

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.06.2015102201

范钧朝, 陈爱因, 陈诗, 等. 过渡金属 Fe、Co、Ni 介孔分子筛 MCM-41 催化剂的制备及其氧化性能[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1116-1124  
FAN Junzhao, CHEN Aiyin, CHEN Shi, et al. Synthesis of Fe, Co, Ni loaded MCM-41 mesoporous molecular sieves and their catalytic oxidation performance[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(6): 1116-1124

## 过渡金属 Fe、Co、Ni 介孔分子筛 MCM-41 催化剂的制备及其氧化性能\*

范钧朝<sup>1</sup> 陈爱因<sup>2</sup> 陈诗<sup>1</sup> 韩小江<sup>1</sup> 孙红文<sup>1\*\*</sup>

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 教育部环境污染过程与基准重点实验室, 天津, 300071;  
2. 建设部水处理新技术产业化基地, 天津, 300060)

**摘 要** 本研究用直接法和后处理法合成了不同过渡金属(Fe、Co、Ni)负载的介孔分子筛载体材料 MCM-41, 并利用 Al 对分子筛进行了改性, 制备了 Fe/Al 复合催化剂, 对上述材料进行了表征. 研究了这些非均相催化剂对染料活性艳蓝 KN-R 的催化氧化脱色, 分别研究了催化剂制备方法、过渡金属种类及负载量对 KN-R 脱色效率的影响, 并考察了所制得催化剂的稳定性和重复利用性. 结果表明, 直接法合成的催化剂具有较高的催化性能及较低的金属溶出量, 负载铁(II)的催化剂对染料的催化降解性能要远高于钴(II)和镍(II)负载型催化剂, 催化氧化活性随金属负载量的提高而显著升高. Al 改性进一步提高了催化剂的活性, 在 pH=2.5, 氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加剂量为 50.0 mmol·L<sup>-1</sup>, 催化剂剂量为 4.0 g·L<sup>-1</sup> 的条件下, 反应 30 min, 对初始浓度为 250 mg·L<sup>-1</sup> 的 KN-R 染料的脱色率均可达 95% 以上, 矿化率达 60% 以上. 当 Al/Si 为 0.21, Fe 负载量为 23.6 mg·g<sup>-1</sup> 时, 在 10 min 内可将 250 mg·L<sup>-1</sup> 的 KN-R 完全脱色. 经过 3 次循环使用后, 上述催化剂仍能表现出良好的性能, 但进一步循环使用, 催化活性下降.

**关键词** 催化脱色, 过渡金属负载型催化剂, KN-R 染料, 介孔分子筛.

## Synthesis of Fe, Co, Ni loaded MCM-41 mesoporous molecular sieves and their catalytic oxidation performance

FAN Junzhao<sup>1</sup> CHEN Aiyin<sup>2</sup> CHEN Shi<sup>1</sup> HAN Xiaojiang<sup>1</sup> SUN Hongwen<sup>1\*\*</sup>

(1. MOE Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin, 300071, China; 2. Industrialization Base for Novel Water Treatment Technologies, Ministry of Housing & Urban-Rural Development, Tianjin, 300060, China)

**Abstract:** In this study, direct synthesis and post-treatment methods were developed to prepare a series of heterogeneous catalysts using mesoporous molecular sieves MCM-41 as carrier to load different transition metals (Fe, Co, Ni). Besides, Al was used to improve the structure of MCM-41 and a series of Al/Fe-MCM-41 catalysts were also prepared. The composition, surface morphology and crystalline phase of the catalysts were characterized. Decolorization of an anthraquinone dye, Reactive Brilliant Blue KN-R, by hydrogen peroxide was investigated to evaluate the catalytic activity of these heterogeneous catalysts. The impacts of preparation methods, types and loading amounts of

2015 年 10 月 22 日收稿. (Received: October 22, 2015).

\* 国家大学生创新性实验计划 (201510055101) 和中央高校基本科研业务费专项基金资助.

**Supported by** the National Undergraduate Innovative Test Program (201510055101) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities

\* \* 通讯联系人, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

**Corresponding author**, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

transition metals on decolorization and the stability of the catalysts were investigated. The results showed that the catalysts obtained by direct synthesis had greater catalytic activity and less loss of metals. The Fe( II ) loaded catalysts had much higher catalytic activity compared to Co( II ) and Ni( II ) in dye decolorization. Furthermore, the catalytic activity increased markedly with the loading amount of the transition metals. Under the conditions of  $4.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  catalyst,  $50.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ , and initial pH 2.5, over 95% of  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  KN-R were decolorized within 30 min by Fe-MCM-41, and the removal of TOC was greater than 60%. The modification by Al further improved the catalytic activity, and  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  were completely decolorized within 10 min by Fe/Al composite loaded catalyst when Al/Si ratio was 0.21 and the loading amount of Fe was  $23.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . After 3 times of running, the catalysts maintained good dye decolorization performance, but the catalytic activity decreased in further use.

**Keywords:** catalyzed decolorization, supported transition metal catalyst, Reactive Brilliant Blue KN-R, mesoporous molecular sieves.

有机染料是废水中的一类主要污染物,作为纺织工业的主要产物,每年有 12% 的有机染料在生产加工过程中被排入环境<sup>[1-2]</sup>. 蒽醌染料作为有机染料的一种,被广泛地应用在纺织工业的生产中,含有蒽醌染料的废水具有色度大、难降解、组分复杂的特点,并且含有多种三致有机物,排入环境中不仅对生态系统产生破坏,而且会对人体健康产生不利的影 响<sup>[3-4]</sup>. 传统催化氧化处理难降解有机废水主要通过运用芬顿(Fenton)及类芬顿(Fenton-like)反应原理进行,然而,这些高级氧化技术通常使用均相催化剂,均相催化中反应底物、反应最终产物及中间产物和催化剂混合于反应液中,难以分离而产生大量环境二次污染物,导致反应原料的浪费. 催化剂难以回收和重复利用,使得高级氧化技术的成本很高,成为限制其应用的主要原因之一<sup>[5]</sup>. 非均相高级氧化技术有着可回收、可重复使用的优点,并在实际有机污水处理中逐步取代均相催化剂.

非均相高级氧化催化剂载体的选择有多种类型,介孔材料由于具有窄的孔径分布,规则的孔道排列,巨大的比表面积和组成上的灵活性,作为良好的催化剂及催化剂载体被应用于大分子的催化反应<sup>[6-8]</sup>. 而利用掺杂元素,尤其是过渡金属元素,同晶取代介孔材料中的铝和硅,可进一步提高介孔分子材料的选择性和催化能力<sup>[9-11]</sup>. 已有研究表明,介孔分子材料负载钛、锰、钴、铬、镍、铜、铁<sup>[12-16]</sup>等过渡金属元素后均有一定的催化氧化活性,而介孔分子筛的负载杂化则多通过“后处理”和“直接合成”两种方法来实现<sup>[17]</sup>. “后处理”的方法一般先得到纯硅的介孔分子筛,再通过浸泡、灼烧等手段使介孔分子筛表面的羟基与杂原子键联;“直接合成”法则在合成的初始阶段就加入杂原子,这样将有利于杂原子在合成体系中的均匀分散,而且操作简单,便于合成.

普通纯硅 MCM-41 水热稳定性相对较弱,在水热条件下,硅酸盐容易发生水解,而造成材料介孔结构崩塌从而限制了材料在水溶液中的应用<sup>[18]</sup>. 以三价 Al 杂原子取代四价 Si 原子,改性后的 MCM-41 介孔分子筛载体材料可以形成骨架负电荷,分子筛孔道结构分布也会变得不均匀,这样不仅可以提高材料的热力学稳定性,防止骨架结构水解崩塌,而且可以引入酸活性中心,使其具有一定的表面酸催化活性和表面电负性,这对于提高介孔材料的催化活性及使用寿命有着重要的意义.

本研究自合成一种常见的纯硅 MCM-41 介孔分子筛载体,并对其结构进行了表征. 采用“后处理”和“直接合成”两种方法分别制备 Fe、Co、Ni 等 3 种过渡金属离子负载催化剂,并制备了 Al 改性的载 Fe 复合催化剂. 以蒽醌染料活性艳蓝 KN-R 溶液模拟有机废水进行高级氧化研究,以期 为处置难降解染料废水提供一种新型的负载催化剂.

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 实验材料

蒽醌染料活性艳蓝 KN-R 购于天津染料化工厂;试剂均为分析纯.所有的溶液都用去离子水配置.

## 1.2 纯硅 MCM-41 的合成

纯硅 MCM-41 采用常规水热法合成<sup>[19]</sup>.即在 30 °C 条件下,将 3.6 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和 0.6 g NaOH 加入到 50 mL 去离子水中,搅拌 2 h,待溶液澄清.逐滴加入 40 mL 28%的正硅酸乙酯-乙醇溶液(TEOS),1 h 后当溶液显现为乳白色时,将其转移至有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高温反应釜中,于 100 °C 下静置晶化 3 d.上述产物过滤,洗涤至中性,于 70 °C 下干燥过夜.最后,以 2 °C·min<sup>-1</sup>速度程序升温至 550 °C 保持 5 h,得到白色粉末状固体.室温下冷却,于干燥器中储存备用.

## 1.3 过渡金属负载 MCM-41 催化剂的合成——直接合成法

铁负载 MCM-41 也采用上述水热合成方法,在滴加 TEOS 溶液之前,加入一定量 FeSO<sub>4</sub>溶液作为铁源.其它操作同前,得到铁负载的 MCM-41 介孔分子筛,记为 Fe-MCM-41.以 CoSO<sub>4</sub>、NiSO<sub>4</sub>分别为钴源和镍源,用同样的制备方法制备 Co(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)负载的 MCM-41 分子筛金属催化剂,记为 Co-MCM-41 和 Ni-MCM-41.

## 1.4 过渡金属负载 MCM-41 催化剂的合成——后处理法

在剧烈搅拌下,将一定量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末缓慢投加至一定浓度的过渡金属盐溶液中,维持 [Me]:[Na] = 1:1 (mol/mol),继续快速搅拌 1 h.而后投入一定量的纯硅 MCM-41 分子筛粉末,室温下慢速持续搅拌 6 h.抽滤取出沉淀物,洗涤,室温干燥 12 h,制得 MCM-41 分子筛负载过渡金属催化剂样品.制得的催化剂样品置于干燥器中储存备用.

## 1.5 Al 改性 Fe 负载复合 MCM-41 催化剂的制备

首先将 NaAlO<sub>2</sub>溶于去离子水中,加入氢氧化四乙铵溶液(TEAOH 20%),充分搅拌混合后加入上述 CTAB 与 NaOH 混合液中,搅拌 2 h,加入一定量 FeSO<sub>4</sub>溶液,其他操作同前,得到 Al 改性的载 Fe 复合 MCM-41 催化剂 (Fe/Al-MCM-41).通过调节 NaAlO<sub>2</sub>的添加量,可得到不同 Al/Si 比的 Fe/Al-MCM-41 含铁催化剂<sup>[20]</sup>.

## 1.6 催化氧化实验方法

将 250 mg·L<sup>-1</sup>的活性艳蓝 KN-R 溶液 500 mL 调节 pH 值至设计值,依实验设计,加入一定量的催化剂,在磁力搅拌下快速混合 2 min 后,加入一定量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液(30%, W/W),使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度达到预定值.根据设定时间依次取出 5 mL 悬浊液,立即滴加 0.2 mol·L<sup>-1</sup>硫代硫酸钠溶液 0.1 mL,使反应终止.水样经 5000 r·min<sup>-1</sup>离心 10 min,取上清液,分别测定染料残余浓度与 TOC.改变催化剂种类,重复上述实验,考察催化剂制备及脱色反应条件对脱色效率的影响.每个实验均进行两个以上重复,实验结果表明平行实验的相对偏差小于 5%.

将上述反应体系中的催化剂经离心分离取出,用蒸馏水洗涤至无染料 KN-R 检出,室温下干燥.再次投入到相同的染料脱色反应体系中,在相同实验条件下再次进行 2 h 脱色反应.重复以上操作 3 次,考察催化剂的重复利用性能.

## 1.7 催化剂的表征方法与分析方法

催化剂的物相分析采用 D/max-rB 型 X-射线衍射仪(日本理学)进行检测.利用 TENSOR27 傅立叶红外光谱仪(德国布鲁克)对催化剂表面有机基团进行表征.Al 改性前后, MCM-41 分子筛 Zeta 电位由 ZS90 型(英国马尔文仪器有限公司)Zeta 电位分析仪测定.

采用 1,10-菲咯啉分光光度法<sup>[21]</sup>测定负载前后溶液中总铁离子浓度,以此计算铁负载量.反应液中 Co(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)离子浓度适当稀释后,用火焰原子吸收分光光度计(北京瑞利)测定.以 UV752 型紫外可见分光光度计(上海雷磁)测量 KN-R(594 nm)浓度.以 5000A 型有机碳分析仪(日本岛津)测定水样中残余的总有机碳(TOC)值,以此表征染料在该高级氧化过程中的矿化率.

# 2 结果与讨论(Results and discussion)

## 2.1 催化剂的表征

### 2.1.1 傅立叶红外光谱分析(FTIR)

焙烧前后 MCM-41 分子筛的红外图谱如图 1 所示.从图 1 中可以看出,CH<sub>2</sub>基团 C—H 的伸缩振动

和  $\text{CH}_3$  基团 C—H 的强伸缩振动产生的强吸收峰在  $2806\text{ cm}^{-1}$  和  $2924\text{ cm}^{-1}$  处非常明显,  $1398\text{ cm}^{-1}$  及  $1482\text{ cm}^{-1}$  出现的吸收峰是  $\text{CH}_2$  正平面内的弯曲振动引起的. 上述两位置的吸收峰在焙烧后均消失, 说明在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  下焙烧后, 表面活性剂 (CTAB) 已基本去除. 已有研究表明<sup>[22]</sup>,  $960\text{ cm}^{-1}$  处的尖峰是 MCM-41 的 Si—O—Si 键特征红外吸收峰,  $1080\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰属于硅氧四面体的反对称伸缩振动,  $640\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰归属于硅氧四面体的对称伸缩振动,  $475\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰归属于 Si—O 键的弯曲振动. 与焙烧前相比, 上述  $1080\text{ cm}^{-1}$  和  $640\text{ cm}^{-1}$  附近硅氧四面体的伸缩振动吸收峰值相对强度均有所降低. 焙烧后在  $3463\text{ cm}^{-1}$  附近产生的较宽吸收峰可被认为是各种表面 Si—OH 的振动吸收, 而在  $1215\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰可能是由 Si—C 键引起的. 以上的红外谱图完全类似于无定形二氧化硅结构, 说明虽然构成 MCM-41 的骨架按六方结构排列, 但其骨架内部区域是无定形的  $\text{SiO}_2$  结构<sup>[23]</sup>.

### 2.1.2 XRD 图谱分析

图 2 为 MCM-41 介孔分子筛在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧前后的 XRD 图谱. 从图 2 中可以看出, 经过焙烧后 (100) 的峰值仍然存在, 说明此时 MCM-41 介孔分子筛仍保持良好的结构, 热稳定性较好. 焙烧后的 (100) 峰强度增加, 说明在此温度下有利于 MCM-41 介孔分子筛的形成. 对 MCM-41 介孔分子筛进行焙烧, 有两方面的作用: 一是除去模板剂, 形成有规则的孔隙; 另一种作用是促进硅酸盐物种进一步聚合, 从而形成六方介孔结构. 因此, 在一定高温下焙烧有利于 MCM-41 的形成, 提高 MCM-41 的有序性. 但是如果温度过高, 会导致部分孔道的坍塌, 从而导致 MCM-41 的有序性降低. 焙烧在促使 MCM-41 介孔结构形成的同时, 也可能使孔结构收缩, 因此, 随焙烧温度的升高, 样品的  $2\theta$  向高角区移动,  $d_{100}$  和  $a_0$  值均降低.

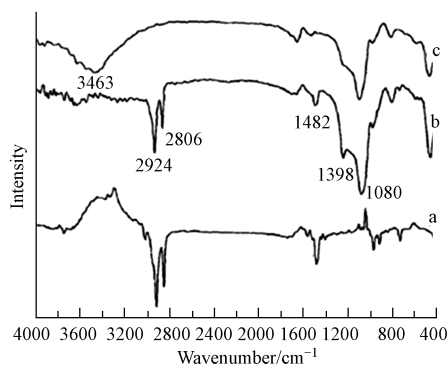


图 1 烧前后 MCM-41 分子筛的红外图谱  
(a) 纯 CTAB; (b) 焙烧前的分子筛; (c) 焙烧后的分子筛

Fig.1 FT-IR spectra of MCM-41 before and after calcination

(a) CTAB, (b) MCM-41 before calcination,  
(c) MCM-41 sieve after calcination

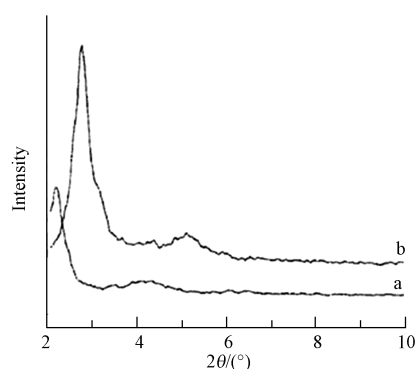


图 2 焙烧前后的 MCM-41 XRD 图谱  
(a) 焙烧前; (b) 焙烧后

Fig.2 XRD spectra of MCM-41 before and after calcination

(a) MCM-41 before calcination; (b) MCM-41 after calcination

## 2.2 不同过渡金属负载对介孔分子筛催化剂脱色性能的影响

在  $\text{pH}=2.5$ , 活性艳蓝 KN-R 初始浓度为  $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 催化剂投加剂量  $4.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 投加剂量  $50.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的反应条件下, 反应  $30\text{ min}$ , 考察了上述自制备过渡金属 Fe、Co、Ni 介孔分子筛催化剂的催化氧化性能, 实验结果汇总于表 1.

### 2.2.1 过渡金属负载工艺对 MCM-41 催化剂催化氧化性能的影响

图 3 为负载铁 MCM-41 催化剂对 KN-R 的脱色动力学曲线. 由图 3 和表 1 中数据可知, 通过“后处理”方法浸渍制得的 MCM-41 分子筛含铁催化剂的高级氧化活性随 Fe 浸渍负载量增多而逐渐增强, 但 TOC 去除率在 Fe 负载量为  $18.6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  时达到最大值 (约为 62%) 后即不再增长. 后处理浸渍制备的 Fe-MCM-41 催化剂其使用过程中负载铁的溶出损失量与负载量多少无关, 均为约  $2.7\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  催化剂干重 (表 1), 显然, 增大制备过程中铁的投加量以提高铁浸渍负载量, 有利于提高催化剂的稳定性. 总之, 纯硅 MCM-41 介孔分子筛对 Fe(II) 的交换吸附能力很弱, 需要高浓度 Fe(II) 浸渍液以获得较高铁负载量.

表 1 MCM-41 负载过渡金属催化  $H_2O_2$  高级氧化活性艳蓝 KN-R 实验结果  
**Table 1** Results of the oxidation of Reactive Brilliant Blue KN-R with  $H_2O_2$  catalyzed by MCM-41 loaded with transition metals

催化剂样品 Catalyst sample	制备工艺 Preparation method	负载量 Loading amounts / ( $mg \cdot g^{-1}$ )	脱色率 Decolorization/%	TOC 去除率 TOC removal rate /%	溶出流失 Dissolution rate/%	溶出流失量 Dissolution amounts/ ( $mg \cdot g^{-1}$ )
Fe1-MCM-41	后处理	9.8	52.1	40.3	27.8	2.72
Fe2-MCM-41	后处理	18.6	78.3	62.5	14.8	2.75
Fe3-MCM-41	后处理	38.3	>95.0	62.2	7.0	2.68
Fe4-MCM-41	直接合成	3.2	46.2	63.0	20.7	0.662
Fe5-MCM-41	直接合成	6.4	47.4	61.7	18.7	1.20
Fe6-MCM-41	直接合成	9.7	49.8	63.6	18.8	1.82
Fe7-MCM-41	直接合成	12.9	82.0	64.3	18.2	2.35
Fe8-MCM-41	直接合成	24.4	>99.0	68.7	21.9	5.34
Fe9-MCM-41	直接合成	49.6	>99.0	74.2	21.1	10.5
Fe1/Al-MCM-41	直接合成 Al/Si=0.06	23.6	>99.0	84.1	18.8	4.44
Fe2/Al-MCM-41	直接合成 Al/Si=0.13	23.8	>99.0	84.2	16.0	3.81
Fe3/Al-MCM-41	直接合成 Al/Si=0.21	23.5	>99.0	84.0	11.1	2.61
Fe4/Al-MCM-41	直接合成 Al/Si=0.06	49.6	>95.0	83.0	19.5	9.67
Fe5/Al-MCM-41	直接合成 Al/Si=0.13	49.9	>99.0	83.1	16.6	8.28
Fe6/Al-MCM-41	直接合成 Al/Si=0.21	49.7	>99.0	83.0	13.7	6.81
Ni1-MCM-41	后处理	32.3	86.5	47.8	18.1	5.85
Ni2-MCM-41	直接合成	24.8	>95.0	60.2	14.3	3.55
Ni3-MCM-41	直接合成	49.5	>99.0	62.5	13.8	6.83
Co1-MCM-41	后处理	26.2	>95.0	52.4	21.5	5.63
Co2-MCM-41	直接合成	12.9	73.8	43.9	16.1	2.08
Co3-MCM-41	直接合成	24.4	>95.0	61.1	15.8	3.86
Co4-MCM-41	直接合成	49.6	>99.0	61.6	15.7	7.79

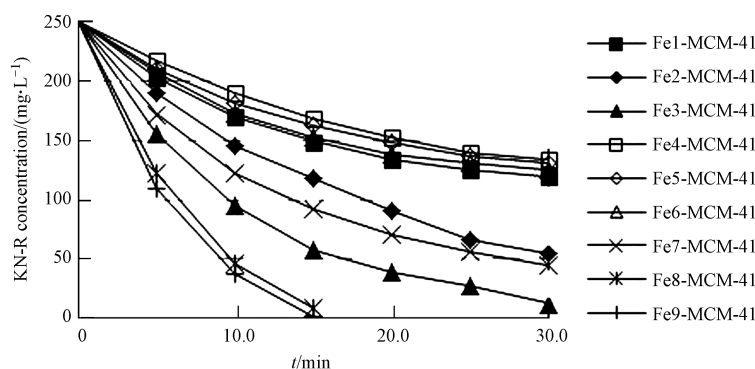


图 3 不同 Fe-MCM-41 催化剂对 KN-R 的脱色动力学曲线

**Fig.3** Decolorization kinetics of KN-R by different Fe-MCM-41 molecular sieve catalysts

直接合成制备的 MCM-41 介孔分子筛含铁催化剂的催化氧化活性也随铁负载量的增大而提高,当铁负载量由  $3.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  提高至  $9.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 活性提高不显著;至铁负载量为  $12.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  时,催化氧化效率显著提升,30 min 内,  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 KN-R 脱色率达 82%;继续增大铁负载量至  $>24.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  后,15 min 内即可完全脱色.当铁负载量  $<12.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  时,催化氧化反应的 TOC 去除率几乎无变化(约为 63.0%);随铁负载量的继续增加,TOC 去除率开始增大,至铁负载量为  $49.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  时达到 74.2% 的最大值.由表 1 可知,直接合成制备的 Fe-MCM-41 催化剂其使用过程中负载铁的溶出损失量与负载量直接正相关,随铁负载量的增多由约  $0.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  催化剂干重增大至约  $10.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  催化剂干重.显然,增大制备过程中铁的负载量以提高该催化剂催化氧化活性的同时,对该催化剂稳定性而言确是十分不利的.

比较上述两种不同制备工艺的含铁催化剂可知,直接合成的 Fe7-MCM-41 和 Fe8-MCM-41 的铁负载量不仅分别小于浸渍后处理的 Fe2-MCM-41 和 Fe3-MCM-41 的铁浸渍负载量,而且具有更强的催化氧化性能,染料 KN-R 脱色率和 TOC 去除率均更高.从使用过程中铁的溶出可以看出,“后处理”方法制得的含铁催化剂溶出量几乎不随负载量变化,而直接合成的含铁催化剂铁溶出量是负载量的固定百分比.这是由于“后处理”方法主要通过纯硅介孔分子筛表面的硅烷醇羟基与金属离子结合而固定化,在纯硅介孔分子筛制备流程中,以高温焙烧抽离有机模版剂,此过程中必然损失相当数量的硅羟基,因此引入的杂原子量相对较少,而且大多数集中在分子筛表面,不容易进入到骨架内部,负载效率较低.使用过程中总是在结合力较弱的结合点位发生铁的脱附,所以溶出量几乎固定不变.相反,直接合成的含铁催化剂所负载的铁均匀分布于分子筛载体的骨架结构内,负载效率较高,正是由于这种负载铁性质的均一性,造成了该催化剂使用过程中的固定比率负载铁的溶出.

以 Co 和 Ni 为活性中心的过渡金属负载 MCM-41 介孔分子筛催化剂对活性艳兰的脱色去除,得到与 Fe 负载 MCM-41 相似的结论(见图 4 和表 1).即直接合成的 Co 和 Ni 负载 Co-MCM-41 和 Ni-MCM-41 催化剂的催化活性和 TOC 去除率随着过渡金属负载量的增加而增加.浸渍后处理制得的 MCM-41 介孔分子筛含 Co 和 Ni 催化剂(Ni1-MCM-41 和 Co1-MCM-41)的催化能力也均低于过渡金属负载量更小的直接合成 Co 和 Ni 负载催化剂样品(Ni2-MCM-41 和 Co3-MCM-41);使用过程中过渡金属 Co 和 Ni 也以负载量的固定比率(Co 和 Ni 负载时分别为 15.7%和 14.1%)溶出.

对于具有相似过渡金属负载量的 MCM-41 介孔分子筛催化剂进行横向比较,即负载量均约为  $24.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  的 Fe8-MCM-41、Co3-MCM-41 和 Ni2-MCM-41 比较,而负载量均约为  $49.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  的 Fe9-MCM-41、Co4-MCM-41 和 Ni3-MCM-41 比较发现,Fe 负载的介孔分子筛其催化氧化效率要高于 Co 和 Ni,相似的结论也被其他学者证实.Anipsitakis 与 Dionysiou<sup>[24]</sup>研究了紫外光辐射(UV 254 nm)和室温条件下含  $\text{H}_2\text{O}_2$  的均相体系中过渡金属(Fe、Co 和 Ag)对 2,4-二氯酚(2,4-DCP)的氧化降解和 TOC 去除,其活性顺序为  $\text{Fe}(\text{III}) > \text{Fe}(\text{II}) > \text{Co}(\text{II}) > \text{Ag}(\text{I})$ .Baldrian 等研究发现<sup>[25]</sup>,以 8-羟基醌(IVa),8-羟基醌-5-磺酸(IVb)为配体固定化的含 Co(II)、Cu(II)和 Fe(II)的大孔甲基丙烯酸酯催化剂均可有效分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生羟基自由基降解多环芳烃,而最具活性的催化剂组合是 IVa-Fe, IVb-Fe.

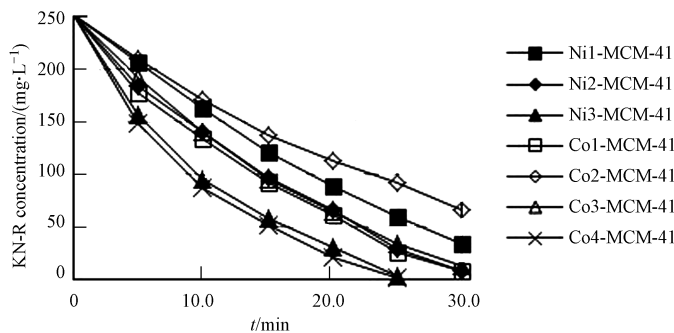


图 4 不同 Co-/Ni-MCM-41 催化剂对 KN-R 的脱色动力学

Fig.4 Decolorization kinetics of KN-R by different Co-/Ni-MCM-41 molecular sieve catalysts

### 2.2.2 Al 改性载铁 MCM-41 介孔分子筛催化剂的催化氧化性能

纯硅型介孔分子筛因硅氧四面体为一电荷平衡体系,纯硅的骨架中晶格缺陷少,表面酸中心浓度低且表面电负性弱.通常认为,分子筛骨架结合的铝表现为 Brønsted 酸,而骨架外结合的铝(即以氢氧化物及其水合物状态结合的铝)可表现为 Lewis 酸,从而增加介孔材料的酸碱性<sup>[26-27]</sup>.因此,通过功能化制备,对介孔分子筛进行功能化改性,引入非四价  $\text{Al}^{3+}$  离子,可取代分子筛骨架中的 Si,形成骨架电荷,使分子筛表面产生酸性中心,使其具有一定的表面酸催化活性和表面电负性<sup>[28]</sup>.不能进入分子筛孔道结构的有机物大分子更容易和表面 Lewis 酸位接触进行酸催化的氧化反应<sup>[26,28]</sup>.同时,引入非四价  $\text{Al}^{3+}$ ,还可以增加介孔材料的缺陷数量,增加表面的吸附性能<sup>[29]</sup>.

本研究分别制备合成了 Al/Si 物质的量之比分别为 0.06、0.13 和 0.21 的 Al 改性载铁 MCM-41 介孔分子筛催化剂(Fe/Al-MCM-41),在实验条件下,随着 Al/Si 物质的量之比的增加,较低 Fe 负载量

Fe/Al-MCM-41 催化剂的表面 Zeta 电位由  $-3.3$  下降为  $-13.6$  (未掺杂 Al 时为  $-1.2$ ), 而较高 Fe 负载量 Fe/Al-MCM-41 催化剂的表面 Zeta 电位由  $-5.2$  下降为  $-15.3$  (未掺杂 Al 时为  $-1.9$ ). 在上述相同反应条件下, 考察其催化氧化性能, 实验结果见图 5 和表 1.

近似相同 Fe 负载量的条件下, 随着 Al 掺杂含量的增加 (即 Al/Si 比的增加), 该体系高级氧化反应的催化活性增加, 完全脱色  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  KN-R 的耗时显著缩短 (图 5); 当 Al/Si 比为 0.21 时, 在 10 min 内可将  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  KN-R 完全脱色去除. 同时, 随着 Al 掺杂含量的增加, 分子筛载体的电负性增强, 负载铁的稳定性提高, 所以铁的溶出损失呈现减低的趋势 (表 1). Fe/Al-MCM-41 介孔分子筛催化剂均比未改性的相应催化剂对 TOC 去除率有明显的提高, 而 Al 掺杂含量的增加对 TOC 去除率几乎无影响 (表 1).

当铁负载量较高时 (约  $50.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), Fe/Al-MCM-41 催化剂的催化氧化性能反而较低铁负载量 (约  $24.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 的样品差 (图 5). 这是因为此时 MCM-41 介孔分子筛骨架上较多 Fe 的存在更易产生分子筛的骨架缺陷, 过多的缺陷位产生将使分子筛的有序度和稳定性均发生降低, 高温焙烧去除有机模板剂时可能导致分子筛骨架的塌陷, 从而影响了其催化活性. 同时也造成了分子筛骨架中 Fe 的稳定性下降, Fe 在氧化脱色反应过程中的溶出流失量增多 (表 1), 约比  $24.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  低铁负载量的该催化剂样品溶出损失高 3.7%—21.2%. 因此, 从氧化活性和稳定性角度出发, 最佳的催化剂样品为 Fe3/Al-MCM-41 (Al/Si 比 0.21, Fe 负载量  $23.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

### 2.2.3 Fe/Al-MCM-41 介孔分子筛催化剂的使用寿命

对 Fe3/Al-MCM-41 的重复利用性进行了考察, 实验结果见图 6.

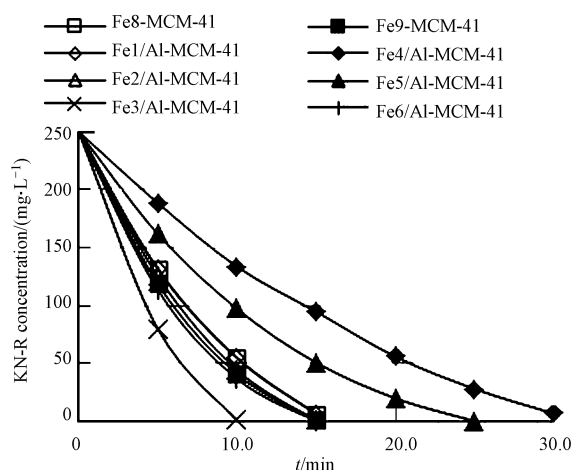


图 5 铝改性载铁 Fe/Al-MCM-41 催化剂对 KN-R 的脱色动力学

Fig.5 Decolorization kinetics of KN-R by different Fe/Al-MCM-41 molecular sieve catalysts

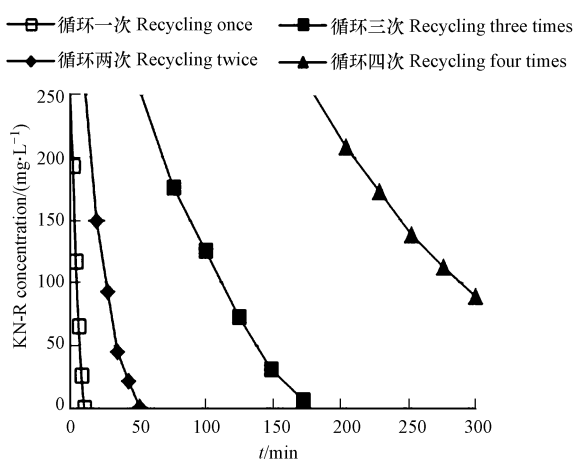


图 6 掺铝 Fe3-MCM-41 催化剂的循环使用 (横轴为催化剂使用总时长)

Fig.6 Reuses of Fe3-MCM-41 catalyst doped with Al (the X axis is the total time of catalytic reaction)

由图 6 可知, 首次使用, Fe3/Al-MCM-41 催化剂可在 10 min 内将染料完全脱色, 经过 3 次循环使用后, 即催化剂共使用 170 min 后, 该催化剂仍可表现出较好的染料脱色反应性能,  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  染料 KN-R 的脱色率仍可达 95% 以上, 但脱色反应完成时间延长至 120 min. 经过 4 次循环使用, 催化剂未能表现出有效的染料脱色反应性能,  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  染料 KN-R 于 130 min 反应后脱色率不足 65%. 这是因为掺铝 MCM-41 介孔分子筛为载体的含铁催化剂, 介孔分子筛载体较大的平均孔径和原子尺度上的无序状态, 对掺杂铁的结合稳定性产生了不利的影响, 其负载铁的流失损失仍比较严重. 因此, 虽然比均相催化剂具有一定的优势, 本文合成的介孔分子筛为载体的异相催化剂的长期反应活性不佳, 重复利用率较低.

## 3 结论 (Conclusion)

本研究制备了介孔分子筛载体材料 MCM-41, 并以此为基础制备了一系列不同过渡金属负载非均相催化剂. 通过研究对比其对染料活性艳蓝 KN-R 的脱色效率, 发现直接合成法优于后处理法, 而且以过

渡金属铁(II)负载型催化剂对蒽醌染料 KN-R 的氧化脱色效率较钴(II)和镍(II)高.催化剂的催化氧化活性随过渡金属负载量的提高而显著升高.Al 改性可进一步提高催化剂的活性,在 pH = 2.5,氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加剂量为 50.0 mmol·L<sup>-1</sup>,催化剂投加剂量为 4.0 g·L<sup>-1</sup>的条件下,初始浓度 250 mg·L<sup>-1</sup>的 KN-R 模拟染料废水,反应 30 min 内脱色率均可达 95%以上,矿化率可达 60%以上.Al 改性有效改善了分子筛的结构,在较低铁负载量下,提高 Al 掺杂含量,分子筛的总酸量增加,表面电荷变得更负,从而增加了该体系高级氧化反应的催化活性,缩短了对 KN-R 的催化氧化时间.经过 3 次循环使用后,Fe/Al 复合负载催化剂仍能表现出良好的染料脱色反应性能,但是继续使用,效果明显下降.

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] LIU Y M, HUA L, LI S Q. Photocatalytic degradation of reactive brilliant blue KN-R by TiO<sub>2</sub>/UV process[J]. Desalination, 2010, 258 (1/3):48-53
- [ 2 ] WANG H, YANG Y, LI X J. Removal of chemical organics and chromaticity from printing and dyeing wastewater using nanofiltration membrane[J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26(8):2318-2320
- [ 3 ] CHEN Z, ZHENG X, CHEN R Y, et al. Fenton reagent generated in electrolysis cell and its usage in degradation and decolorization of dyes [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2002, 18 (1):34-37
- [ 4 ] 戴日成,张统,郭茜,等.印染废水水质特征及处理技术综述[J].给水排水,2000,26(10):33-37
- [ 4 ] DAI R C, ZHANG T, GUO Q, et al. Summary of printing-dyeing wastewater treatment technology[J].Water & Wastewater Engineering, 2000,26(10):33-37(in Chinese).
- [ 5 ] HERRERA F, KIWI J, LOPEZ A, et al. Photochemical decoloration of Remazol Brilliant Blue and Uniblue A in the presence of Fe<sup>3+</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(18):3145-3151.
- [ 6 ] CORMA A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis[J]. Chemical Reviews, 1997, 97: 2373-2379.
- [ 7 ] KOZHEVINKOV I V, SIMEMA A, JANSEN R J, et al. New acid catalyst comprising heteropoly acid on mesoporous molecular sieves MCM-41[J]. Catalysis Letters, 1995, 30(1-4):241-252.
- [ 8 ] TANG Q, XU H, ZHENG Y Y, et al. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro-mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves[J].Applied Catalysis A-General, 2012, 413:36-42.
- [ 9 ] NARENDRA K, EWELINA L, PAIVI M A, et al. Synthesis and characterization of solid base mesoporous and microporous catalysts: Influence of the support, structure and type of base metal[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 152:71-77.
- [ 10 ] FAN W B, DUAN R G, YOKOI T, et al. Synthesis, crystallization mechanism, and catalytic properties of titanium-rich TS-1 free of extraframework titanium species[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(31):10150-10164.
- [ 11 ] FAN F T, FENG Z C, LI C. UV Raman spectroscopic studies on active sites and synthesis mechanisms of transition metal-containing microporous and mesoporous materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(3):378-387.
- [ 12 ] KONG L B, CAI J J, SUN L L, et al. Co(OH)<sub>2</sub>/SBA-15 molecular sieves nanocomposite materials for electrochemical capacitors[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122(2-3):368-373.
- [ 13 ] KILOS B, TUEL A, ZIOLEK M, et al. New Nb-containing SBA-3 mesoporous materials-Synthesis, characteristics and catalytic activity in gas and liquid phase oxidation (A)//Catalysis Today ed,5th International Symposium on Group Five Compounds[C]. Catalysis Today, 2006, 118(3-4):416-424.
- [ 14 ] KHALI K M S, KHALAF M M, MOHRAN H S, et al. Direct formation of iron oxide/MCM-41 nanocomposites via single or mixed *n*-alkyltrimethylammonium bromide surfactants[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 368:56-63.
- [ 15 ] HSU C H, WANG Y L, KO A N. Liquid phase hydrogenation of *t,t*-c-1,5,9-cyclododecatriene over Ni/MCM-41 and Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2009, 56:908-915.
- [ 16 ] JIANG T S, ZHAO Q, CHEN K M, et al. Synthesis and characterization of Co (Ni or Cu)-MCM-41 mesoporous molecular sieves with different amount of metal obtained by using microwave irradiation method[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(9): 2575-2580.
- [ 17 ] WONG S T, LEE J F, CHENG S, et al. *In-situ* study of MCM-41 supported iron oxide catalyst by XANES & EXAFS[J].Applied Catalysis A-General, 2000, 198:115-126.
- [ 18 ] 徐岩. Al-MCM-41 分子筛催化双环戊二烯异构及聚合反应研究[D].天津:天津大学化工学院博士学位论文,2012
- [ 18 ] XU Y. Isomerization and oligomerization of dicyclopentadiene using Al-MCM-41 molecular sieves [D]. Tianjin: Chemical Engineering School of Tianjin University, 2012(in Chinese).
- [ 19 ] KOCK H, RESCHETILOWSKI W. Is the catalytic activity of Al-MCM-41 sufficient for hydrocarbon cracking[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 25(1-3): 127-129
- [ 20 ] SHEN S C, KAWI S. Understanding of the effect of Al substitution on the hydrothermal stability of MCM-41[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(42): 8870-8876.



- [21] WANG Y, NOGUCHI M, TAKAHASHI Y, et al. Synthesis of SBA-15 with different pore sizes and the utilization as supports of high loading of cobalt catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2001, 68(1-3):3-9.
- [22] 龙英才,董维阳,许太明,等.改性 MCM-41 吸附等温线、IR 以及<sup>29</sup>Si MAS NMR 的研究[J].*科学通报*,1997, 42 (9):938-940  
LONG Y C, DONG W Y, XU T M, et al. Adsorption isotherm, IR and 29 Si MAS NMR of Modified MCM-41[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42 (9):938-940(in Chinese).
- [23] LIU B Y,REN Y Q,DUAN Q Q,et al. Facile synthesis of mesoporous aluminosilicates constructed with crystalline microporous frameworks [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279:55-61.
- [24] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2004,54(3):155-163.
- [25] BALDRIAN P, CAJTHAML T, MERHAUTOVA V, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide catalyzed by heterogeneous polymeric metal chelates[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, 59(3-4):267-274.
- [26] PARANGI T F, PATEL R M, CHUDASAMA U V. Synthesis and characterization of mesoporous Si-MCM-41 materials and their application as solid acid catalysts in some esterification reactions[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2014, 37(3):609-615.
- [27] KIM J M, KWAK J H, JUN S, et al. Ion exchange and thermal stability of MCM-41[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 1995, 99: 16742-16746.
- [28] MAHMOUDI J, LOTFOLLAHI M N, ASL A H. Comparison of synthesized H-Al-MCM-41 with different Si/Al ratios for benzene reduction in gasoline with propylene[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 24:113-120.
- [29] KWAK K Y, KIM M S, LEE D W, et al. Synthesis of cyclopentadienetrimer (tricyclopentadiene) over zeolites and Al-MCM-41: The effects of pore size and acidity[J]. *Fuel*, 2014, 137:230-236.