

磁性纳米 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 非均相 Fenton 反应催化降解氧氟沙星

胡晓丹, 周志伟, 张伟, 张晓红, 张海黔

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 为了提高 Fe_3O_4 的催化活性, 制备了磁性 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米粒子, 构成非均相 Fenton 反应体系, 催化降解水环境中的氧氟沙星抗生素。研究了 CeO_2 含量、 H_2O_2 浓度、pH 等因素对 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 非均相催化活性的影响, 并通过溶出铁离子测定、动力学拟合等方式对反应机理进行探究。结果表明, $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 较 Fe_3O_4 具有更强的催化活性, 氧氟沙星的降解率随 CeO_2 含量、 H_2O_2 浓度和溶液酸度的增加而提高, 当 H_2O_2 浓度为 100 mmol/L 以及 pH 为 3 时, $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (摩尔比=0.780)- H_2O_2 体系催化降解氧氟沙星的效果最佳。 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 体系催化降解氧氟沙星反应遵循一级反应动力学方程, 反应机理主要为催化剂表面的催化反应, 同时 CeO_2 产生氧空位的电子转移对 Fe_3O_4 的催化反应起到协同强化的作用。

关键词: Fe_3O_4 ; CeO_2 ; 降解; 氧氟沙星

中图分类号: X52 **文献标识码:** A

Heterogeneous Fenton Reaction for Degradation of Ofloxacin with Magnetic $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

HU Xiao-Dan, ZHOU Zhi-Wei, ZHANG Wei, ZHANG Xiao-Hong, ZHANG Hai-Qian

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic nanoparticles were prepared for promoting the catalytic activity of Fe_3O_4 , which is applied as the catalyst of heterogeneous Fenton reaction system for the degradation of ofloxacin. Several factors that affected the degradation efficiency of the system such as CeO_2 content, H_2O_2 concentration and pH were investigated. The mechanism of catalytic degradation was also explored *via* the measurement of iron ion and kinetics fitting. The results show that the catalytic activity of $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ is better than that of Fe_3O_4 . The degradation efficiency of ofloxacin increases with the addition of CeO_2 content, H_2O_2 concentration or solution acidity increase. The degradation effect of ofloxacin is the best for $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (molar roction=0.780)- H_2O_2 catalytic system when H_2O_2 concentration is 100 mmol/L and pH is 3, which accords first order kinetics model. The catalytic ability of $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ is strengthened through surface catalytic reaction and electronic transfer of oxygen vacancies of CeO_2 during catalytic reaction.

Key words: ferriferrous oxide; cerium oxide; degradation; ofloxacin

氧氟沙星抗生素作为氟喹诺酮类抗菌药物, 广泛应用于医药、畜牧养殖业。水体中即使微量的残余也会导致细菌微生物耐药性的增强, 从而对人类

生存安全造成威胁^[1-2]。因此, 去除水生系统中的氧氟沙星具有特殊紧迫性。目前, 降解氟喹诺酮类抗生素主要采用高级氧化技术, 其中Fenton法作为一

收稿日期: 2015-11-02; 收到修改稿日期: 2016-02-22

基金项目: 国家自然科学基金(11575086); 江苏省自然科学基金(BK20131355); 南京航空航天大学基本科研业务费(NS2014055)
National Natural Science Foundation of China (11575086); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20131355); NUAA Fundamental Research Funds (NS2014055)

作者简介: 胡晓丹(1974—), 女, 副教授. E-mail: huxiaodan@nuaa.edu.cn

种高级氧化技术,在处理难降解的有机废水方面有较好的应用前景。通常采用的均相Fenton法对体系pH值有要求,会形成再生含铁污泥,而非均相Fenton法具有反应条件缓和、不易形成含铁污泥、不需要强酸性条件及催化剂易分离回收等优点更引起广泛关注^[3],现已开发了含铁化合物,如铁矿物或固载型铁为催化剂的非均相Fenton体系^[4]。

磁铁矿(Fe_3O_4)因具有二价铁,较三价铁矿物催化活性更高,而且拥有较好的磁性利于其回收利用而应用于非均相 Fenton 体系。然而,单纯的 Fe_3O_4 粒子催化效果仍较低,为提高其催化性能,可掺杂过渡金属元素和其他金属氧化物复合^[5-8]。 CeO_2 粒子具有类似的非均相 Fenton 反应催化作用,采用 CeO_2 非均相 Fenton 法降解或光催化降解有机物的研究已有报道^[9-10],但是 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合体系用于降解氟喹诺酮类抗生素的研究未见报道。本研究采用一步法制备了 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米粒子,建立了 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 非均相 Fenton 反应体系,用于催化降解水环境中的氧氟沙星抗生素,研究了 CeO_2 含量、 H_2O_2 浓度、pH 等因素对 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 非均相催化氧化活性的影响,并通过溶出铁离子测定、动力学拟合等方式对反应机理进行探究,提出了 CeO_2 协同 Fe_3O_4 非均相 Fenton 反应催化降解氧氟沙星的机制。

1 实验方法

1.1 实验试剂

六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、四水合氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、盐酸(HCl)、 H_2O_2 、氨水、六水合硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和氧氟沙星均为分析纯。

1.2 纳米 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备

采用共沉淀-水热法制备 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。首先将 5.46 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.988 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和不同物质的量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 预脱氧的去离子水中,加入 0.1 mL 盐酸(1 mol/L),在氮气保护下水浴加热至 65℃,加入 25 mL 氨水(25wt%),在氮气气氛保护下机械搅拌 15 min,迅速转移至 100 mL 反应釜中,160℃保温 5 h,自然冷却。生成的产物用去离子水与乙醇交替洗涤 3 次至中性,最后将产物置于真空干燥箱干燥 24 h,取出置于干燥器中备用。

1.3 降解实验

非均相 Fenton 实验在常温常压下 100 mL 锥形

瓶中避光进行。在 80 mL 浓度为 25 mg/L 的氧氟沙星的溶液中加入一定量的催化剂,于可控温度摇床中以 180 r/min 振荡 60 min 达到吸附平衡,以此为降解反应始点。加入一定量 H_2O_2 引发催化氧化反应开始,继续在可控温度摇床中振动,分别于不同时间取出样品,用强磁铁进行磁分离,上清液以 9000 r/min 离心分离,取二次上清液测氧氟沙星、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 H_2O_2 浓度。每个实验点做三个平行样。

1.4 催化剂表征

使用 X 射线粉末衍射仪(XRD-Bruker, D8ADVANCE)对 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 进行物相分析表征,采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射, 2θ 范围为 10°~90°。使用振动样品磁强计(VSM, LakeShore-7407)对催化剂粉末进行磁性能测量。使用透射电子显微镜(JEOL, JEM-2100)观测颗粒的微观形貌和粒径分布。使用 X 射线光电子能谱仪(ULVAC-PHI, Japan)分析样品的元素价态分布。

1.5 分析方法

上清液中氧氟沙星的浓度采用紫外-可见分光光度计(Shimadzu, UV-2550)测定,检测波长范围为 200~400 nm,特征峰波长在 293 nm。降解效率(Degradation efficiency)用 C/C_0 表示(C_0 表示氧氟沙星的起始浓度, C 表示氧氟沙星降解后的剩余浓度)。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 浓度采用邻二氮菲分光光度法测定; H_2O_2 浓度采用钛盐分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 纳米 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的表征

2.1.1 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中 CeO_2 复合量

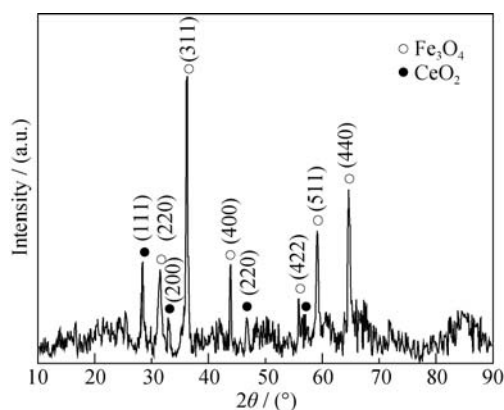
表 1 是 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品中 Fe 和 Ce 元素的质量百分比。分别改变 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的用量制备了 FC1、FC2、FC3、FC4 四个 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品,为了明确复合材料中 CeO_2 与 Fe_3O_4 的比例关系,通过 EDS 分析得到 FC1、FC2、FC3、FC4 四个样品中 Fe 和 Ce 元素的质量百分比,并计算得到 FC1、FC2、FC3、FC4 四个样品中 CeO_2 与 Fe_3O_4 的摩尔比分别为 0.066、0.162、0.647、0.780。

表 1 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品中元素的质量百分比
Table 1 Element weight percent of $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ samples

	FC1	FC2	FC3	FC4
Fe(wt%)	80.52	57.73	50.53	43.16
Ce(wt%)	4.44	7.81	27.29	28.10
$\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (mol:mol)	0.066	0.162	0.647	0.780

2.1.2 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的晶体结构

图 1 为 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品 FC4 的 X 射线衍射图

图1 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品的 XRD 图谱Fig. 1 XRD pattern of $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sample

谱, CeO_2 与 Fe_3O_4 的摩尔比为 0.780。由图可知, 根据标准卡 JCPDS 19-0629, 强度较高的衍射峰 31.25° 、 36.8° 、 44.8° 、 55.6° 、 59.3° 、 65.2° 分别对应 Fe_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面; 同时根据 CeO_2 的标准卡 JCPDS 65-5923, 28.5° 、 33° 、 47.2° 、 56° 处的衍射峰分别对应 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面, 说明得到了 Fe_3O_4 与 CeO_2 复合的样品。

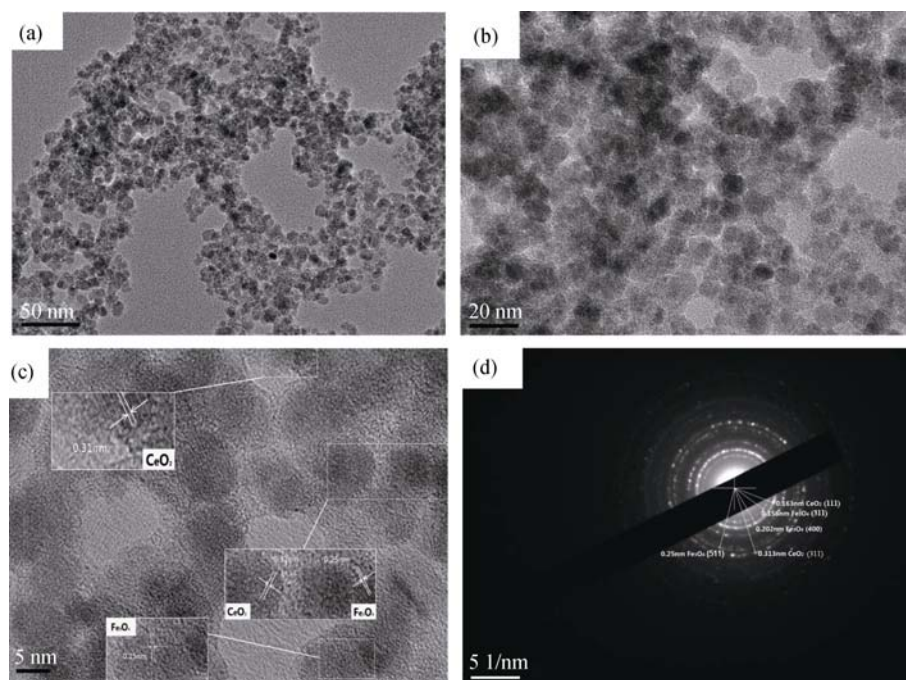
2.1.3 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的微观形貌

图 2(a~d) 分别为 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品 FC4 的高分辨透射电镜(HRTEM)照片及其选区电子衍射图(SAED), CeO_2 与 Fe_3O_4 的摩尔比为 0.780。由图可以看到, 样品是由 5~10 nm 的纳米粒子组成, 晶粒较细。经晶

面标定发现, 样品由 Fe_3O_4 和 CeO_2 两种粒子混合而成。(c)图中同时出现 Fe_3O_4 的(511)晶面($d=0.25$ nm)和 CeO_2 的(311)晶面($d=0.31$ nm)。选区电子衍射图标出 Fe_3O_4 (511)晶面($d=0.25$ nm)、(400)晶面($d=0.202$ nm)和(311)晶面($d=0.156$ nm), 以及 CeO_2 的(311)晶面($d=0.313$ nm)和(111)晶面($d=0.163$ nm)。综合 XRD 与 HRTEM 图, 证明制备的样品是由 Fe_3O_4 和 CeO_2 组成的复合纳米粒子。

2.1.4 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中的 Ce 元素存在形式

图 3 是 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品 FC4 的 X 射线光电子能谱(XPS)图, CeO_2 与 Fe_3O_4 的摩尔比为 0.780。XPS 分析得到了复合材料中 Ce 元素的价态分布。图 3(a)是样品全扫描 XPS 图谱, 图 3(b)是 $\text{Fe}2p$ 的 XPS 图谱, 在 710.0 和 723.7 eV 处的峰分别对应 Fe_3O_4 自旋轨道 $\text{Fe} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe} 2p_{1/2}$ 的结合能。 $\text{Fe}2p$ 轨道上广泛的自旋轨道峰是由于 Fe_3O_4 中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 引起的^[11], 表明铁以二价和三价共存。图 3(c)是 $\text{O}1s$ 的 XPS 图谱, 在 531.5 eV 出现的峰接近 $\text{O}1s$ 的标准值 531.8 eV, 属于正常配位的氧离子^[12], 528.8 eV 的峰属于带空穴的氧离子。图 3(d)是 $\text{Ce}3d$ 的 XPS 图谱, 依次在 882.0、884.0、888.0、898.0、902.7、910 及 915.3 eV 出现峰。其中 884.0 和 902.7 eV 源于 Ce^{3+} 的贡献, 它们的位置与 Ce^{3+} 结合能标准值(884.0 和 902.0 eV)差别较小^[13], 882.0、888.0、898.0、910 和 915.3 eV 源于 Ce^{4+} 离子的贡献, 可见样品中的铈离子是以 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种价态的离子形式共存。

图2 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品的透射电镜照片及其电子衍射照片Fig. 2 TEM (HRTEM) and SAED images of $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sample

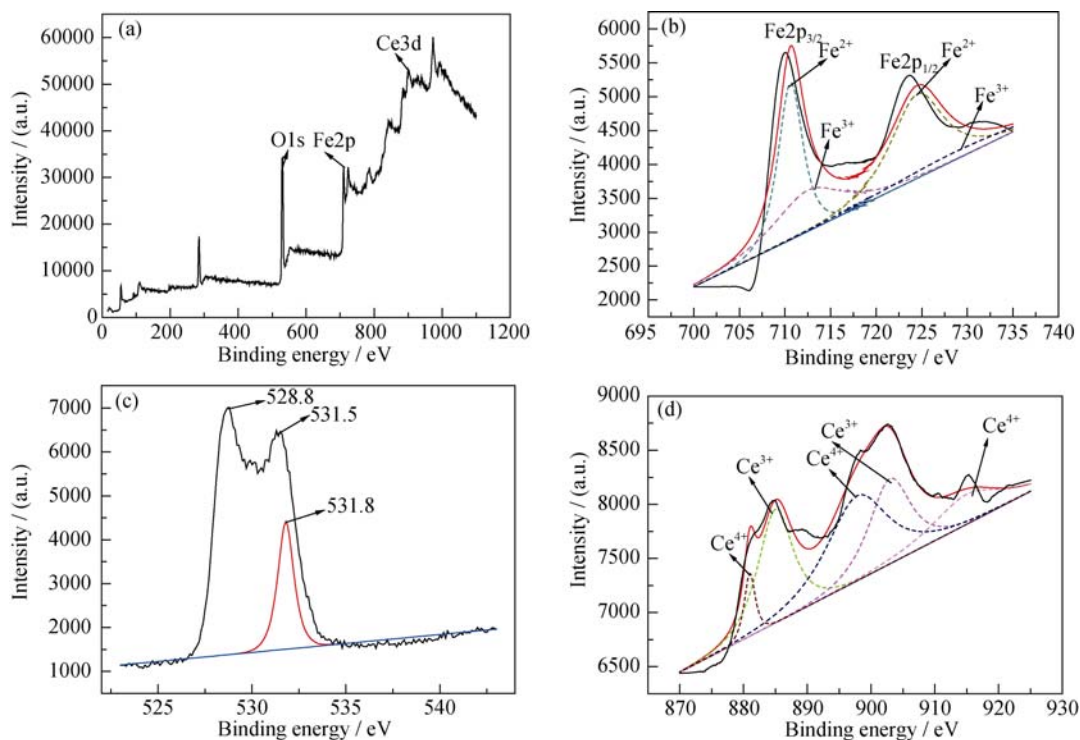


图 3 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品的 XPS 图谱
Fig. 3 XPS spectra of $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sample
(a) wide-scan, (b) $\text{Fe}2\text{p}$, (c) $\text{O}1\text{s}$, and (d) $\text{Ce}3\text{d}$

晶体中存在着 O^- , 可作为在三价铈掺杂的铈化合物中也存在 Ce^{4+} 离子的另一个佐证, 因为 O^- 的形成与 Ce^{4+} 的存在有关。当正常配位的氧离子的一个电子从 $2\text{p}6$ 轨道迁移至 Ce^{4+} 的 $4\text{f}0$ 空轨道时, 原来的 $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 离子对就变成了 $\text{Ce}^{3+}-\text{O}^-$ 离子对。这与 XPS 分析中探测到 O^- 的结果一致, 可以判断复合材料中 Ce 以 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 形式存在。

2.1.5 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的磁性能

图 4 为 Fe_3O_4 与 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的磁化曲线对比, 其中曲线 F 代表 Fe_3O_4 , 曲线 FC1、FC2、FC3、FC4 分别表示 CeO_2 与 Fe_3O_4 摩尔比为 0.066、0.162、0.647、0.780。由图可知, Fe_3O_4 饱和磁化强度为 $65.93 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 复合 CeO_2 后, 随其用量增加, 复合粒子的饱和磁化强度逐渐降低, FC4 的饱和磁化强度仅有 $17.34 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。相关研究表明^[14], 当磁性粒子饱和磁化强度小于 $16.3 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 催化剂将难以在短时间内从溶液中完全分离出来, 所以应控制 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粒子的 Ce 含量。如图 4(a), 将磁铁置于悬浊液旁, 迅速发生固液分离, 说明 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 具有良好磁性, 催化剂可以在外加磁场作用下迅速地从溶液中分离出来。 Fe_3O_4 与 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的磁滞回线均为狭长型, 将零点附近放大得到图 4(b), Fe_3O_4 与 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的磁矫顽力以及剩余磁感应强度均很小, 使得 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子显现良好的顺磁性, 当磁场去除

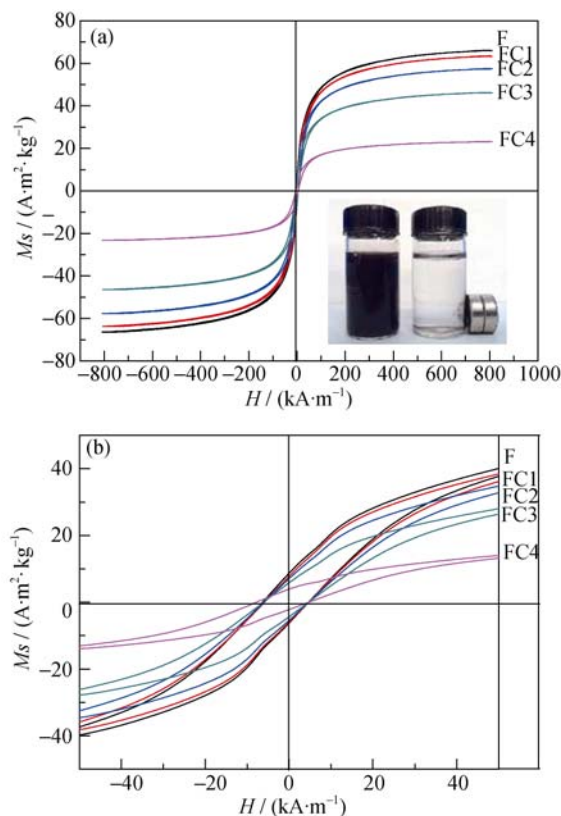


图 4 Fe_3O_4 与 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品的 (a) 磁化曲线和 (b) 局部放大图

Fig. 4 Magnetic hysteresis loop (a) and partial enlarged drawing of Fe_3O_4 and $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ samples (b)

后, 催化剂磁性可迅速减小至较低水平, 磁分离后能再次分散在溶液中, 利于重复利用。

2.2 纳米 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化降解氧氟沙星的影响因素

本研究对比了 H_2O_2 、 CeO_2 、 Fe_3O_4 、FC4、 $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FC4-H}_2\text{O}_2$ 以及 $(\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{CeO}_2)\text{-H}_2\text{O}_2$ 八个体系的催化降解效率, 氧氟沙星降解效率以氧氟沙星剩余浓度(C/C_0)表示, 如图 5。反应条件为 $\text{pH}=7$ 、 H_2O_2 浓度 60 mmol/L、氧氟沙星 25 mg/L (80 mL)、 30°C 。单组份催化剂体系中 Fe_3O_4 、 CeO_2 、FC4 均为 1 g/L, 双组份催化剂体系 $(\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{CeO}_2)\text{-H}_2\text{O}_2$ 中 Fe_3O_4 为 (0.73 g/L) 与 CeO_2 (0.27 g/L) 混合, 总量 1 g/L。

结果显示, 仅有催化剂或仅有 H_2O_2 时对底物的去除率均很小。当催化剂中加入 H_2O_2 后, 氧氟沙星降解率均明显提高, $\text{FC4-H}_2\text{O}_2$ 体系催化降解率最高。 $(\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{CeO}_2)\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系是将 Fe_3O_4 与 CeO_2 简单地混合, 其对氧氟沙星的催化降解效果弱于纳米复合的 $\text{FC4-H}_2\text{O}_2$ 体系, 说明 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合体系中的 CeO_2 具有协同 Fe_3O_4 催化 H_2O_2 降解有机物的性能, 且其协同效应强于两种粒子简单的复合, 具有独特的协同强化机制。

2.2.1 CeO_2 含量对 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化降解氧氟沙星的影响

反应条件为 $\text{pH}=7$ 、 H_2O_2 浓度 60 mmol/L、氧氟沙星 25 mg/L (80 mL)、 30°C 时, 加入相同质量的催化剂 (FC1~FC4: 均为 1 g/L), 考察不同 CeO_2 复合量对 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化性能的影响。图 6 是 CeO_2 复合量对氧氟沙星催化降解性能的影响, 结果显示, CeO_2 与 Fe_3O_4 复合显著提高了 Fe_3O_4 催化氧化降解氧氟沙星的性能, 且随着 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂中 CeO_2 复合量的增加, 其催化非均相 Fenton 反应降解

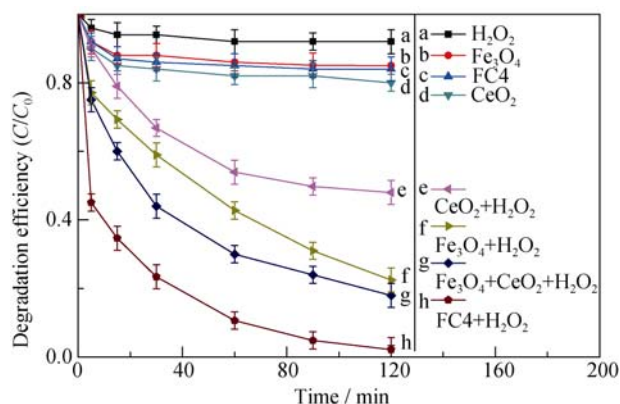


图 5 不同样品的催化效果

Fig. 5 Catalytic effects of different samples

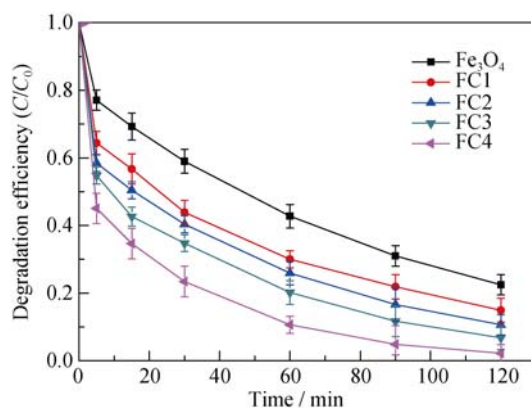


图 6 CeO_2 含量对降解氧氟沙星的影响

Fig. 6 Effect of the amount of CeO_2 on the degradation of ofloxacin

氧氟沙星的效率不断提高。当反应时间为 120 min 时, FC4 催化降解氧氟沙星的降解率近于 100%。结合复合体系的磁性能, 在适宜的范围内 ($\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 摩尔比小于 0.780), CeO_2 复合量越大, 其催化性能越强。

2.2.2 H_2O_2 浓度对 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化降解氧氟沙星的影响

反应条件为 FC4 浓度 0.5 g/L、 $\text{pH}=7$ 、氧氟沙星 25 mg/L (80 mL)、 30°C 。 H_2O_2 浓度 20~150 mmol/L, 考察不同 H_2O_2 浓度对降解效果的影响。从图 7 可看出, 随着 H_2O_2 浓度从 20 mmol/L 增大到 100 mmol/L, $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 体系对底物的降解率逐渐增强。这是由于 H_2O_2 在较低浓度范围内, 随着 H_2O_2 浓度增加, H_2O_2 分子与催化剂表面铁离子 ($\text{Fe}^{2+/3+}$) 接触的几率增大, H_2O_2 产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 从而加快氧氟沙星的降解。当 H_2O_2 在高浓度范围内 (100~150 mmol/L), 随浓度增大, 降解率不再继续增加, 甚至略有下降。其可能的原因是催化剂表面的 H_2O_2 吸附达到饱和, 过多的 H_2O_2 无法得到催化分解, 可推断 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

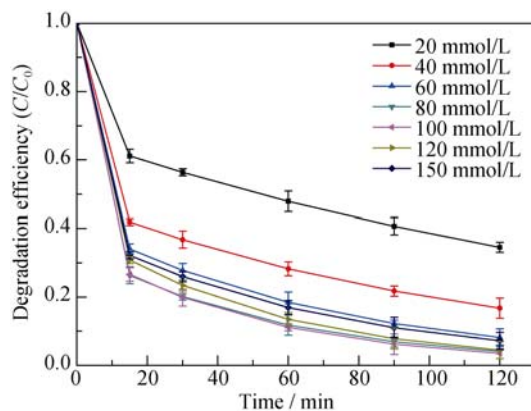


图 7 H_2O_2 浓度对降解氧氟沙星的影响

Fig. 7 Effect of H_2O_2 dosage on the degradation of ofloxacin

催化 H_2O_2 分解反应是为界面反应控制的非均相反应机制。此外,在 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化 H_2O_2 分解反应中, H_2O_2 既是产生自由基的源物质,同时也可以成为自由基的消耗物质,与自由基反应,消耗其自身分解产生的自由基,从而使氧氟沙星降解率不再增加。

2.2.3 溶液 pH 对 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化降解氧氟沙星的影响

反应条件为: FC4 浓度 0.5 g/L、 H_2O_2 浓度 40 mmol/L、氧氟沙星 25 mg/L(80 mL)、30℃、pH=3~11 时,考察不同 pH 对降解效果的影响,结果如图 8 所示。在酸性条件下,随着 pH 减小,酸度增加,降解效率逐步增加;碱性条件下,随着 pH 增大,OH⁻ 浓度增加, $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化降解效率大幅降低,反应进行到一定程度降解近乎停止。

在非均相 Fenton 反应中,酸性条件有利于 H_2O_2 产生羟基自由基,且在酸性条件下, $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面的铁可被溶解进入溶液,进而发生均相 Fenton 反应^[15],有利于氧氟沙星在羟基自由基攻击下发生降解。但是 H_2O_2 于碱性条件下易快速分解为 H_2O 和 O_2 ^[16],使氧氟沙星的降解率降低。此外,氧氟沙星分子上有一个羧基,可与催化剂表面的金属离子发生络合。在碱性条件下,羧基电离使分子带负电^[17],而 Fe_3O_4 等电点在 6.7 左右,碱性条件下 Fe_3O_4 表面带负电,与氧氟沙星分子相互排斥,减小了氧氟沙星分子在催化剂表面的吸附,从而降低了氧氟沙星的降解率。

2.3 氧氟沙星降解机制探讨

目前关于非均相 Fenton 催化氧化技术的反应机理尚未有统一的定论,主流理论是以表面催化反应为基础的自由基理论。以下反应是含铁固相催化剂催化 H_2O_2 反应产生·OH 的机理^[18]:

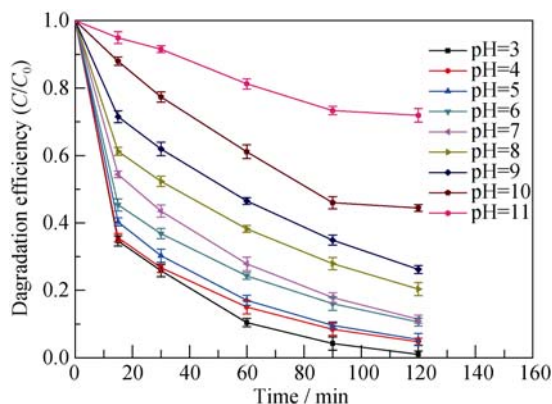
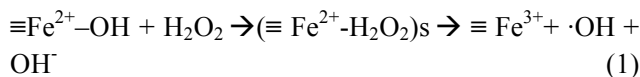
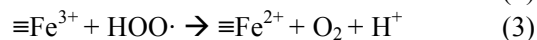
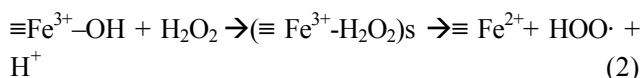


图 8 pH 对降解氧氟沙星的影响

Fig. 8 Effect of pH on the degradation of ofloxacin



$\equiv\text{Fe}^{2+}$ 代表催化剂表面的 Fe^{2+} , $\equiv\text{Fe}^{3+}$ 代表催化剂表面的 Fe^{3+} , $\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{OH}$ 为羟基化的表面 Fe^{2+} , $\equiv\text{Fe}^{3+}-\text{OH}$ 为羟基化的表面 Fe^{3+} , $(\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2)_s$ 为还原态的前驱体配合物, $(\equiv\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}_2)_s$ 为氧化态的配合物。

非均相 Fenton 反应的过程是 H_2O_2 先与催化剂表面的 $\equiv\text{Fe}^{3+}-\text{OH}$ 形成前驱体配合物 $(\equiv\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}_2)_s$, 其分解生成 $\equiv\text{Fe}^{2+}-\text{HOO}\cdot$, 再进一步分解为 $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{HOO}\cdot$, 原有的 $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 和生成的 $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 与 H_2O_2 发生典型的非均相 Fenton 反应。

2.3.1 铁离子溶出率

为探究纳米复合粒子催化 H_2O_2 降解有机物的反应究竟是由催化剂表面的非均相 Fenton 反应主导,还是由于催化剂表面的金属离子被溶解进入体相溶液中而发生均相 Fenton 反应主导,本实验采用邻菲罗林法分别测定 Fe_3O_4 、FC4 催化降解氧氟沙星反应前后溶液中 Fe^{2+} 以及总铁浓度以探究反应机制。 Fe_3O_4 与 FC4 均为 1 g/L, pH=7, H_2O_2 浓度 60 mmol/L, 氧氟沙星 25 mg/L(80 mL), 30℃, 结果如图 9 所示。

Fe_3O_4 与 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 两体系溶液中的铁含量均低于 0.3 mg/L(世界卫生组织 WHO 规定的饮用水中铁含量上限), $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 体系较 Fe_3O_4 体系,总铁溶出量与 Fe^{2+} 溶出量更低,说明反应不会产生金属离子的二次污染,是绿色、环境友好的反应。溶出铁量小也说明催化剂稳定性好,不会因反应有明显损失,可重复利用性大。

为进一步验证反应溶液中的溶出铁对氧氟沙星降解反应的影响,在相同条件下降解底物溶液中加入如上所测得的最大浓度的铁离子(Fe^{2+} 、 Fe^{3+})以及等量的 H_2O_2 , 考察相同条件下溶出铁对降解的贡献, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度均为 0.18 mg/L(最高溶出铁浓度)、

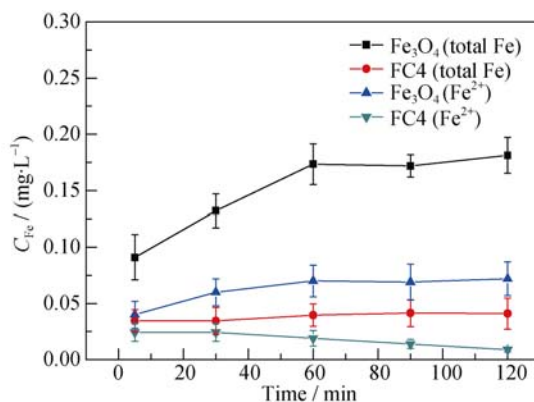


图 9 溶液中铁含量的变化

Fig. 9 Changes of iron concentration in the solution

pH=7、 H_2O_2 浓度 60 mmol/L、氧氟沙星 25 mg/L (80 mL)、 30°C 时, 结果如图 10。可以看到, 微量的溶出铁离子参与的降解反应 120 min 后, 氧氟沙星降解率只有 4%~6%, 证明溶出铁对非均相 Fenton 反应的贡献很小, 氧氟沙星的降解主要归功于催化剂表面与 H_2O_2 发生的氧化作用。

2.3.2 非均相 Fenton 反应的动力学

为探究 Fe_3O_4 和 FC1-FC4 非均相体系催化氧化降解氧氟沙星反应与反应物浓度之间的关系, 分别对 Fe_3O_4 和 FC1-FC4 的实验数据采用零级、一级和二级反应动力学方程进行拟合。

图 11 为 Fe_3O_4 体系和 FC1-FC4 体系的催化降解反应分别进行零级、一级、二级动力学拟合, 表 2 为拟合结果数据。零级动力学相关系数为 0.72~0.93, 一级动力学相关系数为 0.95~0.99, 二级动力学相关系数为 0.61~0.96。一级动力学拟合结果的相关系数最接近 1, 结果表明, Fe_3O_4 体系和 FC1-FC4 体系均符合一级反应动力学, 非均相 Fenton 反应主要与一种物质的浓度线性相关, 推断非均相 Fenton 反应速率主要与 H_2O_2 分解产生的自由基的浓度有关。

2.3.3 反应机理模拟

结合本研究, 本文提出了磁性纳米 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 非均相 Fenton 反应催化降解氧氟沙星的反应机理, 示意图如图 12。

催化剂由纳米 Fe_3O_4 和 CeO_2 组成, 形成 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米粒子。一方面, $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中, 纳米 Fe_3O_4 和 CeO_2 同时与溶液中的 H_2O_2 和氧氟沙星反应, Fe_3O_4 表面的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 CeO_2 表面的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 同时催化 H_2O_2 分解不断产生羟基自由基。另一方面, 氧空位的作用也是 CeO_2 氧化分解有机物的重要原因之一^[19], 由于 CeO_2 易产生氧空位, 从而产生多余电子(e^-), 电子会由 CeO_2 纳米粒子转移至相互接触的 Fe_3O_4 粒子上, 促进 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,

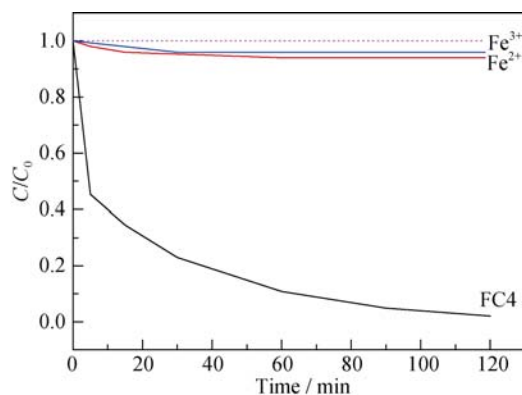


图 10 铁离子对降解氧氟沙星的影响

Fig. 10 Effect of iron ion on the degradation of ofloxacin

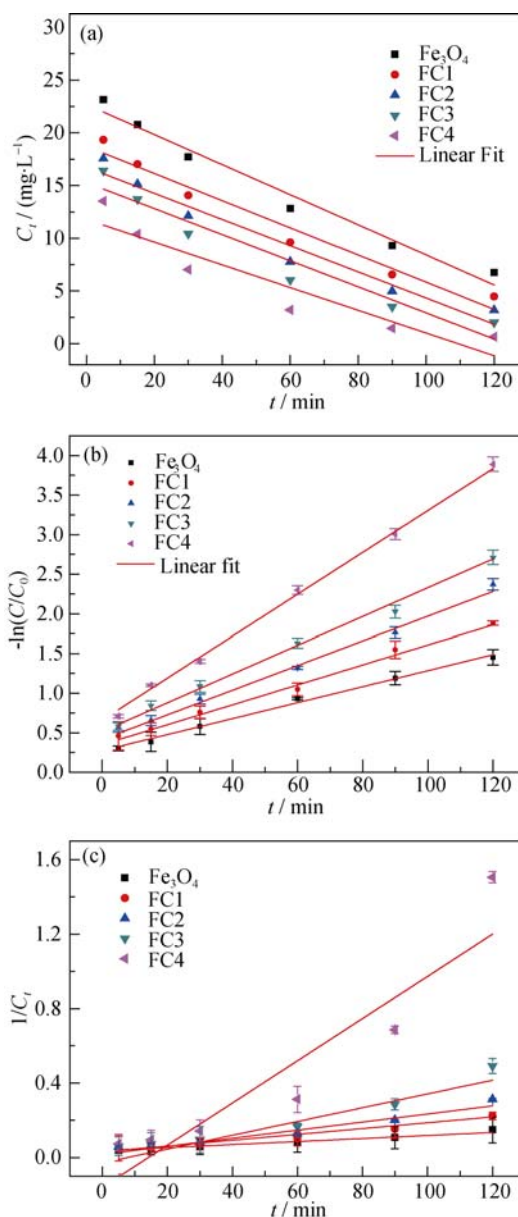


图 11 (a)零级、(b)一级和(c)二级反应动力学拟合

Fig. 11 Kinetic fitting of zero- (a), first- (b) and second- (c) order reaction

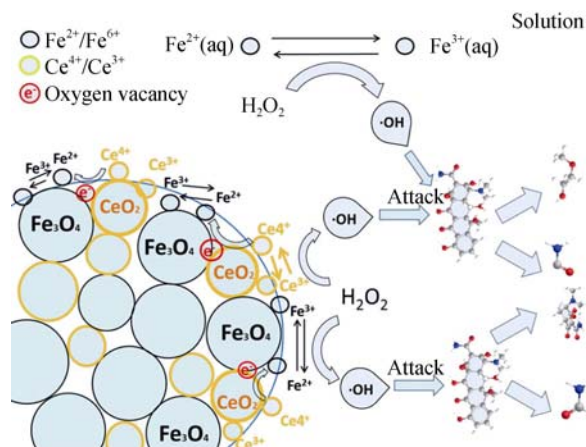


图 12 非均相 Fenton 反应的机理图

Fig. 12 Mechanism of heterogeneous Fenton reaction

表 2 零级、一级、二级动力学拟合相关系数
Table 2 Correlation coefficient of zero, first and second-order kinetic fitting

R^2	Fe_3O_4	FC1	FC2	FC3	FC4
Zero	0.938825	0.916653	0.890551	0.845094	0.727916
First	0.982795	0.958715	0.977587	0.992056	0.991458
Second	0.927562	0.96293	0.873888	0.739858	0.616759

由于 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 是反应的关键控速步骤, 所以纳米 CeO_2 的复合加快了表面($\equiv\text{Fe}^{2+}-\equiv\text{Fe}^{3+}$)的循环, 从而显著提高了 Fe_3O_4 的催化性能。

3 结论

1) $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米粒子具有良好的顺磁性, 催化活性优于单一的 Fe_3O_4 、 CeO_2 , 氧氟沙星降解率随着 CeO_2 含量、 H_2O_2 用量及溶液酸性的增加而提高, 当 H_2O_2 浓度为 100 mmol/L 以及 pH 为 3 时, $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (摩尔=0.780)- H_2O_2 催化降解氧氟沙星的效果最佳。

2) 磁性纳米 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 非均相 Fenton 反应催化降解氧氟沙星遵循一级反应动力学, 铁离子溶出率较低, 主要为催化剂表面的催化反应, 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是反应过程产生的主要活性物种。

3) 磁性纳米 $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 非均相 Fenton 反应催化降解氧氟沙星过程中, Fe_3O_4 与 CeO_2 具有协同强化机制, Fe_3O_4 与 CeO_2 表面的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 同时催化 H_2O_2 分解产生羟基自由基。此外, 由于 CeO_2 易产生氧空位从而产生多余电子(e^-), 电子转移对 Fe_3O_4 的催化反应起到协同强化的作用。

参考文献:

- [1] HE XIUTING, WANG ZHAOHUI, NIE XIANGPING, *et al.* Residues of fluoroquinolones in marine aquaculture environment of the Pearl River Delta, South China. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, **34**(3): 323–335.
- [2] KIM SANG D., CHO JAEWEON, KIM IN S., *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, 2007, **41**(5): 1013–1021.
- [3] PI YUNQING, FENG JINGLAN, SONG MENGKE, *et al.* Degradation potential of ofloxacin and its resulting transformation products during Fenton oxidation process. *Chinese Science Bulletin*, 2014, **59**(21): 2618–2624.
- [4] OLIVEIRA LUIZ C, RIOS RACHEL V R A, FABRIS JOSE D, *et al.* Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science*, 2003, **22**(4): 169–177.
- [5] ANDREZZI ROBERTO, CANTERINO MARISA, CAPRIO VINCENZO, *et al.* Use of an amorphous iron oxide hydrated as catalyst for hydrogen peroxide oxidation of ferulic acid in water. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(2): 870–875.
- [6] YEH C KUEI-JYUM, HSU CHI-YU, CHIU C H, *et al.* Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151**(2/3): 562–569.
- [7] WANG YANBIN, ZHAO HONGYING, ZHAO GUOHUA, *et al.* Iron compound-based heterogeneous Fenton catalytic oxidation technology. *Progress in Chemistry*, 2013, **25**(8): 1246–1259.
- [8] LIOU MING-JER, LU MING-CHUN. Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151**(2/3): 540–546.
- [9] CHI YONGZHI, XI YULAN, LI X, *et al.* Preparation of a supported Fe/Ce/zeolite Fenton-like catalyst and its performance. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, **6**(9): 3068–3072.
- [10] GE LIN, ZANG CHENGJIE, CHEN FENG. The enhanced Fenton-like catalytic performance of PdO/CeO_2 for the degradation of acid orange 7 and salicylic acid. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, **36**(3): 314–321.
- [11] MI EUN IM, DE PHAM-CONG, JI YOON KIM, *et al.* Enhanced electrochemical performance of template-free carbon-coated iron(II, III) oxide hollow nanofibers as anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2015, **284**: 392–399.
- [12] WANG YOU-FA, WU ZHOU-LI, LI WEN-RUN, *et al.* Spectroscopic properties of cerium doped YVO_4 crystals and analysis on valence state of cerium ion. *Acta Phys. Sin.*, 2012, **61**(22): 228105.
- [13] ANDREOLI S, DEORSOLA F A, PIRONE R. MnO_x - CeO_2 catalysts synthesized by solution combustion synthesis for the low temperature NH_3 -SCR. *Catalysis Today*, 2015, **253**: 199–206.
- [14] HE JIE, YANG XIAO-FANG, ZHANG WEI-JUN, *et al.* Catalyzed oxidation of catechol by the heterogeneous Fenton-like reaction of nano- Fe_3O_4 - H_2O_2 system. *Environmental Science*, 2013, **34**(5): 1773–1781.
- [15] BOKARE ALOK D, CHOI WON YONG. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **275**: 121–135.
- [16] SHAO XIAOMEI, CHEN LING, LIU DEQI, *et al.* Research on influencing factors of the available utilized ratios of H_2O_2 in Fenton reaction at room temperature. *Environmental Science and Management*, 2009, **34**(3): 51–55.
- [17] WU QINGQIONG, DING CHUYUN, QIU MUQING. A Comparative Study of Decolorization of the Azo Dye by Fenton and Fenton-like reaction. Conference on Environmental Pollution and Public Health(CEPPH2011), China, 2011, 984–987.
- [18] LI WEIGUANG, WANG YONG, IRINI ANGELIDAKI. Effect of pH and H_2O_2 dosage on catechol oxidation in nano- Fe_3O_4 catalyzing UV-Fenton and identification of reactive oxygen species. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **244**: 1–8.
- [19] LAMBA RANDEEP, UMAR AHMAD, MEHTA SURINDER KUMAR, *et al.* CeO_2 - ZnO hexagonal nanodisks: efficient material for the degradation of direct blue 15 dye and its simulated dye bath effluent under solar light. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **620**: 67–73.