



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202205157 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

刘东坡, 陈伟锐, 王静, 等. 铁锌共掺杂 MCM-41 构建双酸性中心及其催化臭氧化布洛芬[J]. 环境工程学报, 2022, 16(9): 2850-2861. [LIU Dongpo, CHEN Weirui, WANG Jing, et al. Dual acidity centers constructed by Fe and Zn co-doped MCM-41 for catalytic ozonation of ibuprofen[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(9): 2850-2861.]

铁锌共掺杂 MCM-41 构建双酸性中心及其催化臭氧化布洛芬

刘东坡¹, 陈伟锐^{1,2,3,4,✉}, 王静^{1,2,3,4}, 李旭凯^{1,2,3,4}, 李来胜^{1,2,3,4}

1. 华南师范大学环境学院, 广州 510006; 2. 环境理论化学教育部重点实验室, 广州 510006; 3. 广东省饮用水安全保障工程技术研究中心, 广州 510006; 4. 广东省环境功能材料重点实验室, 广州 510006

摘要 Fe-MCM-41 作为臭氧(O₃) 催化剂被广泛关注, 但其存在 O₃ 利用率和界面反应效率较低等缺点, 这极大地限制了其在非均相催化臭氧化领域的应用。为解决这一问题, 通过一步水热合成方法制备了具有双酸性中心的 Fe-Zn-MCM-41 催化剂。不同臭氧化体系对布洛芬(IBP) 降解结果表明, 反应 30 min 后 Fe-Zn-MCM-41/O₃ 降解 IBP 的表现速率常数为 0.035 min⁻¹, 分别是单独 O₃、MCM-41/O₃、Fe-MCM-41/O₃ 和 Zn-MCM-41/O₃ 的 2.9、2.9、1.9 和 1.6 倍。XRD、N₂ 吸附-脱附、TEM 和 XPS 等表征结果证明, Fe 和 Zn 成功进入 MCM-41 骨架内并分别作为中酸位点和强酸位点。中酸位点产生的·OH 迅速扩散到溶液中, 加快溶液中 IBP 的去除; 强酸位点产生的·OH 键合在 Fe-Zn-MCM-41 表面, 促进 IBP 界面氧化。LSV 和 EIS 结果表明, Fe-Zn-MCM-41 不仅具有较好的电子传递能力, 而且拥有较强的 O₃ 亲和力。Fe-Zn-MCM-41 具有较好的循环使用性能, 经过 5 次回收使用后, Fe-Zn-MCM-41/O₃ 仍可去除 55.1% 的 IBP, 去除率远高于其他臭氧化体系。以上研究结果可为非均相催化臭氧化体系在水环境污染控制领域的应用提供参考。

关键词 催化臭氧化; 铁锌双金属改性; 布洛芬; 路易斯酸性; MCM-41

随着新型冠状病毒 (corona virus disease 2019, COVID-19) 在全球持续肆虐, 治疗和预防 COVID-19 的药物使用量越来越大, 但人体可以吸收利用的药物剂量较少。大部分未被利用的药物会通过人体排泄进入生态环境, 经过不断的生物富集作用在食物链中逐步转移、积累和放大, 对人类的健康造成了威胁^[1]。其中, 布洛芬 (ibuprofen, IBP) 是典型的抗炎和退热药物, 是英国药品机构推荐治疗 COVID-19 症状的药物之一^[2-3]。有研究表明, 欧洲、美洲和亚洲国家水体中可检测到的 IBP 质量浓度分别为 95 μg·L⁻¹、208 ng·L⁻¹ 和 92 μg·L⁻¹^[4]。由于传统水处理工艺无法有效去除 IBP, 国内外学者对 IBP 降解进行了大量的研究, 包括臭氧氧化法^[5]、光催化氧化法^[6]、电化学氧化法^[7]、类芬顿法^[8] 等, 其中非均相催化臭氧化技术具有污染物去除彻底、催化剂易回收和无二次污染等优点受到广大研究者的青睐。

目前, 金属氧化物、碳材料、天然矿物以及硅基介孔分子筛等材料被广泛应用于非均相催化臭氧化领域^[9-10]。由于非均相催化臭氧化以界面反应为主^[10], 具有较高比表面积、长程有序孔道结

收稿日期: 2022-05-30; 录用日期: 2022-08-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51978288、52000079 和 22076050); 广东省自然科学基金 (2019A1515012202)

第一作者: 刘东坡 (1992—), 男, 博士研究生, liudongpo@m.scnu.edu.cn; ✉通信作者: 陈伟锐 (1991—), 男, 博士, 助理教授, chen_2019@m.scnu.edu.cn

构以及优异稳定性的硅基介孔分子筛(包括MCM-41、MCM-48和SBA-15等)受到了广泛关注。纯的硅基介孔分子筛缺少酸性位点,常需与金属活性组分复合才具备活化臭氧(O_3)的能力^[11]。在金属改性硅基介孔分子筛上,金属阳离子等路易斯(Lewis)酸位点可以吸附 O_3 并将其转化为氧化能力更强的羟基自由基($\cdot OH$)^[12]。铁(Fe)作为地壳中含量第二高的金属元素,具有价态多、氧化还原能力强、价廉易得和无毒性等优点,因此,在催化领域被大量使用^[13]。其中,Fe-MCM-41是应用比较广泛的 O_3 催化剂^[9-10]。但Fe-MCM-41表面酸性较弱,对 O_3 利用率低;同时Fe-MCM-41表面对 $\cdot OH$ 束缚能力差, $\cdot OH$ 等短寿命组分向溶液中扩散损耗较大。现有研究表明,解决这2个问题的关键是提高催化剂表面Lewis酸性,这不仅可以提升 O_3 向催化剂表面传质的效率,而且可以加速 O_3 转化为 $\cdot OH$ 的过程^[9-10]。非均相催化臭氧化反应是由溶液反应和界面反应共同参与的体系,FENG等^[14]认为强Lewis酸性位点会减少催化剂表面的 $\cdot OH$ 向溶液中扩散,有利于污染物的界面氧化;而中酸性Lewis酸位点产生的 $\cdot OH$ 会迅速脱离催化剂表面参与溶液反应。FENG等构建了具有中酸位点的Fe-Mn/MCM-41,提高了溶液中甲基橙的去除效率。而现有研究关注于构建具有强酸性位点的催化剂,提高界面反应效率^[9-10]。但这些催化剂无法同时增强界面反应和溶液反应的效率,对污染物的单一降解途径会极大限制催化剂的应用。因此,如何构建一种同时具有强酸和中酸性位点的催化剂是亟待解决的难题。

近年来,许多研究发现电负性差异较大的2种金属可以引起催化剂内部电子重排,从而构建拥有贫富电子双中心的催化剂。张帆等通过电负性差异较大的Fe和Ti在 Al_2O_3 表面构建了Fe富电子中心和Ti贫电子中心^[15]。富电子中心可以活化 O_3 产生 $\cdot OH$,加快IBP降解,同时IBP作为电子供体在贫电子中心被氧化去除,大大提高了对IBP的去除效率。XIE等合成了具有贫电子Cu中心和富电子Bi中心的新型类芬顿催化剂 $\gamma-Cu-Al_2O_3-Bi_{12}O_{15}C_{16}$, H_2O_2 可以同时分别在贫富电子中心通过不同途径被活化为 $\cdot OH$,加快了酚类化合物的选择性降解^[16]。有研究表明,锌(Zn)是一种活性比Fe更强的金属^[17],它在进入二氧化硅骨架后可以表现出比Fe更强的酸性^[18]。同时,Zn的电负性为1.65,而Fe的电负性为1.83。因此,在Fe-MCM-41的骨架中引入Zn后,理论上可形成Fe富电子中心和Zn贫电子中心。FENG等研究发现,贫电子位点的强正电性会表现出强酸性^[14]。因此,可以实现具有中等酸性的Fe位点和强酸性的Zn位点催化剂的目标。

基于此,本文通过一步水热合成方法研制了具有双酸性中心Fe和Zn的Fe-Zn-MCM-41催化剂。使用XRD、 N_2 吸附-脱附等温线、TEM、XPS等手段对Fe-Zn-MCM-41进行表征;通过对比不同臭氧化体系中IBP去除率和 O_3 利用率,探究Fe-Zn-MCM-41的活性;通过pyridine-FTIR、自由基淬灭实验、ATR-FTIR以及电化学实验揭示Fe-Zn-MCM-41催化臭氧化去除IBP机理;同时评价了Fe-Zn-MCM-41的稳定性和重复使用性;最后利用GC-MS检测了IBP降解的中间产物,并推导出Fe-Zn-MCM-41/ O_3 降解IBP路径。

1 材料与amp;方法

1.1 实验试剂与仪器

试剂:九水硅酸钠($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、硝酸铁($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)、硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)、叔丁醇(TBA)、二甲基亚砷(DMSO)、硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)、布洛芬、强氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)均为分析纯;甲醇(CH_3OH)、乙腈(CH_3CN)均为色谱纯。

仪器:高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC, LC-10AT vp, Shimadzu, Japan);有机碳分析仪(TOC-Vwp, Shimadzu, Japan);X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, D-MAX 2200 VPC, Rigaku, Japan);透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM, JEM-2100, JEOL, Japan);比表面积分析仪(BET, ASAP-2020, Micromeritics, USA);X射线光电子能谱(X-ray

photoelectron spectroscopy, XPS, AXIS SUPRA, Shimadzu, Japan); 吡啶红外光谱 (pyridine-FTIR) 和傅里叶变换衰减全反射红外光谱 (attenuated total reflectance Fourier transformed infrared, ATR-FTIR) (Nicolet 6700, 美国热电尼高力)。

1.2 催化剂制备

称取 28.4 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.17 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.12 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 55、10 和 10 mL 去离子水中, 随后将其混合溶液在 35 °C 恒温水浴锅中搅拌 30 min, 用 2 mol·L⁻¹ 的硫酸调节 pH 直至形成凝胶。充分搅拌后, 向凝胶溶液中加入 25 mL 溶有 7.28 g CTAB 溶液并继续搅拌混合。然后将所得溶液置于 200 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 在 145 °C 下水热晶化 48 h。所得白色固体经过洗涤、干燥后再马弗炉中 550 °C 下煅烧 6 h, 可得到 Fe-Zn-MCM-41(摩尔比 Si/Fe=Si/Zn=240)。MCM-41、Fe-MCM-41 和 Zn-MCM-41 的制备方法与上述方法相同, 且 Fe-MCM-41 和 Zn-MCM-41 中摩尔比 Si/Fe=Si/Zn=120, 制备过程中不添加 Fe 或/和 Zn 盐。

1.3 实验与分析方法

如图 1 所示, 本研究使用内径 80 mm、外径 100 mm 和高 300 mm 的双层玻璃反应器, 内层进行臭氧化反应, 外层通循环水保持恒温 (30 °C), 内层底部为砂芯布气板。实验开始前先打开臭氧发生器预热 30 min, 并打开恒温水槽, 使反应器外循环水温度达到实验条件。臭氧发生器预热稳定后, 称取 0.5 g 催化剂与 1.0 L、pH 为 5 且质量浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 IBP 溶液混合后倒入反应器中。O₃ 由氧气经过臭氧发生器产生, 气体流量为 1.0 L·min⁻¹, O₃ 混合气体经反应器底部多孔砂板进入反应器, 均匀曝气, 使溶液、催化剂和气体三相均匀接触。尾气用 5% 的 Na₂S₂O₃ 溶液吸收处理。所有样品均用 0.45 μm 有机滤膜过滤后进行分析。IBP 浓度通过 HPLC 分析, 色谱条件: 紫外检测器波长为 220 nm; 色谱柱为 5U C18 柱 (250 mm×4.6 mm); 流动相为 20 mmol, pH=2.5 磷酸盐缓冲溶液-乙腈 (40:60), 流速为 1.0 mL·min⁻¹。

1.4 催化剂表征

采用扫描范围为 0.5°~10°的小角 XRD 对催化剂晶型结构进行表征, 测试过程中用 Cu 靶 Kα 射线 (λ=0.154 18 nm) 为激发源、管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描速度为 0.5°min⁻¹; 利用低温 N₂ 吸附比表面分析仪测得催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温曲线, 采用 BET 法计算催化剂比表面积, 采用 BJH 法分析催化剂孔径分布和孔容; 采用 TEM 观察催化剂的微观结构特征和构造; 采用 XPS 对表面信息进行收集, 用 C1s 的结合能 284.6 eV 进行校准; 采用 pyridine-FTIR 测定不同催化剂的酸性和酸量; 在 0.1 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 电解质溶液中的三电极电池系统 (Ag/AgCl 为参比电极、铂丝为对电极、催化剂为工作电极) 上进行线性扫描伏安法 (linear sweep voltammetry, LSV) 和电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 实验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

利用小角 XRD 表征改性前后的 MCM-41 晶体结构变化, 结果如图 2(a) 所示。MCM-41 在 2θ=2.4°、3.8°和 4.4°附近均出现特征衍射峰, 分别对应 (100)、(110) 和 (200) 晶面, 这与具有高度有



图 1 催化臭氧化反应装置图

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus for catalytic ozonation

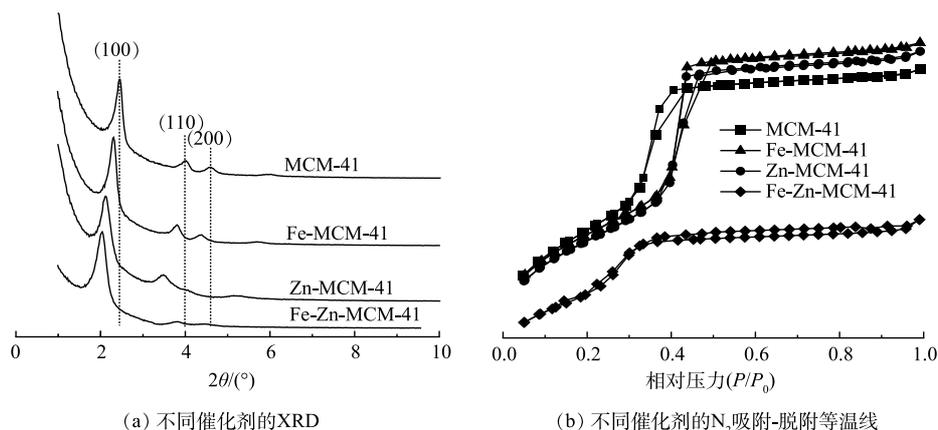


图 2 不同催化剂的结构特征

Fig. 2 Structural characteristics of different catalysts

序的二维六方介孔结构相一致^[14]。在掺杂了 Fe 和/或 Zn 后, 金属改性 MCM-41 的 (100) 晶面峰强度降低且向较小角度移动, 特征衍射峰强度降低是由于 Fe 和 Zn 成功进入 MCM-41 骨架后导致 MCM-41 有序度降低所引起的^[12]。因为 Fe^{3+} (0.063 nm) 和 Zn^{2+} (0.060 nm) 的半径均大于 Si^{4+} (0.040 nm), Fe 和 Zn 原子取代 Si 原子会导致晶胞膨胀, 所以 Fe-MCM-41、Zn-MCM-41 和 Fe-Zn-MCM-41 衍射峰均向小角度移动^[12]。XRD 结果表明 Fe 和 Zn 成功进入 MCM-41 骨架, Fe-Zn-MCM-41 保留了 MCM-41 有序的介孔结构。

如图 2(b) 所示, Fe-MCM-41、Zn-MCM-41 和 Fe-Zn-MCM-41 的 N_2 吸附-脱附等温线与 MCM-41 相同, 呈现典型的 IV 型吸附-脱附等温线。这表明改性后的 MCM-41 均保持介孔结构^[12]。Fe-MCM-41 和 Zn-MCM-41 具有与 MCM-41 相同的 H1 型回滞环, 说明单金属改性后 MCM-41 保持了较好的有序介孔结构; 而 Fe-Zn-MCM-41 呈现出 H4 型回滞环, 这意味着 Fe 和 Zn 共掺杂破坏了 MCM-41 部分骨架结构, 从而导致介孔结构的有序性降低^[19], 这与 XRD 结果一致。从表 1 中可以发现, MCM-41 具有较大的比表面积, 数值可达 $1\,171.62\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。向骨架中引入 Fe 和 Zn 后, Fe-MCM-41、Zn-MCM-41 和 Fe-Zn-MCM-41 的比表面积分别减小为 $1\,136.27$ 、 $1\,112.34$ 和 $831.60\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。这一变化归因于 Fe 和 Zn 进入 MCM-41 骨架后引起的结构变化^[12]。除了 Fe 和 Zn 具有较大的原子半径外, Fe-O 和 Zn-O 键均比 Si-O 键更长^[12], 因此, Fe-MCM-41、Zn-MCM-41 和 Fe-Zn-MCM-41 具有更大的晶胞参数, 孔径由 3.33 nm 分别增加到 3.36 、 3.40 和 3.62 nm 。由于在水热反应过程中, 部分 Fe 和 Zn 未进入骨架而在催化剂孔道内沉积^[14], MCM-41 的孔容从 $0.98\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 分别减小到 0.82 、 0.57 和 $0.50\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

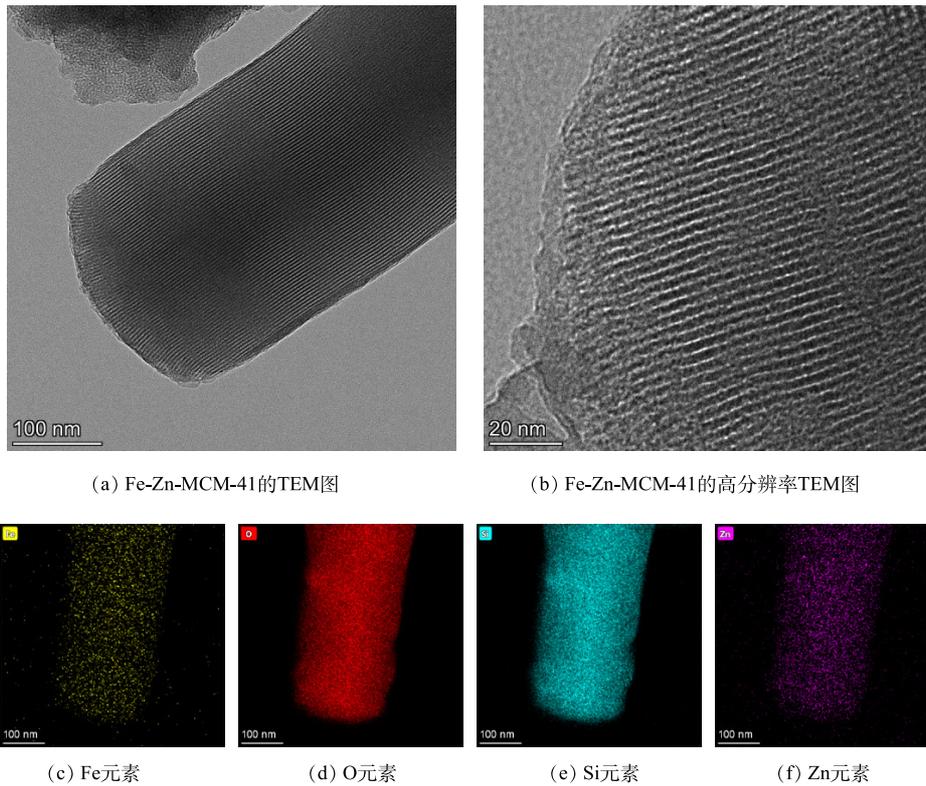
由图 3(a) 和图 3(b) 中可以明显看出 Fe-Zn-MCM-41 拥有长程有序的孔道结构, 这表明 Fe-Zn-MCM-41 仍保持了较规则的孔道结构。这与 XRD 和 N_2 吸附-脱附结果相一致。由图 3(c)~(f) 可以看出, O、Si、Zn 和 Fe 是 Fe-Zn-MCM-41 的主要组成元素, 且 Fe 和 Zn 均匀分布在 Fe-Zn-MCM-41 骨架中。

如图 4(a) 所示, Fe-Zn-MCM-41 表面主要含 Si、O、Fe 和 Zn 元素, 这与 TEM 的元素分布图结果相对应。C 元素的存在可能是催化剂表面或仪器表面受污染所致。图 4(b) 为 Fe-MCM-41 和 Fe-Zn-MCM-41 的 Fe2p 精细谱。Fe2p 精细谱可以被拟合为 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ (~711.5 eV) 和

表 1 不同催化剂的比表面积、孔径和孔容

Table 1 Surface area, pore diameter and pore volume of different catalysts

样品	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔径/nm	孔容/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
MCM-41	1 171.62	3.33	0.98
Fe-MCM-41	1 136.27	3.36	0.82
Zn-MCM-41	1 112.34	3.40	0.57
Fe-Zn-MCM-41	831.60	3.62	0.50



(a) Fe-Zn-MCM-41的TEM图

(b) Fe-Zn-MCM-41的高分辨率TEM图

(c) Fe元素

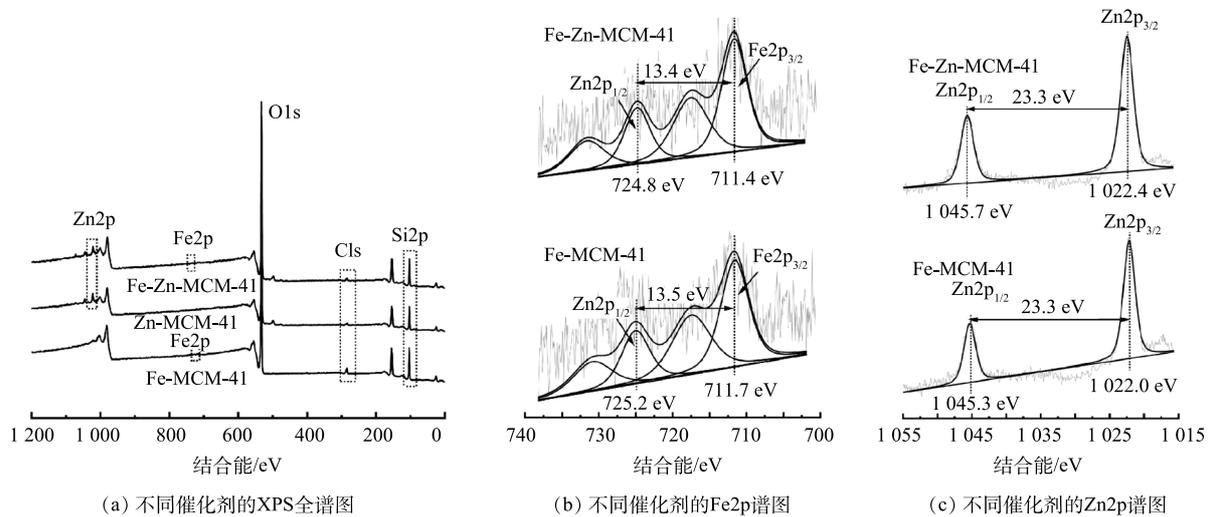
(d) O元素

(e) Si元素

(f) Zn元素

图3 Fe-Zn-MCM-41的TEM图和元素分布图

Fig. 3 TEM images and elemental mapping of Fe-Zn-MCM-41



(a) 不同催化剂的XPS全谱图

(b) 不同催化剂的Fe2p谱图

(c) 不同催化剂的Zn2p谱图

图4 不同催化剂的XPS图谱

Fig. 4 XPS spectra of different catalysts

Fe_{2p_{1/2}}(~725.0 eV) 2个自旋轨道峰。2种催化剂 Fe_{2p_{3/2}}和 Fe_{2p_{1/2}}的能级差均大于13.0 eV, 该结果表明 Fe-MCM-41和 Fe-Zn-MCM-41中的 Fe均以 Fe³⁺形式存在^[12]。与 Fe-MCM-41相比, Fe-Zn-MCM-41中 Fe_{2p_{3/2}}和 Fe_{2p_{1/2}}特征峰的结合能分别变小了0.3 eV和0.4 eV, 这是 Zn进入骨架后与 Fe相互作用的结果^[20]。Fe和 Zn的电负性分别为1.83和1.65, Fe可以吸引 Zn原子外层电子, 因此, Fe的电子云密度变大, 结合能相应变小^[14, 21]。图4(c)中 Zn_{2p}精细谱分析结果显示, Zn_{2p}精细谱可以拟合

为 $Zn2p_{3/2}$ (~1 022.2 eV) 和 $Zn2p_{1/2}$ (~1 045.5 eV) 2 个自旋轨道峰, 2 个特征峰的能级差均为 23.3 eV, 表明 Fe-MCM-41 和 Fe-Zn-MCM-41 中的 Zn 均以 Zn^{2+} 形式存在^[22]。与 Zn-MCM-41 相比, Fe-Zn-MCM-41 中 $Zn2p_{3/2}$ 和 $Zn2p_{1/2}$ 2 个特征峰均变大了 0.4 eV, 这与 Fe2p 分析结果相一致。

综合以上表征结果, 可以确定 Fe 和 Zn 进入 MCM-41 骨架内并分别形成了富电子和贫电子中心。由于贫、富电子位点分别表现出强酸和中酸性^[14, 21], 因此成功构建了拥有中酸性 Fe 位点和强酸性 Zn 位点的 Fe-Zn-MCM-41 催化剂。

2.2 不同体系对布洛芬降解效果

如图 5(a) 所示, 反应 30 min 后, 单独 O_3 对 IBP 去除率为 31.3%; 催化剂的加入可以提高 O_3 对 IBP 的去除率。加入 MCM-41、Fe-MCM-41 和 Zn-MCM-41 后, IBP 的去除率分别提高到 32.3%、43.1% 和 48.6%, 说明 Fe 和 Zn 改性 MCM-41 具有较好的活性, 且 Zn-MCM-41 比 Fe-MCM-41 表现出更强的 O_3 活化能力。Fe-Zn-MCM-41/ O_3 对 IBP 的去除效果可达到 65.9%, 分别是单独 O_3 、MCM-41、Fe-MCM-41/ O_3 和 Zn-MCM-41/ O_3 的 2.1、2.0、1.5 和 1.4 倍。单独 MCM-41 和 Fe-Zn-MCM-41 对 IBP 的去除分别为 1.5% 和 3.1%, 这是因为 Fe 和 Zn 进入 MCM-41 骨架后减少了疏水 Si-OH 官能团的数量, 提高了催化剂表面疏水性, 从而增加了对疏水性 IBP 的亲合力, 这有助于 IBP 向 Fe-Zn-MCM-41 表面传质, 加快降解 IBP 的效率^[12, 23]。为了进一步探究不同臭氧化工艺降解 IBP 的能力, 对不同臭氧化体系进行准一级动力学分析。如图 5(b) 所示, 单独 O_3 和 MCM-41/ O_3 降解 IBP 的表现

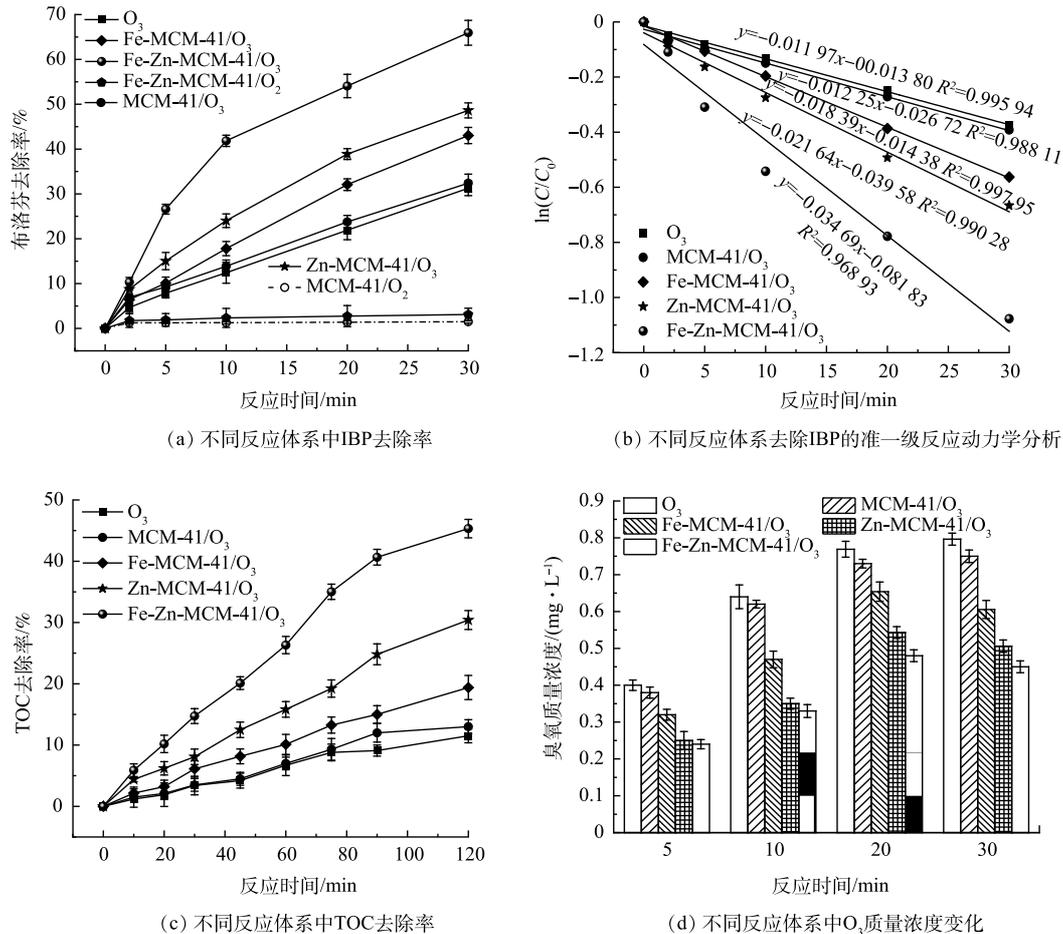


图 5 不同反应体系中 IBP 降解效果和 O_3 质量浓度变化

Fig. 5 IBP degradation and residual O_3 concentration in different systems

速率常数 (k) 均为 0.012 min^{-1} , 在单独 O_3 体系中加入 Fe-MCM-41、Zn-MCM-41 和 Fe-Zn-MCM-41 后, k 分别增大为 0.018 、 0.022 和 0.035 min^{-1} , 该结果表明 Fe-Zn-MCM-41 对 IBP 降解具有更大的反应速率。除此之外, 如图 5(c) 所示, Fe-Zn-MCM-41 对 IBP 具有优异的矿化能力, 反应 120 min 后 IBP 的矿化率为 45.3%, 分别是单独 O_3 、MCM-41/ O_3 、Fe-MCM-41/ O_3 和 Zn-MCM-41/ O_3 的 3.9、3.5、2.3 和 1.5 倍。如图 5(d) 所示, 不同臭氧化体系中 O_3 质量浓度变化可以间接反映该体系中 O_3 利用率。随着反应时间延长, 进入溶液中的 O_3 量逐渐增加, 单独 O_3 体系中溶液残留的 O_3 量持续增加, 但催化臭氧化体系中残留的 O_3 量均出现了先增加后降低的现象。Fe-Zn-MCM-41/ O_3 中 O_3 质量浓度均低于 Fe-MCM-41/ O_3 、Zn-MCM-41/ O_3 、MCM-41/ O_3 和单独 O_3 体系, 这表明 Fe-Zn-MCM-41 可以更高效的活化水溶液中的 O_3 。这是因为一方面 Fe-Zn-MCM-41 拥有更多可以吸附和活化 O_3 的活性位点; 另一方面 Fe-Zn-MCM-41 较大的孔径结构有助于 O_3 传质。因此, Fe-Zn-MCM-41 具有优异的催化活性, 可以有效提高水溶液中 O_3 的利用率。

2.3 金属改性对酸性影响

为了探究双金属改性后 Fe-Zn-MCM-41 的表面双酸性位点, 使用 pyridine-FTIR 技术对比分析单金属和双金属掺杂后 MCM-41 表面酸性位点的类型和酸量变化。催化剂在 50、200 和 350 °C 的 pyridine-FTIR 脱附峰分别代表催化剂的总酸、中酸和强酸特征^[24]。如图 6 所示, 在 1596 和 1448 cm^{-1} 处是吡啶吸附在 Lewis 酸位点上形成的特征峰, 在 1638 和 1540 cm^{-1} 处的特征峰对应于布朗斯特 (Brønsted) 酸位点上的吡啶吸附峰, 1490 cm^{-1} 处特征峰是由吡啶吸附在 Lewis 酸和 Brønsted 酸位点共同形成的^[12]。由图 6 可以看出, Zn-MCM-41 比 Fe-MCM-41 拥有更多的强酸性位点, 这与已有研究结果相一致^[18]。在 Fe 和 Zn 共掺杂后, Fe-Zn-MCM-41 同时拥有更多的中酸和强酸位点。由图 6 和表 2 可知, 随着温度升高所有酸性位点特征峰的强度降低, 但 Lewis 酸位点的峰强度和峰面积始

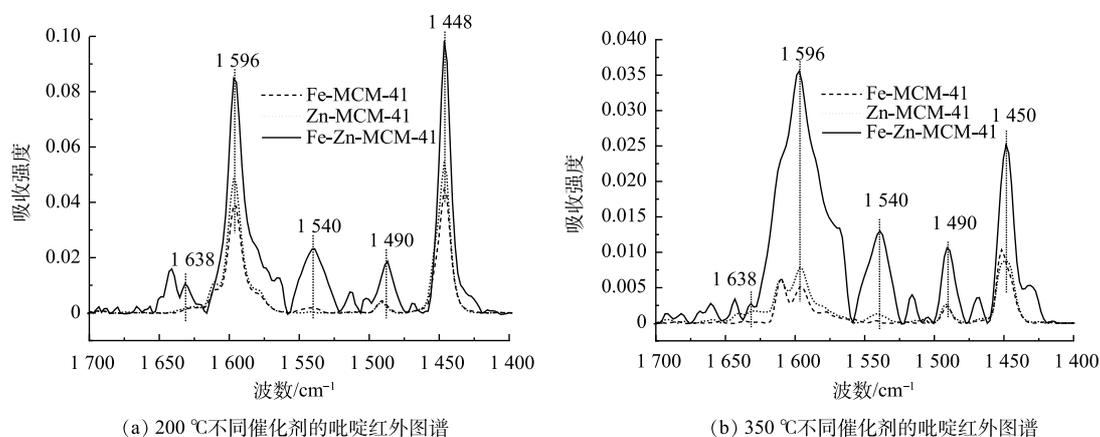


图 6 不同催化剂的吡啶红外图谱

Fig. 6 pyridine-FTIR spectra of different catalysts

表 2 不同催化剂的酸量

Table 2 Acid amount of different catalysts

样品	50 °C		200 °C		350 °C	
	Brønsted酸/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Lewis酸/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Brønsted酸/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Lewis酸/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Brønsted酸/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Lewis酸/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
Fe-MCM-41	—	97.28	—	17.37	—	3.84
Zn-MCM-41	—	118.78	—	21.46	—	4.08
Fe-Zn-MCM-41	20.83	165.81	12.08	33.55	4.21	7.97

注: “—”表示低于检测限。

终高于 Brønsted 酸位点。这表明 Lewis 酸位点是催化剂的主要酸性位点。表 2 中酸量结果表明, Fe-Zn-MCM-41 的中 Lewis 酸和强 Lewis 酸的量分别为 $33.55 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $7.97 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 均高于 Fe-MCM-41 和 Zn-MCM-41。因此, Fe-Zn-MCM-41 表现出优异的催化臭氧化活性。

2.4 反应机理探究

中酸位点产生的 $\cdot\text{OH}(\cdot\text{OH}_{\text{free}})$ 会迅速脱离催化剂表面进入溶液, 而强酸位点产生的 $\cdot\text{OH}(\cdot\text{OH}_{\text{ad}})$ 键合在催化剂表面, 它们在非均相催化臭氧化反应中去除污染物的途径不同^[14,21]。TBA 亲水性强, 它主要淬灭 $\cdot\text{OH}_{\text{free}}$; 而 DMSO 具有疏水性, 它可以淬灭 $\cdot\text{OH}_{\text{ad}}$ ^[25]。因此, TBA 和 DMSO 两种 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂被用来探究 Fe-Zn-MCM-41/ O_3 对 IBP 去除的机理。如图 7(a) 所示, 随着 TBA 质量浓度从 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, IBP 的去除率从 65.9% 分别降低为 48.6%、43.9% 和 40.5%, 说明溶液中的 $\cdot\text{OH}_{\text{free}}$ 对 IBP 的去除有较大贡献。DMSO 对 Fe-Zn-MCM-41/ O_3 表现出更明显的抑制作用。如图 7(b) 所示, 在加入质量浓度为 $5\sim 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DMSO 后, IBP 去除率分别下降到 39.4%、36.3% 和 23.8%, 这表明 $\cdot\text{OH}_{\text{ad}}$ 对 IBP 的去除起主导作用。结合 XPS 和 pyridine-FTIR 分析结果, Fe-Zn-MCM-41 表面的 Fe 位点是中 Lewis 酸位点, 可以产生能快速脱离 Fe-Zn-MCM-41 表面的 $\cdot\text{OH}$, 它们迅速扩散到溶液中加快体相反应进程; Zn 位点是强 Lewis 酸位点, 其吸附 O_3 后产生的 $\cdot\text{OH}$ 键合在 Fe-Zn-MCM-41 表面, 促进了界面反应的发生。

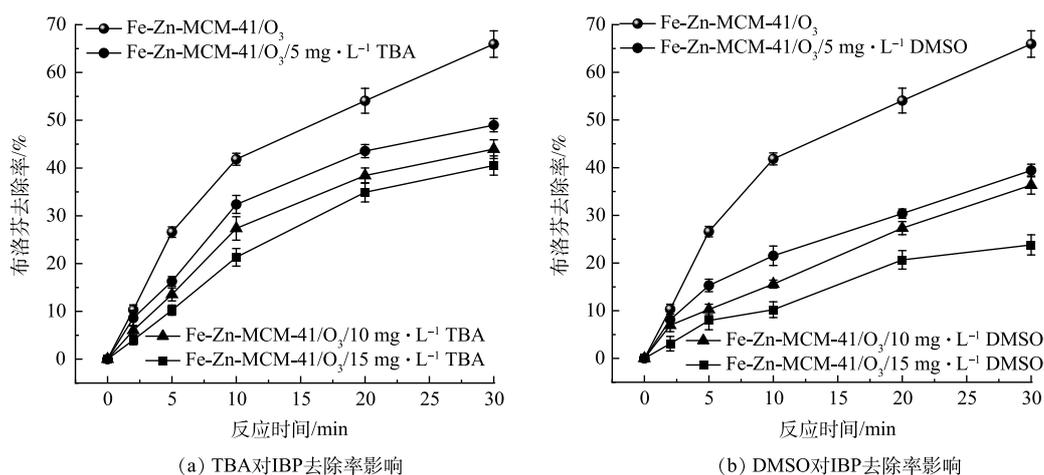


图 7 TBA 和 DMSO 对 IBP 去除率影响

Fig. 7 Effect of TBA and DMSO on IBP removal

催化剂表面 Lewis 酸位点与溶剂水会形成金属羟基 (Metal-OH), 通常认为, Metal-OH 活化 O_3 是产生 $\cdot\text{OH}$ 的关键步骤^[10]。磷酸盐 (phosphate) 作为比水和 O_3 更强的 Lewis 碱, 可以占据 Lewis 酸位点阻碍 Metal-OH 的形成, 从而抑制 O_3 的活化过程^[26]。如图 8(a) 所示, 加入 $5\sim 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐后, Fe-Zn-MCM-41/ O_3 对 IBP 去除率从 65.9% 分别降低为 50.9%、43.6% 和 34.2%。随着磷酸盐量增加, Fe-Zn-MCM-41 表面更多的 Fe 和 Zn 位点被占据, 阻碍了 O_3 在 Lewis 酸位点的活化和 $\cdot\text{OH}$ 的产生。Metal-OH 的作用可以更直观的通过原位 ATR-FTIR 来呈现。如图 8(b) 所示, 为了区分溶剂在 Fe-Zn-MCM-41 表面形成的 Metal-OH 和 Fe-Zn-MCM-41 自带的羟基基团, 使用重水 (D_2O) 代替水作为溶剂, 可以更清晰的揭示 Fe-Zn-MCM-41 表面 Metal-OH 在加入磷酸盐前后的作用机理。Lewis 酸位点金属与 D_2O 形成的 Metal-OD 特征峰位于 2490 cm^{-1} 处。2359 和 1200 cm^{-1} 处是氢键键合的 D_2O 所形成的特征峰^[27]。当加入磷酸盐后, Metal-OD 特征峰和氢键键合的 D_2O 的特征峰均明显降低, 并且在 1656 和 1452 cm^{-1} 处新出现了磷酸根特征峰。原位 ATR-FTIR 结果表明磷酸根占据了 Lewis 酸位点, 从而抑制 O_3 与 Lewis 酸位点的相互作用, 阻碍了 $\cdot\text{OH}$ 的产生。因此, Fe-Zn-

MCM-41 表面 Lewis 酸位点对 O_3 活化和 $\cdot OH$ 的产生至关重要。

在催化臭氧化体系中，催化剂与 O_3 之间的电子传递过程是 O_3 活化产生 $\cdot OH$ 的关键^[28]，因此，使用原位 LSV 和 EIS 探究不同催化剂与 O_3 之间电子传递效率有助于进一步揭示 Fe-Zn-MCM-41/ O_3 降解 IBP 的机理。如图 9(a) 所示，在未加入 O_3 时，Fe-Zn-MCM-41 表现出比 Fe-MCM-41 和 Zn-MCM-41 更大的起始电流信号，这说明双金属的协同作用可以提高催化剂的电子传递能力^[24]。加入 O_3 后，所有催化剂的电流信号强度明显增大，其中 Fe-Zn-MCM-41/ O_3 表现出最强的起始电流信号。该结果表明，Fe-Zn-MCM-41 不仅具有较强的电子传递能力，而且拥有较强的 O_3 亲和力^[12]。为了进一步验证 Fe-Zn-MCM-41 的强电子传递能力，使用 EIS 对不同催化剂的阻抗进行测定。一般来说，催化剂电子传递阻力越小则 EIS 的电弧半径越小，较低的阻抗意味着较高的电子传递能力^[29]。如图 9(b) 所示，Fe-Zn-MCM-41 具有最小的阻抗，特别是存在 O_3 的时候表现出更低的阻抗。由此可知，Fe 和 Zn 进入 MCM-41 骨架后，提高了 Fe-Zn-MCM-41 的电子传递能力。Fe-Zn-MCM-41 具有优异的电子传递能力和 O_3 亲和力。

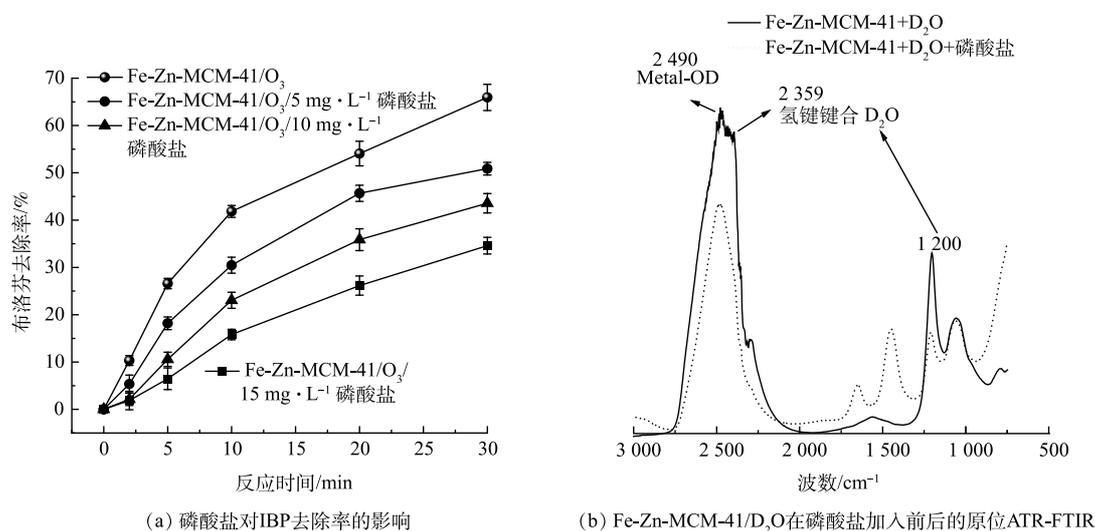


图 8 磷酸盐对 Fe-Zn-MCM-41/ O_3 去除 IBP 影响

Fig. 8 Effect of phosphate on IBP removal by Fe-Zn-MCM-41/ O_3

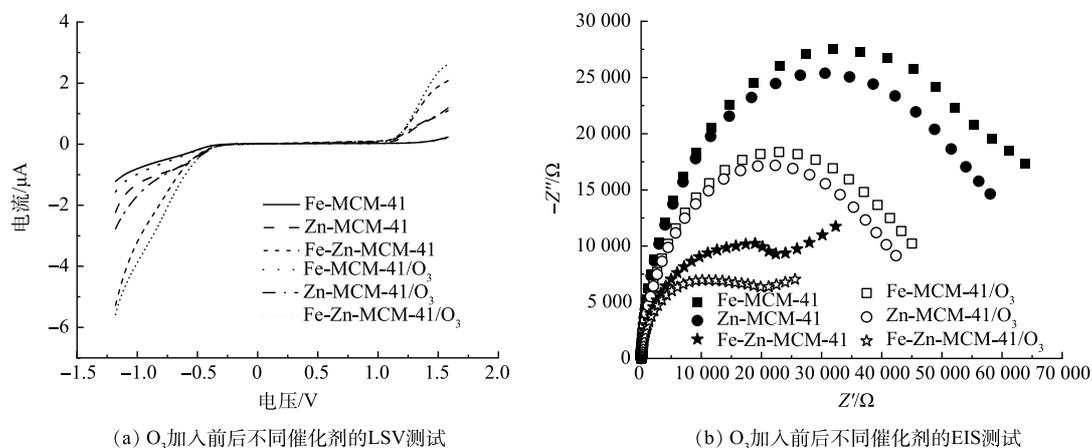


图 9 O_3 加入前后不同催化剂的 LSV 和 EIS 测试

Fig. 9 LSV and EIS tests of different catalysts in presence and absence of O_3

2.5 催化剂稳定性评价

催化剂的稳定性评价包括反应过程中 Fe 和 Zn 的溶出量、催化剂重复使用活性两方面。反应 30 min 后溶液中 Fe 和 Zn 的质量浓度分别为 $0.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而我国现行《生活饮用水卫生标准》(GB5746-2006) 中 Fe 和 Zn 的质量浓度限值分别为 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 这说明在催化臭氧化过程中 Fe-Zn-MCM-41 具有较好的稳定性, 不会引起水体二次污染。Fe-Zn-MCM-41 的重复利用性能如图 10 所示, 经过 5 次重复使用后 Fe-Zn-MCM-41 的活性逐渐降低, 对 IBP 的去除率由 65.9% 分别下降为 60.8%、57.3%、54.9% 和 55.1%。尽管 Fe-Zn-MCM-41 重复使用 5 次后活性降低, 但对 IBP 的催化臭氧化去除效率仍然高于单独 O_3 (31.3%)、MCM-41/ O_3 (32.3%)、Fe-MCM-41/ O_3 (43.1%) 和 Zn-MCM-41/ O_3 (48.6%)。以上结果表明 Fe-Zn-MCM-41 具有较好的稳定性和可循环使用性。如表 3 所示, 对回收后的 Fe-Zn-MCM-41 进行 BET 测试可以发现, 回用 Fe-Zn-MCM-41 的比表面积、孔径和孔容均随着使用次数增多而变小。这可能是 Fe-Zn-MCM-41 循环使用后活性降低的原因。

2.6 IBP 降解路径

结合相关研究^[12, 30-31]和 GC-MS 检测结果, 确定了 14 种 Fe-Zn-MCM-41/ O_3 降解 IBP 的中间产物, 并以此推测 IBP 的降解路径。如图 11 所示, 由于 IBP 结构中异丁基和丙酸基的位阻作用^[12], $\cdot\text{OH}$ 优先进攻 IBP 的异丁基和丙酸基后分别生成了 P1 和 P2, 随着 $\cdot\text{OH}$ 对 P1 进一步进攻, 在经过羟

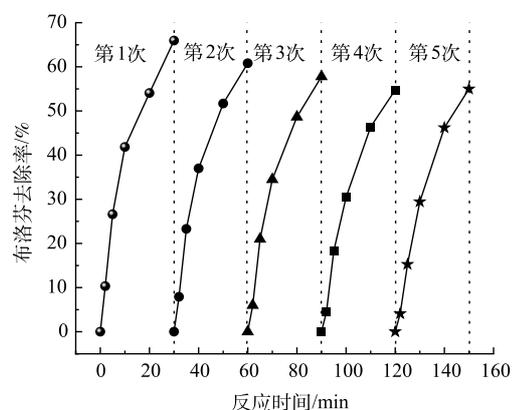


图 10 Fe-Zn-MCM-41 循环利用对 IBP 去除效果
Fig. 10 Reusability of Fe-Zn-MCM-41 for IBP removal

表 3 回用 Fe-Zn-MCM-41 的结构特征

Table 3 Textural properties of the recycled Fe-Zn-MCM-41

催化剂使用次数	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径/nm	孔容/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
第1次	831.60	3.62	0.50
第2次	817.13	3.55	0.47
第5次	782.87	3.28	0.39

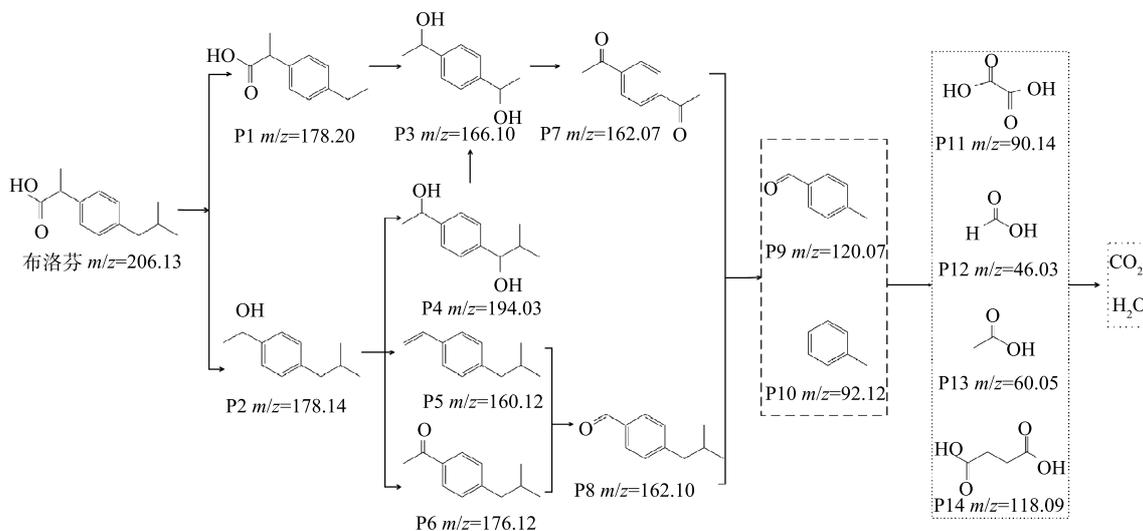


图 11 Fe-Zn-MCM-41/ O_3 降解 IBP 路径

Fig. 11 Degradation pathway of IBP by Fe-Zn-MCM-41/ O_3

基的取代和加成反应后转化为 P3, P3 通过·OH 的抽氢作用产生 P7。同时, ·OH 进攻 P2 通过羟基加成、脱水和抽氢反应后分别转化为 P4、P5 和 P6, P4 可以通过脱甲基反应产生 P3, P5 和 P6 分别通过加成反应和脱甲基反应产生 P8。P7 和 P8 在 O₃ 和·OH 的持续攻击下产生简单芳香族物质 P9 和 P10, 随着 O₃ 和·OH 的进一步氧化转化为草酸 (P11)、甲酸 (P12)、乙酸 (P13) 和琥珀酸 (P14) 等脂肪酸, 部分脂肪酸被·OH 矿化为 CO₂ 和 H₂O。

3 结论

1) 通过一步水热合成方法成功制备了 Fe 和 Zn 共掺杂的 MCM-41(Fe-Zn-MCM-41), Fe-Zn-MCM-41 保留了纯 MCM-41 较好的介孔结构和较大的比表面积。

2) Fe-Zn-MCM-41/O₃ 对 IBP 有较好的降解效果, 30 min 内对 10 mg·L⁻¹ 的 IBP 去除率可达到 65.9%, 分别是单独 O₃、MCM-41/O₃、Fe-MCM-41/O₃ 和 Zn-MCM-41/O₃ 的 2.1、2.0、1.5 和 1.4 倍。同时, Fe-Zn-MCM-41 具有较好的稳定性, 循环使用 5 次后对 IBP 去除率仍可达到 55.1%。

3) Fe 和 Zn 是 Fe-Zn-MCM-41 的活性组分, 其在 Fe-Zn-MCM-41 表面构建了双酸性中心; 基于 Fe 的中等 Lewis 酸位点有助于产生·OH_{free}, 基于 Zn 的强 Lewis 酸位点产生·OH_{ad}。·OH_{free} 和·OH_{ad} 共同作用加快了 IBP 的降解, 但·OH_{ad} 参与的界面反应贡献更大。

4) Fe-Zn-MCM-41 不仅具有较好的电子传递能力, 而且具有较强的 O₃ 亲和力。

参考文献

- [1] 罗孝俊, 麦碧娟著. 新型持久性有机污染物的生物富集[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [2] TORJESEN I. Covid-19: Ibuprofen can be used for symptoms, says UK agency, but reasons for change in advice are unclear[J]. *BMJ*, 2020, 369: 15-25.
- [3] RINOTT E, KOZER E, SHAPIRA Y, et al. Ibuprofen use and clinical outcomes in COVID-19 patients[J]. *Clinical Microbiology and Infection*, 2020, 26: 1255-1259.
- [4] BRILLAS E. A critical review on ibuprofen removal from synthetic waters, natural waters, and real wastewaters by advanced oxidation processes[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 1318-1339.
- [5] JOTHINATHAN L, HU J. Kinetic evaluation of graphene oxide based heterogenous catalytic ozonation for the removal of ibuprofen[J]. *Water Research*, 2018, 134: 63-73.
- [6] LIU N, WANG J, WU J, et al. Magnetic Fe₃O₄@MIL-53(Fe) nanocomposites derived from MIL-53(Fe) for the photocatalytic degradation of ibuprofen under visible light irradiation[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 132: 1110-11128.
- [7] LI X, MA F, LI Y, et al. Enhanced mechanisms of electrocatalytic-ozonation of ibuprofen using a TiO₂ nanoflower-coated porous titanium gas diffuser anode: Role of TiO₂ catalysts and electrochemical action in reactive oxygen species formation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 1244-1261.
- [8] HUSSAIN S, ANEGGI E, BRIGUGLIO S, et al. Enhanced ibuprofen removal by heterogeneous-Fenton process over Cu/ZrO₂ and Fe/ZrO₂ catalysts[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8: 1035-1056.
- [9] YU G, WANG Y, CAO H, et al. Reactive oxygen species and catalytic active sites in heterogeneous catalytic ozonation for water purification[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54: 5931-5946.
- [10] WANG J, CHEN H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 1352-1369.
- [11] CHEN W R, LI X K, LIU M, et al. Effective catalytic ozonation for oxalic acid degradation with bimetallic Fe-Cu-MCM-41: Operation parameters and mechanism[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017, 92: 2862-2869.
- [12] LIU D P, LIN M X, CHEN W R, et al. Enhancing catalytic ozonation activity of MCM-41 via one-step incorporating fluorine and iron: The interfacial reaction induced by hydrophobic sites and Lewis acid sites[J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 1335-1349.
- [13] RUAN Y, KONG L, ZHONG Y, et al. Review on the synthesis and activity of iron-based catalyst in catalytic oxidation of refractory organic pollutants in wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 321: 1289-1304.
- [14] FENG C, ZHAO J, QIN G, et al. Construction of the Fe³⁺-O-Mn^{3+/2+} hybrid bonds on the surface of porous silica as active centers for efficient heterogeneous catalytic ozonation[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 300: 1222-1236.
- [15] 张帆, 宋阳, 胡春, 等. 铁钛共掺杂氧化铝诱发表面双反应中心催化臭氧氧化去除水中污染物[J]. *环境科学*, 2021, 42: 2360-2369.
- [16] XIE Z, ZHOU J, WANG J, et al. Novel Fenton-like catalyst γ-Cu-Al₂O₃-Bi₁₂O₁₅C₁₆ with electron-poor Cu centre and electron-rich Bi centre for enhancement of phenolic compounds degradation and H₂O₂ utilization: The synergistic effects of σ-Cu-ligand, dual-reaction centres and oxygen vacancies[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 253: 28-40.
- [17] ZHANG F, WEI C, HU Y, et al. Zinc ferrite catalysts for ozonation of aqueous organic contaminants: phenol and bio-treated coking wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156: 625-635.
- [18] CONNELL G, DUMESIC J A. The generation of Brnsted and Lewis acid sites on the surface of silica by addition of dopant cations[J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 105: 285-298.
- [19] MENG F, ZHANG S, ZHANG M, et al. The mechanism of Ce-MCM-41 catalyzed peroxone reaction into ·OH and ·O²⁻ radicals for enhanced

- NO oxidation[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 518: 1121-1134.
- [20] ZHENG L, YU S, LU X, et al. Two-dimensional bimetallic Zn/Fe-metal-organic framework (MOF)-derived porous carbon nanosheets with a high density of single/paired Fe atoms as high-performance oxygen reduction catalysts[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 13878-13887.
- [21] FENG C, DIAO P. Nickel foam supported NiFe₂O₄-NiO hybrid: A novel 3D porous catalyst for efficient heterogeneous catalytic ozonation of azo dye and nitrobenzene[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541: 1486-1503.
- [22] HACHEMAOUI M, MOLINA C B, BELVER C, et al. Metal-loaded mesoporous MCM-41 for the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of acetaminophen[J]. *Catalysts*, 2021, 11: 219-230.
- [23] WANG B, ZHU Y, QIN Q, et al. Development on hydrophobic modification of aluminosilicate and titanosilicate zeolite molecular sieves[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 611: 1179-1192.
- [24] LI S Y, HUANG J, LI X K, et al. The relation of interface electron transfer and PMS activation by the H-bonding interaction between composite metal and MCM-48 during sulfamethazine ozonation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 1255-1269.
- [25] CHEN W R, BAO Y, LI X K, et al. Role of Si-F groups in enhancing interfacial reaction of Fe-MCM-41 for pollutant removal with ozone[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 1223-1237.
- [26] ZUO X, MA S, WU Q, et al. Nanometer CeO₂ doped high silica ZSM-5 heterogeneous catalytic ozonation of sulfamethoxazole in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411: 1250-1262.
- [27] CAI C, DUAN X, XIE X, et al. Efficient degradation of clofibrac acid by heterogeneous catalytic ozonation using CoFe₂O₄ catalyst in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 410: 1246-1264.
- [28] YU D, WU M, HU Q., et al. Iron-based metal-organic frameworks as novel platforms for catalytic ozonation of organic pollutant: Efficiency and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 456-464.
- [29] LI S Y, WANG J, YE Y, et al. Composite Si-O-metal network catalysts with uneven electron distribution: Enhanced activity and electron transfer for catalytic ozonation of carbamazepine[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 1183-1197.
- [30] REN Z, ROMAR H, VARILA T, et al. Ibuprofen degradation using a Co-doped carbon matrix derived from peat as a peroxymonosulphate activator[J]. *Environmental Research*, 2021, 193: 1105-1114.
- [31] LI Z, WANG Y, Guo H, et al. Insights into water film DBD plasma driven by pulse power for ibuprofen elimination in water: Performance, mechanism and degradation route[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 277: 1194-1121.

(责任编辑: 曲娜)

Dual acidity centers constructed by Fe and Zn co-doped MCM-41 for catalytic ozonation of ibuprofen

LIU Dongpo¹, CHEN Weirui^{1,2,3,4,*}, WANG Jing^{1,2,3,4}, LI Xukai^{1,2,3,4}, LI Laisheng^{1,2,3,4}

1. School of Environment, South China Normal University, Guangzhou, 510006, China; 2. Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education, Guangzhou, 510006, China; 3. Guangdong Provincial Engineering Technology Research Center for Drinking Water Safety, Guangzhou, 510006, China; 4. Guangdong Provincial Key Lab of Functional Materials for Environmental Protection, Guangzhou, 510006, China

*Corresponding author, E-mail: chen_2019@m.scnu.edu.cn

Abstract The application of Fe-MCM-41 as O₃ catalyst had attracted extensive attentions, but the shortcomings such as low O₃ utilization rate and poor interfacial reaction efficiency greatly limited its further application in heterogeneous catalytic ozonation. To solve these problems, Fe-Zn-MCM-41 with dual acidity centers was prepared through a one-step hydrothermal method. It was found that the apparent rate constant of IBP removal in Fe-Zn-MCM-41/O₃ was 0.035 min⁻¹ after 30 min reaction, which was 2.9, 2.9, 1.9 and 1.6 times of O₃ alone, MCM-41/O₃, Fe-MCM-41/O₃ and Zn-MCM-41/O₃, respectively. XRD, N₂ adsorption-desorption, TEM and XPS results indicated that Fe and Zn successfully entered the framework of MCM-41 and acted as medium acid sites and strong acid sites, respectively. The medium acid sites produced more ·OH_{free} to accelerate the bulk reaction, and the strong acid sites generated more ·OH_{ad} bonding on the surface of Fe-Zn-MCM-41 to promote the interfacial reaction. LSV and EIS showed that Fe-Zn-MCM-41 not only possessed a better electron transfer ability, but also had a stronger affinity with O₃ than others. The IBP removal still could reach 55.1% in Fe-Zn-MCM-41/O₃ after five recycles, which indicated that Fe-Zn-MCM-41 had a better recycling ability. This work provided a reference for the study of heterogeneous catalytic ozonation and its applications in environmental remediation.

Keywords catalytic ozonation; iron-zinc bimetal modification; ibuprofen; Lewis acidity; MCM-41