



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104289223 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201410483397. 4

(22) 申请日 2014. 09. 22

(71) 申请人 北京师范大学

地址 100875 北京市海淀区新街口外大街
19 号

(72) 发明人 王颖 方嘉声 袁其朋 陈晓春
邓曹林 余艳鸽

(51) Int. Cl.

B01J 23/745 (2006. 01)

B01J 29/03 (2006. 01)

B01J 32/00 (2006. 01)

B01J 35/10 (2006. 01)

C02F 1/30 (2006. 01)

C02F 101/34 (2006. 01)

C02F 101/38 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

一种制备异相光芬顿催化剂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种新型异相光芬顿催化剂的制备方法,具体地涉及一种针铁矿-石墨烯复合体表面修饰的介孔载体光芬顿催化剂及其催化去除水中有机污染物的用途。本发明的异相光芬顿催化剂基于针铁矿-石墨烯-介孔载体材料的三者结合,对于水中有机污染物(特别是苯酚、含氮杂环等)的催化效果好,pH适用范围广,重复使用性能好,能够同时有效地降低废水中的COD和TOC。

1. 一种制备异相光芬顿催化剂的方法,其包括以下步骤:提供介孔载体,用针铁矿-石墨烯复合体修饰所述介孔载体的表面。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其包括以下步骤:将氧化石墨烯负载于介孔载体,从而用氧化石墨烯对载体表面进行修饰;然后以二价铁盐将氧化石墨烯还原,使氧化石墨烯被还原为石墨烯的同时,二价铁盐被氧化成针铁矿(α -FeOOH)晶型,并附着于石墨烯表面形成针铁矿(α -FeOOH)-石墨烯复合体。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其中所述介孔载体选自 γ -Al₂O₃、MCM-41和Al-MCM-41。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的制备方法,其中所述二价铁盐选自FeSO₄·7H₂O和(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O。

5. 根据权利要求3-4中任一项所述的制备方法,其包括以下步骤:称取介孔载体,加入醇水溶液中,向其中投加氧化石墨烯溶液,超声,向所得溶液中加入二价铁盐,过滤,洗涤沉淀,将所得滤饼冷冻干燥,研磨成粉末,即得到本发明所述的异相光芬顿催化剂。

6. 根据权利要求3-4中任一项所述的制备方法,其包括以下步骤:称取2g载体(γ -Al₂O₃,MCM-41,Al-MCM-41),加入到50ml乙醇水溶液(1:2~2:1v%)中,向其中投加10~40ml17.75mg/ml氧化石墨烯溶液,超声20min,加热(90℃~130℃)回流高速搅拌4~8h,称取一定量的二价铁盐溶于上述热溶液中反应2~4h,将反应后的热溶液进行抽滤,用少量乙醇水溶液洗涤,得到抽干的滤饼,将其进行冷冻干燥12~24h,研磨成粉末,得到本发明所述的异相光芬顿催化剂,密封保存。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的制备方法制备的异相光芬顿催化剂。

一种制备异相光芬顿催化剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备新型异相光芬顿催化剂的方法,具体地说,本发明涉及一种利用针铁矿-石墨烯复合体对介孔载体表面进行修饰的光芬顿催化剂的制备方法。本发明还涉及由本发明方法制得的异相光芬顿催化剂。

背景技术

[0002] 芬顿反应常用于水中难降解有机污染物的处理过程,反应产生的具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 活性自由基能将水体中难降解有机污染物降解去除并矿化为对环境无污染的 CO_2 和 H_2O ,是一种环境友好的绿色催化工艺。芬顿反应通常在均相下进行,尽管催化效率较高且反应容易控制,但对反应体系的pH值要求苛刻(通常只在pH2.5~3.5的范围内才有高的催化活性),并且还存在催化剂难以分离与回收、铁离子流失造成二次污染等缺点,这些问题和缺点的存在大大限制了芬顿反应在降解水中有机污染物中的应用。因而,人们日益转向对异相芬顿反应催化剂的研究。异相芬顿反应催化剂的研究主要集中在两个方面:(1)寻找或制备合适的催化剂载体,使金属活性成分能够均匀牢固地负载于载体上,以提高催化剂的催化性能及其固-液分离能力;(2)选取和优化催化活性组分,通过优化制备条件对催化剂活性成分中金属形态(晶型、晶体尺寸)进行调控,以制备催化效率更高、适应性更佳、pH适用范围更广的高效复合催化剂。近年来,利用太阳能光催化处理废水中难降解有机污染物已引起国内外学者的普遍关注。将太阳光引入芬顿反应中,形成光芬顿反应体系,可以进一步提高有机污染物的去除效率。光芬顿反应过程反应速度快,已广泛用于有机废水的降解工艺中。其中异相光芬顿反应体系特别具有催化剂本身容易回收,重复多次使用仍能保持相当好的催化活性的优点,因而避免因铁离子流失造成的二次污染,减少了处理成本。

[0003] 石墨烯是一种新型碳纳米轻质材料,具有独特的单原子层二维晶体结构,具有较大的比表面积、高化学稳定性、较好的吸附能力以及较强的电子输送性能,在太阳能光电转化领域有广阔的应用前景,是一种理想载体材料。将催化活性成分与石墨烯进行复合,可以充分利用石墨烯良好的电子输运性能、大的比表面积和强的吸附能力从而提高光芬顿反应的效率;同时可以解决活性催化纳米粒子容易团聚的问题。将石墨烯用于表面修饰催化剂载体,可以最大限度发挥石墨烯在载体界面进行光电转换的助催化或吸附等作用。

[0004] 现有技术中对于基于石墨烯和载体的催化剂有了较多报道。例如,Huai-ping cong等(Macroscopic Multifunctional Graphene-Based Hydrogels and Aerogels by a Metal Ion Induced Self-Assembly Process,ACS nano,2012,6(3):2693-2703)报道了石墨烯/R-FeOOH和磁性石墨烯/ Fe_3O_4 的制备方法;发明专利(专利公开号:CN 102921422A)报道了一种磁性纳米 $\text{Cu-Fe}_3\text{O}_4$ /石墨烯复合催化剂及其在还原硝基化合物中的应用,这两种方法制备的催化材料没有采用载体负载,所以活性组分不能得到充分高效利用。

[0005] 发明专利(专利公开号:CN 103272650A)报道了一种石墨烯改性介孔分子筛两亲性复合材料及其制备方法,作为乳化剂应用于提高油水接触面以提高反应效率,石墨烯的

修饰方法为加热回流 - 高温氮氛焙烧法和水热晶化 - 高温氮氛焙烧法。

[0006] 发明专利(专利公开号:CN 103272560A)报道了一种新型复合水处理材料及其制备方法,采用回流法将石墨烯或氧化石墨烯包覆于海泡石和电气石表面,利用石墨烯或氧化石墨烯较大的表面积以提高海泡石和电气石对有机废水的吸附性能。

[0007] 发明专利(专利公开号:CN 102847536A)报道了一种复合光催化材料及其制备方法,将石墨烯乙醇溶液、钛酸丁酯水溶液和 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 进行长时间搅拌混合,利用钛酸丁酯的水解,形成溶胶烘干后进行高温焙烧得到此复合光催化剂 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{GSs}/\text{TiO}_2$,应用于可见光条件下去除难降解有机物。

[0008] 发明专利(专利公开号:CN 103464098A)报道了一种石墨烯光催化吸附剂的制备方法,取合适比例的水玻璃粘结剂、石墨烯、光催化剂、吸附剂、分散剂、无机纤维进行均匀混合,放磨具中加压成型,在 120°C 水蒸气中进行养护 20 天得到光催化吸附剂,于光催化剂溶胶中浸滞,高温煅烧后制得具有光催化活性的吸附剂。发明专利(专利公开号:CN 103464122A)报道了一种石墨烯/壳聚糖吸附树脂的制备方法,配置纳米二氧化钛悬浊液、氧化石墨烯溶液、壳聚糖溶液,三者高速搅拌混合均匀,加入戊二醛溶液进行交联反应,烘干研磨过筛后得到二氧化钛-石墨烯-壳聚糖复合树脂颗粒,能催化降解及吸附印染废水中的染料。

[0009] 以上已公开的现有技术中大多采用高温煅烧或者粘结剂的负载方法对石墨烯进行处理,制备步骤比较繁琐,或者耗能高,而且所得催化剂在催化效率、pH 适用范围等方面并不能令人满意。因此,现有技术仍迫切需要解决上述问题中的一个或多个方面,特别是需要一种催化效率高、易于制备、适用 pH 范围广的基于石墨烯的光芬顿催化剂。

发明内容

[0010] 本发明人历经多次试验,出乎意料地发现:基于针铁矿-石墨烯复合体表面修饰的介孔载体的复合催化剂可有效用作异相光芬顿催化剂,此催化材料将针铁矿-石墨烯-介孔载体材料三者相结合,作为异相光芬顿催化剂能够快速高效去除水中的有机污染物(包括苯酚、含氮杂环等),催化效果极好,而且 pH 适用范围特别广,重复使用性能好,并且还能够同时有效地降低废水中的 COD 和 TOC。

[0011] 本发明的异相光芬顿催化剂是先将氧化石墨烯热负载于介孔载体表面(例如:通过加热回流的方式),再利用二价铁盐试剂将氧化石墨烯还原为石墨烯,同时铁盐附着于石墨烯表面形成针铁矿-石墨烯复合体,由此得到被针铁矿-石墨烯复合体进行了表面修饰的介孔载体,从而得到本发明的基于介孔载体的表面修饰的异相光芬顿催化材料。

[0012] 因此,本发明的一个目的在于提供一种高效去除水中有机污染物(例如苯酚、含氮杂环等)的异相光芬顿催化材料,其包含介孔载体,并且所述介孔载体的表面被针铁矿-石墨烯复合体所修饰。

[0013] 本发明特别提供了所述异相光芬顿催化剂的制备方法,所述方法包括以下步骤:将氧化石墨烯热负载于介孔载体,从而用氧化石墨烯对所述介孔载体表面进行修饰;然后以二价铁盐将氧化石墨烯还原,使氧化石墨烯被还原为石墨烯的同时,二价铁盐被氧化成针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)晶型,并附着于石墨烯表面形成针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)-石墨烯复合体。

[0014] 在本发明的另一个方面,本发明涉及由本发明所述制备方法制得的异相光芬顿催

化剂。

[0015] 本发明还提供了本发明所述的异相光芬顿催化剂在处理水中难降解有机污染物中的用途,特别是用于处理水中污染物苯酚或喹啉中的用途。

[0016] 为实现上述目的,在本发明的一个技术方案中,本发明通过介孔载体热负载氧化石墨烯,利用二价铁盐还原氧化石墨烯并固载于所生成的石墨烯表面生成针铁矿(α -FeOOH)晶型,形成针铁矿-石墨烯复合体修饰于介孔载体表面,从而得到基于介孔载体的表面被针铁矿-石墨烯复合体修饰的本发明催化剂。

[0017] 本领域技术人员公知:介孔介于微孔与大孔之间,是指孔径在2到50纳米之间的孔(或称中孔)。介孔材料的孔径在介孔范围内,介孔材料具有巨大的比表面积和三维孔道结构。本发明中所述的介孔载体除了本领域中公知的可用作载体的那些介孔材料外,特别选自 r -Al₂O₃、MCM-41和Al-MCM-41。

[0018] 在本发明一个具体的方面,本发明的异相光芬顿催化剂是通过包括以下步骤的方法制得的:将氧化石墨烯热负载于介孔载体,从而用氧化石墨烯对所述介孔载体表面进行修饰;然后以二价铁盐将氧化石墨烯还原,使氧化石墨烯被还原为石墨烯的同时,二价铁盐被氧化成针铁矿(α -FeOOH)晶型,并附着于石墨烯表面形成针铁矿(α -FeOOH)-石墨烯复合体。

[0019] 在本发明的一个实施方案中,本发明的二价铁盐选自无机盐例如硫酸亚铁、硝酸亚铁、氯化亚铁;有机盐例如柠檬酸亚铁、琥珀酸亚铁、酒石酸亚铁、富马酸亚铁等。本发明的二价无机铁盐还可以是复合铁盐例如硫酸亚铁铵。特别地,本发明的二价铁盐选自FeSO₄·7H₂O和(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O。

[0020] 在本发明一个更具体的方面,本发明的异相光芬顿催化剂是通过包括以下步骤的方法制得的:称取介孔载体,加入醇水溶液中,向其中投加氧化石墨烯溶液,超声,向溶液中加入二价铁盐,过滤,洗涤沉淀,将所得滤饼冷冻干燥,研磨成粉末即可。

[0021] 在本发明更具体的一个方面,本发明的异相光芬顿催化剂是通过包括以下步骤的方法制得的:称取2g介孔载体,加入到50ml乙醇水溶液(1:2~2:1v%)中,投加10~40ml 17.75mg/ml氧化石墨烯溶液,超声20min,加热(90℃~130℃)回流高速搅拌4~8h;称取一定量的二价铁盐试剂溶于上述热溶液中反应2~4h;将反应后的热溶液进行抽滤,用少量乙醇水溶液洗涤,得到抽干的滤饼,将其进行冷冻干燥12~24h,研磨成粉末即可。

[0022] 在本发明的异相光芬顿催化剂的制备方法中,可以使介孔载体与氧化石墨烯溶液在回流条件下进行反应,可以根据需要调整氧化石墨烯投加量和二价铁盐投加量,还可以控制回流的温度和回流的时间。本发明的优选的催化剂为分别采用介孔载体 r -Al₂O₃、MCM-41或Al-MCM-41与氧化石墨烯和二价铁盐反应得到的催化剂,其分别表示为:gh- r -Al₂O₃-FeOOH, gh-MCM-FeOOH和 gh-Al-MCM-FeOOH(其中gh表示石墨烯),它们均为黑色粉状固体。

[0023] 本发明人检验了本发明的异相光芬顿催化剂的催化效果,发现在日光和H₂O₂存在的条件下,本发明的催化剂能快速高效地去除水中的有机污染物(特别是苯酚、含氮杂环等),并且具有广泛的pH范围适用性,因此是一种性能优异的异相光芬顿反应催化剂。

附图说明

[0024] 图 1 为本发明制备的 gh-r-Al₂O₃-FeOOH, gh-MCM-FeOOH 和 gh-Al-MCM-FeOOH 材料的傅里叶红外光谱图。

[0025] 图 2 为本发明制备的 gh-Al-MCM-FeOOH 与氧化石墨烯和针铁矿的 X 射线衍射谱图。

[0026] 图 3 为本发明制备的 gh-Al-MCM-FeOOH 与 gh-Al-MCM-Fe₃O₄、gh-Al-MCM-Fe₂O₃、gh-Al-MCM、gh-FeOOH、Al-MCM-Fe₂O₃ 和 α-FeOOH 七种催化材料光芬顿催化降解苯酚的去除效率随时间变化的对比图。

[0027] 图 4 为本发明制备的 gh-Al-MCM-FeOOH 材料光芬顿和芬顿催化降解苯酚的去除效率随时间变化的对比图。

[0028] 图 5 为本发明制备的 gh-MCM-FeOOH 材料光芬顿催化降解苯酚的去除效率随时间变化图。

[0029] 图 6 为本发明制备的 gh-r-Al₂O₃-FeOOH 材料光芬顿催化降解苯酚的去除效率随时间变化图。

[0030] 图 7 为本发明制备的 gh-Al-MCM-FeOOH 材料光芬顿催化降解喹啉的去除效率随时间变化图。

[0031] 图 8 为本发明制备的 gh-r-Al₂O₃-FeOOH, gh-MCM-FeOOH 和 gh-Al-MCM-FeOOH 材料光芬顿催化降解苯酚的 COD 和 TOC 去除效率随时间的变化曲线图。

具体实施方式

[0032] 以下是本发明的非限定性实例。这些实施例的给出仅是为了说明的目的,而不应理解为对本发明的限定。本领域技术人员应理解,可在不脱离本发明的精神和范围的基础上,对本发明进行许多改变和调整,而不脱离本发明的目的、精神和范围。在本发明的说明书和以下实例中,除非特别说明,所用浓度都是重量百分数。

[0033] 制备实施例

[0034] 以下述实施例为例说明本发明的异相光芬顿催化剂的制备方法:

[0035] 称取 2g 载体 (r-Al₂O₃、MCM-41 或 Al-MCM-41), 加入 50ml 乙醇水溶液 (1 : 2 ~ 2 : 1v%) 中, 投加 10 ~ 40ml 7.75mg/ml 氧化石墨烯溶液, 超声 20min, 加热 (90°C ~ 130°C) 回流搅拌 3 ~ 6h; 称取一定量的二价铁盐试剂 (FeSO₄ · 7H₂O 或 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O) 溶于上述热溶液中反应 2 ~ 4h; 将反应后的热溶液进行抽滤, 用少量乙醇水溶液洗涤, 得到抽干后的滤饼, 将其进行冷冻干燥 12 ~ 24h, 研磨成粉末, 得到黑色的粉状固体催化剂 gh-r-Al₂O₃-FeOOH, gh-MCM-FeOOH 和 gh-Al-MCM-FeOOH。

[0036] 另外, 本发明中所述的 r-Al₂O₃、MCM-41、Al-MCM-41 均为本领域中已知的介孔载体, 其均可由市售购买得到, 或者也可通过以下的示例性方法制备得到。

[0037] 所述的 r-Al₂O₃ 的制备方法为: 取足量球粒活性氧化铝, 用粉碎机研磨 30min, 筛分 100 目 ~ 200 目粒径的载体颗粒, 用去离子水多次洗涤, 将离心后得到的粉状固体颗粒于 105°C 烘箱中烘干 8 ~ 12h, 并在马弗炉中 300 ~ 500°C 焙烧 1 ~ 3h, 将得到经过预处理后的粉状颗粒载体进行干燥保存。

[0038] 所述的 MCM-41 的制备方法: 取 4.8g CTAB (十六烷基三甲基溴化铵), 加入到 40°C 的 240ml 去离子水中进行溶解, 向所得溶液中滴加 20ml 25% 浓氨水, 使 pH = 10 ~ 11, 逐滴

加入 20ml TEOS(正硅酸乙酯),以 360r/min 剧烈搅拌 4h,将所得到的奶白色混合悬浊液静置陈化 24 ~ 48h,过滤得到沉淀物,于 105℃烘箱中烘干 12h,研磨成粉末后于马弗炉中 550℃焙烧 5h,将得到的载体进行干燥保存。

[0039] 所述的 Al-MCM-41 的制备方法:取 4.8g CTAB(十六烷基三甲基溴化铵),加入到 40℃的 240ml 去离子水中进行溶解;称取硅铝质量比为 10 的硫酸铝固体 2.9875g,逐滴加入到 20ml TEOS(正硅酸乙酯)中,搅拌 15min;向上述所得溶液中逐滴加进 20ml 25%浓氨水,使 pH = 10 ~ 11,以 360r/min 剧烈搅拌 4h,将所得奶白色混合溶液静置陈化 24 ~ 48h,过滤得到沉淀物,于 105℃烘箱中烘干 12h,研磨成粉末后于马弗炉中 550℃焙烧 5h,将得到的载体进行干燥保存。

[0040] 氧化石墨烯可由市售购买得到,或者也可通过以下的示例性方法制备得到。

[0041] 氧化石墨烯溶液的制备方法:采用修正的 Hummers 方法,称取 4g 32 目可膨胀石墨和 2g 硝酸钠混合,量取 40ml 98% H₂SO₄ 加入到上述混合物中,冰浴,以 350r/min 机械搅拌 5min,向其中缓慢加入 12g 高锰酸钾,搅拌 15min,撤除冰浴,升温至 35℃,反应 4 ~ 6h;继续升温至 97℃,向其中缓慢加入 150ml 超纯水,反应 15min 后,加入 200ml 去离子水;向上述混合溶液中缓慢加入 40ml 30% 双氧水直至溶液颜色变为金黄色,搅拌 15min;配制 900ml 15% HCl 溶液,用该盐酸溶液清洗上述金黄色混合溶液两次,再用 1000ml 去离子水清洗上述金黄色混合溶液三次;将上述金黄色混合溶液进行 7000 ~ 8000r/min 高速离心,将得到的暗黄色粘稠物加入到 450ml 去离子水中,100W 超声 30min ~ 60min,将得到的混合溶液进行 7000r/min 高速离心,取上层溶液,即为所述的氧化石墨烯溶液,浓度为 7.75mg/ml。

[0042] 1. 催化剂材料的结构和成分分析

[0043] 将上述制备实施例中得到样品 (gh-r-Al₂O₃-FeOOH、gh-MCM-FeOOH 和 gh-Al-MCM-FeOOH) 进行傅里叶红外分析,结果如图 1 所示,波数 3434 ~ 3423cm⁻¹ 显示存在 a-FeOOH 的 O-H 特征伸缩振动峰,1631 ~ 1628cm⁻¹ 和 1406 ~ 1384cm⁻¹ 显示存在所负载石墨烯 C=O 的伸缩振动峰,1137 ~ 1081cm⁻¹ 和 1237 ~ 1226cm⁻¹ 显示存在所负载石墨烯 C-O 的伸缩振动峰。上述红外分析结果证实了石墨烯结合于介孔载体的表面,且二价铁盐在还原氧化石墨烯过程中生成针铁矿 (a-FeOOH) 晶型。

[0044] 将上述样品中 gh-Al-MCM-FeOOH 与对照的氧化石墨烯和针铁矿标品进行 X 射线衍射谱图分析,结果如图 2 所示。由图可知,2θ = 11.6° 为氧化石墨烯的特征峰,gh-Al-MCM-FeOOH 在此 2θ 没有峰,说明修饰于介孔载体表面的氧化石墨烯已被二价铁还原为石墨烯;2θ = 21.4°, 2θ = 33.3°, 2θ = 34.8°, 2θ = 36.1°, 2θ = 36.8°, 2θ = 39.5°, 2θ = 40.0°, 2θ = 41.1°, 2θ = 45.7°, 2θ = 53.3°, 2θ = 57.6°, 2θ = 59.0°, 2θ = 61.5°, 2θ = 64.1°, 2θ = 68.4° 为针铁矿 (a-FeOOH) 的特征峰,说明修饰于介孔载体表面的石墨烯所负载金属活性组分铁的晶型为针铁矿 (a-FeOOH)。

[0045] 2. gh-r-Al₂O₃-FeOOH、gh-MCM-FeOOH 和 gh-Al-MCM-FeOOH 作为异相光芬顿催化剂的催化活性

[0046] (2.1) 本发明制备的 gh-Al-MCM-FeOOH 材料对苯酚的催化去除效果

[0047] (2.1.1) gh-Al-MCM-FeOOH 材料的制备实施例:

[0048] 称取 2g 载体 Al-MCM-41,加入 50ml 乙醇水溶液 (1 : 1v%) 中,向其中加入 30ml 7.75mg/ml 氧化石墨烯溶液,超声 20min,118℃ 加热回流搅拌 4h。称取 0.4913g

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于上述热溶液中,反应 2h。将反应后的热溶液进行抽滤,用少量乙醇水溶液洗涤滤饼,得到抽干后的滤饼,将其进行冷冻干燥 24h,研磨成粉末,得到黑色粉状固体催化剂 gh-Al-MCM-FeOOH。测得该催化材料的比表面积 (BET) 为 $861.752\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.452\text{cc}/\text{g}$,孔径为 3.829nm 。

[0049] (2.1.2) 为证明本发明方法中介孔载体、石墨烯、针铁矿三者组合的方式增强了本发明所述异相光芬顿催化材料的催化降解效果,设计了以 gh-Al-MCM- Fe_3O_4 、gh-Al-MCM- Fe_2O_3 、gh-Al-MCM、gh-FeOOH、Al-MCM- Fe_2O_3 和 a-FeOOH 分别为实验对照组的对比实验。具体实验如下:

[0050] (2.1.2.1) gh-Al-MCM- Fe_3O_4 、gh-Al-MCM- Fe_2O_3 、gh-Al-MCM、gh-FeOOH、Al-MCM- Fe_2O_3 和 a-FeOOH 作为实验对照组材料的制备实例:

[0051] (A) gh-Al-MCM- Fe_3O_4 材料的制备实施例:

[0052] 在上述 (2.1.1) 制备实施例基础上,将得到的 gh-Al-MCM-FeOOH 材料放置管式炉中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 550°C 氮氛焙烧 6h,得到 gh-Al-MCM- Fe_3O_4 。测得该催化材料的比表面积 (BET) 为 $958.512\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.936\text{cc}/\text{g}$,孔径为 1.935nm 。

[0053] (B) gh-Al-MCM 材料的制备实施例:

[0054] 称取 2g 载体 Al-MCM-41,加入到 50ml 乙醇水溶液 (1 : 1v%) 中,向其中加入 30ml $17.75\text{mg}/\text{ml}$ 氧化石墨烯溶液,超声 20min, 118°C 加热回流搅拌 3h,向其中缓慢滴加 0.5ml 水合肼溶液进行还原反应 2h。将反应后的热溶液进行抽滤,用少量乙醇水溶液洗涤,得到抽干后的滤饼,将其进行冷冻干燥 24h,研磨成粉末,得到黑色粉状固体催化剂 gh-Al-MCM。测得该催化材料的比表面积 (BET) 为 $664.221\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.541\text{cc}/\text{g}$,孔径为 3.063nm 。

[0055] (C) gh-Al-MCM- Fe_2O_3 材料的制备实施例:

[0056] 称取 1g 上述 (B) 载体 gh-Al-MCM 和 $0.3641\text{g Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 投加进 10ml 乙醇水溶液 (1 : 1v%) 中,搅拌,超声 15min,置于摇床中室温 $150\text{r}/\text{min}$ 过夜,抽滤,于烘箱 105°C 烘干,研磨成粉末,于管式炉中 550°C 氮氛焙烧 5h,得到催化材料 gh-Al-MCM- Fe_2O_3 。测得该催化材料 (BET) 为 $648.522\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.516\text{cc}/\text{g}$,孔径为 3.025nm 。

[0057] (D) gh-FeOOH 材料的制备实施例:

[0058] 重复上述 (2.1.1) 制备实施例,只是不添加介孔载体,其余步骤不变,得到粉状黑色固体 gh-FeOOH。

[0059] (E) Al-MCM- Fe_2O_3 材料的制备实施例:

[0060] 称取 1g 载体 Al-MCM-41,加入到盛有 10ml 乙醇水溶液 (2 : 1v%) 的 50ml 锥形瓶中,向其中加入 $0.3631\text{g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,搅拌超声 20min 混匀,放摇床中 $150\text{r}/\text{min}$ 室温浸置 12h,抽滤, 105°C 烘干 12h,研磨后置马弗炉中 550°C 焙烧 6h,得到催化材料 Al-MCM- Fe_2O_3 。测得该催化材料的比表面积 (BET) 为 $1037.756\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.572\text{cc}/\text{g}$,孔径为 2.313nm 。

[0061] (F) 对照样品 a-FeOOH 为购自 SIGMA-ALDRICH 的 goethite 标品, CAS 号为 20344-49-4, EINECS 编号为 243-746-4。

[0062] (2.1.2.2) 上述对照品的对比实施例:

[0063] 分别取 200ml 浓度为 $100\text{mg}/\text{L}$ 的苯酚溶液于烧杯中,同时称取 0.1g 催化材料 (a-FeOOH 为例外,反应投加量为 80mg) 并投加 0.3% 双氧水 (10mM) 于上述模拟有机废水

中,置于 500W 氙灯下垂直 25cm(光源距离反应液面距离)处进行光芬顿催化降解反应。其中,在 pH = 6 水体环境中,gh-Al-MCM-FeOOH 催化材料催化去除苯酚的效果最好;gh-FeOOH 与 gh-Al-MCM-Fe₃O₄ 次之;但 gh-FeOOH 由于没有载体,在投加相同用量的情况下制备催化剂的活性组分用量比较大,成本明显升高;gh-Al-MCM-Fe₃O₄ 催化材料需在前者基础上经过高温氮氛焙烧 6h,耗能比较大,明显不经济。七种材料催化降解苯酚 1h 后 COD 去除率见下表(表 1),其反应动力学实验结果如图 3 所示。在其余 pH 条件(4、5、6、7、8、9)的水体环境下,gh-Al-MCM-FeOOH 催化材料催化降解苯酚去除效果也是最好的。

[0064] 表 1 pH = 6 水体环境条件下七种材料催化降解苯酚 1h 后 COD 去除率(%)

[0065]

催化材料	gh-Al-MCM-FeOOH	gh-Al-MCM-Fe ₃ O ₄	gh-Al-MCM-Fe ₂ O ₃	gh-Al-MCM	gh-FeOOH	Al-MCM-Fe ₂ O ₃	a-FeOOH
COD(1h)/%	84.8	54.5	29.8	25.6	49.6	21.9	36.7

[0066] 由上述结果可见,本发明所述 gh-Al-MCM-FeOOH 催化材料中介孔载体(Al-MCM-41)、石墨烯、针铁矿三者相结合形成针铁矿-石墨烯复合体表面修饰的介孔载体,其光芬顿催化降解性能明显比二元组合材料(gh-Al-MCM-41、gh-FeOOH、Al-MCM-Fe₂O₃)及一元材料(a-FeOOH)的效果要好。特别地,在同样投入量下,Al-MCM-FeOOH 的 COD 去除率显著高于 Al-MCM-Fe₂O₃ 和 a-FeOOH 的 COD 去除率之和,显然本发明催化材料中介孔载体(Al-MCM-41)、石墨烯和针铁矿的组合方式在异相光芬顿催化降解反应体系中表现出良好的协同作用。

[0067] (2.1.3) gh-Al-MCM-FeOOH 材料作为异相光芬顿催化剂和芬顿催化剂催化降解水体中苯酚的方法的实施例:

[0068] 分别取 200ml 浓度为 100mg/L 的苯酚溶液于两个烧杯中作为模拟有机废水,同时称取 0.1g 催化剂 gh-Al-MCM-FeOOH 并投加 0.3% 双氧水(10mM)于上述模拟有机废水中,一个反应体系置于 500W 氙灯下垂直 25cm(光源距离反应液面距离)处进行光芬顿催化降解反应,另一个反应体系为采用铝箔纸包裹整个烧杯进行暗室条件下的芬顿催化降解反应。在水体环境 pH 分别为 4、5、6、7、8 和 9 的条件下,反应 10min 后苯酚去除率见下表(表 2),降解反应动力学实验结果如图 4 所示。由实验结果可见,当 pH = 4 ~ 9 时,以第 10min 作为对标的反应时刻,gh-Al-MCM-FeOOH 材料在光芬顿反应体系中催化降解苯酚的反应速率比暗室环境下单纯的芬顿反应体系要快;当 pH = 9 时,该催化材料在暗室环境下单纯芬顿反应体系中对水体中苯酚基本没有催化降解效果,而在光芬顿反应体系中催化降解苯酚的去除效果在第 1h 反应时刻达到 100%,说明该催化材料作为异相光芬顿催化剂能快速高效催化去除水体苯酚,且 pH 适用范围明显要广泛。

[0069] 表 2 光芬顿催化反应体系和芬顿催化反应体系分别在不同 pH 下反应 10min 后苯酚去除率(%)

[0070]

pH	4	5	6	7	8	9
光芬顿催化反应体系	99.427	98.828	99.289	98.999	98.556	65.813
芬顿催化反应体系	83.97	85.644	89.564	85.556	85.428	4.598

[0071] (2.2) 本发明制备的 gh-MCM-FeOOH 材料对苯酚的催化去除效果

[0072] (2.2.1) gh-M-FeOOH 材料的制备实施例：

[0073] 称取 2g 载体 MCM-41，加入 50ml 乙醇水溶液 (2 : 1v %) 中，向其中投加 30ml 17.75mg/ml 氧化石墨烯溶液，超声 20min，114 °C 加热回流搅拌 5h。称取 0.4937g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于上述热溶液中反应 3h。将反应后的热溶液进行抽滤，并用少量乙醇水溶液洗涤，得到抽干后的滤饼，进行冷冻干燥 24h，研磨成粉末，得到黑色粉状固体催化剂 gh-MCM-FeOOH。测得该催化材料的比表面积 (BET) 为 768.871m²/g，孔容为 0.660cc/g，孔径为 3.065nm。

[0074] (2.2.2) gh-MCM-FeOOH 材料作为异相光芬顿催化剂催化降解水体中苯酚的方法的实施例：

[0075] 取 200ml 浓度为 100mg/L 的苯酚溶液置于烧杯中作为模拟有机废水，向上述模拟有机废水中加入 0.1g 催化剂 gh-MCM-FeOOH 和 0.3% 双氧水 (10mM)，置于 500W 氙灯下垂直 25cm (光源距离反应液面距离) 处进行光芬顿催化反应，在 pH 分别为 4、6、7、8、9 条件下，反应 1.5h 后的苯酚去除率均达到 100%。结果如图 5 所示。

[0076] (2.3) 本发明制备的 gh-r-Al₂O₃-FeOOH 材料对苯酚的催化去除效果

[0077] (2.3.1) gh-r-Al₂O₃-FeOOH 材料的制备实施例：

[0078] 称取 2g 载体 r-Al₂O₃，加入到 50ml 乙醇水溶液 (1 : 2v %) 中，向其中投加 40ml 17.75mg/ml 氧化石墨烯溶液，超声 20min，120 °C 加热回流搅拌 6h。称取 0.7023g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于上述热溶液中反应 2.5h。将反应后的热溶液进行抽滤，并用少量乙醇水溶液洗涤，得到抽干后的滤饼，进行冷冻干燥 24h，研磨成粉末，得到黑色粉状固体催化剂 gh-r-Al₂O₃-FeOOH。测得该催化材料的比表面积 (BET) 为 193.418m²/g，孔容为 0.430cc/g，孔径为 3.826nm。

[0079] (2.3.2) gh-r-Al₂O₃-FeOOH 材料作为异相光芬顿催化剂催化降解水体中苯酚的去除效果：

[0080] 取 200ml 浓度为 100mg/L 的苯酚溶液于烧杯中作为模拟有机废水，向其中加入 0.1g 催化剂 gh-r-Al₂O₃-FeOOH 和 0.3% 双氧水 (10mM)，在北京时间 11 : 30am ~ 13 : 30pm 时间段于某实验室敞开窗台上进行真实日光照射条件下的光芬顿催化降解反应，在 pH 分别为 4、6、7、8、9 的条件下，反应 1.5h 后的苯酚去除率均达到 100%。结果如图 6 所示。

[0081] (2.4) gh-Al-MCM-FeOOH 材料对喹啉的催化去除效果

[0082] (2.4.1) gh-Al-MCM-FeOOH 材料的制备实施例：

[0083] 称取 2g 载体 Al-MCM-FeOOH，加入 50ml 乙醇水溶液 (1 : 1v %) 中，向其中投加 30ml 17.75mg/ml 氧化石墨烯溶液，超声 20min，116 °C 加热回流搅拌 4.5h。称取 0.7023g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于上述热溶液中反应 2.5h。将反应后的热溶液进行抽滤，并用少量乙醇水溶液洗涤，得到抽干后的滤饼，进行冷冻干燥 24h，研磨成粉末，得到黑色粉状固体催化剂 gh-Al-MCM-FeOOH。测得该催化材料的比表面积 (BET) 为 866.678m²/g，孔容

为 0.472cc/g, 孔径为 3.862nm。

[0084] (2.4.2) gh-Al-MCM-FeOOH 材料作为异相光芬顿催化剂催化降解水体中喹啉的去除效果：

[0085] 取 200ml 浓度为 20mg/L 的喹啉溶液于烧杯中, 称取 0.1g 催化剂 gh-Al-MCM-FeOOH 并投加 0.3% 双氧水 (10mM) 于上述模拟有机废水中, 置于 500W 氙灯下垂直 25cm (光源距离反应液面距离) 处进行光芬顿催化降解反应, 在 pH 分别为 3.6、4.6、6.5、7、8、9 条件下, 反应 2h 后喹啉去除率均达到 100%。结果如图 7 所示。

[0086] (2.5) gh-r-Al₂O₃-FeOOH, gh-MCM-FeOOH 和 gh-Al-MCM-FeOOH 催化剂催化降解苯酚的 COD 和 TOC 去除效果

[0087] (2.5.1) gh-r-Al₂O₃-FeOOH、gh-MCM-FeOOH 和 gh-Al-MCM-FeOOH 材料的制备实施例：

[0088] 称取 2g 载体 (r-Al₂O₃、MCM-41 或 Al-MCM-41), 加入 50ml 乙醇水溶液 (1 : 1v%) 中, 向其中投加 30ml 17.75mg/ml 氧化石墨烯溶液, 超声 20min, 118℃ 加热回流搅拌 4h。称取 0.4913g FeSO₄ · 7H₂O 溶于上述热溶液中反应 2h。将反应后的热溶液进行抽滤, 用少量乙醇水溶液洗涤, 得到抽干后的滤饼, 将其进行冷冻干燥 24h, 研磨成粉末, 得到黑色粉状固体催化剂 gh-r-Al₂O₃-FeOOH, gh-MCM-FeOOH 或 gh-Al-MCM-FeOOH。催化剂的比表面积 (BET)、孔容和孔径测定结果见下表 (表 3)。

[0089] 表 3 三种催化材料的 BET、孔容和孔径测定结果

[0090]

材料	BET(m ² /g)	孔容(cc/g)	孔径(nm)
gh-Al-MCM-FeOOH	861.752	0.452	3.829
gh-MCM-FeOOH	770.665	0.678	3.125
gh-r-Al ₂ O ₃ -FeOOH	196.526	0.452	3.917

[0091] (2.5.2) gh-r-Al₂O₃-FeOOH, gh-MCM-FeOOH 和 gh-Al-MCM-FeOOH 材料作为异相光芬顿催化剂催化降解水体中苯酚的 COD 和 TOC 的去除效果：

[0092] 取 200ml 浓度为 100mg/L 的苯酚溶液于烧杯中作为模拟有机废水, 向其中加入 0.1g 催化剂 (gh-r-Al₂O₃-FeOOH、gh-MCM-FeOOH 或 gh-Al-MCM-FeOOH) 和 0.3% 双氧水 (10mM), 置于 500W 氙灯下垂直 25cm (光源距离反应液面距离) 处进行光芬顿催化反应, 在 pH = 6 条件下, 反应 1h 后三种异相光芬顿材料催化降解苯酚的 COD 和 TOC 去除效率见下表 (表 4)。结果如图 8 所示。

[0093] 表 4 三种催化材料的催化降解苯酚的 COD 和 TOC 去除效率

[0094]

催化材料	COD(1h)/%	TOC(1h)/%
gh-Al-MCM-FeOOH	84.8	41.0
gh-MCM-FeOOH	69.2	30.4
gh-r-Al ₂ O ₃ -FeOOH	72.7	37.1

[0095] (2.6) gh-Al-MCM-FeOOH 材料作为异相光芬顿材料催化降解水体中苯酚的重复使用性能

[0096] (2.6.1) gh-Al-M-FeOOH 材料的制备实施例：

[0097] 称取 2g 载体 Al-MCM-41, 加入 50ml 乙醇水溶液 (1 : 1v%) 中, 向其中投加 30ml 17.75mg/ml 氧化石墨烯溶液, 超声 20min, 118℃ 加热回流搅拌 4h。称取 0.4913g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于上述热溶液中反应 2h。将反应后的热溶液进行抽滤, 并用少量乙醇水溶液洗涤, 得到抽干后的滤饼, 将其进行冷冻干燥 24h, 研磨成粉末, 得到黑色粉状固体催化剂 gh-Al-MCM-FeOOH。测得该催化材料 BET 为 $861.752\text{m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.452\text{cc}/\text{g}$, 孔径为 3.829nm。

[0098] (2.6.2) gh-Al-MCM-FeOOH 材料作为异相光芬顿材料催化降解水体中苯酚的去除效果:

[0099] 取 800ml 浓度为 100mg/L 的苯酚溶液于烧杯中作为模拟有机废水, 向其中加入 0.4g 催化剂 gh-Al-MCM-FeOOH 和 0.3% 双氧水 (10mM), 置于 500W 氙灯下垂直 25cm (光源距离反应液面距离) 处进行光芬顿催化反应, 在 pH = 6 条件下, 进行 10 次“降解 - 回收 - 降解”重复性实验, 取 1h 作为反应终点, 10 次重复性实验具体情况及结果见下表 (表 5)。此催化材料在第 10 次使用中, 催化降解水体苯酚的去除率保持在 90% 以上, 说明该催化材料作为异相光芬顿催化剂降解水体有机污染物的重复使用性能好。

[0100] 表 5 gh-Al-MCM-FeOOH 催化降解苯酚 10 次重复性实验具体情况及结果

[0101]

实验序号	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	8th	9th	10th
溶液体积/ml	800	700	600	500	450	400	300	200	150	100
催化剂用量/g	0.4	0.35	0.3	0.25	0.225	0.20	0.15	0.10	0.075	0.050
1h 苯酚去除效率%	100	100	100	99.89	99.47	99.23	98.76	97.45	92.25	90.49

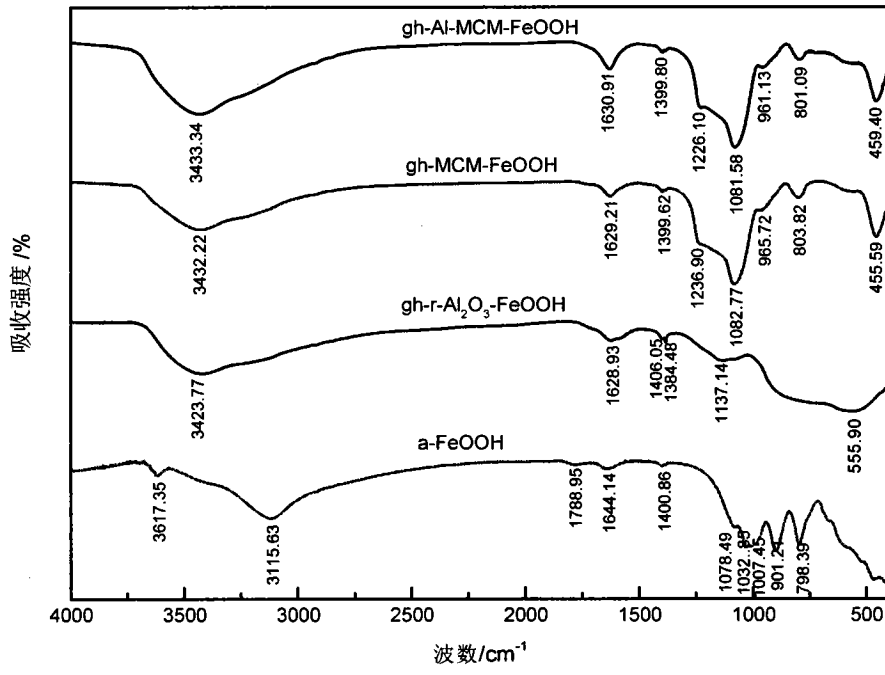


图 1

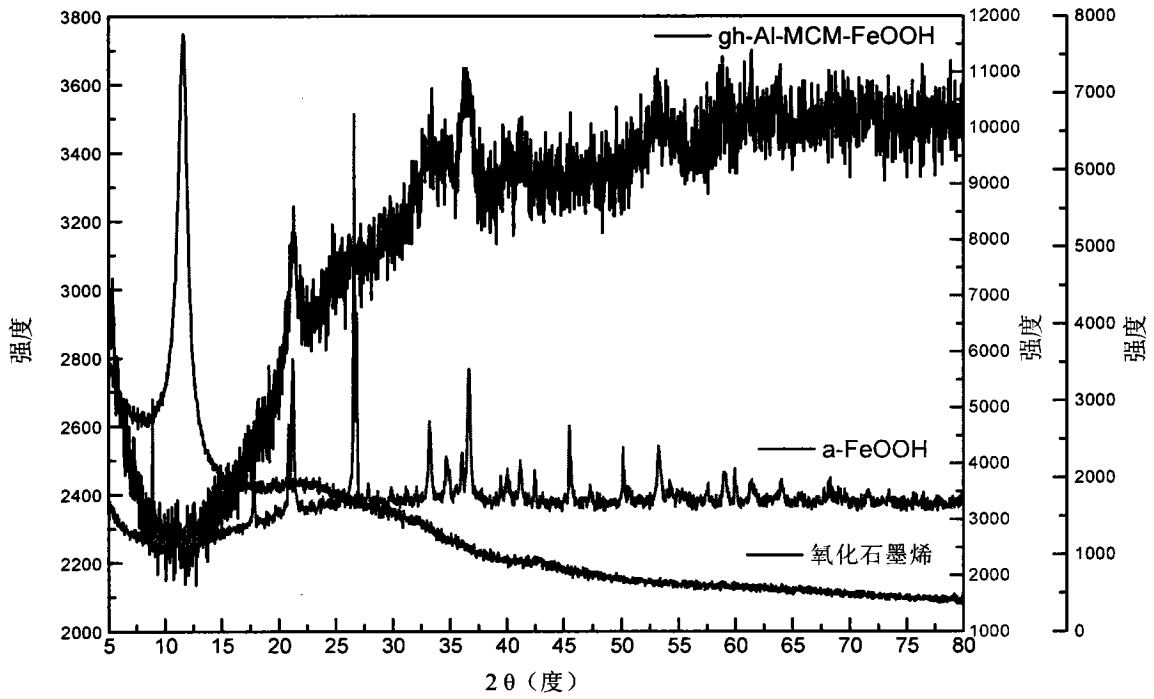


图 2

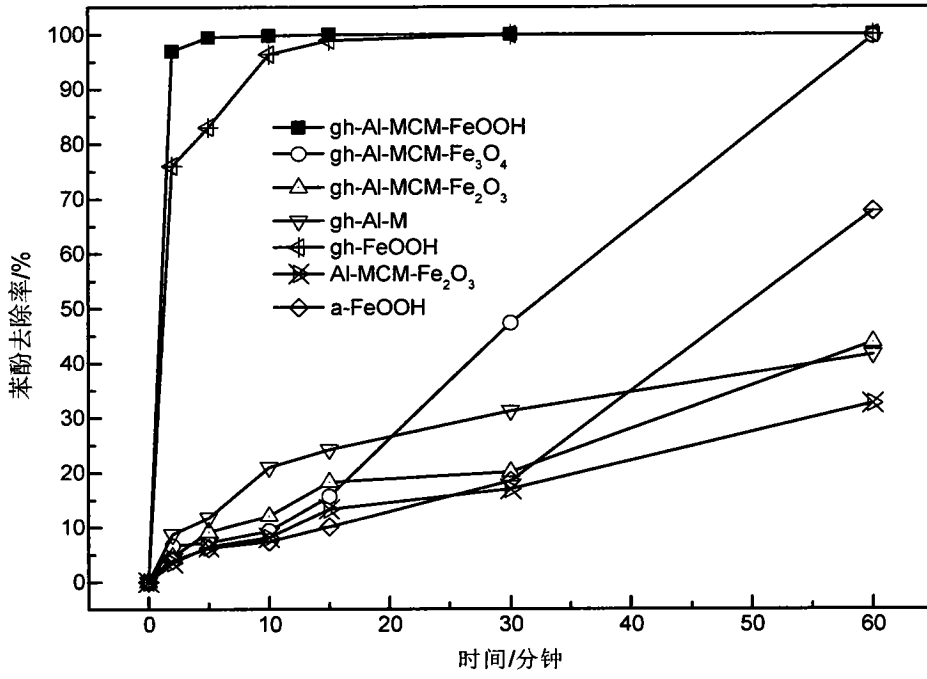


图 3

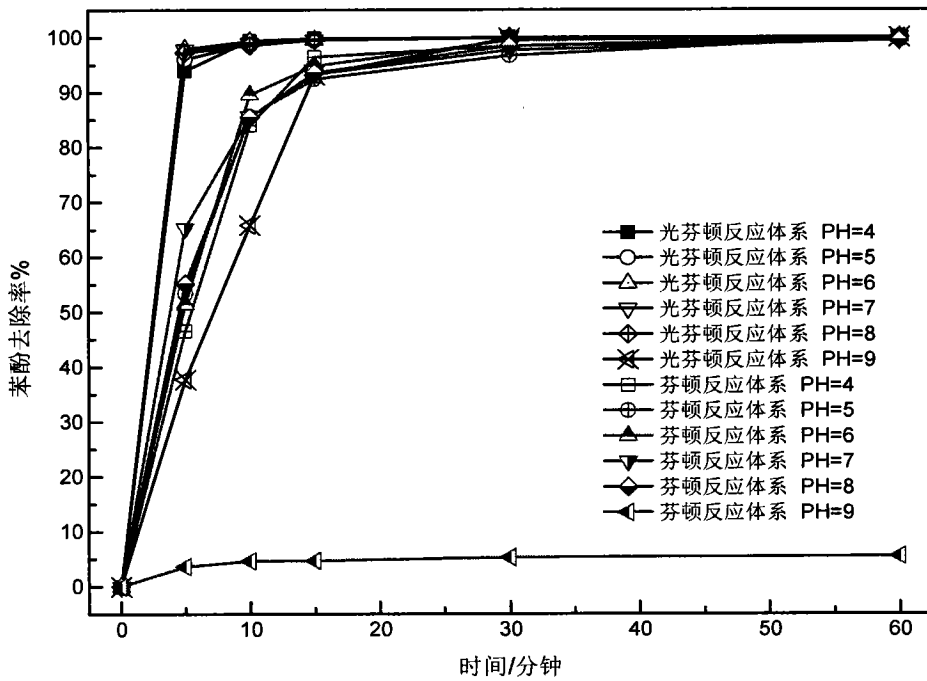


图 4

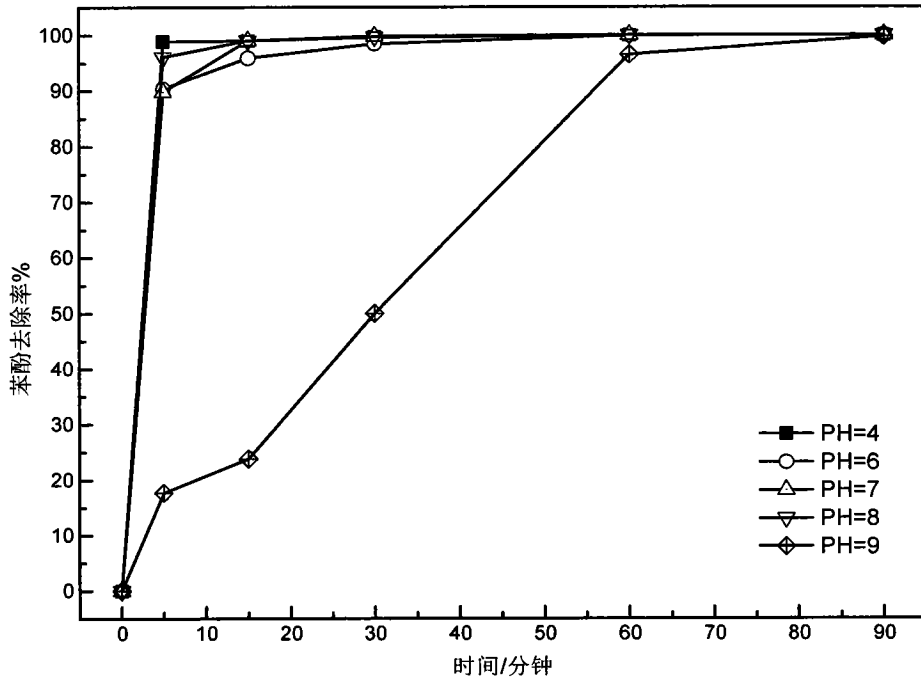


图 5

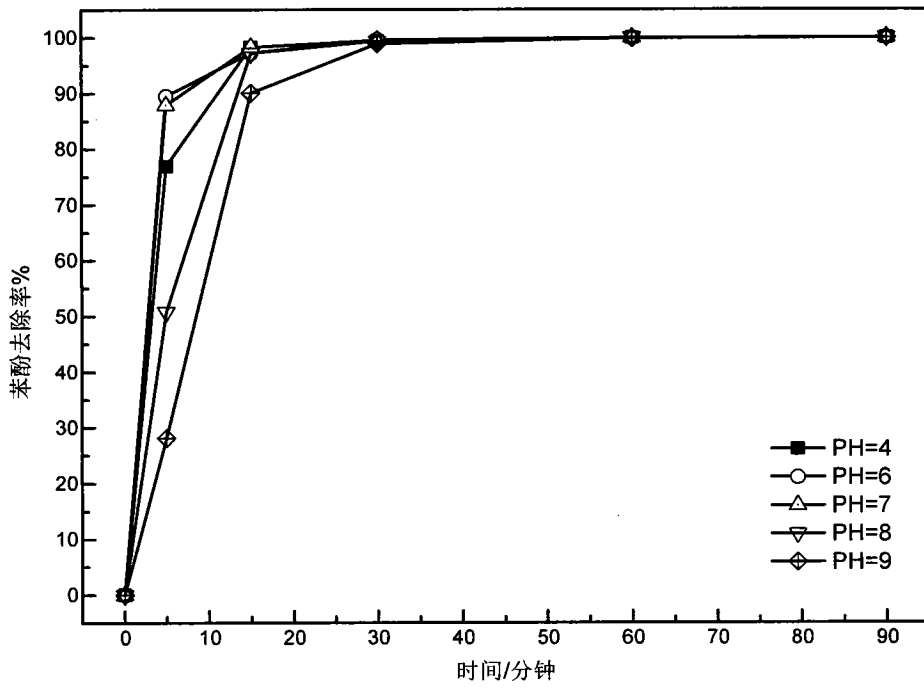


图 6

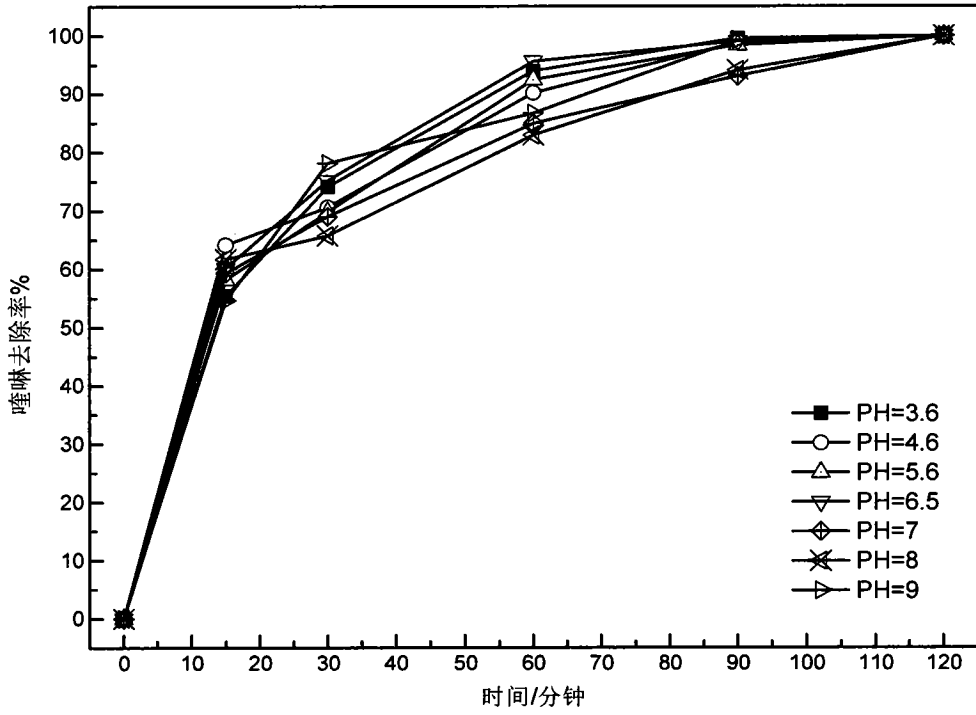


图 7

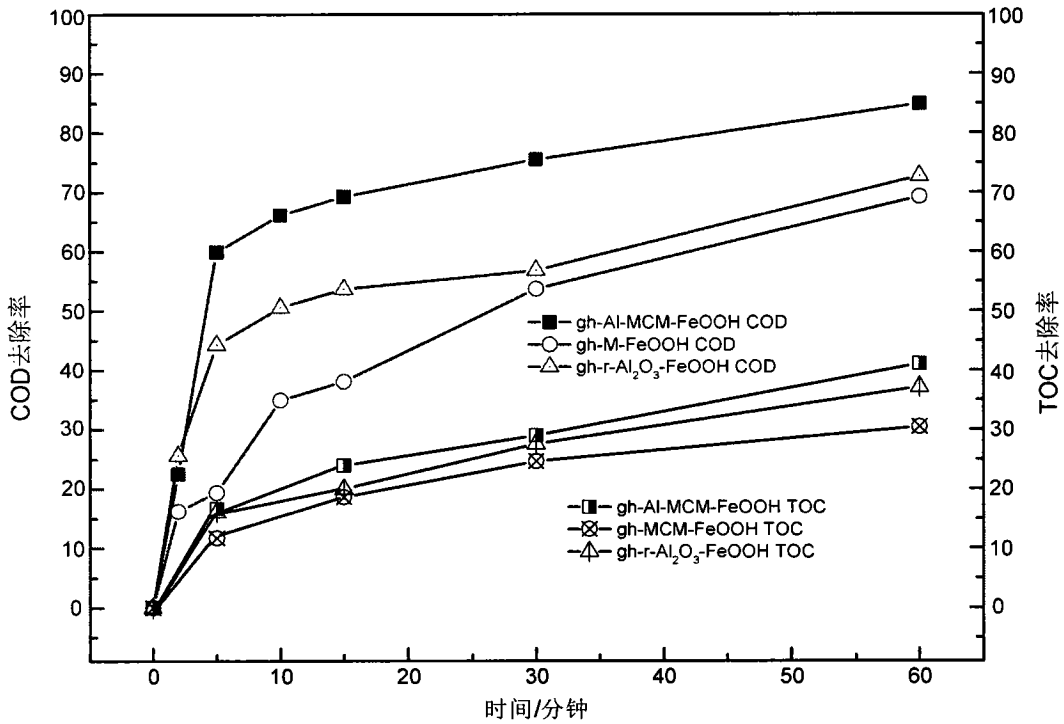


图 8