

类 Fenton 试剂 $ZnFe_2O_4$ 的制备及其光催化降解双酚 A 的性能研究

江传锐^{1,2,3}, 许振成³, 魏清伟³, 卓琼芳³, 崔 恺³

(1.中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2.中国科学院大学, 北京 100049;
3.环境保护部华南环境科学研究所, 广东 广州 510655)

摘 要 通过水热法制备了 $ZnFe_2O_4$ 催化剂, 使用扫描透射电镜、能量分散谱仪和 X 射线衍射仪等表征手段分析其微观形貌、化学组成和晶体类型, 研究了其对双酚 A (BPA) 废水的光催化降解性能, 考察 H_2O_2 投加量、催化剂循环使用次数对催化降解效果的影响。结果表明, 所制备的 $ZnFe_2O_4$ 为木屑状、具有微孔结构的立方尖晶石型材料, 单一 $ZnFe_2O_4$ 在紫外光激发下对 BPA 废水具有光催化降解能力, 反应 120 min, BPA 降解率为 81.6%。在添加 H_2O_2 后, 系统催化性能得到提升, 反应 90 min, BPA 降解率高达 98.5%, 优化的 H_2O_2 投入浓度为 1 mmol/L。所制备 $ZnFe_2O_4$ 有稳定的催化能力, 可循环利用。

关键词 类 Fenton; 光催化; $ZnFe_2O_4$; 双酚 A

中图分类号 :TQ031.7; X703.1

文献标识码 :A

文章编号 :1000-3770(2014)11-0048-004

水污染是我国当前面临的严重环境问题之一, 特别是工业废水, 种类多、污染面广, 已经成为影响水环境质量的重要有机污染源^[1]。传统生化处理工艺难以有效降解工业废水中的痕量及持久性有机污染物, 某些有机物的生化产物甚至表现出更强的生物毒性^[2-3]。应用各种氧化技术在较短的时间内将难降解有毒有机污染物完全无害化、不产生二次污染, 就成为污染控制化学的主要研究目标之一。高级氧化技术(AOPs)利用产生高活性自由基(如羟基自由基等)进攻大分子有机物并与其反应, 从而将有机物分子结构氧化分解为小分子如二氧化碳、水和无机盐, 达到高效地处理有毒有机污染物的目的。其中, 以 TiO_2 为代表的光催化氧化和传统 Fenton 氧化技术, 因其能产生具有非选择性、强氧化能力的活性物种羟基自由基($\cdot OH$), 而成为高级氧化技术领域的研究热点。然而, TiO_2 光催化因其较难控制光生电子-空穴对的有效分离而使得 $\cdot OH$ 产生效率低^[4-6]。传统 Fenton 技术因其 pH 范围窄、Fe 离子易流失等因素影响最终处理效果而限制了其应用推广^[7-8]。

铁酸锌($ZnFe_2O_4$)是 N 型半导体, 禁带宽度约

为 1.92 eV, 是一种有潜力的光催化剂^[9]。通过加入过氧化氢与催化剂的 Fe(III)构成了类 Fenton 氧化系统。Li 等通过溶胶-凝胶法制备了 $ZnFe_2O_4$ 并将其作为 Photo-Fenton 多相催化剂, 研究发现, 在紫外光和加入少量双氧水条件下, $ZnFe_2O_4$ 能有效降解甲基橙溶液^[10]。由此可见, $ZnFe_2O_4$ 是一种多功能的催化材料。

本研究利用水热法制备 $ZnFe_2O_4$, 采用扫描透射电镜(SEM)、能量分散谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)研究其微观形貌, 并探讨其对双酚 A (BPA) 废水的降解性能。

1 材料与方法

1.1 实验材料

乙酸锌($Zn(COOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$)、硫酸铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、草酸铵($(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$)、聚乙二醇 2000 (PEG-2000)、质量分数 30%双氧水、无水乙醇均为分析纯, BPA 标准品, 甲醇、乙腈、四氢呋喃均为色谱纯。实验用水为超纯水(电阻率 18.2 $M\Omega \cdot cm$)。

1.2 铁酸锌 $ZnFe_2O_4$ 的制备

以 $Zn(COOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 作为锌盐及

收稿日期 2014-03-10

基金项目 国家水体污染与治理科技重大专项(2012ZX07206-002, 2012ZX07206-003)

作者简介 江传锐(1984-)男, 博士研究生, 研究方向为环境污染控制化学, 联系电话 020-82790936, 电子邮件 jiang.cr@hotmail.com

联系作者 许振成, 研究员, 电子邮件 xuzhencheng@scies.org

铁盐 PEG-2000 作为分散剂。将 $Zn(COOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 按摩尔比 1:2 混合,溶于去离子水中。加入一定量 PEG-2000,在搅拌条件下,滴加饱和草酸铵溶液至不再产生黄色沉淀。滴定结束后,将沉淀物转移至聚四氟乙烯为内衬的水热反应釜中,密封后将其放置于 $170^\circ C$ 烘箱中反应 12 h。在烘箱中冷却至室温,倒掉上层清液,沉淀物用去离子水洗至中性,再用无水乙醇洗涤 3 次,然后在 $65^\circ C$ 烘箱中烘干,烘干后样品于 $400^\circ C$ 马弗炉煅烧 4 h 即得到最终样品。

1.3 铁酸锌 $ZnFe_2O_4$ 表征分析

采用 XRD 分析样品晶体结构,测试条件 Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA,测量采用连续扫描,扫描范围 $3^\circ \sim 70^\circ$,步长 0.02° ,SEM (FEI Quanta 400F) 观察样品表面形貌,用 EDS 表征样品元素组成。

1.4 BPA 光催化降解

在自制光催化反应装置内,加入 150 mL 质量浓度 20 mg/L 的 BPA 水溶液,加入 0.5 g 催化剂,搅拌 10 min 达到吸附平衡,加入一定量 H_2O_2 ,打开紫外灯,开始计时。每隔一定时间,取 1 mL 上清液,并过 $0.25 \mu m$ 水相滤膜,存于进样小瓶,进行高效液相色谱定量分析,测定 BPA 的降解率。

1.5 BPA 的 HPLC 测定方法

高效液相色谱仪 (HPLC) 型号为 Model 1220, Agilent。采用 UV 检测器,检测波长 217 nm,色谱柱为 Agilent Poroshell 120 EC-C18,流动相 A 为(纯水、乙腈、四氢呋喃体积比 44:8:8)混合液,流动相 B 为甲醇,体积流量 1.0 mL/min,特征峰出峰时间在 4.3 min。

2 结果与讨论

2.1 $ZnFe_2O_4$ 的表征

2.1.1 SEM

对样品 $ZnFe_2O_4$ 进行 SEM 分析,结果见图 1。

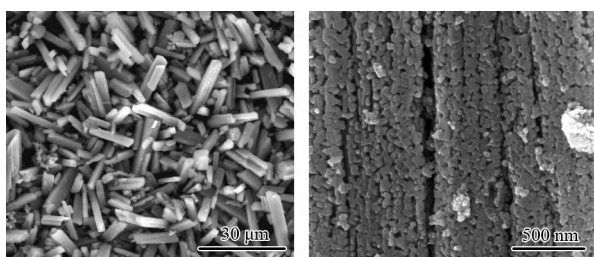


图 1 $ZnFe_2O_4$ 催化剂的 SEM 表征

Fig.1 SEM images of $ZnFe_2O_4$

由图 1 可以观察到,所制 $ZnFe_2O_4$ 在微米级尺寸上呈长方体木屑状形貌。这个微观形貌可能是由于合成过程中 $ZnFe_2O_4$ 晶粒的定向弱磁性使得部分晶粒之间产生一定的吸引力而形成^[11]。当放大 150×10^3

倍时,可以看出木屑状 $ZnFe_2O_4$ 表面均匀分布纳米级尺寸的微小孔隙。这种微孔结构增大了催化反应过程中催化剂与目标物污染物的接触界面,有利于催化剂对目标污染物的吸附作用,从而加强了系统对目标污染物的催化降解效果^[12]。

2.1.2 EDS

图 2 为 $ZnFe_2O_4$ 的 EDS 表征结果。

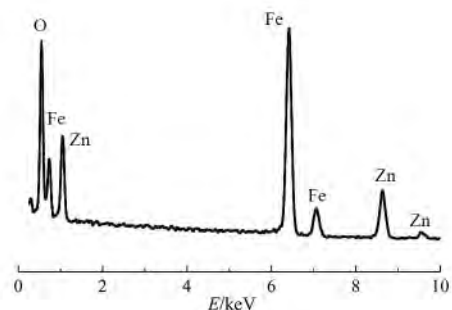


图 2 $ZnFe_2O_4$ 催化剂的 EDS 表征

Fig.2 EDS spectrum of $ZnFe_2O_4$

从图 2 可看出,只有 Fe、Zn 和 O 这三种元素峰,没有其它杂质峰。通过与标准 X 射线能谱对比,3 种元素的原子分数分别为 29.63%、14.09%、56.28%, Zn:Fe:O 约为 1:2:4。由此,可以推断制备所得的催化剂化学结构为 $ZnFe_2O_4$ 。

2.1.3 XRD

图 3 为所制备的 $ZnFe_2O_4$ 的 XRD 表征结果。

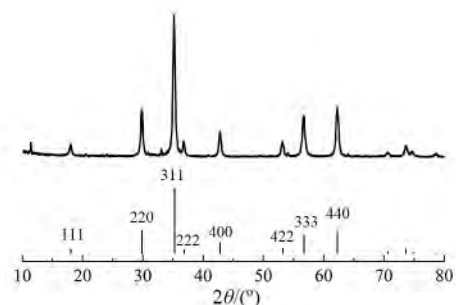


图 3 $ZnFe_2O_4$ 催化剂的 XRD 表征

Fig.3 XRD pattern of $ZnFe_2O_4$

从图 3 可看出,制备的 $ZnFe_2O_4$ 有较高的结晶度,且与立方体尖晶石型结构的 $ZnFe_2O_4$ 相吻合 (JCPDS No. 82-1049)。谱图中 2θ 在 30.0° 、 35.3° 、 42.9° 、 53.2° 、 56.7° 和 62.3° 处的衍射峰分别对应尖晶石型 $ZnFe_2O_4$ 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(333) 和 (440) 晶面^[13]。

2.2 $ZnFe_2O_4$ 对 BPA 的催化性能

2.2.1 不同组合工艺的效果对比

考察光解、 H_2O_2 氧化、光助 H_2O_2 氧化、 $ZnFe_2O_4$ 光催化及 $ZnFe_2O_4 + H_2O_2$ 协同光催化 5 种方法对 BPA 的降解效果,结果如图 4 所示。

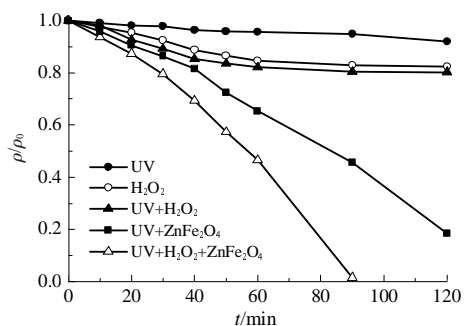


图 4 不同组合工艺对 BPA 的降解效果
Fig.4 BPA removal efficiency under different technologies

从图 4 可以看出,120 min 后,单一的紫外光照射对 BPA 仅少量降解;1 mmol/L 的 H_2O_2 对 BPA 的氧化降解率只有 17.6%,即使在紫外光协同下,其降解率只有微小的提高。另外,从降解曲线中可以看出,单一的 H_2O_2 氧化及光助 H_2O_2 氧化 2 种工艺对 BPA 的降解作用都在反应 50 min 后趋于终止,表明这 2 种工艺的持续降解能力低。

在无 H_2O_2 添加的条件下, $ZnFe_2O_4$ 在紫外光激发下,表现出对 BPA 较强的光催化降解效能,反应 120 min 后 BPA 的降解率可达 81.6%。从降解曲线趋势可以推断,延长反应时间,可进一步提高降解率,说明 $ZnFe_2O_4$ 光催化相对于 H_2O_2 氧化及光助 H_2O_2 氧化具有对 BPA 持续降解能力。加入 1 mmol/L 的 H_2O_2 后,在 H_2O_2 、紫外光和 $ZnFe_2O_4$ 协同作用下,催化体系对 BPA 呈现出更高的降解效能,当反应进行到 90 min 时, BPA 降解高达 98.5%。

以 $ZnFe_2O_4$ 为催化剂的紫外光光助 - 类 Fenton 反应 ($UV+H_2O_2+ZnFe_2O_4$) 结合了半导体光催化与 Fenton 催化反应,以强氧化能力的 $\cdot OH$ 为主要氧化活性物,可将吸附在催化剂表面的有机物直接氧化成 CO_2 、 H_2O 等无机小分子。在 $UV+H_2O_2+ZnFe_2O_4$ 组合中,紫外光激发 $ZnFe_2O_4$ 产生电子 - 空穴对 ($e^- - h^+$)。而 H_2O_2 在光生电子及紫外光照射双重作用产生 $\cdot OH$, 同时 H_2O_2 与 $ZnFe_2O_4$ 的 Fe(III) 组成类 Fenton 系统,产生第 2 组分的 $\cdot OH$, 第 3 组分的 $\cdot OH$ 由光生空穴与 $ZnFe_2O_4$ 表面的 OH 作用生成,这一过程正是半导体材料光催化的主要机理。3 种过程协同作用,促使反应体系中有足够稳定的 $\cdot OH$ 与污染物 BPA 发生作用,使得溶液中的 BPA 得到有效降解^[14]。

2.2.2 H_2O_2 含量的影响

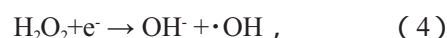
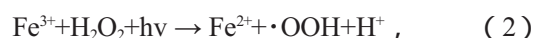
考察 $UV+H_2O_2+ZnFe_2O_4$ 组合工艺,不同 H_2O_2 浓度 (分别为 0.1、0.2、0.5、1、2 mmol/L) 对 BPA 的降解效果,结果如表 1 所示。

表 1 H_2O_2 浓度对 BPA 降解率的影响

$c/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.1	0.2	0.5	1	2
降解率 /%	67.6	75.4	84.7	98.5	63.7

从表 1 可看出,在 H_2O_2 浓度低于 1 mmol/L 时, BPA 降解率随着 H_2O_2 投加量增加而增大;当 H_2O_2 浓度为 2 mmol/L 时, BPA 降解率低于 H_2O_2 浓度为 1 mmol/L 时。这表明,在 $UV+H_2O_2+ZnFe_2O_4$ 组合工艺中, H_2O_2 浓度对 BPA 降解率的影响不是简单的正相关关系, H_2O_2 优化浓度为 1 mmol/L。

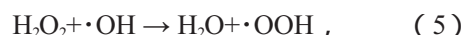
在 $UV+H_2O_2+ZnFe_2O_4$ 组合工艺中, H_2O_2 对催化体系主要有 3 重作用。第 1, $\cdot OH$ 激发剂作用:



H_2O_2 在紫外光照射下的自分解,与 Fe^{3+} 相互作用及在光生电子还原作用,都可以产生 $\cdot OH$ ^[15-18]。

第 2, 光生电子捕获剂作用,如式 (4) 所示,减少了 $ZnFe_2O_4$ 表面的电子 - 空穴对的复合机率,增加光生空穴停留时间,从而加强催化体系对目标物的光催化效能^[19-21]。第 1 和第 2 都是对目标反应有正效应的的作用,有利于目标物的催化降解。

第 3, $\cdot OH$ 捕获剂作用^[15,20-21]:



降低了反应体系中的 $\cdot OH$ 与目标污染物的作用机率,从而减弱了催化体系对目标污染物的光催化效果,为负作用。

所以, H_2O_2 在催化体系的这 3 种作用存有竞争关系,当 H_2O_2 在体系中的含量达到某一值时, H_2O_2 的负作用便会大于正作用时,从而降低催化体系对 BPA 催化降解效果。

2.2.3 $ZnFe_2O_4$ 稳定性实验

在 $UV+H_2O_2+ZnFe_2O_4$ 组合工艺的实验条件下,对每次反应体系的 $ZnFe_2O_4$ 进行分离干燥,重复使用 4 次,对 BPA 的降解率见表 2。

表 2 $ZnFe_2O_4$ 循环次数对 BPA 降解率的影响

循环次数	1	2	3	4
降解率 /%	98.5	94.7	89.3	82.1

从表 2 可以看出,所制备的 $ZnFe_2O_4$ 有较好的稳定性,可循环利用。

3 结论

利用水热法制备 $ZnFe_2O_4$ 催化剂,通过 SEM、

EDS和 XRD 等表征手段得知,所制得 ZnFe_2O_4 高纯度的、具有微孔结构、木屑形微观形貌的立方尖晶石型晶体。

在 $\text{UV}+\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 系统中,催化剂对 BPA 废水具有持续性光催化降解能力,反应 120 min 后, BPA 的降解率达 81.6%;在 $\text{UV}+\text{ZnFe}_2\text{O}_4+\text{H}_2\text{O}_2$ 系统中,反应 90 min, BPA 的降解率达 98.5%;优化 H_2O_2 投加浓度为 1 mmol/L。

所制备 ZnFe_2O_4 有稳定的催化能力,可循环利用。

参考文献:

- [1] 高廷耀,陈洪斌,夏四清,等.我国水污染控制的思考[J].给水排水,2006,32(5):9-13.
- [2] Ying G, Williams B, Kookana R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates—a review[J].Environment International, 2002,28(3):215-226.
- [3] Bicchi C, Schilirò T, Pignata C, et al. Analysis of environmental endocrine disrupting chemicals using the E-screen method and stir bar sorptive extraction in wastewater treatment plant effluents[J]. Science of The Total Environment,2009,407(6):1842-1851.
- [4] Almeida A R, Carneiro J T, Moulijn J A, et al. Improved performance of TiO_2 in the selective photo-catalytic oxidation of cyclohexane by increasing the rate of desorption through surface silylation[J].Journal of Catalysis,2010,273(2):116-124.
- [5] Chong M N, Jin B, Chow C W K, et al. Recent developments in photo-catalytic water treatment technology: A review[J].Water Research, 2010,44(10):2997-3027.
- [6] Yang L, Liu P, Li X, et al. The photo-catalytic activities of neodymium and fluorine doped TiO_2 nanoparticles[J].Ceramics International, 2012,38(6):4791-4796.
- [7] Caudo S, Centi G, Genovese C, et al. Homogeneous versus heterogeneous catalytic reactions to eliminate organics from waste water using H_2O_2 [J].Topics in Catalysis,2006,40(1-4):207-219.
- [8] Lv X, Xu Y, Lv K, et al. Photo-assisted degradation of anionic and cationic dyes over iron(III)-loaded resin in the presence of hydrogen peroxide[J].Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005,173(2):121-127.
- [9] Sun Y, Wang W, Zhang L, et al. Magnetic ZnFe_2O_4 octahedra: Synthesis and visible light induced photocatalytic activities [J].Materials Letters, 2013,98:124-127.
- [10] Li P, Xu H, Li X, et al. Preparation and evaluation of a photo-fenton heterogeneous catalyst: spinel-typed ZnFe_2O_4 [J].Advanced Materials Research,2012,550/553:329-335.
- [11] 阎鑫,胡小玲,岳红,等.纳米铁酸锌的水热合成[J].化学通报,2002(9):623-626.
- [12] Shen Y, Li X, Zhao Q, et al. Facile synthesis and characterization of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composite hollow nanospheres[J].Materials Research Bulletin,2011,46(12):2235-2239.
- [13] Chen Z P, Fang W Q, Zhang B, et al. High-yield synthesis and magnetic properties of ZnFe_2O_4 single crystal nanocubes in aqueous solution [J].Journal of Alloys and Compounds,2013,550:348-352.
- [14] Su M, He C, Sharma V K, et al. Mesoporous zinc ferrite: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity with H_2O_2 /visible light [J].Journal of Hazardous Materials,2012,211-212(0):95-103.
- [15] 尤特,唐运平. Photo-Fenton 技术处理难降解有机废水的研究进展 [J].天津工业大学学报,2010,29(4):68-73.
- [16] Kusić H, Koprivanac N, Božić A L, et al. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study[J].Journal of Hazardous Materials,2006,136(3):632-644.
- [17] Maciel R, Sant Anna Jr G L, Dezotti M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions [J].Chemosphere,2004,57(7):711-719.
- [18] Crittenden J C, Hu S, Hand D W, et al. A kinetic model for H_2O_2 /UV process in a completely mixed batch reactor [J].Water Research,1999, 33(10):2315-2328.
- [19] Xie Y, Li X. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by H_2O_2 -assisted[J].Journal of Hazardous Materials B,2006(128):526-533.
- [20] Kang N, Lee D S, Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols [J].Chemosphere,2002,47(9):915-924.
- [21] Burbano A A, Dionysiou D D, Suidan M T, et al. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent [J].Water Research,2005,39(1):107-118.

FABRICATION OF ZnFe_2O_4 FENTON-LIKE CATALYST AND ITS PHOTO-CATALYTIC PERFORMANCE FOR DEGRADATION OF BISPHENOL A

Jiang Chuanrui^{1,2,3}, Xu Zhencheng³, Guo Qingwei³, Zhuo Qiongfang³, Cui Kai³

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou 510655, China)

Abstract: ZnFe_2O_4 fenton-like catalyst was fabricated by hydrothermal method. The morphology, composition and crystal structure of ZnFe_2O_4 were characterized by SEM, EDS and XRD. The photo-catalytic performance of ZnFe_2O_4 was studied. The effects of H_2O_2 dosage and recycle of catalyst on the BPA degradation were investigated. The results showed that ZnFe_2O_4 had the sawdust-like, porous microstructure and cubic structure of spinel-phase. As-prepared ZnFe_2O_4 exhibited remarkable ability to remove BPA under UV irradiation, as 81.6% remove ratio at 120 min. The catalytic performance of the system was enhanced after adding H_2O_2 , as 98.5% remove ratio at 90 min. The optimal concentration of H_2O_2 was 1 mmol/L. The prepared ZnFe_2O_4 has stable catalytic capability, which can be recycled.

Keywords: Fenton-like; photo-catalysis; ZnFe_2O_4 ; bisphenol A