

光 Fenton 反应催化剂 Ce-Fe/Al₂O₃ 的 等离子体制备及其性能表征

张亚平^{1,2}, 韦朝海², 姜涛³, 林郑忠¹, 吴超飞²

1. 集美大学 环境工程研究所, 福建 厦门, 361021;
2. 华南理工大学 环境科学与工程学院, 广东 广州, 510640;
3. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 利用等离子体制备光 Fenton 催化剂 Ce-Fe/Al₂O₃, 运用扫描电镜(SEM)、紫外-可见漫反射光谱(DRS)、氢程序升温还原(H₂-TPR)及光电子能谱(XPS)手段分别表征催化剂表面形貌、光吸收特性、还原性能及活性组分价态特性, 同时, 通过媒介黄的光 Fenton 脱色反应考察催化剂的活性和稳定性。研究表明: 等离子体过程使活性组分 Fe₂O₃ 分散均匀, 有效抑制 Fe₂O₃ 颗粒的长大, 增强催化剂对光的吸收; 催化剂表面铁摩尔分数从 0.34% 提高到 0.72%, 铁的首次溶出率从 0.41% 降低到 0.28%; 催化剂 Ce-Fe/Al₂O₃ 在 pH=6.0 时, 于 60 min 内可将质量浓度为 200 mg/L 的媒介黄完全脱色, 反应速率常数为普通催化剂的 2.8 倍; 采用等离子体技术能提高活性组分氧化铁在催化剂表面的分散性, 增加活性位点, 从而有利于有机污染物的吸附和催化氧化。

关键词: 水处理; 高级氧化; 光 Fenton; 非均相催化剂; 等离子体

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)04-1292-05

Preparation and characterization of Ce-Fe/Al₂O₃ catalyst by plasma in photo-Fenton reaction

ZHANG Ya-ping^{1,2}, WEI Chao-hai², JIANG Tao³, LIN Zheng-zhong¹, WU Chao-fei²

- (1. Institute of Environmental Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;
2. School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
3. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ce-Fe/Al₂O₃ catalysts were prepared by plasma apparatus. The surface morphology, optical absorption characteristic, reduction property and valency of activated component of catalysts were characterized through SEM, DRS, H₂-TPR and XPS analysis, respectively. Activity and stability of catalysts were estimated utilizing photo-Fenton decolorization reaction of medium yellow (MY10). The results show that plasma process causes uniform dispersion of the activated component Fe₂O₃, inhibits the growth of Fe₂O₃ particles, increases the optical absorption and iron molar fraction on the surface of catalyst from 0.34% to 0.72%, and decreases the iron dissolving for the first time from 0.41% to 0.28%. This catalyst can cause complete decolorization of MY10 under the condition of pH 6.0 in 60 min. The reaction rate constant is 2.8 times of that of conventional catalyst. It is benefit to adsorption and catalytic oxidation of organic pollutant for enhancing the dispersion of active component iron oxide on the catalyst surface and increasing active site using plasma technique.

Key words: water treatment; advanced oxidation; photo-Fenton; heterogeneous catalyst; plasma

收稿日期: 2009-12-05; 修回日期: 2010-02-25

基金项目: 福建省科技计划项目(2008F5036); 福建省青年创新人才项目(2008F3076); 福建省自然科学基金资助项目(2009J01033); 集美大学优秀骨干教师项目(2008C004, 2009C004); 集美大学科研基金资助项目(C60649, C60603)

通信作者: 张亚平(1978-), 男, 河南驻马店人, 博士, 副教授, 从事水污染控制理论与工程技术研究; 电话: 13695003016; E-mail: ypzhang@jmu.edu.cn

因光 Fenton 反应过程无污染且 H₂O₂ 生产成本低,已广泛应用于降解有毒/难降解有机废水^[1]。均相光 Fenton 反应完成后需要处理铁离子含量较高的污泥,是制约其实际应用的一个主要原因,对此,不少研究者致力于非均相催化剂的研究与开发。Parra 等^[2-5]通过载体效应实现催化剂活性组分分散和提高稳定性仍不能解决活性低和铁离子溶出的问题,从而通过加入助剂加速铁离子的电子转移,通过镶嵌、键合作用使铁离子稳定存在于催化剂表面,提高负载型催化剂的活性。其中,采用浸渍法制备的铈掺杂 Fe/Al₂O₃ 催化剂稳定性显著提高^[6]。等离子体材料制备工艺是利用低温等离子体处理催化剂使活性组分粒度减小、分散均匀,活性和稳定性显著提高^[7-11],如:韩森等^[10]采用等离子体处理 Pd/Al₂O₃ 催化剂,发现 Pd 颗粒粒径从 201.4 nm 减小到 31.8 nm; Ihara 等^[11]利用等离子体制备的 TiO₂ 降解苯甲酸,降解效率提高 11%。基于等离子体改善催化剂性能的优点,本文作者在超声场条件下将硝酸铁和硝酸铈溶液浸渍负载在活性 Al₂O₃ 上,然后,经过干燥、等离子体处理等过程制备 Ce-Fe/Al₂O₃ 催化剂,通过媒介黄的光 Fenton 脱色反应考察催化剂活性,并利用氢程序升温还原(H₂-TPR)、紫外-可见漫反射光谱(DRS)、扫描电镜(SEM)及光电子能谱(XPS)等手段解析催化剂性能改善的机理。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验材料为:媒介黄废水,采用化学纯媒介黄(MY10)染料配制;Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Ce(NO₃)₃·6H₂O,分析纯,广东汕头光华化工厂生产;活性 Al₂O₃,化学纯,上海国药集团生产,比表面积为 175 m²/g。

1.2 催化剂制备及表征

将粒径为 0.25~0.38 μm 的氧化铝颗粒浸入浓度为 0.05 mol/L 的 Fe(NO₃)₃ 和 1 mmol/L 的 Ce(NO₃)₃ 混合溶液中,在超声容器(江苏昆山超声仪器有限公司生产,型号为 KQ3200DE 超声波清洗器,超声频率为 40 kHz)中超声清洗 20 min,于 110 ℃ 烘干,将样品分为 2 部分:一部分于 550 ℃ 焙烧 4 h 后得 Ce-Fe/Al₂O₃,样品记为 FeCeO-A;另一部分利用中国科学院等离子体物理研究所研制的射频 TCP 等离子体处理装置在功率为 150 W、温度为 300 ℃ 的条件下处理 30 min,气氛为氮气,样品记为 FeCeO-P。采用天津大学生产的 TP5000 多功能吸附仪进行催化 H₂-TPR 分析,催化

剂装量为 50 mg,升温速度为 10 ℃/min,最高温度为 840 ℃,还原气中 H₂ 含量为 5%,其余为氮气。采用日立 U-3010 紫外可见分光光度计进行紫外-可见漫反射光谱(DRS)分析,采用 Philips XL-30 观察催化剂表面各组分分布,采用英国 kratos 公司 Axis ultra 型多功能电子能谱仪测定 X 线光电子能谱(XPS)。

1.3 光 Fenton 反应过程

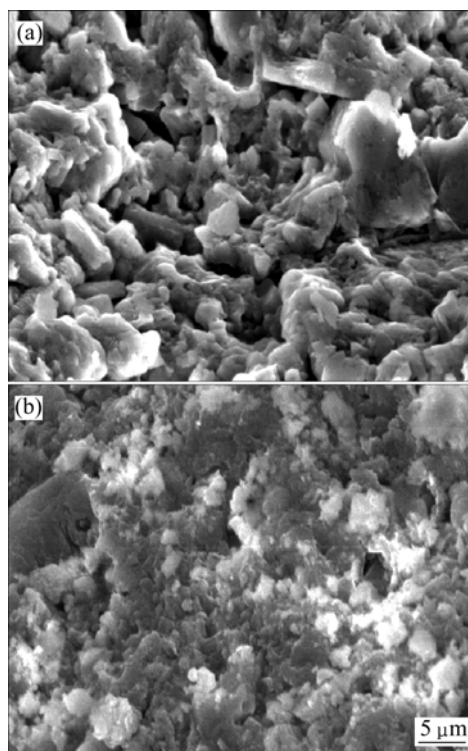
媒介黄光 Fenton 反应脱色实验在光催化流化床中进行,流化床体积为 3.0 L,气体流速为 2 L/min,间歇式取样。每次取 3 L 质量浓度为 200 mg/L 的废水,先加入 3 g 催化剂,再加入 500 mg H₂O₂,迅速调节 pH,开启紫外灯(11 W UV₂₅₄)计时,按时间间隔取样。媒介黄的浓度通过分光光度计在波长 355 nm 处测定。溶液中 Fe_{total} 和 Ce³⁺ 浓度通过原子吸收光谱测定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 扫描电镜分析

图 1(a)和(b)所示分别为普通焙烧与等离子体焙烧催化剂的扫描电镜照片。从图 1(b)可以看出:由于高能电子或离子对催化剂表面的轰击作用,与图 1(a)相比,颗粒形状有较大的差别,粒度减小,形貌由不规



(a) FeCeO-A; (b) FeCeO-P

图 1 催化剂的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of catalysts

则变得规则,分布更加均匀、紧凑,增强了活性组分与载体间的结合力。Li 等^[12]采用等离子体处理 Ni/ γ - Al_2O_3 发现 Ni 分散度有很大提高。张武英等^[13]采用 N_2 等离子体处理 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 催化剂时,发现活性组分铁在 ACF 上高度分散,这与本文 SEM 分析结果是一致的。

2.1.2 紫外-可见漫反射光谱(DRS)分析

在前期研究工作基础上^[6]进行 2 种催化剂的漫反射光谱分析,结果如图 2 所示。漫反射光谱与铁颗粒粒度存在相关性,对于相同铁负载量的催化剂,铁的特征吸收峰在 280 nm 处光吸收量相同。从图 2 可以看出:等离子体焙烧没有引起铁价态的变化,仅使铁在 336~800 nm 处的吸收增大。表明铁在催化剂载体表面的分布增加,同时,铁颗粒分散度高,粒度变小,对光的散射作用变小,催化剂光吸收能力增大,有利于 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的循环转化,促进自由基的生成。这与扫描电镜分析结果是一致的。

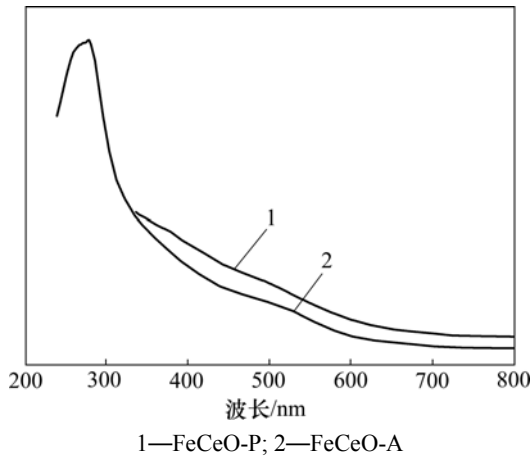
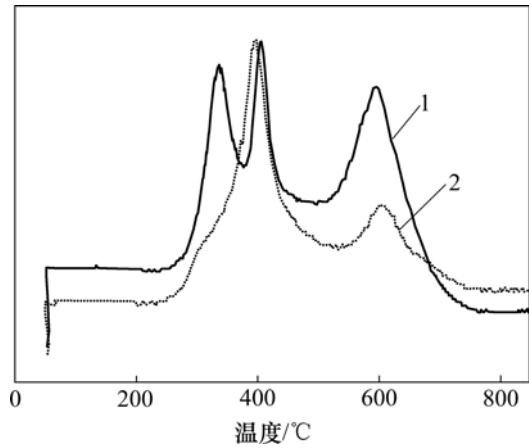


图 2 催化剂的紫外-可见漫反射光谱图
Fig.2 UV-vis diffuse reflection spectra of catalysts

2.1.3 氢程序升温还原(H_2 -TPR)分析

图 3 所示为催化剂的 H_2 -TPR 分析结果,可见: FeCeO-P 的还原峰与 FeCeO-A 相比区别明显, FeCeO-P 出现 3 个还原峰,分别位于 335, 405 和 594, FeCeO-A 的还原峰位于 394 和 603; FeCeO-P 的还原过程遵循 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ 的还原步骤。葛欣等^[14-16]认为 335 和 594 处的峰为铁的还原峰,405 处的峰为铈的还原峰;还原温度降低,铁更容易实现价态之间的转化,同时,出现了铈表面的还原峰,说明铈在载体表面实现了富集,更能够发挥储氧功能,加速铁的还原转化。总体来说,等离子体辅助焙烧催化剂峰形较窄,晶粒粒径均匀,还原温度降低,晶相比较不稳定,易于被还原,因而,在催化过程中有利于电子转移。

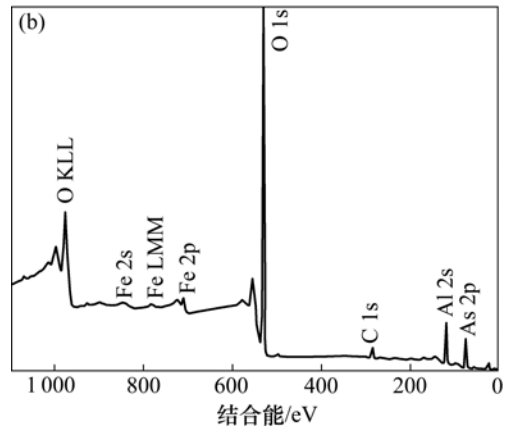
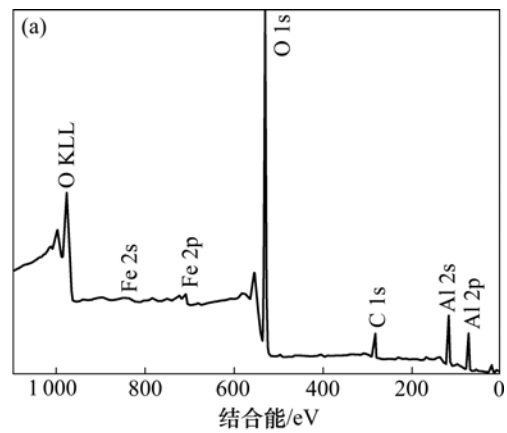


1— FeCeO-P ; 2— FeCeO-A
图 3 2 种催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig.3 H_2 -TPR profiles of two kinds of catalysts

2.1.4 光电子能谱(XPS)分析

催化性能与颗粒表面活性组分的化学价态和含量有很大的关系,因此,采用光电子能谱(XPS)对 2 种催化剂的表面元素进行扫描,其 XPS 全谱图如图 4 所示,



(a) FeCeO-A ; (b) FeCeO-P

图 4 2 种催化剂的 XPS 全谱图

Fig.4 XPS patterns of two kinds of catalysts

其元素含量(摩尔分数)见表 1。从图 4 可以看出: 催化剂主要含有 Fe, Al, O 和 C, 在 Al₂O₃ 表层并未检测到 Ce, 其原因可能是 Ce 被表面的 Fe 覆盖。从表 1 可以看出: FeCeO-P 催化剂表面上 Fe2p 摩尔分数远大于 FeCeO-A 中的 Fe2p 摩尔分数。这是因为等离子体增大了活性组分在催化剂表面的分布, 提高了 Fe2p 与 Al2p 的质量比, 增加了反应的活性点位; 同时, C 摩尔分数差距明显, 说明 FeCeO-P 催化剂具有更强的抗 C 沉积污染能力, 不易失活。

表 1 催化剂表面元素摩尔分数 x

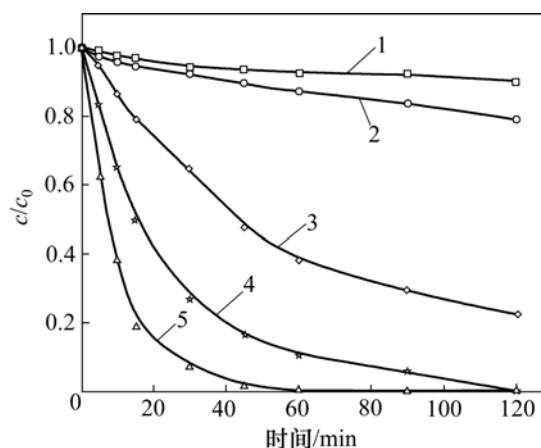
Table 1 Elementary molar fraction of catalyst surface

样品	$x/\%$				$x(\text{Fe}2p)/x(\text{Al}2p)$
	C1s	O1s	Al2p	Fe2p	
FeCeO-P	6.17	53.29	39.82	0.72	0.018 1
FeCeO-A	12.71	47.35	39.60	0.34	0.008 6

2.2 媒介黄废水的光 Fenton 脱色

2.2.1 不同氧化体系下的媒介黄脱色

按照光 Fenton 反应实验步骤 固定初始 pH 为 6.0, 研究不同氧化体系下媒介黄的脱色效果, 结果如图 5 所示。其中: c 为溶液的瞬时浓度; c_0 为溶液的初始浓度; c/c_0 为色度的残留率。从图 5 可见: 在非均相暗反应条件下, 120 min 时媒介黄的脱色率(脱色率为 $1-c/c_0$)为 9.9%; 采用光解 Fe()产生自由基, 在 120 min 时, 媒介黄的脱色率达到 20.8%; 采用与催化剂负载量相同的铁离子并在相同条件下进行均相光 Fenton 反应, 控制时间为 120 min, 媒介黄的脱色率为 77.2%; 在非均相光 Fenton 体系中, 采用 FeCeO-A 催化剂, 在反应 90 min 时, 媒介黄脱色率达到 94.2%, 而采用 FeCeO-P 催化剂, 反应 45 min 即可使媒介黄的脱色率达到 98.4%。将 2 种催化剂作用下的非均相脱色过程进行一级反应拟合, 得到 FeCeO-A 和 FeCeO-P 催化剂光 Fenton 速率方程分别为: $Y=0.146 45+0.032 68t$ (相关系数 $R^2=0.974$); $Y=0.066 79+0.090 15t$ (相关系数 $R^2=0.993$), FeCeO-P 催化剂的反应速率常数是 FeCeO-A 催化剂的 2.8 倍, 这表明等离子体制备催化剂具有更好的催化效果。综合 SEM, H₂-TPR, DRS 和 XPS 测试结果, 可以认为等离子体提高了活性组分氧化铁在催化剂表面的分散性, 活性组分氧化铁晶粒粒径变小, 催化剂表面活性位点增加, 有利于有机物的吸附和氧化。不同氧化体系中媒介黄脱色能力从强至弱的顺序为: UV/FeCeO-P/H₂O₂, UV/FeCeO-A/H₂O₂, Homogeneous photo-Fenton, UV/FeCeO-P, FeCeO-P/H₂O₂。



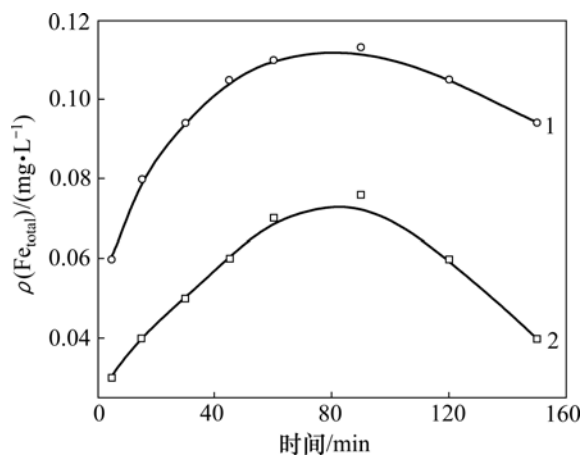
1—FeCeO-P+H₂O₂; 2—UV/FeCeO-P;
3—Homogeneous photo-Fenton; 4—UV/FeCeO-A+H₂O₂;
5—UV/FeCeO-P+H₂O₂

图 5 不同氧化体系下的媒介黄脱色

Fig.5 Decolorization of MY 10 under different oxidation systems

2.2.2 催化剂稳定性

在初始 pH=3.0 时, 测试了催化剂 FeCeO-P 和 FeCeO-A 首次使用时溶液中铁离子质量浓度, 考察催化剂中活性组分铁的稳定性, 结果如图 6 所示。可见: 在 90 min 内, 对于 FeCeO-A 体系, 溶液中 Fe_{total} 质量浓度为 0.11 mg/L, 铁的溶出量和总铁质量之比为 0.41%, FeCeO-P 催化剂铁的溶出量为总铁质量的 0.28%, 可见, FeCeO-P 催化剂中铁具有更强的稳定性, 说明等离子体场作用下活性组分铁与载体的结合力加强, 不容易脱落。



1—UV+FeCeO-A+H₂O₂; 2—UV+FeCeO-P+H₂O₂

图 6 2 种氧化体系溶液中 Fe_{total} 质量浓度变化

Fig.6 Fe concentration in solutions as a function of time under two kinds of oxidation systems

3 结论

(1) 利用射频等离子体制备光 Fenton 反应催化剂,使催化剂活性组分粒度变小,结构致密,铁的价态转变容易,光吸收能力增强,催化剂表面 Fe_{2p} 摩尔分数从 0.34% 提高到 0.72%。

(2) 媒介黄脱色光 Fenton 反应过程中,等离子体制备催化剂脱色速率常数是普通催化剂的 2.8 倍,铁的首次溶出率从 0.41% 降低为 0.28%;采用等离子体技术能够提高催化剂的活性,有效抑制催化剂活性组分的流失;等离子体制备技术可以作为光 Fenton 催化剂制备的重要辅助手段。

参考文献:

- [1] Moraes J, Quina F H, Nascimento C A O. Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(7): 1183–1187.
- [2] Parra S, Nadtochenko V, Albers P, et al. Discoloration of Azo-dyes at biocompatible pH-values through an Fe-histidine complex immobilized on Nafion via Fenton-like processes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(14): 4439–4448.
- [3] Yuranova T, Enea O, Mielczarski E, et al. Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric[J]. *Applied Catalysis B*, 2004, 49(1): 39–50.
- [4] Bozzi A, Yuranova T, Mielczarski E, et al. Superior biodegradability mediated by immobilized Fe-fabrics of wastewaters compare to Fenton homogeneous reactions[J]. *Applied Catalysis B*, 2003, 42(3): 289–303.
- [5] Bossmann S H, Oliveros E, Kantor M, et al. Degradation of polyvinyl alcohol(PVA) by homogeneous and heterogeneous photocatalysis applied to the photochemically enhanced fenton reaction[J]. *Water Science & Technology*, 2001, 44(5): 257–262.
- [6] 张亚平, 韦朝海, 吴超飞, 等. 光 Fenton 反应的 Ce-Fe/Al₂O₃ 催化剂制备及性能表征[J]. *中国环境科学*, 2006, 26(3): 320–323.
ZHANG Ya-ping, WEI Chao-hai, WU Chao-fei, et al. Preparation and characterization of CeO₂ doped with Fe/Al₂O₃ catalyst in photo-Fenton reaction[J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(3): 320–323.
- [7] LIU Chang-jun, YU Kai-lu, ZHANG Yue-ping, et al. Characterization of plasma treated Pd/HZSM catalyst for methane combustion[J]. *Applied Catalysis B*, 2004, 47(2): 95–100.
- [8] ZOU Ji-jun, LIU Chang-jun, ZHANG Yue-ping. Control of the metal-support interface of NiO-loaded photocatalysts via cold plasma treated[J]. *Langmuir*, 2006, 22(5): 2334–2339.
- [9] ZHANG Ya-ping, MA Pei-sheng, ZHU Xin-li, et al. A novel plasma-treated Pt/NaZSM-5 catalyst for NO reduction by methane[J]. *Catalysis Communications*, 2004, 5(1): 35–39.
- [10] 韩森, 于开录, 何珩, 等. 辉光放电等离子体增强制备甲烷催化燃烧的高分散 Pd/Al₂O₃ 催化剂[J]. *化工学报*, 2003, 54(5): 701–702.
HAN Sen, YU Kai-lu, HE Fei, et al. Plasma enhanced preparation of highly dispersed pd/Al₂O₃ catalyst for catalytic combustion of methane[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2003, 54(5): 701–702.
- [11] Ihara T, Miyoshi M, Sugihara S. Preparation of a visible-light-active TiO₂ photocatalyst by RF plasma treatment[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(17): 4201–4207.
- [12] LI Zhen-hua, TIAN Shu-xun, WANG Hai-tao, et al. Plasma treatment of Ni catalyst via a corona discharge[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 211(1/2): 149–153.
- [13] 张武英, 黄碧纯, 周广英, 等. 低温等离子体改性对 Fe₂O₃/ACF 低温选择性催化还原 NO 的影响[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(10): 2025–2032.
ZHANG Wu-ying, HUANG Bi-chun, ZHOU Guang-ying, et al. Effect of Fe₂O₃/ACF catalysts modified by non-thermal plasma on the selective catalytic reduction of NO at low temperature[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(10): 2025–2032.
- [14] 葛欣, 张惠良, 王芳. 铁钨氧化物程序升温还原过程的研究[J]. *无机化学学报*, 1998, 14(3): 336–339.
GE Xin, ZHANG Hui-liang, WANG Fang. Investigation on the reduction process of Fe-Ce oxides by TRP-in situ mossbauer spectroscopy[J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 1998, 14(3): 336–339.
- [15] 熊光伟, 罗来涛, 李长全. 铈和其他助剂对 Pd/m-ZnO 催化剂甲醇水蒸气重整制氢性能的影响[J]. *稀土*, 2009, 30(4): 44–48.
XIONG Guang-wei, LUO Lai-tao, LI Chang-quan. Effects of cerium and other promoters on performance of Pd/m-ZnO catalyst for steam reforming of methanol[J]. *Chinese Rare Earths*, 2009, 30(4): 44–48.
- [16] 陈瑜, 叶代启, 梁红, 等. 含 CeO₂ 催化剂用于柴油机尾气碳烟氧化的研究[J]. *工业催化*, 2008, 16(8): 65–69.
CHEN Yu, YE Dai-qi, LIANG Hong, et al. Study on diesel soot oxidation over CeO₂-containing catalysts[J]. *Industrial Catalysis*, 2008, 16(8): 65–69.

(编辑 陈灿华)