

石墨烯改性 TiO₂ 催化臭氧氧化降解 p-CBA 的研究

乔函¹, 李英英², 李薇², 余思泽¹, 禹耕之¹, 杨忆新^{1*}, 罗明生¹

(1. 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京石油化学工业学院, 北京 102617;
2. 深圳市城市空间规划建筑设计有限公司, 广东 深圳 518035)

摘要:采用碳化热解法在 TiO₂ 催化剂表面制备石墨烯层, 并对其进行了 XRD、Raman、NH₃-TPD、BET、pH_{zpc} 等表征。以对氯苯甲酸(p-CBA)为目标物, 考察石墨烯改性 TiO₂ 在催化臭氧氧化过程中的效能。结果表明, 热解温度、碳源投量、固化剂投量等因素对催化剂的活性有较大影响。负载石墨烯层可显著增加 TiO₂ 催化剂的比表面积, 并使其表面酸性增强, 因而提高其催化臭氧氧化活性。另外, 考察了溶液 pH、叔丁醇对改性 TiO₂ 催化臭氧氧化过程的影响。溶液 pH 为 6 时, 对氯苯甲酸的去除率最低。叔丁醇严重抑制了对氯苯甲酸的降解反应, 间接证明了羟基自由基是催化臭氧氧化过程中的主要活性氧化物种。重复使用实验结果表明, 改性后的催化剂具有良好的稳定性。

关键词: TiO₂; 臭氧; 石墨烯; 改性; 对氯苯甲酸

中图分类号: X78

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)06-0129-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.024

Degradation of p-chlorobenzoic acid by catalytic ozonation over graphene modified titanium dioxide

QIAO Han¹, LI Ying-ying², LI Wei², YU Si-ze¹, YU Geng-zhi¹, YANG Yi-xin^{1*}, LUO Ming-sheng¹

(1. Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;
2. Shenzhen Urbanspace Planning and Architectural Design Co., Ltd., Shenzhen 518035, China)

Abstract: Graphene modified titanium dioxide is prepared through carbonization pyrolysis method, and characterized by means of XRD, Raman, NH₃-TPD, BET, pH_{zpc}, etc. Taking p-chlorobenzoic acid as object substance, the efficiency and performance of graphene modified titanium dioxide is evaluated in catalytic ozonation process. It is shown that the catalytic activity of graphene modified titanium dioxide can be affected by pyrolysis temperature, the dosages of carbon source and curing agent. The loaded graphene layer can greatly increase specific surface area and surface acidity of titanium dioxide catalyst, which results in the enhancement of catalytic activity. Some experimental parameters are investigated, such as the solution pH and the addition of tert butanol. The removal of p-chlorobenzoic acid is the lowest at pH 6. The presence of tert butanol greatly inhibits the degradation process of p-chlorobenzoic acid, meaning that the catalytic ozonation reaction follows the mechanism of hydroxyl radicals. The stability of graphene modified titanium dioxide catalyst is verified by the repeated experiment.

Key words: TiO₂; ozone; graphene; modification; p-chlorobenzoic acid

臭氧具有强氧化性, 能杀灭细菌、病毒等微生物, 可通过加氧或夺氢反应对有机污染物进行氧化降解, 因此广泛应用于饮用水消毒和污水深度处理^[1]。但由于臭氧在水中的溶解度较低, 且对有机物的氧化反应具有选择性, 因此其在水处理中的利用率并不高。金属氧化物(氧化锰、氧化铁、氧化钛、氧化铜、氧化锌等)和新型碳材料(石墨烯、碳纳米管、碳化氮等)作为多相催化剂有助于促进臭氧

分子由气相转移进入液相, 而且可引发臭氧分解并转化为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)等氧化能力更强的活性物质, 对废水中的难降解有机污染物进行更彻底、高效地氧化去除^[2-3]。因此, 多相催化臭氧氧化技术已成为工业废水深度处理的优选技术, 开发高效、稳定、经济、无污染的催化剂是该领域的研究重点^[4-5]。

TiO₂ 具有无毒、价廉、稳定、耐酸碱等优点, 在

收稿日期: 2022-06-21; 修回日期: 2023-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51508353, 21676027); 北京市属高校高水平教师队伍支持计划高水平创新团队建设计划项目(IDHT20180508)

作者简介: 乔函(1993-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为臭氧催化氧化处理煤化工废水, Qiaohan2014@163.com; 杨忆新(1979-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为高级氧化技术处理工业废水, 通讯联系人, young_wst@163.com。

臭氧氧化过程中表现出良好的催化活性,是最有应用前景的催化剂之一^[6-8]。石墨烯具有优异的光学、电学、力学特性,碳基面含有的大 π 键使其具有良好的电子传递能力,发达的孔隙结构使其具有较大的比表面积^[9-10]。将石墨烯和金属氧化物复合可以弥补金属氧化物比表面积低、表面电子传递效率低等缺点,以进一步提高金属氧化物的催化活性。因此,笔者采用碳化热解法在 TiO_2 表面制备石墨烯,以臭氧难以氧化的对氯苯甲酸(p-chlorobenzoic acid, p-CBA)为目标物,考察石墨烯改性 TiO_2 催化剂(Graphene modified titanium dioxide, GMT)的催化效能,并通过性质表征探索改性过程使催化剂活性提高的原因。

1 实验部分

1.1 实验材料

商业二氧化钛 P25, Degussa 公司生产;葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 北京化工厂生产;乙酸镍 $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, 阿拉丁试剂公司生产;其他化学试剂, 国药集团生产。

1.2 实验方法

1.2.1 石墨烯改性 TiO_2 的制备和表征

采用碳化热解法制备石墨烯改性 TiO_2 催化剂(GMT), 选择葡萄糖为碳源, 乙酸镍为固化剂以促使碳元素固载于 TiO_2 表面^[11], 具体制备过程: 称取适量葡萄糖和乙酸镍共同溶解于 15 mL 去离子水中, 将混合液缓慢倒入盛有 3 g P25 的烧杯中, 搅拌 2 h, 在 60℃ 鼓风干燥箱中烘焙 24 h, 产物研磨后在管式炉中焙烧热解 3 h。为了考察热解温度、葡萄糖投量、乙酸镍投量等制备条件对 GMT 催化性能的影响, 每组影响因素选取了 4 个变化值, 其中热解温度分别为 500、600、700、800℃, 葡萄糖相对于 P25 的投量分别为 20%、33%、40%、50%, 乙酸镍相对于 P25 的投量分别为 1.7%、3.3%、10.0%、16.7%。

利用 X 射线衍射仪(D8 Focus)对 GMT 进行物相分析; 利用显微共聚焦拉曼光谱仪(Renishaw inVia Reflex)对 GMT 进行测试与分析; 利用化学吸附仪(BELCAT II-56, MicrotracBEL)进行 NH_3 -TPD 分析。利用物理吸附仪(Belsorp-max)测试催化剂的比表面积。利用 Zeta 电位仪(DelsaNano C, Beckman Coulter)测定催化剂的等电点 pH_{zpc} 。

1.2.2 臭氧实验流程

臭氧氧化实验在圆肚烧瓶反应器中进行, 臭氧

发生器(CF-G-3-10g, 青岛国林生产)以高纯氧为气源, 产生的臭氧气体(质量浓度为 15 mg/L, 流量为 0.1 L/min)经由陶瓷曝气头进入反应器底部, 剩余臭氧由反应器顶部出气口排出并被 KI 溶液吸收。反应器中盛入 p-CBA 溶液(质量浓度为 80 mg/L, 体积为 1 L), 加入催化剂(投量 0.1 g/L)后开启磁力搅拌器使催化剂分散均匀, 然后通入臭氧气体并开始计时, 定时取样过 0.22 μm 滤膜。

样品溶液中的 p-CBA 浓度采用高效液相色谱仪(ZQJ-II, 岛津生产)检测, 色谱柱(95990-918 型, 4.6 mm \times 259 mm, Agilent Technologies 公司生产), 柱温为 30℃, 流动相为甲醇和 3% 磷酸溶液(体积比为 70 : 30), 流速为 1 mL/min, 紫外检测器波长为 236 nm。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯改性 TiO_2 的催化性能

2.1.1 热解温度的影响

首先考察热解温度对 GMT 催化臭氧氧化活性的影响, 如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 由于 p-CBA 与臭氧的反应速率较低 $[k_{\text{O}_3} = 0.15 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})]$ ^[12], 很难被臭氧直接氧化。反应 40 min, 单独臭氧氧化仅使溶液中 p-CBA 去除了约 12.7%。当 P25 与臭氧同时存在于溶液中时, p-CBA 的去除率达到 26.9%, 比单独臭氧氧化过程提高了约 14.0%, 说明 P25 具有催化臭氧氧化活性。相同实验条件下, GMT 的催化效率明显优于 P25, 在温度为 700℃ 条件下制备的 GMT 具有最佳催化活性, 可使 p-CBA 的去除率达到 42.1%, 比 P25 的催化效率提高了约 16.0%。因此, 选择 700℃ 为制备 GMT 的适宜热解温度。

表 1 热解温度对 GMT 催化活性的影响

催化剂	O_3	P25	GMT- 500℃	GMT- 600℃	GMT- 700℃	GMT- 800℃
P-CBA 去除率/%	12.7	26.9	32.4	37.2	42.1	37.8

注: 碳源为 40%, 固化剂为 3.3%。

2.1.2 碳源投量的影响

碳源投量对 GMT 催化臭氧氧化活性的影响如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 当葡萄糖的相对投量为 40% 时, GMT 使溶液中 p-CBA 的去除率达到最高。投量过低或者过高均对 GMT 的催化性能有负面影响, 因此选择 40% 为适宜的碳源投量。

表2 碳源投量对 GMT 催化活性的影响

催化剂	GMT-C	GMT-C	GMT-C	GMT-C
	20%	33%	40%	50%
P-CBA 去除率/%	34.0	41.6	42.1	34.1

注:热解温度为 700℃,固化剂为 3.3%。

2.1.3 固化剂投量的影响

固化剂投量对 GMT 催化臭氧氧化活性的影响如表 3 所示。从表 3 中可知,当乙酸镍的相对投量为 10.0% 时,GMT 使溶液中 p-CBA 的去除率达到最高,约为 45.2%。继续增加乙酸镍投量至 16.7%,GMT 的催化活性反而有所降低。因此,选择乙酸镍的适宜投量为 10.0%。

表3 固化剂投量对 GMT 催化活性的影响

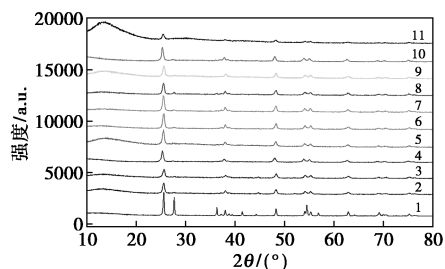
催化剂	GMT-Ni	GMT-Ni	GMT-Ni	GMT-Ni
	1.7%	3.3%	10.0%	16.7%
P-CBA 去除率/%	41.2	42.1	45.2	37.2

注:热解温度为 700℃,碳源为 40%。

2.2 石墨烯改性 TiO₂ 的性质表征

2.2.1 XRD 表征

GMT 的 XRD 表征结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,P25 是由锐钛矿和金红石组成的混晶,因此其 XRD 图谱中同时出现了锐钛矿和金红石的特征衍射峰。GMT 的衍射峰位置与 P25 基本一致,没有发生太大改变,说明对 P25 进行的改性过程并没有改变其晶型结构。与 P25 相比,GMT 的衍射峰强度有所降低,推测是因为其表面被石墨烯覆盖导致催化剂的结晶度下降。另外,部分改性催化剂在 2θ 为 12.3° 位置出现比较宽的衍射峰,推测其是石墨烯的特征峰^[13]。

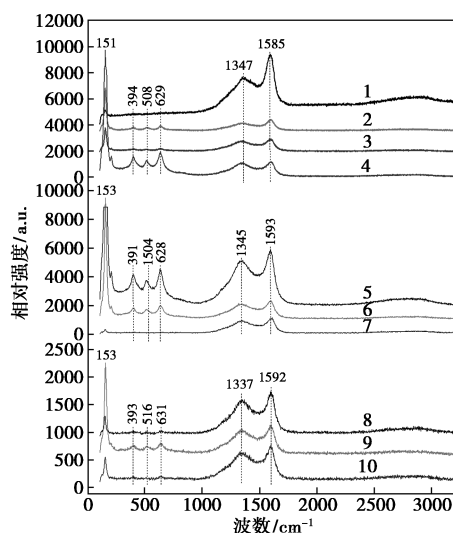
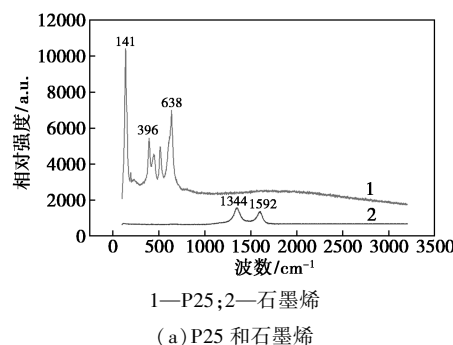


1—P25;2—GMT-C 40%-Ni 16.7%-700℃;3—GMT-C 40%-Ni 10.0%-700℃;4—GMT-C 40%-Ni 1.7%-700℃;5—GMT-C 50%-Ni 3.3%-700℃;6—GMT-C 33%-Ni 3.3%-700℃;7—GMT-C 20%-Ni 3.3%-700℃;8—GMT-C 40%-Ni 3.3%-800℃;9—GMT-C 40%-Ni 3.3%-700℃;10—GMT-C 40%-Ni 3.3%-600℃;11—GMT-C 40%-Ni 3.3%-500℃

图1 GMT 的 XRD 表征

2.2.2 Raman 表征

P25、商品石墨烯和 GMT 的 Raman 表征结果如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出,P25 在 100~600 cm⁻¹ 范围内出现了 Ti—O 键的伸缩振动峰,141 cm⁻¹ 位置峰对应 TiO₂ 的锐钛矿晶型,396、638 cm⁻¹ 处的峰对应金红石晶型^[14]。商品石墨烯的谱线中出现 2 个峰,1344 cm⁻¹ 处的峰被称为石墨烯的 D 峰,一般出现在 1270~1450 cm⁻¹ 范围内,由石墨烯的无序振动引起,可用于表征石墨烯结构中的缺陷或边缘^[15];1592 cm⁻¹ 位置峰是石墨烯的 G 峰,一般出现在 1580 cm⁻¹ 附近,由 SP² 杂化 C 原子的面内振动引起,被认为是石墨烯的特征峰,还可以反映石墨烯的层数,G 峰的位置会随着石墨烯层数的增加而向低波数移动^[16]。石墨烯 D 峰与 G 峰



1—GMT-C 40%-Ni 3.3%-500℃;2—GMT-C 40%-Ni 3.3%-600℃;3—GMT-C 40%-Ni 3.3%-700℃;4—GMT-C 40%-Ni 3.3%-800℃;5—GMT-C 20%-Ni 3.3%-700℃;6—GMT-C 33%-Ni 3.3%-700℃;7—GMT-C 50%-Ni 3.3%-700℃;8—GMT-C 40%-Ni 1.7%-700℃;9—GMT-C 40%-Ni 10.0%-700℃;10—GMT-C 40%-Ni 16.7%-700℃

(b) GMT

图2 催化剂的 Raman 表征结果

一般情况下,石墨烯结构中的缺陷越多, I_D/I_G 值越高^[17]。

GMT 的拉曼谱线中均出现了石墨烯对应的 D 峰和 G 峰,其中 D 峰出现在 $1\ 337\sim 1\ 347\ \text{cm}^{-1}$,G 峰出现在 $1\ 585\sim 1\ 593\ \text{cm}^{-1}$,说明 P25 的表面生成了石墨烯覆盖层。GMT 中 Ti—O 键振动峰的强度均明显弱于 P25,这是由于 TiO_2 表面被覆盖导致其信号减弱。GMT 的 I_D/I_G 比值如表 4 所示。从表 4 中可以看出,当碳源和固化剂投量一致时,热解温度越高则催化剂的 I_D/I_G 越高,这是因为较高的热解温度有助于加快碳元素的热解过程,导致所生成的石墨烯具有更多的缺陷位。如果设定热解温度和固化剂投量,那么碳源投量越高,则催化剂的 I_D/I_G 值越高,原因是随着碳源投量的提高,石墨烯在生成过程中更易叠层、错位,导致缺陷增多。固化剂的投量较小时,GMT 的 I_D/I_G 值随着固化剂投量的增加而升高,乙酸镍的相对投量为 10.0% 时,GMT 石墨烯层的缺陷相对最多。继续提高乙酸镍的投量至 16.7%,GMT 的 I_D/I_G 值则明显降低。说明适宜的固化剂投量有助于碳元素热解并沉积在 TiO_2 表面,但如果固化剂投量过高时,碳元素的石墨化程度增加、缺陷程度降低^[18]。

表 4 GMT 的 I_D/I_G 值

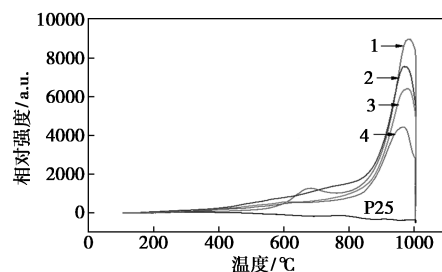
催化剂	I_D/I_G
GMT-C 40%-Ni 3.3%-500℃	0.69
GMT-C 40%-Ni 3.3%-600℃	0.76
GMT-C 40%-Ni 3.3%-700℃	0.85
GMT-C 40%-Ni 3.3%-800℃	0.96
GMT-C 20%-Ni 3.3%-700℃	0.83
GMT-C 33%-Ni 3.3%-700℃	0.85
GMT-C 50%-Ni 3.3%-700℃	0.90
GMT-C 40%-Ni 1.7%-700℃	0.83
GMT-C 40%-Ni 10.0%-700℃	0.86
GMT-C 40%-Ni 16.7%-700℃	0.79

对比 GMT 的催化活性和其 I_D/I_G 值发现, I_D/I_G 为 0.85、0.86 的 GMT 具有更佳的催化活性,其他较高或较低 I_D/I_G 值的催化剂对 p-CBA 的降解能力均相对较弱。说明石墨烯层的缺陷结构对 GMT 的催化活性有直接影响,具有适宜缺陷度的 GMT 具有较佳的催化臭氧氧化能力。

2.2.3 NH_3 -TPD 表征

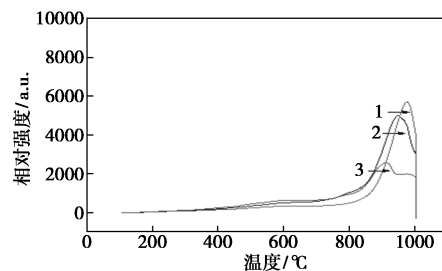
NH_3 -TPD 用来分析固相材料表面的酸性特征,

一般情况下,被物理吸附的 NH_3 可在 200°C 以下脱附,而与固相材料表面的中强酸性位发生化学吸附的 NH_3 在 200°C 以上脱附^[19]。因此, NH_3 的脱附温度越高、脱附峰面积越大,则固相材料的表面酸性越强。GMT 的 NH_3 -TPD 分析结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,由室温升至 $1\ 000^\circ\text{C}$ 的监测范围内,P25 没有出现 NH_3 脱附峰,而 GMT 均在 950°C 附近出现较强的 NH_3 脱附峰,说明 GMT 表面的石墨烯含有强酸性位,可以对 NH_3 进行化学吸附。据文献报道^[20-22],纯石墨烯对 NH_3 气体分子的吸附属于物理吸附,增加缺陷位或引入含氧官能团可加强石墨烯对 NH_3 的吸附作用。因此,GMT 表面含有羧基、羰基等含氧官能团。



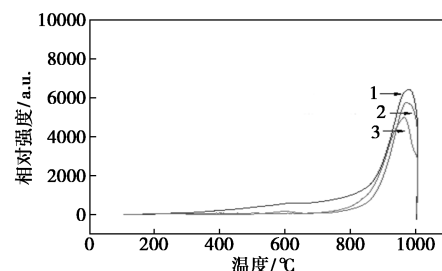
1—GMT-C 40%-Ni 3.3%-500℃;2—GMT-C 40%-Ni 3.3%-600℃;3—GMT-C 40%-Ni 3.3%-700℃;4—GMT-C 40%-Ni 3.3%-800℃

(a) 不同热解温度的 GMT 的 NH_3 -TPD 图



1—GMT-C 20%-Ni 3.3%-700℃;2—GMT-C 33%-Ni 3.3%-700℃;3—GMT-C 50%-Ni 3.3%-700℃

(b) 不同碳源质量分数的 GMT 的 NH_3 -TPD 图



1—GMT-C 40%-Ni 1.7%-700℃;2—GMT-C 40%-Ni 10.0%-700℃;3—GMT-C 40%-Ni 16.7%-700℃

(c) 不同固化剂质量分数的 GMT 的 NH_3 -TPD 图

图 3 GMT 的 NH_3 -TPD 表征结果

对比制备条件对 GMT 表面酸性的影响,热解温度越低则 GMT 的 NH₃ 脱附峰的峰高越高,说明其表面酸性随着热解温度的升高而降低。推测在较低的热解温度下,葡萄糖在热解过程中的释氧速率较慢,因此 GMT 的表面残留了更多的酸性含氧基团。当热解温度一定时,碳源投量越高,GMT 的表面酸性越强,说明 GMT 的表面含氧基团随着葡萄糖投量的增大而增多。固化剂投量较高时,GMT 的表面酸性较低,这是由于乙酸镍对热解过程的催化作用使碳氧更快解离,因此,较高的乙酸镍投量使 GMT 表面保留较少的含氧基团。

2.2.4 BET 和 pH_{zpc} 分析

GMT 的 BET、pH_{zpc} 分析结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出,P25 的比表面积为 50.8 m²/g,GMT 的比表面积均高于 P25,说明在 TiO₂ 表面制备石墨烯层可增加催化剂表面的孔隙、缺陷和官能团,从而有效提高催化剂的比表面积。制备条件对 GMT 的比表面积有较大影响,当葡萄糖投量为 40%、乙酸镍投量为 3.3%、热解温度为 700℃ 时,制得的 GMT 具有最大比表面积,达 111.7 m²/g,约为 P25 的 2 倍。结合催化剂的 I_b/I_c 值可以推测,热解温度为 500、600℃ 条件下制备的石墨烯层缺陷较少,因此比表面积低于热解温度为 700℃ 的催化剂。热解温度继续提高至 800℃,可造成催化剂颗粒在高温下发生凝聚,从而使颗粒尺寸增大、比表面积降低。对比 GMT 的比表面积和其催化活性之间的关系发现,比表面积较大的 GMT 具有更佳的催化能力,说明比表面积是决定催化剂活性的一个重要因素。

表 5 GMT 的 BET、pH_{zpc} 分析结果

催化剂	BET/(m ² ·g ⁻¹)	pH _{zpc}
P25	50.8	6.5
GMT-C 40%-Ni 3.3%-500℃	78.2	7.1
GMT-C 40%-Ni 3.3%-600℃	92.9	7.4
GMT-C 40%-Ni 3.3%-700℃	111.7	7.8
GMT-C 40%-Ni 3.3%-800℃	87.4	7.9
GMT-C 20%-Ni 3.3%-700℃	76.2	7.4
GMT-C 33%-Ni 3.3%-700℃	84.0	7.7
GMT-C 50%-Ni 3.3%-700℃	94.5	7.9
GMT-C 40%-Ni 1.7%-700℃	87.6	7.6
GMT-C 40%-Ni 10.0%-700℃	96.4	7.9
GMT-C 40%-Ni 16.7%-700℃	84.5	9.6

实验中测得 P25 的等电点为 6.5,与文献中的结果比较一致^[23]。GMT 的等电点为 7.1~9.6,均明显高于 P25。考虑到镍氧化物的等电点一般为 10~11^[24],因此,Ni 元素的引入使催化剂的等电点向碱性范围偏移。当碳源投量 40%、热解温度为 700℃ 时,乙酸镍投量分别为 1.7%、3.3%、10.0%、16.7% 的 GMT 等电点依次为 7.6、7.8、7.9、9.6。GMT 的等电点随着 Ni 元素投量的增加而升高。据文献中报道^[25],提高金属氧化物的等电点有助于增强其催化臭氧氧化活性。因此,在对 TiO₂ 进行改性的过程中,等电点提高也是促使其活性增强的一个积极因素。然而,实验结果表明,催化剂的等电点并非越高越好。GMT-C 40%-Ni 16.7%-700℃ 具有最高等电点 9.6,但是其催化活性明显低于 GMT-C 40%-Ni 10.0%-700℃,这也是由于其比表面积相对较低造成的。

2.3 客观因素对 GMT 催化效能的影响

2.3.1 溶液 pH 的影响

溶液 pH 是催化臭氧氧化过程的重要影响因素^[26-27],其对单独臭氧氧化、催化剂吸附、催化臭氧氧化过程的影响如表 6 所示。

表 6 溶液 pH 对 GMT 催化臭氧氧化过程的影响 (p-CBA 去除率) %

降解方式	pH				
	2	4	6	8	10
催化剂吸附	27.9	13.8	2.4	1.3	0.8
单独臭氧氧化	4.3	8.4	12.1	53.9	66.7
催化臭氧氧化	50.3	48.1	45.4	55.1	70.9

注:热解温度为 700℃,碳源为 40%,固化剂为 10%。

从表 6 中可以看出,单独臭氧氧化过程中,p-CBA 的去除率随着溶液 pH 的增大而明显升高,溶液 pH 为 10 时,p-CBA 的去除率可达 66.7%。显然,在碱性条件下,溶液中 OH⁻ 对臭氧的均相催化作用导致 p-CBA 被更高效地降解^[28]。

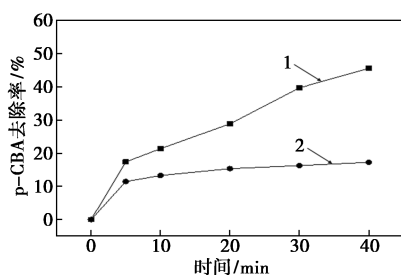
催化剂在酸性 pH 条件下对 p-CBA 的吸附作用更强,溶液 pH 为 2 时,p-CBA 的吸附去除率可达到 27.9%,溶液 pH 升高至 4,p-CBA 的吸附去除率降低为 13.8%;溶液 pH 处于中性至碱性范围(6~10)时,催化剂对 p-CBA 的吸附去除作用几乎可以忽略不计(去除率不超过 2.5%)。p-CBA 的分子结构中含有羧酸基团,在溶液中会发生解离反应并存在解离平衡。其 pK_a 约为 4^[29],随着

溶液 pH 的升高, p-CBA 的解离反应朝着正向移动, 因此其在溶液中逐渐以解离态(负离子态)为主要存在形态。由表 5 可知, GMT 的等电点为 7.9, 当溶液处于碱性条件下, 其表面呈电负性。由于静电相斥作用, 催化剂在偏碱性溶液中对 p-CBA 的吸附作用较弱。

GMT 催化臭氧氧化过程在考察的 pH 范围内对溶液中的 p-CBA 均有较好的去除效果。溶液 pH 为 6 时, p-CBA 的去除率最低。原因是 GMT 在酸性条件下对 p-CBA 的吸附作用较强, 在碱性环境里, 氢氧根离子的均相催化作用强化了 p-CBA 的降解过程。当溶液 pH 处于中性范围时, 催化剂的吸附作用和 OH⁻ 的均相催化作用均相对较弱, 导致 p-CBA 的去除率较低。

2.3.2 叔丁醇的影响

叔丁醇(tert-butyl alcohol, TBA)是一种典型的·OH 淬灭剂^[30], 其可以快速地与·OH 发生反应, 从而终止臭氧分解链反应。TBA 对 GMT 催化臭氧氧化反应的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 当溶液中 TBA 的浓度为 10 mmol/L 时, 反应 40 min 时 p-CBA 的去除率仅约 16.1%, 与未添加叔丁醇相比降低了 29.2%, 降幅约为 64.5%。显然, TBA 严重抑制了 p-CBA 的降解反应, 间接证明了 p-CBA 的催化臭氧氧化降解过程由·OH 主导。



1—未添加叔丁醇; 2—10 mol/L 叔丁醇

图 4 叔丁醇对 GMT 催化臭氧氧化过程的影响

注: 热解温度为 700℃, 碳源为 40%, 固化剂为 10%。

2.3.3 催化剂的重复使用

为了考察 GMT 催化剂的稳定性, 每次实验结束将其回收、烘干后重复使用, 结果如表 7 所示。从表 7 中可以看出, 经过多次反复使用, GMT 的催化效率有一定程度的降低。在第 5 次重复实验中, p-CBA 的去除率为 38.5%, 相比于催化剂第 1 次使用时降低了约 6.7%。不过催化剂在回收过程中存在质量损失, 约 11.5% (平均每次损失 2.3%)。考虑该因素, 说明 GMT 具有比较好的稳定性。

表 7 GMT 催化剂的重复使用实验结果

实验次数	1	2	3	4	5
P-CBA 去除率/%	45.2	43.8	43.5	40.0	38.5

注: 热解温度为 700℃, 碳源为 40%, 固化剂为 10%。

3 结论

(1) 采用碳化热解法在 TiO₂ 表面制备石墨烯层, 可提高其催化臭氧氧化活性。热解温度为 700℃、葡萄糖投量为 40%、乙酸镍投量为 10% 的条件下制备得到的 GMT 具有最佳催化臭氧氧化活性。在该实验条件下, 反应 40 min 时, GMT 催化臭氧氧化过程对溶液中 p-CBA 的去除率为 45.2%, 分别比 TiO₂ 催化臭氧氧化过程和单独臭氧氧化过程提高了约 18.3%、32.5%。

(2) 根据 Raman 表征结果, 石墨烯层的缺陷结构对 GMT 的催化效能有直接影响, I_D/I_G 值为 0.85、0.86 的 GMT 对 p-CBA 的去除率更高, 说明具有适宜缺陷度的 GMT 具有较佳的催化臭氧氧化能力。石墨烯改性使 TiO₂ 催化剂的比表面积显著增大、表面酸性明显增强、等电点向碱性范围偏移, 这些都是促进催化剂活性增强的积极因素, 其中比表面积是决定催化剂活性的重要因素。

(3) 在考察的 pH 范围内, GMT 催化臭氧氧化过程均对溶液中 p-CBA 有较好的去除效率, 其中 pH 为 6 左右时 p-CBA 的去除率最低, 这是由于催化剂的吸附作用和氢氧根离子的均相催化作用在此条件下均相对较弱。叔丁醇可抑制 p-CBA 的降解反应, 证明 GMT 催化臭氧氧化过程遵循羟基自由基机理。催化剂重复使用实验证明 GMT 具有较好的稳定性。

参考文献

- [1] Wang J L, Chen H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective[J]. Science of the Total Environment, 2020, 704: 135249.
- [2] Wang Y X, Cao H B, Zhao 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.
- [3] Guo Y, Zhang Y X, Yu G, et al. Revisiting the role of reactive oxygen species for pollutant abatement during catalytic ozonation: The probe approach versus the scavenger approach[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 280: 119418.

- [4] Malik S N, Ghosh P C, Vaidya A N, *et al.* Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 35:101193.
- [5] Wang B, Zhang H, Wang F F, *et al.* Application of heterogeneous catalytic ozonation for refractory organics in wastewater [J]. *Catalysts*, 2019, 9:241.
- [6] Beltran F J, Rivas F J, Montero-de-espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39:221-231.
- [7] Ye M M, Chen Z L, Liu X W, *et al.* Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photodegradation of 4-chloronitrobenzene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1-3):1021-1027.
- [8] Rosal R, Rodriguez A, Gonzalo M S, *et al.* Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(1-2):48-57.
- [9] Song Z L, Wang M X, Wang Z, *et al.* Insights into heteroatom-doped graphene for catalytic ozonation: Active centers, reactive oxygen species evolution, and catalytic mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53:5337-5348.
- [10] Yu Y, An H Z, Zhao Y, *et al.* MnFe₂O₄ decorated graphene as a heterogeneous catalyst for efficient degradation of di-n-butyl phthalate using catalytic ozonation in water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259:118097.
- [11] Wei K J, Cao X X, Gu W C, *et al.* Ni-induced C-Al₂O₃-Framework (NiCAF) supported core-multishell catalysts for efficient catalytic ozonation: A structure-to performance study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53:6917-6926.
- [12] 皮运正, 王建龙. 对氯苯甲酸用于测量 OH· 方法探讨1. 机理研究[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(11):1555-1559.
- [13] Yu J G, Q LI F, Jaroniec M. Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(30):13118-13125.
- [14] 吴健春, 任亚平, 王斌. 利用拉曼光谱定量分析金红石型二氧化钛[J]. *分析试验室*, 2012, 31(12):100-103.
- [15] Yin R L, Guo W Q, Du J S, *et al.* Heteroatoms doped graphene for catalytic ozonation of sulfamethoxazole by metal-free catalysis: Performances and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317:632-639.
- [16] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Hofmann M. Raman spectroscopy as a probe of graphene and carbon nanotubes [J]. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 2008, 366(1863):231-236.
- [17] Wang Y X, Cao H B, Chen C M, *et al.* Metal-free catalytic ozonation on surface-engineered graphene: Microwave reduction and heteroatom doping [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355:118-129.
- [18] Zhou D, Han B H. Graphene-based nanoporous materials assembled by mediation of polyoxometalate nanoparticles [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(16):2717-2722.
- [19] 徐海迪, 邱春天, 张秋林, 林涛, 龚茂初, 陈耀强. WO₃ 对 MnO_x-CeO₂/ZrO₂-TiO₂ 整体式催化剂 NH₃ 选择性催化还原 NO_x 性能的影响 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(9):2449-2454.
- [20] Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M. Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study [J]. *Physical Review B*, 2008, 77(12):125416.
- [21] Zhang Y H, Chen Y B, Zhou K G, *et al.* Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: A first-principles study [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(18):185504-185511.
- [22] Boukhvalov D W, Dreyer D R, Bielawski C W, *et al.* A computational investigation of the catalytic properties of graphene oxide: exploring mechanisms by using DFT methods [J]. *Chemcatcher*, 2012, 4(11):1844-1849.
- [23] 马登军. 纳米级 TiO₂ 微粒的稳定性及其零电荷点 [J]. *河北建筑工程学院学报*, 2000, 18(4):17-19.
- [24] Mahmood T, Saddique M T, Naeem A, *et al.* Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(17):10017-10023.
- [25] Zhao L, Ma J, Sun Z Z, *et al.* Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83:256-264.
- [26] Gunten U V. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. *Water Research*, 2003, 37:1443-1467.
- [27] Mansouri L, Sabelfeld M, Geissen S U, *et al.* Catalytic ozonation of model organic compounds in aqueous solution promoted by metallic oxides [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 53(4):1-12.
- [28] Lu X J, Yang B, Chen J H, *et al.* Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and upflow biological aerated filter process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1):241-245.
- [29] 张复兴, 邴代治, 王剑秋. 对氯苯甲酸的结构及化学活性 [J]. *衡阳师范学院学报*, 2006, 27(3):169-172.
- [30] Franco C. Ozone reaction with carbon nanostructures. 2: The reaction of ozone with milled graphite and different carbon black grades [J]. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2007, 7(4-5):1446-1454. ■