

非均相光芬顿催化剂发展研究

张衡¹, 易青², 屈叶青^{2*}, 唐鹏武³, 李文艳², 易娇², 赵启晗²

¹湖南岳阳绿色化工高新技术产业开发区管理委员会, 湖南 岳阳

²湖南长岭石化科技开发有限公司, 湖南 岳阳

³湖南湘江新区管理委员会, 湖南 长沙

收稿日期: 2022年4月6日; 录用日期: 2022年5月6日; 发布日期: 2022年5月13日

摘要

光芬顿技术是一种操作简便且环境友好的高级氧化技术, 其产生的羟基自由基及其他反应活性物种常用于难降解有机污染物的处理, 因此光芬顿技术现已在环境污染治理领域得到了广泛应用。但是传统光芬顿技术在应用中存在 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间转换速率慢、 H_2O_2 利用率低以及芬顿试剂难以回收利用等缺陷。为了解决这些问题, 研究者们通过引入不同光敏材料对传统催化剂进行改性制备成复合催化剂以解决传统光芬顿技术的缺陷, 从而提高催化活性。本文简单介绍了芬顿技术和光芬顿技术, 提出了非均相技术的优化思路, 并对其发展前景进行展望。

关键词

光芬顿, 改性催化剂, 复合催化剂

Study of the Development of Heterogeneous Photo-Fenton Catalysts

Heng Zhang¹, Qing Yi², Yeqing Qu^{2*}, Pengwu Tang³, Wenyan Li², Jiao Yi², Qihan Zhao²

¹Hunan Yueyang Green Chemical High-Tech Industrial Development Zone, Yueyang Hunan

²Hunan Changling Pectrochemical S&T Developing Co. Ltd., Yueyang Hunan

³Hunan Xiangjiang New Area, Changsha Hunan

Received: Apr. 6th, 2022; accepted: May 6th, 2022; published: May 13th, 2022

Abstract

Photo-Fenton technology is a simple and environment-friendly advanced oxidation technology. The hydroxyl radical and other reactive species produced by it are often used in the treatment of refrac-

*通讯作者。

文章引用: 张衡, 易青, 屈叶青, 唐鹏武, 李文艳, 易娇, 赵启晗. 非均相光芬顿催化剂发展研究[J]. 自然科学, 2022, 10(3): 194-200. DOI: 10.12677/ojns.2022.103025

tory organic pollutants. Therefore, Photo-Fenton technology has been widely used in the field of environmental pollution control. However, there are some defects in the application of traditional Photo-Fenton technology, such as slow conversion rate between Fe^{2+} and Fe^{3+} , low utilization rate of H_2O_2 and difficult recycling of Fenton reagent. In order to solve these problems, researchers modified the traditional catalysts by introducing different photosensitive materials to prepare composite catalysts to solve the defects of the traditional Photo-Fenton technology and improve the catalytic activity. In this paper, Fenton technology and Photo-Fenton technology are briefly introduced, the optimization idea of heterogeneous technology is put forward, and its development prospect is prospected.

Keywords

Photo-Fenton, Modified Catalyst, Composite Catalyst

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

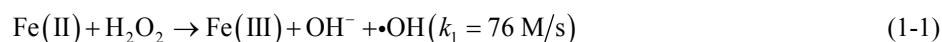
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



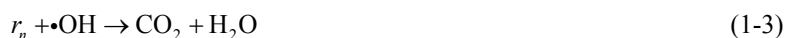
Open Access

1. 芬顿技术简介

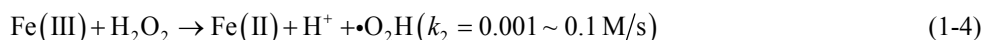
在 1894 年, 由法国科学家 H.J.H. Fenton 发现了 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的混合试剂具有降解多种有机污染物的能力, 并将其命名为 Fenton (芬顿) 试剂[1] [2] [3]。芬顿反应是指二价铁离子与双氧水反应生成具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 与大分子有机物(R)反应使其分解为小分子, $\cdot\text{OH}$ 与小分子有机物(r)进一步反应矿化成 CO_2 和 H_2O , 从而高效去除有机污染物。近年来, 科学家们踊跃探索芬顿反应的机理, 得出了典型的结论, 我们将其反应主要的机理结论归纳为如下公式:



由公式 1-1 可知, Fe(II) 可以和 H_2O_2 相互反应生成羟基自由基用来降解有机污染物。



其中 Fe^{2+} 可再生, 其再生公式如 1-2 所示:



由上述可知, 传统的均相芬顿技术催化效率非常高, 操作也简单, 因此在实际废水处理中被广泛使用, 但是在这个过程中, 由于公式 1-4 的反应使得体系中的 H_2O_2 被消耗而未能生成具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$, 导致 H_2O_2 的有效利用率降低[4]。且大量铁盐的投加会导致后续铁盐的回收非常困难, 反应后生成的大量含铁污泥会严重污染环境[5]。而固体催化剂相对于可溶性的铁离子, 具有稳定性高和可回收等特点, 从而有效避免了铁离子的溶出和二次污染, 这些技术被称为非均相芬顿技术, 正成为业界热点。

2. 复合非均相芬顿技术

非均相芬顿技术在芬顿技术的基础上解决了铁离子溶出导致的二次污染问题, 但在实际应用中还存在一些缺点, 尤其 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化效率比较低。由公式 1-1 和 1-4 可知, Fe(II) 向 Fe(III) 的转化速率高达 76 M/s, 但是由 Fe(III) 生成 Fe(II) 的速率却只有 0.001~0.1 M/s, 这导致亚铁离子的利用率十分有限, 在一定程度上限制了非均相芬顿技术的应用。为了加快反应中 Fe(III) 向 Fe(II) 的转化, 研究者们希望通过外

加的能量能够促使 Fe(II)与 Fe(III)的循环。为此有学者提出了复合芬顿技术：将光催化剂与芬顿催化剂复合，通过复合芬顿技术合成的复合非均相光芬顿催化剂能够协同光催化反应和芬顿反应，能够显著提高催化剂对太阳光或者可见光的利用效率，从而提高催化活性。

Zhu [6]等人制备了新型的非均相光芬顿催化剂 Ag/AgBr/水铁矿，这种催化剂是将半导体等离子体光催化剂的光生成电子引入异质芬顿催化剂中，显著提高了降解污染物的效率，在最优条件下，1 h 内可实现对双酚 A (BPA)的 100%降解，且在中性 pH 下也表现出相对较高的光芬顿反应活性，催化剂 Ag/AgBr/水铁矿光芬顿降解 BPA 机理如图 1。

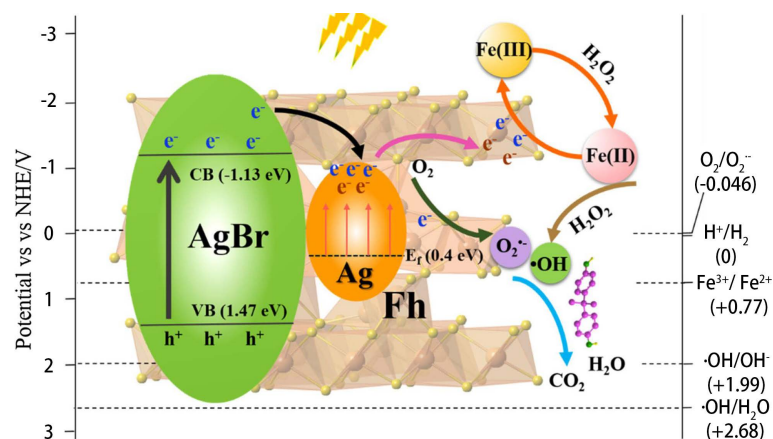


Figure 1. Possible photo-Fenton catalytic mechanism

图 1. 可能的光芬顿催化机理

Miao [7]等人合成了一系列掺杂铁的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 化合物(Fe- $g\text{-C}_3\text{N}_4$)，并通过控制温度将 Fe- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 热解分裂为均匀分散的多层结构，由于铁的掺杂、独特的层状结构和中孔特性，催化剂在非均相光芬顿反应体系中的催化活性得到了显著提高，对罗丹明 B (RhB)的去除效率达到 100%，且矿化率得到提高，Fe- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光芬顿降解 RhB 的机理如图 2。

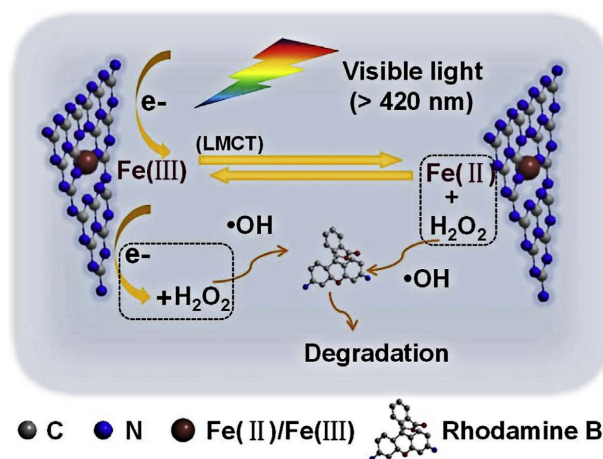


Figure 2. Reaction mechanisms of Fe- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ catalyzed Fenton-like and photo-Fenton-like reactions

图 2. Fe- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化芬顿反应和光芬顿反应的机理

Xie [8]等人通过真空过滤法将光芬顿催化剂 M88A 插入石墨烯纳米片中，不仅可以调节石墨烯纳米

通道的结构,也赋予其光芬顿催化活性,成功制备 GO/M88A 膜,该膜被直接用作非均相光芬顿催化剂降解污染物时具有相对高的降解效率 MB (98.81%)和 BPA (97.27%)。

3. 非均相芬顿技术及其催化剂的选择

复合非均相芬顿技术中,外加光源构成的非均相光芬顿技术因其操作简单,对环境污染小等优点而被研究者广泛关注。因为光能在自然界中是比较普遍存在的,并且目前大部分研究都倾向于利用可见光作为光源,因为在到达地球的太阳辐射光中,可见光的比例占到了 43%左右。因此为了能够使催化剂有效吸收可见光以及加速 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的相互转化,我们需从材料的改进及研究新材料方面进行考虑。

在非均相光芬顿体系中,催化剂的孔径尺寸和表面特性对有机物降解的矿化率、脱色率以及反应的动力学速度都有重要影响[9]。由此可见,催化剂载体的选择十分重要,总的来说,非均相光芬顿催化剂载体的选择应该从以下几点出发考虑:一,载体的加入能否提高催化剂的稳定性;二,载体的加入能否实现催化剂的循环使用;三,载体的加入能否增加催化剂与目标污染物之间的接触面积。

4. 纳米磁性颗粒及其改性应用

磁性纳米颗粒是一种兼具纳米材料与磁性材料特性特质的颗粒,主要是由金属元素如 Fe, Co, Ni, Mn 等所组成的氧化物及其复合结构[10]。磁性纳米颗粒种类繁多,其中纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)因具有饱和磁化强度高、表面可修饰性、生物相容性等优点在催化领域被广泛使用[11] [12] [13]。

磁性纳米 Fe_3O_4 作为非均相芬顿催化剂已经广泛应用于难生化降解的废水处理中。磁性纳米 Fe_3O_4 不仅可催化降解废水中的有机物,而且在磁性环境中还可以回收重复利用。计宏益等[14]采用前驱体法以钛白副产品为原料制备了 Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PR}$),并将其作为催化剂催化 H_2O_2 降解活性艳红 X-3B。实验结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PR}$ 具有良好的催化活性和稳定性。

但是 Fe_3O_4 颗粒暴露在空气中极易被氧化而失去磁性;此外, Fe_3O_4 在使用过程中容易发生团聚从而降低活性,这些缺点在一定程度上限制了 Fe_3O_4 的应用。

为了减少其团聚或者氧化等缺陷所带来的损失,研究者们尝试对其进行改善来增加颗粒的稳定性。例如采用不同的方法对纳米 Fe_3O_4 颗粒的表面进行修饰,包括高分子聚合物修饰,有机小分子修饰和无机纳米材料修饰等,以得到功能修饰性的纳米 Fe_3O_4 颗粒[15],这些改性颗粒同时具备的良好纳米磁性以及功能特异性使其拥有了极大的应用价值。在以往的研究中,纳米 Fe_3O_4 颗粒在无机合成反应中的应用是催化领域研究的热点之一[16]。研究表明,在纳米 Fe_3O_4 颗粒表面包裹介孔二氧化硅、多孔碳、二氧化钛、石墨烯等无机材料能够有效减少其团聚并实现功能化。

例如, Nasrollahzadeh 等[17]将 Cu(II)-5-苯基-四氮唑 络合物固定在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面,并在室温下对该催化剂去除水中亚甲基蓝的反应进行了研究,研究结果证明该催化体系具有反应时间短、催化活性高、催化剂易回收等特点。

Li 等[18]成功制备了一种用 TiO_2 包裹柠檬酸钠来修饰的磁性催化剂,并探究了该催化剂在紫外光条下降解罗丹明 B 的反应,包裹 TiO_2 后的纳米 Fe_3O_4 具有介孔结构,这种结构有利于提高催化剂对罗丹明 B 的降解效率,且在经过 5 次循环实验之后对罗丹明 B 的降解率仍然高达 90%以上,同时具有良好的可回收性。

Wang 等[19]采用模板法制备了一种碳包裹纳米 Fe_3O_4 的磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$,经研究发现,碳材料与纳米 Fe_3O_4 之间具有较大的接触面积,能够有效地增加催化剂的催化活性位点,提高材料的电子导电率,从而加快反应速率。

Gong 等[20]设计制备了磁性光芬顿催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}@\text{MIL-100(Fe)}$,并用其在可见光条件下对 2,4-

二氯酚进行降解。研究表明,将石墨烯包裹在纳米 Fe_3O_4 颗粒表面之后,能够有效地实现其功能化,增加了体系中电子传递的速率,且石墨烯的引入能够有效地分散纳米 Fe_3O_4 颗粒,防止其团聚并高效降解污染物。相比传统的磁性纳米 Fe_3O_4 颗粒催化剂而言,改性后的 Fe_3O_4 材料表现出更高的催化活性、更大的比表面积以及更容易回收利用等优点,使其在催化领域中具有更高的实际利用价值。

Huang 等[21]制备了磁性核壳结构的催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}-\text{CoPc}$,该催化剂是以 Fe_3O_4 (四氧化三铁)为核,GO (氧化石墨烯)为夹层,CoPc (酞菁钴)为壳的非均相光芬顿催化剂。 Fe_3O_4 的存在使得材料具有良好的磁性,反应后可以简单快速地回收,GO 的引入则加速了 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间的循环以及提高了 H_2O_2 的有效利用率(即 H_2O_2 转化为 $\cdot\text{OH}$ 的效率)。由图 3 可知,将 GO 引入催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{CoPc}$ 中,通过加速光生电子从 CoPc 到 Fe_3O_4 的转移抑制了 CoPc 中光生电子和空穴的复合,而且提高了催化剂中 Fe(III) 到 Fe(II) 的转换速率,增强了 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{CoPc}$ 对 H_2O_2 的有效利用率,提高了体系光生载流子的转移能力,增强了催化剂的光芬顿催化活性。

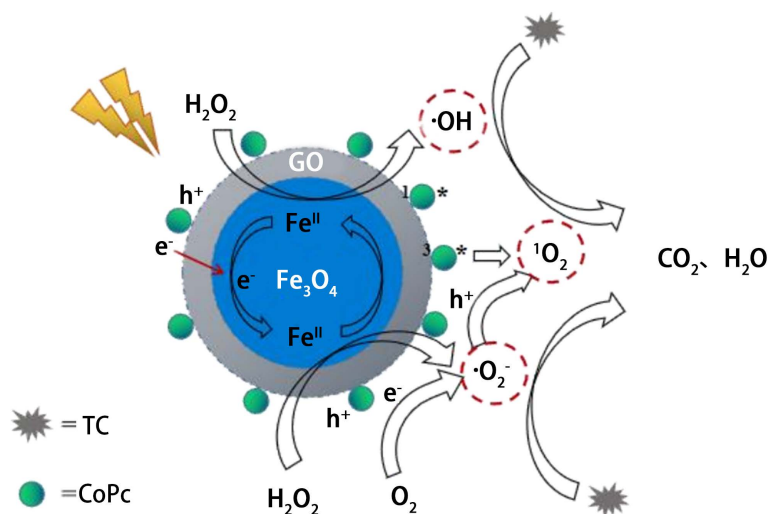


Figure 3. Simplified degradation mechanism of TC in the photo-Fenton system with $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}-\text{CoPc}$

图 3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}-\text{CoPc}$ 光芬顿降解四环素(TC)的简化机理

5. 展望

近些年来,随着民众环保意识的增强以及政府环保执法力度的加大,对环保技术的发展也提出了避免二次污染、提高能源利用率、催化剂可回收等新要求。非均相复合催化剂广泛应用于废水、废气的处理技术之中,越来越多研究者们成功制备出复合非均相光芬顿催化剂,从开发新型绿色的具有强太阳光响应能力、高载流子分离效率以及良好光催化稳定性的半导体光催化材料的研究目的出发,通过掺杂、负载、包裹等方法对传统催化剂进行改性。在今后的研究中,可以结合密度泛函理论、分子动力学模拟等原理与方法,继续研究催化剂结构参数与催化活性之间的关系。深入了解不同单催化剂之间的复合方式,根据实际要求设计不同构型的复合催化剂,以提高在实际应用中的催化活性和反应速率。

基金项目

国家十三五重点研发计划(2017YFB0310700);湖南省重点研发计划(2018GK2062);湖南省战略新兴产业科技攻关与重大科技成果转化项目(20196GK4044)。

参考文献

- [1] Pera-Titus, M., García-Molina, V., Ba os, M.A., *et al.* (2004) Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: A General Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **47**, 219-237. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>
- [2] Yoon, J., Lee, Y. and Kim S. (2000) Investigation of the Reaction Pathway of OH Radicals Produced by Fenton Oxidation in the Conditions of Wastewater Treatment. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, **44**, 15-19. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0242>
- [3] Kitis, M., Adams, C.D. and Daigger, G. (1999) The Effects of Fenton's Reagent Pretreatment on the Biodegradability of Nonionic Surfactants. *Water Research*, **33**, 2561-2599. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00476-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00476-X)
- [4] Palanivel, B., Lallimathi, M., Arjunker, B., *et al.* (2021) rGO Supported g-C₃N₄/CoFe₂O₄ Heterojunction: Visible-Light-Active Photocatalyst for Effective Utilization of H₂O₂ to Organic Pollutant Degradation and OH• Radicals Production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, 2213-3437. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104698>
- [5] Zhang, H., Xue, G., Chen, H., *et al.* (2018) Magnetic Biochar Catalyst Derived from Biological Sludge and Ferric Sludge Using Hydrothermal Carbonization: Preparation, Characterization and Its Circulation in Fenton Process for Dyeing Wastewater Treatment. *Chemosphere*, **191**, 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.026>
- [6] Zhu, Y., Zhu, R., Yan, L., *et al.* (2018) Visible-Light Ag/AgBr/Ferrihydrite Catalyst with Enhanced Heterogeneous Photo-Fenton Reactivity via Electron Transfer from Ag/AgBr to Ferrihydrite. *Applied Catalysis B: Environmental*, **239**, 280-289. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.025>
- [7] Miao, W., Liu, Y., Chen, X.Y., *et al.* (2020) Tuning Layered Fe-Doped g-C₃N₄ Structure through Pyrolysis for Enhanced Fenton and Photo-Fenton Activities. *Carbon*, **159**, 461-470. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.056>
- [8] Xie, A., Cui, J., Yang, J., *et al.* (2020) Graphene Oxide/Fe(III)-Based Metal-Organic Framework Membrane for Enhanced Water Purification Based on Synergistic Separation and Photo Fenton Processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **264**, Article ID: 118548. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118548>
- [9] Wang, Q.J., Cui, Y., Huang, R.J., *et al.* (2020) A Heterogeneous Fenton Reaction System of N-Doped TiO₂ Anchored on Sepiolite Activates Peroxymonosulfate under Visible Light Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, **383**, Article ID: 123142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123142>
- [10] Chen, B.Y., He, Y.C., Sung, S.Y., *et al.* (2020) Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles Coated with Polystyrene Sulfonic Acid for Biomedical Applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, **21**, 471-481. <https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1790032>
- [11] Lui, C.P., Tsui, Y.P., Ho, A.S., *et al.* (2013) Neural Stem Cells Harvested from Live Brains by Antibody-Conjugated Magnetic Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 12298-12302. <https://doi.org/10.1002/anie.201305482>
- [12] Giri, S., Trewyn, B.G., Stellmaker, M.P., *et al.* (2005) Stimuli-Responsive Controlled-Release Deliver System Based on Mesoporous Silica Nanorods Capped with Magnetic Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 5038-5044. <https://doi.org/10.1002/anie.200501819>
- [13] Liong, M., Lu, J., Kovichich, M., *et al.* (2008) Multifunctional Inorganic Nanoparticles for Imaging, Targeting, and Drug Delivery. *ACS Nano*, **2**, 889-896. <https://doi.org/10.1021/nm800072t>
- [14] 计宏益, 李明玉, 翁畅成. 前驱体法制备四氧化三铁及其催化性能[J]. 精细化工, 2020, 37(3): 521-527.
- [15] 李品华. SiO₂ 包覆磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子负载催化剂的制备及其在有机合成中的应用[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [16] Sharma, R.K., Dutta, S., Sharma, S., *et al.* (2016) Fe₃O₄ (Iron Oxide)-Supported Nanocatalysts: Synthesis, Characterization and Applications in Coupling Reactions. *Green Chemistry*, **18**, 3184-3209. <https://doi.org/10.1039/C6GC00864J>
- [17] Nasrollahzadeh, M., Issaabadi, Z., Ali Khonakdar, H. and Wagenknecht, U. (2018) Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles Supported Copper(II) Complex as a Magnetically Recoverable Catalyst for the Reduction of Nitro Compounds, Nigrosin and Methylene Blue. *Separation and Purification Technology*, **203**, 185-192. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.029>
- [18] Li, W.Y. and Wu, H.Y. (2017) Sodium Citrate Functionalized Reusable Fe₃O₄@TiO₂ Photocatalyst for Water Purification. *Chemical Physics Letters*, **686**, 178-182. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.08.046>
- [19] 王彩霞. 锂离子电池负极材料 Fe₃O₄@C 的制备及其电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 秦皇岛: 燕山大学, 2014.
- [20] 宫庆娇. Fe₃O₄@GO@MIL-100(Fe)异相光芬顿降解 2,4-二氯苯酚的研究[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2019.

- [21] Huang, X.H., Xiao, J.F., Yi, Q., *et al.* (2022) Construction of Core-Shell Fe₃O₄@GO-CoPc Photo-Fenton Catalyst for Superior Removal of Tetracycline: The Role of GO in Promotion of H₂O₂ to •OH Conversion. *Journal of Environmental Management*, **308**, Article ID: 114613. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114613>