



类水滑石衍生物催化臭氧氧化甲苯 综合实验设计

孙也^{1,2}, 李梦歆¹, 蒋焯鑫¹, 李海丹¹, 洪威^{1,2}, 朱天乐^{1,2*}

(1. 北京航空航天大学空间与环境学院, 北京 102206; 2. 北京航空航天大学北京市环境工程教学示范中心, 北京 102206)

摘要: 为提升本科生实验教学水平, 基于化学前沿成果服务于大气污染治理的理念, 设计了类水滑石衍生物催化剂催化臭氧氧化 VOCs 中具有代表性的苯系污染物甲苯的综合实验。学生自主设计实验方案, 采用不同制备方法结合高温煅烧技术制备类水滑石衍生物催化剂, 并对其进行 X 射线衍射 XRD、扫描电子显微镜 SEM、比表面积检测方法 BET、H₂ 程序升温还原 H₂-TPR、NH₃ 程序升温脱附 NH₃-TPD、电子顺磁共振 EPR 等结构和理化性质表征。实验帮助学生理解材料化学在环保领域的实际应用, 教会学生使用仪器分析手段解密构效关系, 培养学生“宏微结合”的创新思维, 也为科研课堂的开展提供了新思路。

关键词: 综合实验设计; 催化臭氧氧化; 甲苯; 类水滑石

中图分类号: X511

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20230314

Comprehensive Experimental Design on Catalytic Ozonation of Toluene over the Hydrotalcite-derived Catalysts

SUN Ye^{1,2}, LI Mengxin¹, JIANG Xinxin¹, LI Haidan¹, HONG Wei^{1,2}, ZHU Tianle^{1,2*}

(1. School of Space and Environment, Beihang University, Beijing 102206, China; 2. Beijing Experimental Demonstration Center of Environmental Engineering Education, Beihang University, Beijing 102206, China)

Abstract: In order to improve the experimental teaching level, based on the concept of serving air pollution control with material chemistry, a comprehensive experiment of catalytic ozonation of toluene using hydrotalcite-derived catalysts was designed. The experimental plans were designed by students independently, and different preparation methods combined with the high-temperature calcination technology could be selected according to different plans. Modern instrumental analysis methods such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), BET, H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR), NH₃-temperature programmed desorption (NH₃-TPD), and electron paramagnetic resonance (EPR), were used to characterize physicochemical characterization from the microscopic point of view. This experiment helps students understand the application of materials chemistry in the field of environmental engineering, which is helpful to improve students' macro-micro combination ability to think innovatively and stimulating students' interest in scientific research.

Key words: comprehensive experimental design; catalyzes ozone oxidation; toluene; hydrotalcite

无机化学、分析化学是环境保护专业人才培养过程的必修课, 是固体废弃物、废水、大气污染控制等专业课程的理论基础, 对打赢“蓝天碧水净土保卫战”具有重要的支撑作用和指导意义^[1-2]。

催化材料合成及催化作用是无机化学重要的研究领域之一, 借助不同催化剂的催化作用消除环境污染的方法为我国环境保护事业提供了强有力的技术支撑^[3]。选择性催化还原 (selective catalytic reduction, SCR) 脱硝系统上的 V₂O₅-

收稿日期: 2023-06-24; 修回日期: 2023-11-25

基金项目: 国家重点研发计划“典型场景室内空气与餐饮油烟污染控制支撑技术及应用示范”项目 (2017YFC0211800); 北京航空航天大学教学改革项目 (XJZD202130-1); 教育部产学合作协同育人项目 (202002200008)。

作者简介: 孙也(1985-), 女, 博士, 高级实验师, 主要从事实验教学与环境污染控制技术方面的研究。

* 通信作者: 朱天乐(1963-), 男, 博士, 教授, 主要从事大气污染控制技术方面的研究。E-mail: zhutl@buaa.edu.cn

WO₃(MoO₃)/TiO₂ 系列催化剂可以有效将 NO_x 还原成无毒无害的 N₂, 已成为电厂等企业广泛使用的成熟工业技术^[4]; 三效催化剂可净化汽车尾气中烃类、CO 和 NO_x, 已在汽油车领域广泛应用^[5]; 异相 Fenton 催化氧化和光催化氧化技术在水处理领域也具有广阔的应用前景^[6]。

VOCs 广泛存在于工业废气中, 对大气环境和人体神经具有强烈的毒性和刺激性, 随着工业的发展, VOCs 浓度有持续升高的趋势, 特别是代表性苯系污染物甲苯的净化问题亟须解决^[7]。在常见的 VOCs 处理工艺中, 臭氧氧化工艺环境友好、反应条件温和、处理效率高、范围广, 具有广泛的应用潜力, 但该技术存在催化剂失活等问题, 因此开发新型高效催化剂是该技术推广的关键。

本文以解决甲苯净化的实际复杂问题为切入点, 设计了类水滑石衍生物催化剂催化臭氧氧化甲苯的综合实验。以科研课堂为载体, 模拟完整的微课题科学研究过程, 学生独立完成文献检索、方案设计、实验操作、实验报告答辩等环节。在实验过程中, 学生学会使用多种仪器分析技术, 从微观视角分析宏观现象, 对提高学生的高阶思维和科研兴趣, 形成“宏微结合”的创新思维具有重要意义。

1 实验原理及设计

水滑石 [Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O] 是一种典型的阴离子粘土矿物, 具有单晶及层状结构, 是均相催化反应催化剂的最佳前驱体之一。水滑石的镁或铝元素被其他两种以上金属元素同晶类质替代后, 即生成新的类水滑石衍生物, 其与水滑石保持类似的结构, 但具有稳定性高、晶体粒径均匀、比表面积大、酸碱双功能和抗烧结等特点, 催化能力各异, 在环保领域具有巨大的应用前景^[8]。

类水滑石催化臭氧氧化甲苯的方案设计, 是从利用臭氧的高级氧化能力出发。研究发现尽管臭氧对于大部分有机物都有氧化能力, 但在单纯臭氧作用下有机物很难彻底氧化, 且生成的中间副产物会造成二次污染。因此, 利用催化剂协同臭氧降解甲苯, 一方面通过引入合适比例的其他元素, 可优化改性类水滑石催化剂, 获得更大比表面积、丰富的氧空位含量和优异的氧化还原性能。此外可实现催化剂表面产生丰富的酸性位,

有效促进甲苯在催化剂表面的吸附, 有利于臭氧分子与催化剂表面的氧空位接触并发生反应, 从而生成更丰富的活性氧物种, 将甲苯全部转变为小分子的 CO₂ 和 H₂O, 实现有机物的彻底净化, 实验原理如图 1 所示。

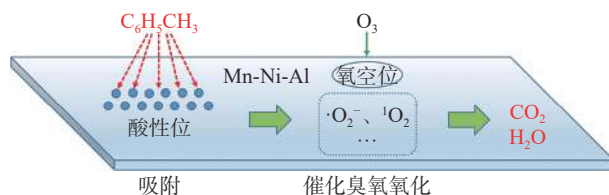


图 1 类水滑石衍生物催化剂催化臭氧氧化甲苯实验原理

2 实验教学组织

北京航空航天大学科研课堂是培养方案中重要的本科实验课程, 依托北航科研实验室, 打造出“科研导师、实验室开放日、微课题”三位一体的规格化课程, 是培养创新性人才的重要手段。科研课堂课程一般为 32 学时, 记 2 学分, 课程周期为一学期, 每门科研课堂接收 3~5 名本科生选课。

实验以科研课堂为载体, 强调科研全过程训练。实验组织形式包括文献综述、选题、开题、研讨、中期检查、展示、结题答辩环节, 模拟完整的微课题科学研究过程, 体现综合性和设计性。在实验方案设计时, 学生可根据文献综述情况选择合适的 2~3 种金属元素作为同晶类质替代元素以及选择合适的制备方法和性能评价反应条件。不同元素的引入、引入元素的含量、合成反应条件、活性评价空速等因素均直接影响催化剂结构表征结果和甲苯降解率, 教师根据学生方案的可行性进行优化指导。

实验旨在帮助学生掌握类水滑石衍生物等催化材料的作用原理及合成方法, 理解共沉淀法结合高温煅烧技术制备催化剂的方法及注意事项, 学会 XRD、SEM、BET、H₂-TPR、NH₃-TPD、EPR 表征技术的使用方法与谱图分析, 掌握用 PPT 科学答辩的方法和注意事项。

3 综合实验案例

某实验小组通过文献调研, 确定选用 Ni、Mn、Al 三种元素, 采用共沉淀法进行制备 NiMnAl 类水滑石衍生物催化材料。

3.1 材料与方法

3.1.1 试剂及仪器

试剂:六水合硝酸镍(LR, ≥98%, Aladdin), 乙醇(GC, ≥99.8%, Aladdin), 四水合硝酸锰(AR, ≥99.9, Aladdin), 氯化钠(LR, ≥99.5%, Aladdin), 九水合硝酸铝(LR, ≥99.0%, Aladdin), 氢氧化钠(LR, ≥99.5%, Aladdin), 无水碳酸钠(GR, ≥99.8%, Aladdin), 甲苯(ACS, ≥99.5%, Sigma)。

仪器:质量流量计, 温控仪, 磁力搅拌器, 气氛炉, 马弗炉, 烘箱, 臭氧发生器, 臭氧检测仪, 气相色谱分析仪, X射线衍射分析仪, 微观形貌分析仪, 比表面积和孔结构分析仪, 化学吸附仪, 湿度计。

3.1.2 催化剂的制备

根据计算, 将不同比例的硝酸镍、硝酸锰和硝酸铝共同溶于 100 mL 去离子水, 形成 1.5 mol/L 的混合盐溶液; 将 0.15 mol 的氢氧化钠和 0.1 mol 的无水碳酸钠溶于 100 mL 去离子水中得到混合碱

溶液; 将 0.1 mol 的氯化钠溶解在 100 mL 去离子水中, 并转移至 250 mL 三口烧瓶内; 三口烧瓶置于 40 °C 水浴, 以 100 mL/min 的流速持续通入氮气; 将混合均匀的镍锰铝硝酸盐溶液缓慢滴入三口烧瓶中, 同时加入混合碱溶液使反应体系 pH 维持在 9~10 之间; 滴加完毕后继续在 40 °C 下搅拌老化 6 h; 将老化后的溶液进行抽滤得到沉淀物, 用去离子水洗涤至中性后再使用无水乙醇抽滤洗涤 2~3 次; 将滤饼在 60 °C 条件下烘干得到一系列类水滑石前驱体, 记作 $Ni_xMn_{10-x}Al_5-LDH(x=0, 3, 5, 7)$ 。将前驱体研磨成均匀粉末后放入马弗炉中, 以 1 °C/min 的升温速率从室温加热到 400 °C 并煅烧 6 h, 得到镍锰铝水滑石衍生物氧化物催化剂, 记作 $Ni_xMn_{10-x}Al_5-LDO(x=0, 3, 5, 7)$ 。

3.1.3 催化臭氧氧化甲苯性能评价

催化性能评价实验系统如图 2 所示, 包括配气系统、吸附装置和检测系统三部分。

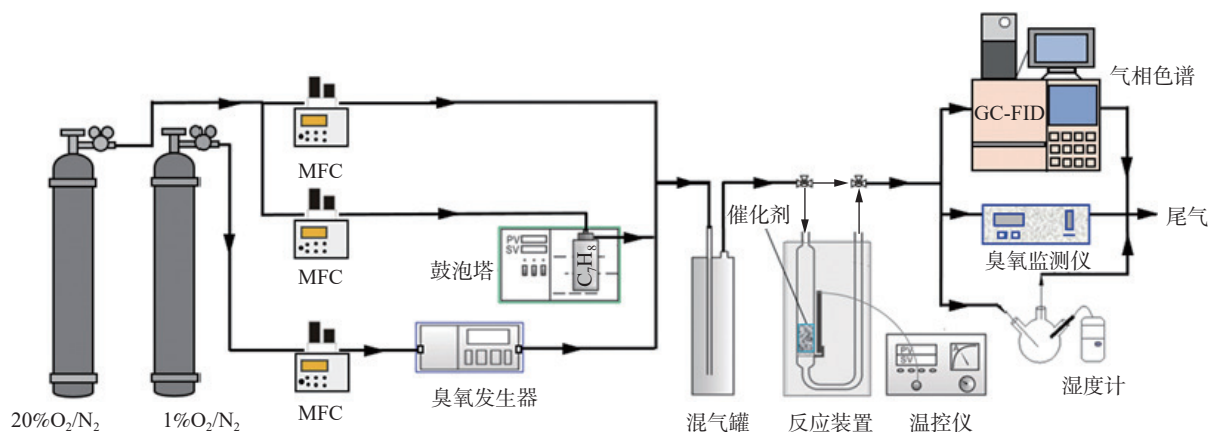


图 2 催化臭氧氧化甲苯性能评价实验系统

催化臭氧氧化甲苯性能评价前, 需将催化剂压片、研磨过筛, 制备成 40~60 目颗粒, 然后在 100 mL/min 的氮气氛围中以 150 °C 吹扫处理 0.5 h, 以去除吸附的水蒸气和其他杂质。甲苯和臭氧的初始浓度分别为 0.123 mg/L 和 0.45 mg/L, 气体流量为 1 L/min, 体积空速为 1.2×10^5 /h。反应管直径为 6 mm, 催化实验所用催化质量为 0.5 g, 入口和出口处的甲苯和臭氧浓度分别由气相色谱和臭氧检测仪检测。甲苯降解率(η)和臭氧降解率(μ)分别为:

$$\eta = \frac{c(\text{toluene})_{\text{in}} - c(\text{toluene})_{\text{out}}}{c(\text{toluene})_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\mu = \frac{c(\text{O}_3)_{\text{in}} - c(\text{O}_3)_{\text{out}}}{c(\text{O}_3)_{\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $c(\text{toluene})_{\text{in}}$ 为入口甲苯浓度, 单位 mg/L; $c(\text{toluene})_{\text{out}}$ 为出口甲苯浓度, 单位 mg/L; $c(\text{O}_3)_{\text{in}}$ 为入口臭氧浓度, 单位 mg/L; $c(\text{O}_3)_{\text{out}}$ 为出口臭氧浓度, 单位 mg/L。

3.2 催化剂结构表征与性能测试

3.2.1 X射线衍射分析

将制备的 NiMnAl-LDH 前驱体和 NiMnAl-LDO 催化剂粉末进行 XRD 分析。XRD 图谱中 2θ 分别约为 11°、24°、35°、38°、62° 处的衍射峰被认为是水滑石(003)、(006)、(012)、(015)、(110) 晶面的衍射峰^[9]。如图 3(a)所示, 合成的 4 种

NiMnAl-LDH 前驱体均具有典型的水滑石层状结构。由图 3(b)可看出煅烧后的 NiMnAl-LDO 催化剂出现与氧化镍(PDF#44-1159)对应的特征峰,表明此时已形成了立方晶系氧化镍晶体结构^[10],且随着 Ni/Mn 掺杂摩尔比的增加而显著增强,说明

Ni/Mn 掺杂摩尔比增大可以显著提升氧化镍晶体的规整性和结晶度。煅烧后的 NiMnAl-LDO 催化剂并未观察到与水滑石层状结构相关的特征峰,这是由于高温煅烧是层板间结晶水、碳酸根及氢氧根的脱除,使水滑石的有序堆积被破坏所致。

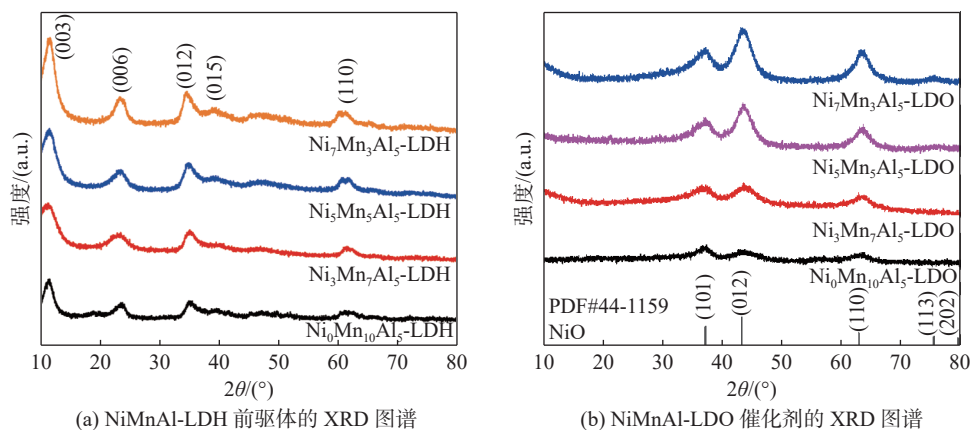


图 3 NiMnAl-LDH 前驱体及 NiMnAl-LDO 催化剂 X 射线衍射分析

3.2.2 微观形貌分析

采用 SEM 对 NiMnAl-LDO 催化剂的微观形貌进行观察,结果如图 4 所示。

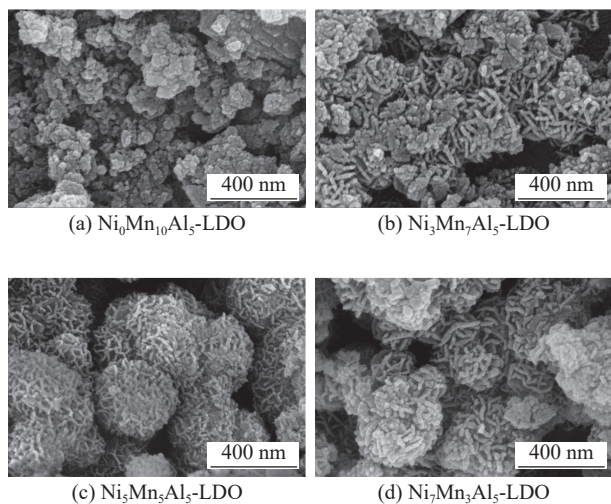


图 4 NiMnAl-LDO 催化剂的 SEM 图

由图 4 可知, NiMnAl-LDO 催化剂整体呈不规则块状形成。随着 Ni/Mn 掺杂摩尔比的增加, NiMnAl-LDO 催化剂表面形成片状结构且数量不断增加,片状结构的存在可提升催化剂的比表面积。然而, Ni/Mn 掺杂摩尔比的增加也导致 NiMnAl-LDO 催化剂的块状结构团聚呈球状,这有可能导致催化剂比表面积的下降。

3.2.3 孔结构分析

采用比表面积仪进行孔结构分析。图 5 为催化材料的氮气吸附脱附曲线,显示不同催化剂的吸脱附曲线均属于 IV 型等温线,并有明显的 H₂ 型回滞环,表明 4 种催化剂都存在介孔结构^[11]。

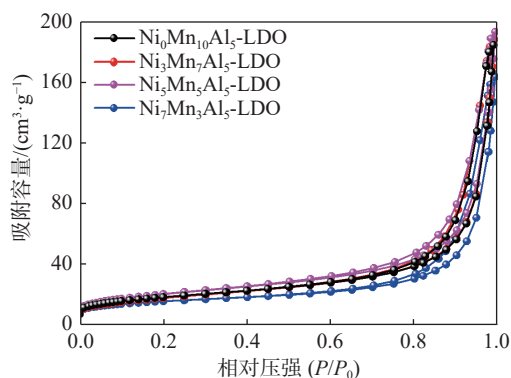


图 5 NiMnAl-LDO 催化剂的氮气吸附脱附曲线

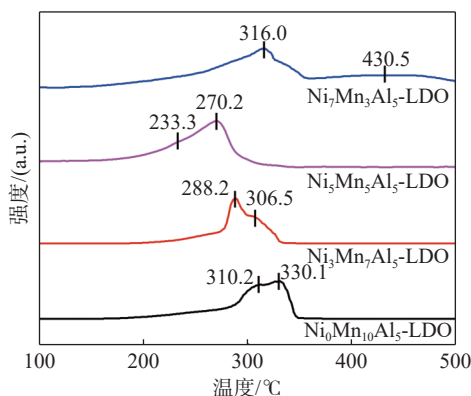
根据 BET 公式计算催化剂的比表面积和平均孔容均呈先增大后减小的趋势。材料的比表面积越大,暴露出的表面活性中心越多,因而更有利于甲苯的催化降解。比表面积、孔体积和平均孔径数据如表 1 所示, Ni₅Mn₅Al₅-LDO 催化剂具有最大的比表面积(99.7018 m²/g)和孔体积(0.201 cm³/g),因而可提供更多的活性位点,有利于提高催化臭氧氧化的活性。

表1 NiMnAl-LDO 催化剂的比表面积、孔体积及酸性位数量

催化剂	BET比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	酸性位数量/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)		
			弱酸	中强酸	总酸
Ni ₀ Mn ₁₀ Al-LDO	87.1784	0.192	31.57	13.32	44.89
Ni ₃ Mn ₇ Al-LDO	89.9254	0.194	44.73	18.59	63.32
Ni ₅ Mn ₅ Al-LDO	99.7018	0.201	65.84	23.43	89.27
Ni ₇ Mn ₃ Al-LDO	75.3698	0.178	11.91	12.48	24.39

3.2.4 氧化还原活性分析

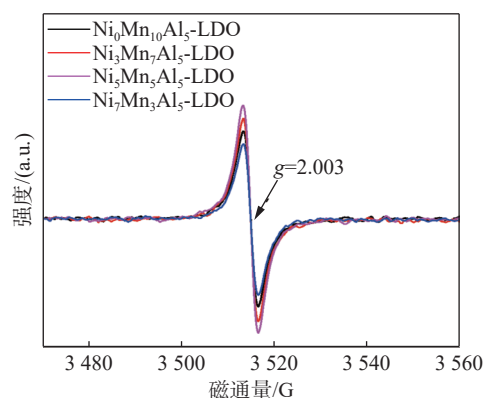
采用化学吸附仪(TPR)进行 H₂-TPR 表征实验,分析 NiMnAl-LDO 催化剂的氧化还原性能,结果如图6所示。随着掺杂 Ni/Mn 摩尔比的增加, NiMnAl-LDO 催化剂的起始还原温度先降低后升高。理论上讲,过渡金属催化剂的起始还原温度越低,氧迁移率及氧空位含量越高,则催化剂的催化性能越好^[12]。Ni₅Mn₅Al₅-LDO 催化剂具有最低的还原温度,因此具有最优的氧迁移率及最高的氧空位含量。

图6 NiMnAl-LDO 催化剂的 H₂-TPR 图谱

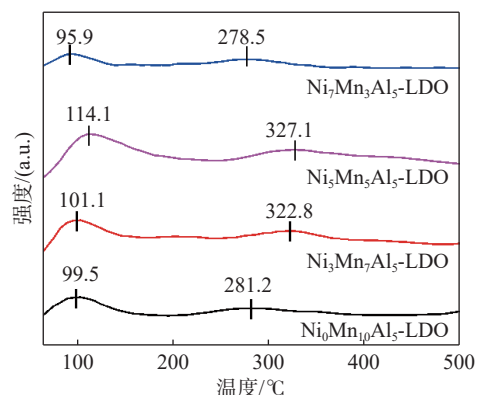
3.2.5 氧空位和酸性位含量分析

通过 EPR 分析催化剂氧空位含量, NH₃-TPD 分析催化剂酸性位含量。位于 $g = 2.003$ 附近的氧空位的响应峰强度越大,催化剂的氧空位浓度越高,形成的活性物种越多,也就越有利于甲苯的催化降解^[13],如图7(a)所示, Ni₅Mn₅Al₅-LDO 催化剂具有最高的氧空位含量;催化剂的酸性位常作为挥发性有机物的吸附和催化活性位点,因而对催化反应起着重要作用,如图7(b)所示,4种催化剂均在 50~200 °C 及 200~500 °C 两个位置出现了 NH₃ 脱附峰,分别对应于催化剂表面的弱酸中心和中强酸中心^[14]。根据峰面积计算出各催化剂的总酸量,结果见表1,可以看出催化剂表面的弱酸和中强酸含量随着 Ni/Mn 掺杂比例的增加先上升后下降,且随着 Ni/Mn 掺杂比例的增加

加,催化剂表面弱酸和中强酸对应的脱附峰均先向高温方向移动,再向低温方向移动,表明催化剂的表面酸性先增强后减弱, Ni₅Mn₅Al₅-LDO 催化剂具有更多的酸性位含量和更强的表面酸性。



(a) NiMnAl-LDO 催化剂的 EPR 图谱

(b) NiMnAl-LDO 催化剂的 NH₃-TPD 图谱图7 NiMnAl-LDO 催化剂的 EPR 及 NH₃-TPD 分析

3.2.6 催化臭氧氧化甲苯性能评价

利用搭建的实验系统,对制备的 NiMnAl-LDO 催化剂催化臭氧降解甲苯的性能进行评价,综合分析构效之间关系,更深入理解微观结构对宏观现象的影响。

如图8(a)和图8(b)所示,在甲苯浓度为 0.123 mg/L,臭氧浓度为 0.45 mg/L、温度为 30 °C、空速为 1.2×10^5 /h 的条件下反应, NiMnAl-LDO 催化剂的 3 h 甲苯降解率和 4 h 臭氧降解率的大小顺序均为 Ni₅Mn₅Al₅-LDO > Ni₃Mn₇Al₅-LDO >

$\text{Ni}_0\text{Mn}_{10}\text{Al}_5\text{-LDO} > \text{Ni}_7\text{Mn}_3\text{Al}_5\text{-LDO}$, 说明适宜 Ni/Mn 摩尔比的掺杂显著地提升了 NiMnAl-LDO 催化剂催化臭氧氧化甲苯的活性。其中, 掺杂 Ni/

Mn 摩尔比为 1:1 的 $\text{Ni}_5\text{Mn}_5\text{Al}_5\text{-LDO}$ 催化剂的 3 h 甲苯降解率和臭氧降解率均能达到 100%, 表现出了优异的催化臭氧降解甲苯活性能。

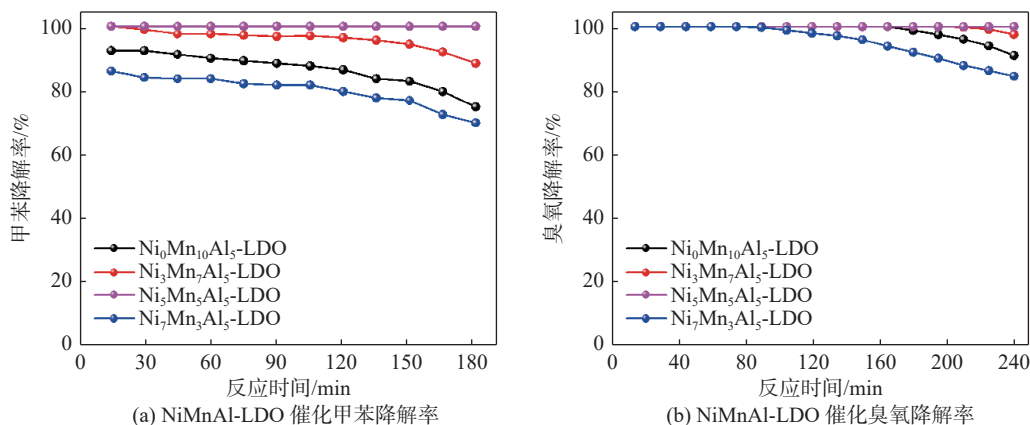


图 8 NiMnAl-LDO 催化剂催化臭氧降解甲苯性能评价

4 结束语

本综合实验依托北京航空航天大学特色课程——科研课堂, 打造出“科研导师、实验室开放日、微课题”三位一体的 32 学时自主综合实验项目。教学实践表明, 以微课题实验模式, 引导学生熟练运用化学、环境学、材料学、仪器学等交叉学科核心知识内容, 极大地提高了实验教学的高阶性。学生通过自主文献调研、方案设计、材料制备、性能评价等实验, 培养了创新性思维。X 射线衍射分析仪等仪器表征方法及谱图结果分析帮助学生利用“宏微结合”的方法探索现象的本质, 提高了实验的挑战度。此外, 实验也提升了学生独立思考和解决问题的能力, 培养了团队协作的意识。

参考文献

- [1] 汪群慧, 宋娜, 高明, 等. 环境化学与四大基础化学教学衔接的探究[J]. 大学化学, 2021, 36(2): 27-31.
- [2] 郁志勇. 化学知识与环境化学知识的关系[J]. 化学教育(中英文), 2019, 40(8): 7-12.
- [3] 黄河浪, 黄诗寓, 许燕红. 催化科学发展史及其在中学化学教学中的价值[J]. 化学教育(中英文), 2022, 43(15): 122-126.
- [4] 张鑫丰, 李泽清, 陈红萍. Ge-Mn共掺杂对V-Mo-O/TiO₂催化剂低温脱硝活性的影响[J]. 环境工程学报, 2023, 17(1): 156-164.
- [5] 张昭良, 何洪, 赵震. 汽车尾气三效催化剂研究和应用 40 年[J]. 环境化学, 2021, 40(7): 1937-1944.

- [6] 贾丽达, 张庆瑞. 异相Fenton催化水污染控制[J]. 化学进展, 2020, 32(7): 978-988.
- [7] 康艳丽, 李迎春, 张洁, 等. 气体传感材料的制备、元件组装及VOCs检测的综合实验设计[J]. 实验科学与技术, 2022, 20(1): 101-106.
- [8] 顾怡冰, 马邕文, 万金泉, 等. 类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子[J]. 环境科学, 2016, 37(3): 1000-1007.
- [9] 梁宝瑞, 王斌, 马志亮, 等. 负载Mn型类水滑石结构催化剂同时催化净化NO_x和o-DCB研究[J]. 环境工程, 2022, 40(2): 8-13.
- [10] XU X L, LI L, HUANG J, et al. Engineering Ni³⁺ cations in NiO lattice at the atomic level by Li⁺ doping: The roles of Ni³⁺ and oxygen species for CO oxidation[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(9): 8033-8045.
- [11] HONG W, SHAO M P, ZHU T L, et al. To promote ozone catalytic decomposition by fabricating manganese vacancies in ε-MnO₂ catalyst via selective dissolution of Mn-Li precursors[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 274: 119088.
- [12] 刘威, 张淑婷, 罗颖, 等. TiO₂修饰介孔分子筛分子复合材料的制备与性能[J]. 实验室研究与探索, 2022, 41(1): 17-21.
- [13] YANG R C, LU X J, HUANG X, et al. Bi-component Cu₂O-CuCl composites with tunable oxygen vacancies and enhanced photocatalytic properties[J]. Applied Catalysis B, 2015, 170: 225-232.
- [14] 张因, 郭健健, 任欢杰, 等. 插层阴离子对以类水滑石为前体Ni-Al₂O₃催化剂催化乙酰丙酸加氢性能的影响[J]. 化工学报, 2020, 71(8): 3614-3624.