-synthesized $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ precursor

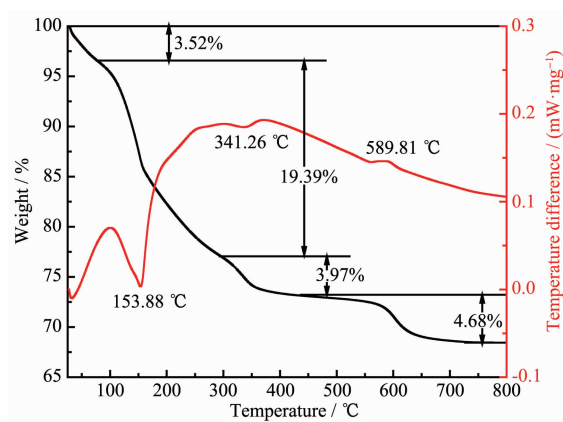


图 2 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{-LDH}$ 的 TG-DSC 曲线图

Fig.2 TG-DSC curves of $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{-LDH}$

704 °C 。第 1 阶段的失重可以归结为水滑石脱去了物理吸附的水分^[23],第 2 个阶段失重则是水滑石层间结构中吸附的水和碳酸根的脱除,而后 2 个阶段为羟基的进一步去除。

图 3 是物质的量之比为 5:1 的水滑石前驱体经不同焙烧温度处理后所得催化剂的 XRD 图。可以发现,经过 300 °C 焙烧后,样品中就出现了明显的 CuFe_2O_4 和 CuO 衍射信号,并且随着温度的升高其衍射峰逐渐增强,这表明 CuFe_2O_4 和 CuO 的晶粒直径会随着焙烧温度的升高而逐渐增大。

图 4 为经过 500 °C 焙烧后的不同铜铁比例的 $\text{Cu}_3\text{Fe}_{6-x}\text{Al}_2\text{O}_x\text{-500}$ 催化剂的 XRD 图。可以看出,在 $\text{Cu}_{5.14}\text{Fe}_{0.86}\text{Al}_2\text{O}_x\text{-500}$ 、 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x\text{-500}$ 和 $\text{Cu}_{4.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Al}_2\text{O}_x\text{-500}$ 催化剂中,主要检测到 CuFe_2O_4 和 CuO 两种物相共存,而在不含铁的催化剂 $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{O}_x\text{-500}$ 中只检测到了 CuO 的衍射峰,不含铜的催化剂 $\text{Fe}_6\text{Al}_2\text{O}_x\text{-500}$ 中只检测到了 Fe_2O_3 的衍射峰。

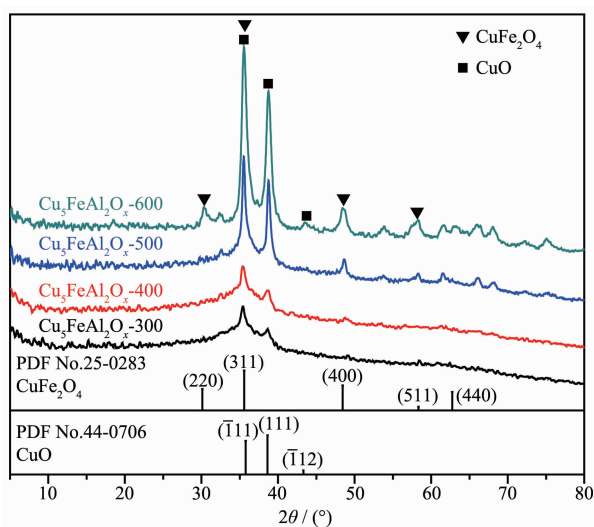
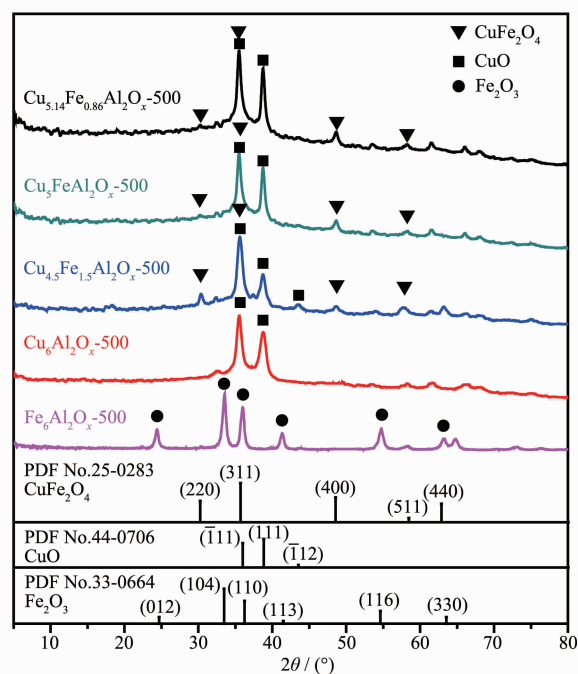
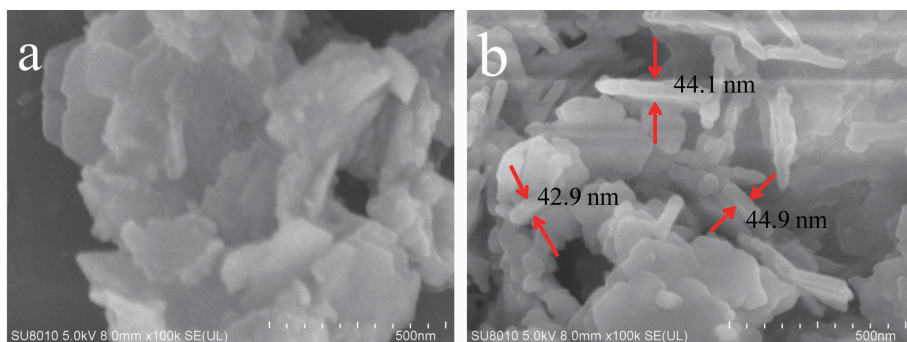
图 3 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ - T 催化剂的 XRD 图Fig.3 XRD patterns of $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ - T catalysts

图 5 是 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -500 催化剂的 SEM 图, 可以观察到经过 500 °C 焙烧后的催化剂仍然保存了水滑石前驱体的片状结构, 这与 XRD 结果一致。这些固体片的大小为 200~300 nm, 厚度为 40~45 nm。

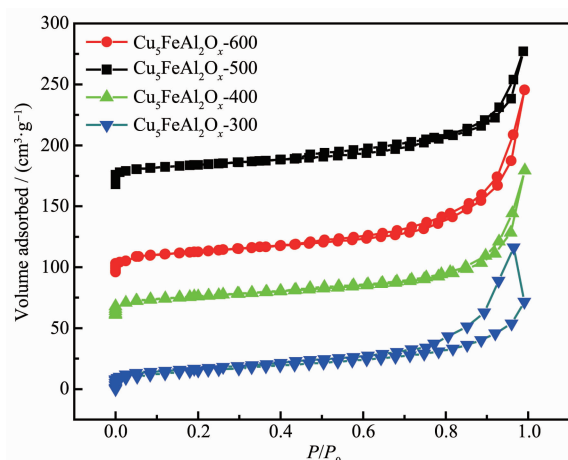
经过不同温度焙烧后得到的 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ - T 催化剂的氮气吸附-脱附曲线如图 6 所示。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类规则, 所有样品的氮气吸附-脱附曲线均属于典型的 II 类等温线, 说明这些催化剂是一种多孔材料。由表 1 可见,

图 4 $\text{Cu}_5\text{Fe}_{6-x}\text{Al}_2\text{O}_x$ -500 催化剂的 XRD 图Fig.4 XRD patterns of $\text{Cu}_5\text{Fe}_{6-x}\text{Al}_2\text{O}_x$ -500 catalysts

$\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -500 催化剂的比表面积($58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、介孔体积($0.230 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)均最大, 这些介孔孔道可能是片层结构之间的堆积孔。上述结果说明焙烧温度对催化剂的结构具有很大的影响, $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -500 具有复合孔道和较大的比表面积。据文献报道, 催化剂

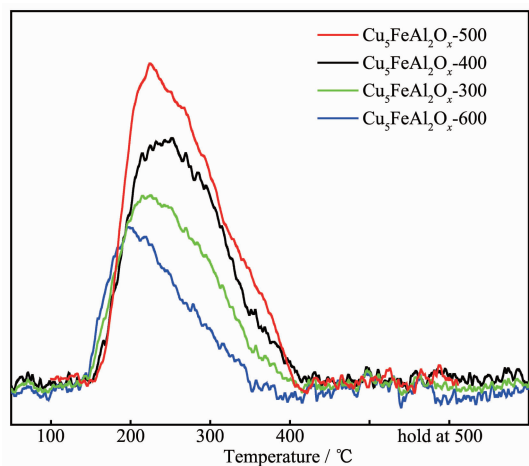
图 5 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -500 催化剂的 SEM 图Fig.5 SEM images of $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -500 catalyst表 1 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ - T 催化剂的结构参数Table 1 Structure parameters of $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ - T catalysts

Sample	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)		Pore size / nm		$S / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
	Micropore	Mesopore	Micropore	Mesopore	
$\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -300	0.000 4	0.175	1.91	3.62, 9.99	55
$\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -400	0.000 7	0.179	1.91	3.62, 10.1	52
$\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -500	0.000 4	0.230	—	3.63, 7.99	58
$\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -600	0.001 3	0.164	—	3.64, 5.64	52

图6 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ - T 催化剂的氮气吸附-脱附等温线Fig.6 N_2 adsorption-desorption isotherms of $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ - T catalysts

的比表面积越大,活性越好,这与后文所述的反应活性结果一致^[24]。

图7是不同温度焙烧的 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ - T 催化剂的 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)图。从这个分析结果可以大致估算出 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -300、 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -400、 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -500 和 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -600 的酸量约为 0.045、0.056、0.074 和 0.032 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -500 的酸性最强,这可能也是促进催化活性的原因之一,这与我们前期工作的结论一致^[25]。

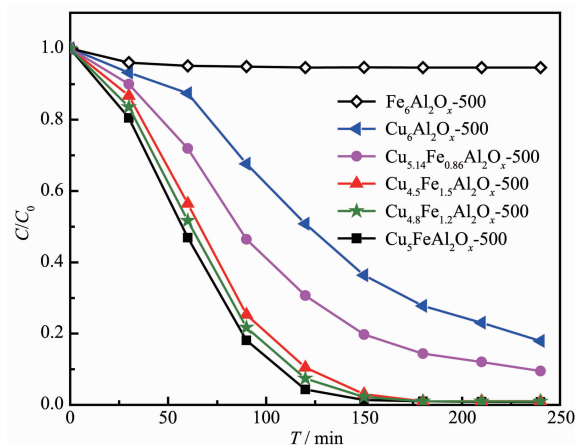
图7 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ - T 催化剂的 NH_3 -TPD 图Fig.7 NH_3 -TPD profile of $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ - T catalysts

2.2 不同催化剂在 RhB 降解反应中的活性

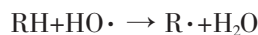
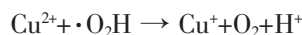
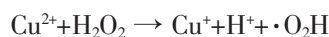
2.2.1 不同 $\text{Cu}_3\text{Fe}_{6-y}\text{Al}_2\text{O}_x$ -500 催化剂降解 RhB 的活性比较

图8对比了不同物质的量之比的 $\text{Cu}_3\text{Fe}_{6-y}\text{Al}_2\text{O}_x$ -500 催化剂在 RhB 降解反应中的活性。可见,当铜铁物质的量之比为 5:1 时,RhB 可以在 150 min 内

完全降解,而铜铁物质的量之比为 4:1 和 3:1 的催化剂也可以在 180 min 内将 RhB 降解完,其中物质的量之比为 4:1 的催化剂降解速率略大于 3:1 的催化剂。而铜铁物质的量之比为 6:1 的催化剂在 240 min 内的降解率为 90.5%,不含铁的 $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{O}_x$ -500 催化剂的活性明显低于上述双金属催化剂,在同样的反应条件下,RhB 在 240 min 的降解率约为 80%,这个结果与文献水平基本一致^[21]。而不含铜的 $\text{Fe}_6\text{Al}_2\text{O}_x$ -500 催化剂对 RhB 的降解基本没有活性。上述结果表明铜铁 2 种金属在 RhB 的降解反应中可以产生协同作用,这种作用能大大增强催化剂的活性,并且当铜铁物质的量之比为 5:1 时该协同作用达到最佳效果。从前面的 XRD 分析(图2)中可以发现,与 $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{O}_x$ -500 和 $\text{Fe}_6\text{Al}_2\text{O}_x$ -500 不同的是,在 $\text{Cu}_{5.14}\text{Fe}_{0.86}\text{Al}_2\text{O}_x$ -500、 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -500 和 $\text{Cu}_{4.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Al}_2\text{O}_x$ -500 催化剂中有新的 CuFe_2O_4 物相生成。因此,我们推测,相比于单独的 CuO 和 Fe_2O_3 , CuFe_2O_4 可能对 RhB 的降解具有更高的活性,早前的文献也有过关于 CuFe_2O_4 降解有机物的报道^[26]。

图8 $\text{Cu}_3\text{Fe}_{6-y}\text{Al}_2\text{O}_x$ -500 催化剂对 RhB 的降解曲线Fig.8 Degradation curves of RhB over $\text{Cu}_3\text{Fe}_{6-y}\text{Al}_2\text{O}_x$ -500 catalysts

我们对 CuFe_2O_4 非均相芬顿反应的催化降解有机物的反应过程有如下推测:



2.2.2 不同温度焙烧的 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ - T 催化剂降解 RhB 的活性比较

不同焙烧温度得到的 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ - T 催化剂在降解 RhB 的反应中的活性关系如图9所示。由图可

知, $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ 催化剂的活性明显高于其它温度下焙烧的催化剂。这可归因于在此焙烧温度下得到的催化剂具有更大的比表面积和介孔体积, 有利于催化剂与污染物之间充分接触。与此同时, $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ 的酸性最大也是促进其催化活性的原因之一。这与我们前期的工作一致^[25]。

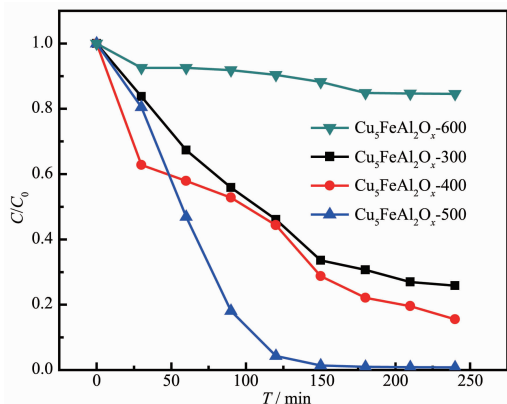


图 9 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-T$ 催化剂对 RhB 降解曲线

Fig.9 Degradation curves of RhB over $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-T$ catalysts

2.2.3 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ 催化剂降解 RhB 的 COD 值

图 10 是 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ 催化剂在降解 RhB 的类芬顿反应中体系的 COD 值变化趋势, 可以看出, RhB 溶液初始的 COD 值为 $1050 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 并随反应时间的进行逐渐降低, 4 h 后体系的 COD 值已降至 $141.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 降解率高达 86.5%。这表明大多数 RhB 在反应中已转化为了对环境完全无害的无机物(H_2O 和 CO_2)。

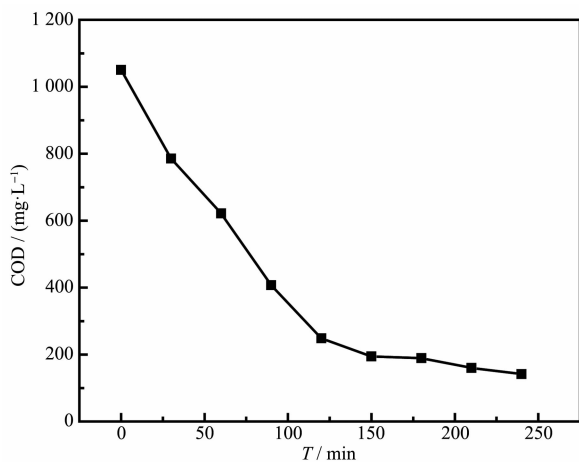


图 10 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ 作用下的反应液的 COD 值

Fig.10 COD value of reaction mixture over $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$

2.2.4 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ 催化剂降解 RhB 的重复使用活性

图 11 显示的是 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ 催化剂在降解 RhB 的类芬顿反应中的重复使用活性, 每次反应完成后的催化剂均通过过滤、洗涤和烘干处理, 再进行重复使用。由图可知, 前 4 次使用催化剂的活性均保持在较高的水平(95%以上), 而第 5 次有所下降, 但也维持在 88%左右, 说明该催化剂具有良好的重复使用效果。我们将重复使用 5 次后的催化剂进行了 XRD 表征后发现, 其与未使用的新鲜催化剂基本一致, 这说明催化剂的结构未发生明显的破坏, 因此我们推断活性下降的原因可能是催化剂在使用和洗涤中的流失造成的。

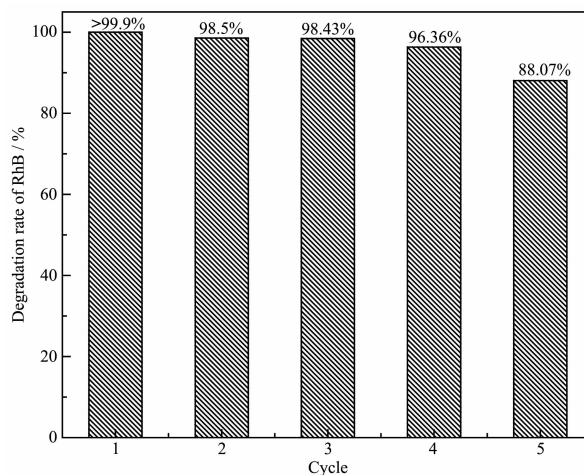


图 11 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ 的重复使用性能

Fig.11 Reusability of $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$

2.2.5 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ 催化剂对其它污染物的降解效果

图 12 是 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ 催化剂降解甲基橙、亚甲基蓝、苯酚、邻甲酚的时间曲线, 底物的质量浓

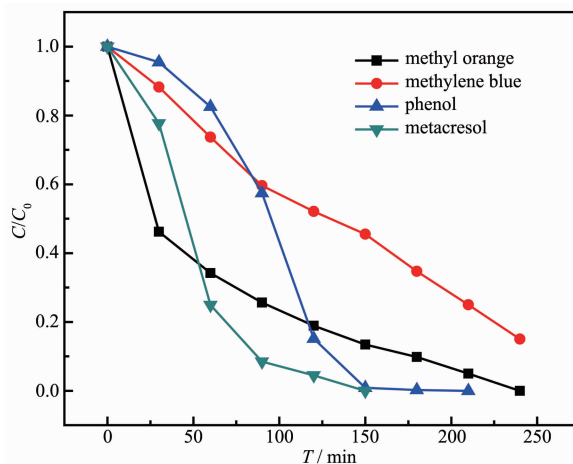


图 12 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$ 催化剂对不同污染物的降解活性

Fig.12 Degradation activity for different substrates over $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x-500$

度、反应条件及过程与 RhB 的降解反应基本一致。可以看出在一定时间内上述底物均被有效降解,其中,邻甲酚和苯酚可以在 150 min 内被完全降解;虽然甲基橙的起始降解速率较快,但是低浓度时的降解速率逐渐减缓,直到 240 min 才能降解完全。相比而言,亚甲基蓝的降解比较缓慢,在 240 min 内的降解效率只有 85.1%。上述结果说明制备的层状 $\text{Cu}_3\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -500 催化剂对多种多环、单环的芳香烃类污染物均有降解作用,具有较好的应用前景。

3 结 论

采用 $\text{Cu}_3\text{Fe}_{6-x}\text{Al}_2\text{-LDH}$ 水滑石为前驱体,经焙烧后可以得到一系列不同组成的层状铜铁铝混合金属氧化物催化剂。实验考评后发现经 500 °C 焙烧后,铜铁物质的量之比为 5:1 的催化剂($\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -500)对 RhB 的降解具有很高的活性和稳定性。在中性条件下,高浓度的 RhB($450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)能在 150 min 内被完全降解。表征结果发现 $\text{Cu}_5\text{FeAl}_2\text{O}_x$ -500 催化剂中生成了 CuFe_2O_4 物相,而且具有更大的比表面积和介孔体积,这有利于它和污染物的充分接触,因而具有更高的反应活性。这种制备方法简便、成本廉价的复合金属催化剂为消除水体有机污染提供了一种有价值的参考。

参考文献:

- [1] Zhang X Y, Zhou X T, Ni H C, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**,**6**(2):2596-2602
- [2] Lee Y, Gerrity D, Lee M, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**,**47**(11):5872-5881
- [3] Pignatello J J, Oliveros E, MacKay A. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2006**,**36**(1):1-84
- [4] Stohs S J, Bagchi D. *Free Radical Biol. Med.*, **1995**,**18**(2):321-336
- [5] Huang C P, Dong C, Tang Z H. *Waste Manage. (Oxford)*, **1993**,**13**(5):361-377
- [6] LÜ Lai(吕来), HU Chun(胡春). *Prog. Chem.*(化学进展), **2017**,**29**(9):981-999
- [7] Neyens E, Baeyens J. *J. Hazard. Mater.*, **2003**,**98**(1/2/3):33-50
- [8] Yoon J, Lee Y, Kim S. *Water Sci. Technol.*, **2001**,**44**(5):15-21
- [9] Walling C, Goosen A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**,**95**(9):2987-2991
- [10] Sawyer D T, Sobkowiak A, Matsushita T. *Acc. Chem. Res.*, **1996**,**29**(9):409-416
- [11] Kozłowski H, Janicka-Kłos A, Brasun J, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**,**253**(21/22):2665-2685
- [12] Gabriel J, Shah V, Nesmerak K, et al. *Folia Microbiol.*, **2000**,**45**(6):573-575
- [13] Nichela D A, Berkovic A M, Costante M R, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**228**:1148-1157
- [14] Strlic M, Kolar J, Selih V S, et al. *Acta Chim. Slov.*, **2003**,**50**(4):619-632
- [15] Gong M, Li Y G, Wang H L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**(23):8452-8455
- [16] Song F, Hu X L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(47):16481-16484
- [17] Velu S, Suzuki K, Okazaki M, et al. *J. Catal.*, **2000**,**194**(2):373-384
- [18] Fan G L, Li F, Evans D G, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:7040-7066
- [19] Mills S J, Christy A G, Génin J M R, et al. *Mineral. Mag.*, **2018**,**76**(5):1289-1336
- [20] XU Min-Hong(徐敏虹), PAN Guo-Xiang(潘国祥), WANG Xiao-Hua(王晓华), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2017**,**45**(8):1175-1182
- [21] Mao N, Jiao Y. *ChemistrySelect*, **2018**,**3**:12676-12681
- [22] Du W C, Zheng L P, Li X W, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2016**,**123**:166-172
- [23] Zheng L P, Xia S X, Lu X Y, et al. *Chin. J. Catal.*, **2015**,**36**(10):1759-1765
- [24] HE Jian-Ping(贺建平), ZHANG Lei(张磊), CHEN Lin(陈琳), et al. *Chem. J. Chin. Univ.*(高等学校化学学报), **2017**,**38**(10):1822-1828
- [25] Lai C J, He T Q, Li X W, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2019**,**181**:105253
- [26] Guan Y H, Ma J, Ren Y M, et al. *Water Res.*, **2013**,**47**:5431-5438