

杭锦 2[#] 土的光谱特征及非均相 Fenton 反应机理

刘正江¹, 张前程², 马惠言^{2*}, 刘聚明²

1. 内蒙古工业大学轻工与纺织学院, 内蒙古 呼和浩特 010080
2. 内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010051

摘要 杭锦 2[#] 土是内蒙古鄂尔多斯杭锦旗地区发现的层状含铁天然矿物, 利用 X 射线衍射、吡啶吸附红外光谱及 X 射线光电子能谱技术对样品的性质进行了表征。X 射线光电子能谱表明杭锦 2[#] 土骨架结构中 Si 和 Al 原子结合能与标准硅氧四面体和铝氧八面体中 Si 和 Al 结合能相比明显增加, 表面存在 Lewis 酸位和 Brönsted 酸位, 且杭锦 2[#] 土中铁物种以 Fe(III) 和 Fe(II) 形式存在于骨架结构中; 非均相 Fenton 反应中杭锦 2[#] 土的 Fe(II) 可与 H₂O₂ 反应生成自由基(·OH)与 Fe(III), 但反应速率慢且难以循环。酸活化后杭锦 2[#] 土中 Si 和 Al 的结合能进一步增加, 铁物种部分转变为非结构铁并以 Fe³⁺ 与 Fe²⁺ 转移到样品表面; X 射线光电子能谱、吡啶红外和氨气程序升温表征表明酸活化杭锦 2[#] 土表面 Lewis 酸位和 Brönsted 酸位增多; 非均相 Fenton 反应中, 酸活化杭锦 2[#] 土表面 Fe³⁺ 与 Fe²⁺ 可与 H₂O₂ 循环反应, 不断生成·OH 并对甲基橙进行降解, 且活化杭锦 2[#] 土表面 Brönsted 酸能够提供质子将 H₂O₂ 包围, 抑制其分解生成 HO₂⁻ 并提供更多的·OH, Lewis 酸能增加杭锦 2[#] 土表面吸附氧(O_{ad})含量, 而 Fe²⁺ 可被 O_{ad} 氧化为 Fe³⁺, 促进 Fe²⁺/Fe³⁺ 之间的循环, 同时在氧化过程中电子转移到 O_{ad} 形成 O₂⁻, O₂⁻ 能够与 Brönsted 酸提供的质子反应形成·OH, ·OH 与 O₂⁻ 均为氧化性自由基, 能够提升活化杭锦 2[#] 土非均相 Fenton 反应活性。此外, X 射线衍射表明酸活化使杭锦 2[#] 土中 CO₃²⁻ 转化为对 Fenton 反应负面影响更小的 SO₄²⁻ 进而提升其非均相 Fenton 反应活性。

关键词 杭锦 2[#] 土; 光谱特征; 酸性位; 非均相 Fenton 反应

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)11-3512-06

引言

高级氧化法, 如 Fenton 氧化、化学氧化、光催化氧化、电催化氧化等因对难降解有机污染物处理彻底而备受关注。其中 Fenton 氧化因操作简单、氧化能力强被大量研究^[1]。经典均相 Fenton 反应由 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 反应生成·OH 对污染物进行降解, 但 Fe²⁺ 消耗量大、易产生 Fe³⁺ 污染且难以回收, 在实际应用中受限^[2]。为此研究者将目光转向非均相 Fenton 试剂, 有研究表明含铁天然矿物可作为非均相 Fenton 试剂用于污水处理且易于分离可重复利用^[3]。如黄铁矿表面缺陷能够吸附 O₂ 和 H₂O 并向溶液中释放 SO₄²⁻ 和 Fe²⁺, 后者与 H₂O₂ 反应生成强氧化性·OH 对污染物进行去除^[4]; 水铁矿作为非均相 Fenton 试剂可高效活化 H₂O₂ 生成·OH

对有机污染物进行氧化降解^[5]; 磁铁矿中八面体位同时存在 Fe²⁺ 和 Fe³⁺, 两者可发生可逆氧化还原反应, 不断循环分解 H₂O₂ 产生·OH 对污染物进行降解^[6]; 针铁矿作为非均相 Fenton 试剂能够对水溶液中的氧氟沙星进行有效降解^[7]; 活化赤铁矿在非均相 Fenton 反应中可对二氯苯酚进行有效降解^[8]。

杭锦 2[#] 土为内蒙古鄂尔多斯杭锦旗地区发现的含铁天然矿物, 含铁量约 1.64% (Atomic%)。杭锦 2[#] 土表面由生长缺陷形成的负电荷中心可吸附 K⁺, Na⁺, Ca²⁺ 等金属离子, 且负电荷中心使其有一定的离子交换容量, 常被用作吸附剂和脱色剂^[9]。目前关于杭锦 2[#] 土非均相 Fenton 反应的研究报道还很少, 但作为含铁丰富且表面缺陷较多的天然矿物, 杭锦 2[#] 土是极具应用潜力的非均相 Fenton 试剂。

本研究将杭锦 2[#] 土作为非均相 Fenton 试剂, 利用 X 射

收稿日期: 2020-11-01, 修订日期: 2021-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(20966006), 内蒙古自治区自然科学基金项目(2018MS02018), 内蒙古工业大学科学研究项目(ZZ201904), 内蒙古工业大学博士启动基金项目(BS201943)资助

作者简介: 刘正江, 1988 年生, 内蒙古工业大学轻工与纺织学院讲师 e-mail: zhengjliu@imut.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: mhy@imut.edu.cn

线衍射对活化前后杭锦 2[#] 土的结构和晶相变化进行表征, 采用 X 射线光电子能谱对活化前后杭锦 2[#] 土的化学组成、各元素的化学状态进行分析, 选取吡啶红外光谱与氮程序升温脱附结合分析活化前后杭锦 2[#] 土表面的酸性与酸量, 以光谱表征结果分析探究杭锦 2[#] 土中各元素化学状态和表面酸性对其非均相 Fenton 反应催化 H₂O₂ 生成 ·OH 性能的影响。

1 实验部分

1.1 杭锦 2[#] 土样品的制备

将天然杭锦 2[#] 土 (Hangjin2[#] Clay, HC) 进行洗涤、浮选, 制备杭锦 2[#] 土样品; 选取硫酸溶液对杭锦 2[#] 土进行活化, 杭锦 2[#] 土按固/液比 1:10 (g·mL⁻¹) 加入硫酸溶液中 (5% Wt), 90 °C 搅拌 3 h, 过滤干燥即得活化杭锦 2[#] 土 (Activated Hangjin2[#] Clay, AHC)。

1.2 仪器及参数

X 射线衍射 (XRD) 分析采用 PANalytical Empyrean 型 X 射线衍射仪; X 射线光电子能谱 (XPS) 用日本 Ulvac-Phi 公司 PHI5000 Versa Probe 型光电子能谱仪检测, 数据参照 C (1s) 峰值 (284.8 eV) 进行校正, 以 XPS peak v4.1 软件对 XPS 高分辨谱图进行拟合; 吡啶吸附红外光谱 (Py-FTIR) 用 Thermo Nicolet NEXUS 型红外光谱仪检测; 氮程序升温脱附 (NH₃-TPD) 使用天津先权公司 TP-5080 型全自动多用吸附仪。

1.3 活性评价

甲基橙 (20 mg·L⁻¹) 溶液为模拟污染物在非均相 Fenton 反应中评价杭锦 2[#] 土的催化性能。取 0.1 g 杭锦 2[#] 土样品置于甲基橙溶液中, 吸附平衡后加入 0.2 mmol H₂O₂ 进行反应。每 5 min 取 3 mL 反应溶液以水系微孔滤膜 (孔径 0.22 μm) 滤去固体颗粒, 使用 TU1901 型分光光度计于 365 nm 处测定溶液吸光度, 降解效率 $\eta = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$, 式中: A₀ 为反应开始前溶液的吸光度, A 为反应任一时间后溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为杭锦 2[#] 土与酸化杭锦 2[#] 土的 XRD 谱图, 与杭锦 2[#] 土相比, 酸化杭锦 2[#] 土中方解石 ($2\theta = 29.57^\circ, 39.53^\circ$, JCPDS, No. 03-0612) 的衍射峰明显减弱; 且出现硫酸钙的衍射峰, 说明酸化使方解石被溶解并形成硫酸钙。杭锦 2[#] 土中 SiO₂ ($2\theta = 20.86^\circ, 26.64^\circ$, JCPDS No. 03-0444) 的特征衍射峰强度变化不大, 说明酸化未对杭锦 2[#] 土硅氧四面体结构形成明显影响。但酸化使杭锦 2[#] 土中长石 ($2\theta = 27.52^\circ$, JCPDS, No. 02-0472) 的衍射峰强度减弱, 表明杭锦 2[#] 土中部分结构不稳定物质被溶出, 部分离子的结合状态发生了变化。

2.2 杭锦 2[#] 土 XPS 分析

图 2(a-d) 分别为杭锦 2[#] 土中 Si(2p), O(1s), Al(2p),

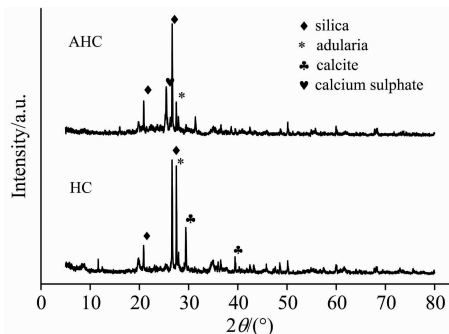


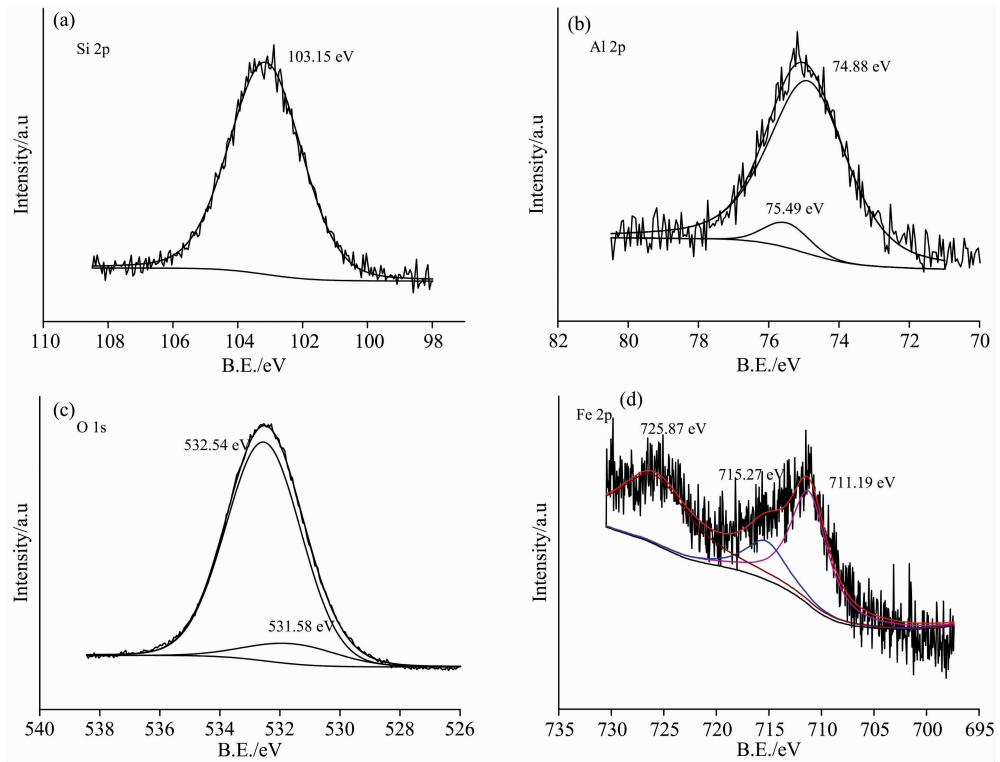
图 1 杭锦 2[#] 土和活化杭锦 2[#] 土的 XRD 分析

Fig. 1 XRD analysis of Hangjin2[#] clay and activated Hangjin2[#] clay

Fe(2p) 的高分辨 XPS 谱图。由图 2(a) 知杭锦 2[#] 土硅氧四面体中 Si 的结合能 (103.15 eV) 与 SiO₂ 中 Si(2p) 的标准结合能 (102.6 eV) 相比增加 0.45 eV, 说明杭锦 2[#] 土中 Si 原子周围电子云密度减小, 电子发生离域。图 2(b) 中 74.88 eV 处结合能为杭锦 2[#] 土铝氧八面体结构中的非稳态 Al, 75.49 eV 处结合能说明杭锦 2[#] 土中 Al 除形成 Si—O—Al 外还存在 Al—OH, 说明杭锦 2[#] 土表面有少量 Brönsted 酸。杭锦 2[#] 土中 O(1s) 可拟合为 532.54 和 531.58 eV 处的两个峰 [图 2(c)], 532.54 eV 处为 Si—O—Si 和 Si—O—H 的混合吸收峰, 531.58 eV 为杭锦 2[#] 土中 Si—O—Al 的特征吸收峰, Si—O—H 的存在表明杭锦 2[#] 土中存在 Lewis 酸位。图 2(d) Fe(2p) 高分辨 XPS 谱图中 711.19 eV 处为八面体中 Fe(III) 的特征吸收峰^[10], 715.27 eV 处为 Fe(II) 的特征峰^[10-11], 说明杭锦 2[#] 土中 Fe 的主要存在形态为 Fe(III), 但含有少量的 Fe(II)。

2.3 活化杭锦 2[#] 土 XPS 分析

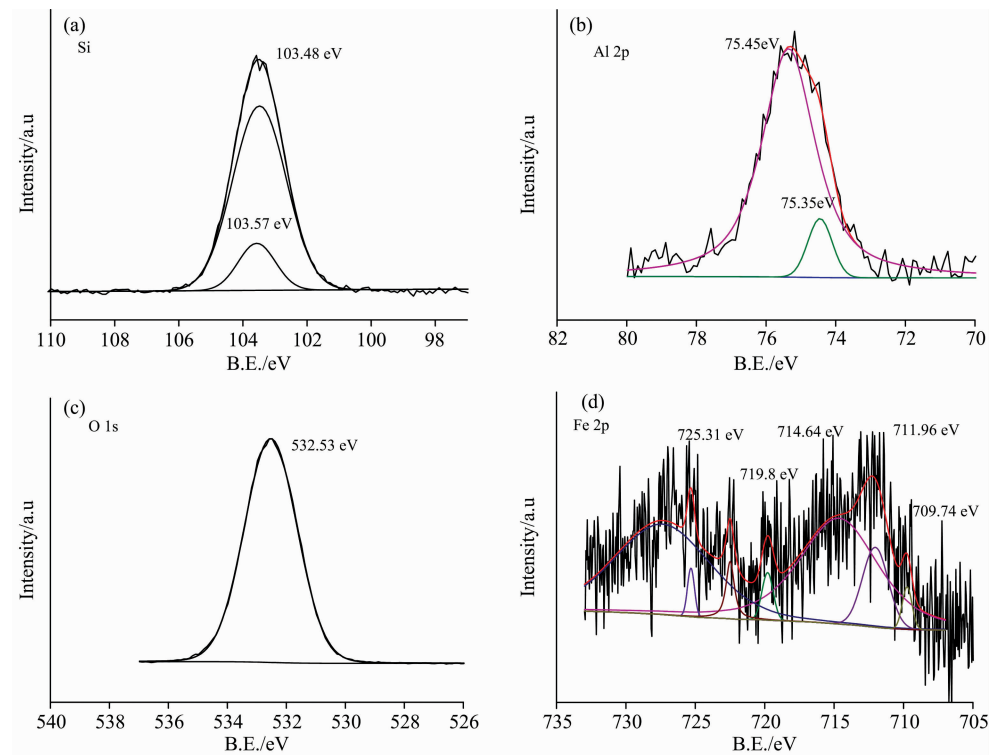
图 3(a-d) 分别为活化杭锦 2[#] 土 Si(2p), Al(2p), O(1s) 及 Fe(2p) 的 XPS 精细谱图。图 3(a) 中酸活化杭锦 2[#] 土 Si(2p) 的结合能为 103.48 和 103.57 eV, 与杭锦 2[#] 土 Si(2p) 结合能 (103.15 eV) 相比增加且分为两个峰, 表明酸活化使杭锦 2[#] 土硅氧四面体结构发生变化; 图 3(b) 中活化杭锦 2[#] 土 Al(2p) 的结合能为 75.35 和 75.45 eV; 说明酸活化使杭锦 2[#] 土中非稳态 Al (74.88 eV) 减少, 与 OH⁻ 结合的 Al(Al—OH, 75.49 eV) 增加, 杭锦 2[#] 土表面 Brönsted 酸含量增加。XPS 峰面积 (表 1) 同样证明酸化使部分 Al 溶出富集于样品表面。由图 3(c) 酸活化杭锦 2[#] 土中 O(1s) 由杭锦 2[#] 土中 532.54 和 531.58 eV 的两个峰变为 532.53 eV 处的单峰, 表明酸活化使杭锦 2[#] 土中 Si—O—H 增多, Lewis 酸位进一步加强。由图 3(d) 知活化杭锦 2[#] 土中 Fe(2p) 在 709.74, 714.64, 719.8, 727.42, 725.31, 711.96 和 722.52 eV 处出现了多个峰, 其中 711.9 eV 处为 Fe(2p_{3/2}) 特征峰, 719.8 eV 处为 Fe(2p_{3/2}) 的特征峰, 725.31 eV 处为 Fe(2p_{1/2}) 的特征峰, Fe(2p_{3/2}) 和 Fe(2p_{1/2}) 结合能间距大于 13 eV, 证实 Fe³⁺ 的存在^[12], 714.64 和 709.74 eV 处为 Fe²⁺ 的特征峰^[13], 说明活化使杭锦 2[#] 土中的铁物种由层间迁移至表面, 由结构铁转变为非结构铁。表 2 为酸活化前后杭锦 2[#] 土中 Fe(II) 和 Fe²⁺ 的峰面积, 可知活化后样品表面 Fe²⁺

图 2 杭锦 2[#] 土 XPS 精细图谱

(a): Si(2p); (b): Al(2p); (c): O(1s); (d): Fe(2p)

Fig. 2 XPS spectra of Hangjin2[#] clay

(a): Si(2p); (b): Al(2p); (c): O(1s); (d): Fe(2p)

图 3 活化杭锦 2[#] 土 XPS 精细图谱

(a): Si(2p); (b): Al(2p); (c): O(1s); (d): Fe(2p)

Fig. 3 XPS spectra of activated Hangjin2[#] clay

(a): Si(2p); (b): Al(2p); (c): O(1s); (d): Fe(2p)

表 1 活化前后杭锦 2[#] 土中 Al(2p) 的峰面积

Table 1 Peak area of Al(2p) in Hangjin2[#] clay before and after activation

样品	元素	峰位置	峰面积
杭锦 2 [#] 土	Al(2p)	74.88	3 775.847
		75.49	257.602
活化杭锦 2 [#] 土	Al(2p)	709.74	3 119.518
		714.64	265.771

表 2 活化前后杭锦 2[#] 土中 Fe(II) 和 Fe²⁺ 的峰面积

Table 2 Peak area of Fe(II) and Fe²⁺ in Hangjin2[#] clay before and after activation

样品	元素	峰位置	峰面积
杭锦 2 [#] 土	Fe(II)	715.27	3 472.168
活化杭锦 2 [#] 土	Fe ²⁺	709.74	193.548
		714.64	4 780.106

2.4 杭锦 2[#] 土 Py-FTIR 和 NH₃-TPD 分析

的峰面积明显增加, 进一步证实活化使杭锦 2[#] 土中的铁由层间迁移至表面。为进一步证明活化前后杭锦 2[#] 土表面酸性位点的存在, 对酸活化前后杭锦 2[#] 土进行 Py-FTIR 和 NH₃-TPD 表征, 结果如图 4 和图 5。由图 4 知, 杭锦 2[#] 土表面有明显 Lewis 酸性位和少量的 Brönsted 酸位, 活化后杭锦

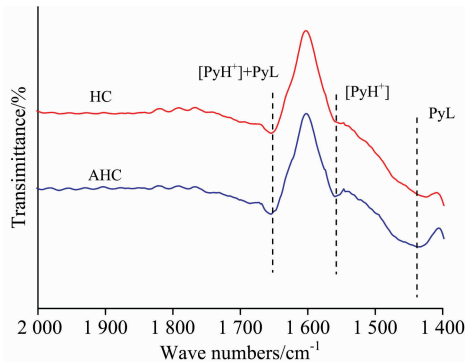


图 4 杭锦 2[#] 土和活化杭锦 2[#] 土的 Py-FTIR 分析

Fig. 4 Py-FTIR analysis of Hangjin2[#] clay and activated Hangjin2[#] clay

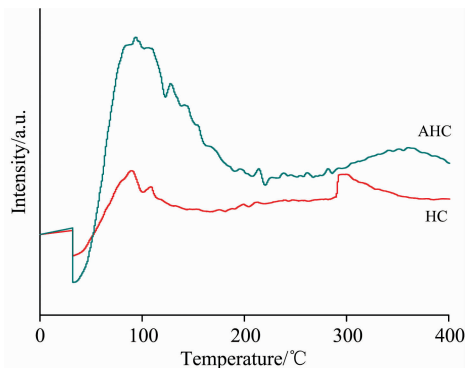


图 5 杭锦 2[#] 土和活化杭锦 2[#] 土的 NH₃-TPD 分析

Fig. 5 NH₃-TPD analysis of Hangjin2[#] clay and activated Hangjin2[#] clay

2[#] 土表面 Lewis 酸位和 Brönsted 酸位增多。同时, 活化前后杭锦 2[#] 土的 NH₃-TPD 分析(图 5)证明活化杭锦 2[#] 土表面酸强度明显增加, 与杭锦 2[#] 土的吡啶红外和 XPS 分析结果一致, 证明杭锦 2[#] 土经酸活化后表面 Lewis 酸性位和 Brönsted 酸性位明显增多。

2.5 催化性能评价与机理分析

图 6 为活化前后杭锦 2[#] 土非均相 Fenton 反应对溶液中甲基橙的降解结果。由图知 40 min 内杭锦 2[#] 土和 H₂O₂ 在酸性条件下对甲基橙的降解率为 39%; 活化杭锦 2[#] 土和 H₂O₂ 同时存在对甲基橙的降解可达 98%。

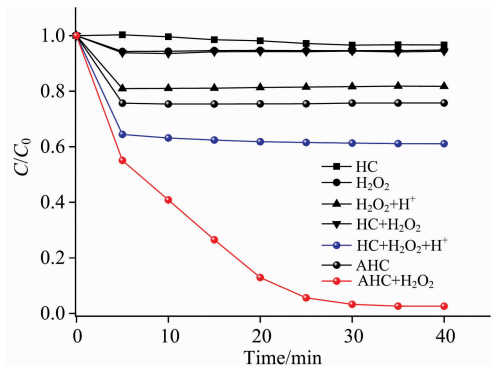


图 6 杭锦 2[#] 土和活化杭锦 2[#] 土的催化活性
Fig. 6 Catalytic performance of Hangjin2[#] clay and activated Hangjin2[#] clay

非均相 Fenton 过程中, 杭锦 2[#] 土中的 ≡Fe(II) 可与 H₂O₂ 反应生成 ·OH 和 Fe(III), 但反应速率较慢且 Fe(III) 难以与 H₂O₂ 再次反应形成 Fe(II), 故杭锦 2[#] 土非均相 Fenton 反应对甲基橙的降解率较低。杭锦 2[#] 土经硫酸活化后, 铁物种以 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 形式存在, 且活化使杭锦 2[#] 土表面 Lewis 酸和 Brönsted 酸含量增加。非均相 Fenton 反应中, Fe²⁺/Fe³⁺ 可与 H₂O₂ 循环反应生成 ·OH 并对污染物进行降解。Brönsted 酸能够提供质子(H⁺), 当 H₂O₂ 被 H⁺ 包围时, 其分解产生 HO₂⁻ 的反应会被抑制, 进而提供更多的 ·OH; Lewis 酸能增加催化剂表面吸附氧(O_{ad})含量, Fe²⁺ 能被 O_{ad} 氧化为 Fe³⁺, 进一步促进 Fe²⁺/Fe³⁺ 之间的循环, 在氧化过程中, 电子转移到 O_{ad} 形成 O₂⁻, O₂⁻ 能够与 Brönsted 酸提供的质子反应形成 ·OH, 具体流程如图 7 所示。最为重要的是, 酸活化使杭锦 2[#] 土中方解石的 CO₃²⁻ 转变为硫酸钙中的 SO₄²⁻, 而非均相 Fenton 中 SO₄²⁻ 对反应的负面影响远小于 CO₃²⁻, 进一步解释了活化杭锦 2[#] 土的反应活性为何要好于杭锦 2[#] 土^[14]。

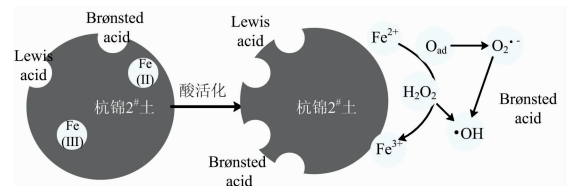


图 7 活化杭锦 2[#] 土非均相 Fenton 反应机理
Fig. 7 Heterogeneous Fenton reaction mechanism of activated Hangjin2[#] clay

3 结 论

利用 XPS, XRD 和 Py-FTIR 等光谱分析手段对活化前后的杭锦 2[#] 土进行表征, 结果表明杭锦 2[#] 土表面存在 Lewis 酸和 Brönsted 酸, 且杭锦 2[#] 土中铁物种以 Fe(III) 和 Fe(II) 形式存在于骨架结构中。酸活化后杭锦 2[#] 土骨架结

构中的非稳态 Si 和 Al 溶出, 活化杭锦 2[#] 土表面 Lewis 酸和 Brönsted 酸增多, 同时杭锦 2[#] 土骨架结构中的 $\equiv\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\equiv\text{Fe}(\text{II})$ 迁移至表面以 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 形式存在。非均相 Fenton 反应中, 活化杭锦 2[#] 土表面的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 可与 H_2O_2 循环反应促使 $\cdot\text{OH}$ 不断生成, 且 Lewis 酸能促进 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环, Brönsted 酸可提供质子包围 H_2O_2 , 抑制其分解产生 HO_2^- , 为反应提供更多的 $\cdot\text{OH}$ 。

References

- [1] Zhang A Y, Lin T, He YY, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 311(5): 81.
- [2] Lai C, Huang F, Zeng G, et al. *Chemosphere*, 2019, 224: 910.
- [3] Sun Fuwei, Liu Haibo, Wang Hanlin, et al. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134293.
- [4] Huang X, Zhu T, Duan W, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 1.
- [5] Xie H, Luo M, Huang W, et al. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44: 7602.
- [6] Munoz M, De Pedro Z M, Casas J A, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176-177: 249.
- [7] Liu G, Zhang Y, Yu H, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122783.
- [8] Bel Hadjltaief H, Sdiri A, Ltaief W, et al. *Comptes Rendus Chimie*, 2017, 21(3-4): 253.
- [9] Yu Y, Chen N, Wang D, et al. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2017, 36(5): 1323.
- [10] Chen P, Ma Y, Kang M, et al. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2020, 217: 106208.
- [11] Guo Y, Ali Rashad, Zhang X, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155075.
- [12] Bing J, Hu C, Nie Y, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49: 1690.
- [13] Liu R, Zhang Y, Duan L, et al. *Ceramics International*, 2020, 46: 1.
- [14] Yao Y, Chen H, Qin J, et al. *Water Res.*, 2016, 101: 281.

Spectral Characteristics of Hangjin2[#] Clay and Its Mechanism in Heterogeneous Fenton Reaction

LIU Zheng-jiang¹, ZHANG Qian-cheng², MA Hui-yan^{2*}, LIU Ju-ming²

1. School of Light Industry and Textile, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010080, China

2. School of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, China

Abstract Hangjin2[#] clay is a layered iron-bearing natural mineral found in Ordos, Inner Mongolia. In succession, X-ray diffraction, pyridine adsorption Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were used to characterize Hangjin2[#] clay. X-ray photoelectron spectroscopy results indicated that Fe in Hangjin2[#] clay skeleton structure mainly exists as Fe(III) and Fe(II). Moreover, the binding energy of Si and Al in Hangjin2[#] clay has increased significantly compared with the standard binding energy of Si and Al in silicon-oxygen tetrahedron and octahedron aluminum oxygen, which indicated the presence of Lewis and Brönsted acid sites. In heterogeneous Fenton reaction, structural iron in Hangjin2[#] clay could react with H_2O_2 to produce $\cdot\text{OH}$ to degrade methyl orange, but the rate is slow and difficult to cycle. After acid activation, Si and Al's increased binding energy in activated Hangjin2[#] clay has been confirmed, and iron in activated Hangjin2[#] clay has transformed into non-structural iron which coexists in the form of Fe^{2+} and Fe^{3+} . Whatsmore, the increase Lewis acid and Brönsted acid sites on activated Hangjin2[#] clay surface have been confirmed by the characterization of X-ray photoelectron spectroscopy, pyridine infrared, and ammonia temperature-programmed desorption. After activation, Fe^{3+} and Fe^{2+} could circularly react with H_2O_2 to continuously generate $\cdot\text{OH}$ to degrade methyl orange. Furthermore, Brönsted acid sites on the activated Hangjin2[#] clay surface could provide protons to surround H_2O_2 , and the formation reaction of HO_2^- will be inhibited. Lewis acid sites on activated Hangjin2[#] clay surface could increase adsorption oxygen content. Moreover, Fe^{2+} can be oxidized by adsorption oxygen to form Fe^{3+} , promoting the circulation between $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Furthermore, in the oxidation process, the electron could transfer to adsorption oxygen to form O_2^- which can be reacted with protons provided by Brönsted acid sites to form $\cdot\text{OH}$. These $\cdot\text{OH}$ and O_2^- are oxidizing radicals, which could improve the reaction activity of Hangjin2[#] clay in

heterogeneous Fenton reactions. In addition, X-ray diffraction analysis indicated that acid activation could convert CO_3^{2-} to SO_4^{2-} , while SO_4^{2-} has a less negative effect on Fenton reaction compared with CO_3^{2-} .

Keywords Hangjin2# clay; Spectral Characteristic; Acid sites; Heterogeneous Fenton reaction

(Received Nov. 1, 2020; accepted Mar. 6, 2021)

* Corresponding author