



# 不同 $\text{Cu}^+$ 掺杂量 MIL-53(Fe, Cu) 的 制备及其光芬顿性能

张 姿<sup>1</sup>, 薛佳丹<sup>1</sup>, 王惠钢<sup>2</sup>

(1. 浙江理工大学理学院, 杭州 310018; 2. 浙江师范大学杭州高等研究院, 杭州 311231)

**摘 要:** 为了探究引入  $\text{Cu}^+$  对 MOF 材料光芬顿性能影响, 采用溶剂热法成功地合成双金属有机框架材料 MIL-53(Fe, Cu), 通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和电化学阻抗谱(EIS)等对催化剂进行表征, 分析掺杂  $\text{Cu}^+$  对 MIL-53(Fe) 的晶体结构、形貌、光致载流子分离的影响。结果表明: 引入  $\text{Cu}^+$  改变了 MIL-53(Fe) 的部分晶体结构和八面体形貌改变, 催化剂表面变得粗糙。同时降低了 Fe 中心的电子密度, 带隙变小, 促进电子-空穴对的分离, 加速  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  循环; 光芬顿性能测试显示,  $\text{Cu}^+$  的引入提高了 MIL-53(Fe) 的降解效率, 其中 0.3 MIL-53(Fe, Cu) 降解速率最快, 0.3 MIL-53(Fe, Cu) 的反应速率是 MIL-53(Fe) 的 3 倍,  $\text{Vis}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和催化剂相互作用产生的  $\cdot\text{OH}$  是降解 CBZ 的主要原因。该双金属 MIL-53(Fe, Cu) 的制备方法简单, 为后续探索高效光芬顿双金属催化剂提供了新思路。

**关键词:** MIL-53(Fe);  $\text{CuCl}$ ; 金属有机框架; 双金属; 光芬顿; 卡马西平

中图分类号: TQ426.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2022)07-0565-08

## Preparation of MIL-53(Fe, Cu) with different doping contents of $\text{Cu}^+$ and its photo-Fenton properties

ZHANG Zi<sup>1</sup>, XUE Jiadan<sup>1</sup>, WANG Huigang<sup>2</sup>

(1. School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Hangzhou Institute of Advanced Studies, Zhejiang Normal University, Hangzhou 311231, China)

**Abstract:** In order to explore the effect of the doping of  $\text{Cu}^+$  on the photo-Fenton properties of MOF material, the bimetallic organic framework material MIL-53(Fe, Cu) was successfully synthesized by solvothermal method, the catalysts were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The effects of the doping of  $\text{Cu}^+$  on the crystal structure, morphology and photo-induced carrier separation of MIL-53(Fe) were analyzed. The results showed that the doping of  $\text{Cu}^+$  changed part of the crystal structure and octahedral morphology of MIL-53(Fe), and the surface of the catalyst became coarse. At the same time, the electron density of Fe center was reduced, and the band gap became smaller, which facilitated the separation of electron-hole pairs, and accelerated the  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  cycle. The photo-Fenton property test showed that the doping of  $\text{Cu}^+$  improved the degradation efficiency of MIL-53(Fe), among which the degradation rate of 0.3 MIL-53(Fe, Cu) was the highest, and the reaction rate of 0.3 MIL-53(Fe, Cu) was three times that of MIL-53(Fe). The  $\cdot\text{OH}$  generated by the interaction of  $\text{Vis}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and

收稿日期: 2022-01-10 网络出版日期: 2022-04-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(114329A4A18202)

作者简介: 张 姿(1996—), 女, 江西丰城人, 硕士研究生, 主要从事催化材料方面的研究。

通信作者: 薛佳丹, E-mail: jennixue@126.com

catalyst was the leading cause of the degradation of CBZ. This bimetallic MIL-53 (Fe, Cu) was easy to prepare and provided a new train of thought for subsequent exploration of high-efficiency photo-Fenton bimetallic catalysts.

**Key words:** MIL-53(Fe); CuCl; metal-organic framework; bimetallic; photo-Fenton; carbamazepine

## 0 引言

芬顿(Fenton)工艺是一种典型的高级氧化工艺,自1894年被发现以来一直受到人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。经典的芬顿过程主要有两个反应: $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应生成强氧化性物种 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应生成 $\cdot\text{HO}_2$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 。由于第一个反应的反应速率比第二个反应高出几个数量级,造成 $\text{Fe}^{2+}$ 的快速消耗, $\text{Fe}^{3+}$ 的过度积累, $\cdot\text{OH}$ 生成缓慢,限制了芬顿工艺的应用<sup>[2]</sup>。在均相Fenton中通过紫外光照射可将 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ,加速 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的循环,提高 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的利用效率<sup>[3]</sup>。这种通过引入额外的光改善传统的芬顿工艺,称为光芬顿<sup>[4]</sup>。然而,均相光芬顿工艺存在pH值使用范围窄、易产出大量铁泥、紫外光源昂贵和 $\text{Fe}^{2+}$ 再生能力弱等问题<sup>[5-6]</sup>。为了克服均相芬顿工艺的局限性,研究人员开发了pH值适应范围广,不产生铁泥的非均相光芬顿催化剂<sup>[7]</sup>。传统的非均相光芬顿催化剂主要是含铁固体催化剂,如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[8]</sup>、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[9]</sup>和 $\text{FeOOH}$ <sup>[10]</sup>等,但其有催化活性中心易团聚、传质效率低、Fe活性中心暴露少等缺点,导致光芬顿性能不理想<sup>[11]</sup>。

铁基金属有机框架(Fe-based metal-organic frameworks, Fe-MOFs)是一类由多齿有机配体作为连接体,无机铁离子或Fe-O簇为节点的多孔杂化材料<sup>[12]</sup>。由于其具有比表面积大、多孔结构、活性位点分散均匀等特点,被广泛应用于吸附<sup>[13]</sup>、分离<sup>[14]</sup>、催化<sup>[15]</sup>和传感器<sup>[16]</sup>等领域。Fe-MOFs因其优异的可见光捕获能力和原子水平上高度分散的Fe活性中心而被视为光芬顿催化剂的最佳选择之一<sup>[17]</sup>。Wu等<sup>[18]</sup>已经证明,MIL系列Fe-MOFs由于存在大量的Fe-O团簇,在可见光照射下产生的电子可从O转移到 $\text{Fe}^{3+}$ ,使得 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ,加速 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环,产生更多的 $\cdot\text{OH}$ ,使其在光芬顿降解有机污染物方面远远优于传统含铁材料。但是Fe-MOFs依然可以通过调节有机配体和金属离子进一步提高其光芬顿性能。

由于双金属系统的协同效应,通过将第二种金属离子引入框架节点可以改善MOFs的催化、电子和发光性能<sup>[19]</sup>。与单金属MOFs相比,双金属

MOFs通常表现出更好的催化性能<sup>[20]</sup>。Kirchon等<sup>[21]</sup>已经证明,PCN-250(多孔配位网络)对芬顿反应和光芬顿反应的性能可以通过Mn和Co对Fe的同构替换得到改善。Wang等<sup>[22]</sup>发现,Fe/Ti基MOFs通过 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 之间的氧化还原循环,可以有效转移电子,增加了 $\cdot\text{OH}$ 的形成,从而增强光催化降解污染物。由于 $\text{Cu}^+$ 可以还原 $\text{Fe}^{3+}$ ,促进 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环,同时 $\text{Cu}^+$ 会和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 而被选择为第二种金属离子引入Fe-MOFs材料中。

本文首先采用溶剂热法合成双金属MOFs,引入 $\text{Cu}^+$ 为第二种金属离子,以提高MIL-53(Fe)在光芬顿体系中降解卡马西平(Carbamazepine, CBZ)的能力;然后探究了引入 $\text{Cu}^+$ 对MIL-53(Fe)的晶体结构、形貌、电子密度、带隙和电子一空穴对分离的影响,以及不同 $\text{Cu}^+$ 掺杂量对MIL-53(Fe)降解CBZ的影响。最后,通过对主要活性氧化物种(Reactive oxidative species, ROSs)的测定,阐明降解CBZ的机理,为后续探索更多高效光芬顿催化剂提供实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

所有化学品和试剂均为分析级,未经进一步纯化。对苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC}$ ),N,N-二甲基甲酰胺(DMF),六水合氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),氯化亚铜( $\text{CuCl}$ ),卡马西平(CBZ)均购于麦克林试剂上海有限公司;过氧化氢(30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ )和无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )购自杭州高晶精细化工有限公司。

### 1.2 材料的合成

采用溶剂热法合成MIL-53(Fe, Cu)双金属MOFs,将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuCl}$ 按摩尔比9:1、8:2、7:3、6:4(总量为2.5 mmol)与 $\text{H}_2\text{BDC}$ (2.5 mmol)加入56 mL DMF中,搅拌30 min直到溶液变得澄清;将获得的溶液转移到100 mL聚四氟乙烯衬里的高压釜中,并在150 °C下加热5 h,自然冷却至室温后,用高速离心机分离产物,依次用N,N-二甲基甲酰胺、无水乙醇洗涤3次,最后在80 °C干燥12 h。所得样品命名为XMIL-53(Fe, Cu)(X代表掺杂

$\text{Cu}^+$  的摩尔比为 0.1、0.2、0.3、0.4)。采用相同的方法制备纯 MIL-53(Fe), 不使用  $\text{CuCl}$ 。

### 1.3 催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪(DX-2700, 中国丹东浩元仪器有限公司)表征样品的晶体结构。采用 Zeiss Sigma 500 型场发射扫描电子显微镜(SEM)表征材料形貌, 加速电压为 3 kV。采用 TNEXUS-670 型傅里叶红外光谱(FT-IR)表征催化剂的官能团。采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)探索元素组成及其相应的化学状态。采用 UV-2600 型紫外-可见漫反射光谱仪(DRS)研究催化剂的光学性质。使用 CHI660E 型电化学分析仪测试催化剂电化学性能, 该电化学工作站采用三电极体系, 催化剂为工作电极, Pt 为对电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  为参比电极, 电解质溶液为 0.1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液。羟基自由基信号是以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为捕获剂通过 Bruker EMXplus 光谱仪测得。

### 1.4 光芬顿催化降解实验

将 20 mg 催化剂加入到 100 mL 的 CBZ (20 mg/L) 溶液中, 并剧烈搅拌 30 min, 直至达到吸附-解吸平衡; 向上述悬浮液中加入 100  $\mu\text{L}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 同时打开可见光光源(配备有紫外截止滤光片的 300 W Xe 灯,  $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ )以引发光芬顿反应; 在整个降解过程中循环冷水以控制光照射引起的温度升高, 每隔 15 min 用注射器抽取 1 mL 反应溶液, 通过 0.22  $\mu\text{m}$  过滤器过滤; 加入 20  $\mu\text{L}$  的异丙醇淬灭反应, CBZ 的浓度通过高效液相测得。CBZ 溶液的降解效率通过式(1)计算:

$$\text{降解率} / \% = (1 - C/C_0) \times 100 \quad (1)$$

其中:  $C_0$  为 CBZ 的初始质量浓度, mg/L;  $C$  为不同时间降解过程中 CBZ 的质量浓度, mg/L。

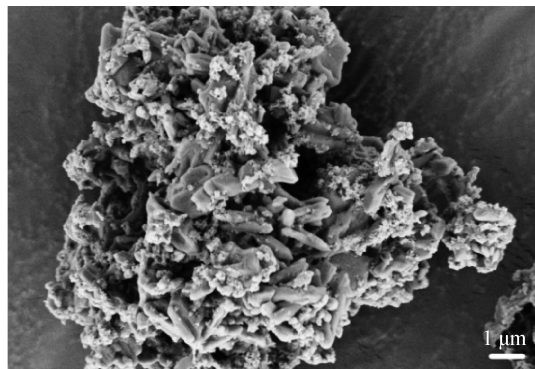
## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

通过扫描电镜观察掺杂  $\text{Cu}^+$  离子对 MIL-53(Fe) 形貌的影响, MIL-53(Fe)、0.3 MIL-53(Fe, Cu) 的 SEM 图如图 1 所示。从图 1(a) 可见, MIL-53(Fe) 呈规则八面体结晶形状, 粒径长度约 250 nm。从图 1(b) 可以看出, 掺杂  $\text{Cu}^+$  改变了 MIL-53(Fe) 的八面体形态, 粒径长度约为 1.5  $\mu\text{m}$ , MIL-53(Fe, Cu) 表面变得粗糙, 这有利于改善反应物的传质以加速光芬顿反应。催化剂形貌的改变可能归因于  $\text{Cu}^+$  取代对 MIL-53(Fe) 晶体生长的影响。



(a) MIL-53(Fe)



(b) 0.3 MIL-53(Fe, Cu)

图 1 MIL-53(Fe)、0.3 MIL-53(Fe, Cu) 的 SEM 图

### 2.2 物相分析

图 2 为 MIL-53(Fe) 和不同  $\text{Cu}^+$  掺杂量的 MIL-53(Fe, Cu) 的 XRD 图谱。MIL-53(Fe) 的 XRD 图谱与之前报道的 MIL-53(Fe) 特征峰相似<sup>[23]</sup>, 峰的强度和弱峰位置的差异可能归因于合成 MOFs 的反应时间不同。从图 2 可以看出, 相比于 MIL-53(Fe), MIL-53(Fe, Cu) 的 XRD 图谱在峰位置  $9.6^\circ$  出现两个峰, 而在  $16.7^\circ$ 、 $18.9^\circ$  和  $22.1^\circ$  这三个峰的位置有轻微的向低角度偏移。说明在 MOFs 合成的前驱体中  $\text{Cu}^+$  的加入会与 Fe 离子竞争配位, 从而促进某些晶面的生长, 导致 MIL-53(Fe) 的结构发生改变, 这也与上述 SEM 分析结果一致。

利用傅里叶红外光谱在 2000~500  $\text{cm}^{-1}$  范围内检测催化剂官能团, 图 3 为 MIL-53(Fe)、MIL-53(Fe, Cu) 的红外光谱。图 3 表明: 在 1600、1505、1395、748  $\text{cm}^{-1}$  和 554  $\text{cm}^{-1}$  观察到 MIL-53(Fe) 的特征吸收峰, 1600  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收带对应于  $\text{C}=\text{O}$  键的伸缩振动。1505  $\text{cm}^{-1}$  和 1395  $\text{cm}^{-1}$  处的两个尖峰分别归因于羧基的不对称和对称振动。位于 748  $\text{cm}^{-1}$  的谱带归因于有机连接体中苯环的  $\text{C}-\text{H}$  弯曲振动, 554  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应于  $\text{Fe}-\text{O}$  键的伸缩振动。所有的催化剂具有相似的红外谱图, 说明  $\text{Cu}^+$  的掺杂对催化剂官能团没有明显的影响。

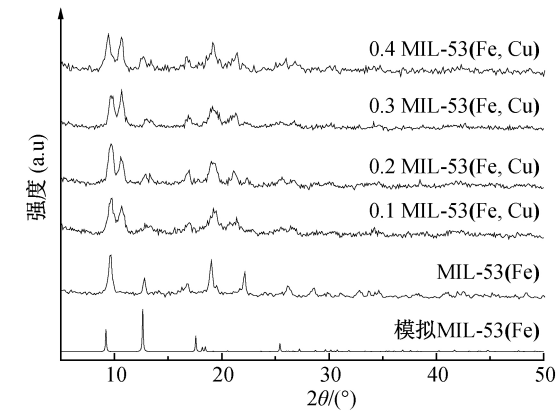


图2 MIL-53(Fe)和 MIL-53(Fe, Cu)的 XRD 图谱

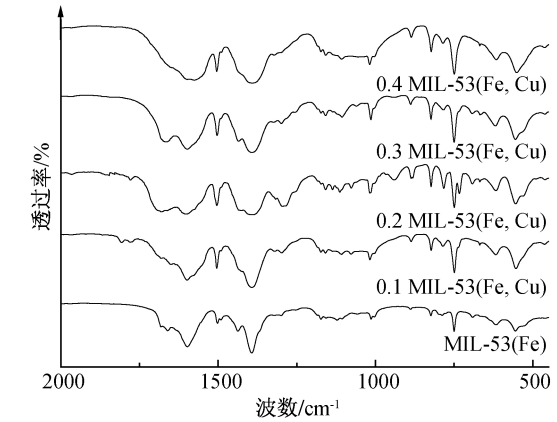


图3 MIL-53(Fe)和 MIL-53(Fe, Cu)的红外光谱

2.3 X 射线光电子能谱分析

为了分析 MIL-53(Fe, Cu) 的表面成分和化学状态,对所制备的催化剂进行 XPS 表征,结果如图 4 所示。图 4(a)中的 O 1s 光谱显示了两个清晰的峰,分别位于 532.6 eV 和 531.3 eV,分别归因于 BDC 的 O=C 组分和铁氧簇中的 O—Fe 组分;引入 Cu<sup>+</sup>, Fe—O 的峰向更低的结合能移动,蓝移 0.5 eV, O 中心电子密度增加,电子可以通过 O 转移到 Fe 中心,富电子环境有助于 Fe<sup>3+</sup> 还原,加速 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 循环。图 4(b)为 Fe 2p 的谱图,原始 MIL-53(Fe)的 Fe 2p 高分辨率光谱在 725.5 eV 和 711.9 eV 处有两个主峰,可归属于 Fe 2p<sub>1/2</sub> 和 Fe 2p<sub>3/2</sub>,以及在 716.5 eV 处的卫星峰,表明 MIL-53(Fe)中的铁元素主要以 Fe<sup>3+</sup> 存在<sup>[24]</sup>;Cu<sup>+</sup> 掺入后, Fe 2p<sub>1/2</sub> 和 Fe 2p<sub>3/2</sub> 的峰位移向更高的结合能移动,电子结合能分别红移 0.3 eV 和 0.4 eV;结合能越高,说明电子离核越近,Fe 中心的电子密度越低<sup>[25]</sup>,较低电子密度被认为与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 有更好的亲和力和力,加速 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 循环。图 4(c)为 Cu 2p 的高分辨谱图,955.8 eV 和 934.6 eV 两个峰归属于 Cu<sup>+</sup> 的 Cu 2p<sub>1/2</sub> 和 Cu 2p<sub>3/2</sub>。

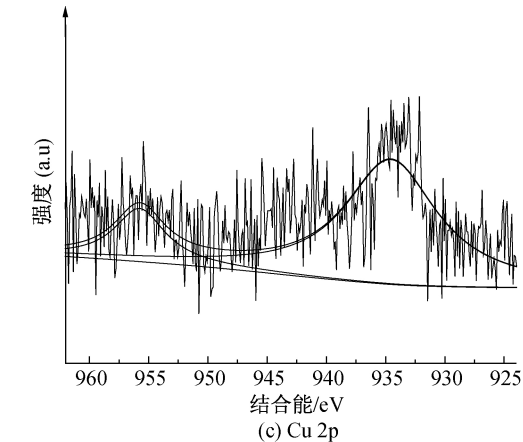
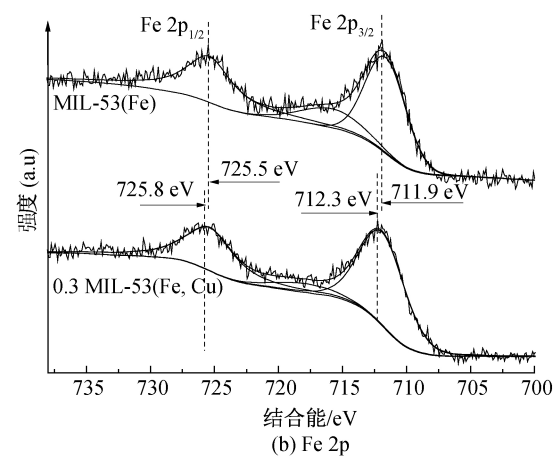
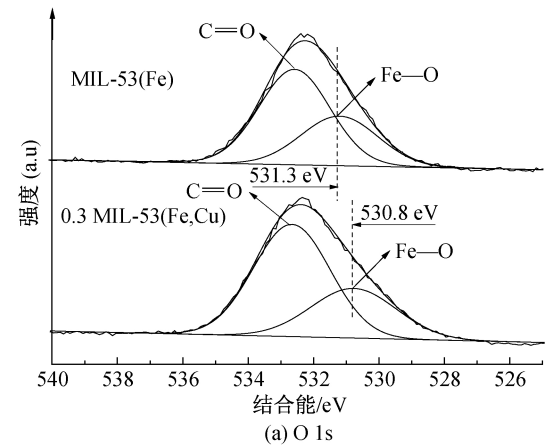


图4 MIL-53(Fe, Cu)的 O 1s、Fe 2p 和 Cu 2p 的高分辨谱图

2.4 光芬顿性能研究

基于上述表征结果,对不同催化剂进行光芬顿性能测试。双金属 MOFs 中第二种金属的掺杂量存在一个最佳值,因此探究了不同 Cu<sup>+</sup> 掺杂量对 MIL-53(Fe)降解 CBZ 的影响,图 5 为所制备的催化剂降解 CBZ 的实验结果。从图 5(a)可见,在光芬顿体系中,随着 Cu<sup>+</sup> 掺杂量增加,降解 CBZ 的效率逐渐增加,均高于 MIL-53(Fe),在 60 min 降解 CBZ 效率达到 100%。当 Cu<sup>+</sup> 的摩尔比由 0.3 增加到

0.4 时,降解效率不再增加。图 5(b)表明 0.3 MIL-53(Fe, Cu)的降解速率常数最大,为 $0.0632\text{ min}^{-1}$ ,是 MIL-53(Fe)降解速率常数( $0.0219\text{ min}^{-1}$ )的 3 倍,说明掺杂  $\text{Cu}^+$  可以有效提高 MOFs 光芬顿性能。由图 5(c)可知,CBZ 在单一可见光(Vis)照明下无法降解,证明其分子结构比较稳定;由于 MIL-53(Fe, Cu)的光生电子和空穴的复合率高,光催化过程(Vis/0.3 MIL-53(Fe, Cu))CBZ 降解效率只有 6%;在 Vis/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中,由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  仅能吸收 212~300 nm 波长范围内的紫外光,在可见光照射下不能产生  $\cdot\text{OH}$ ,CBZ 的降解效率可以忽略不计。对于类芬顿系统(0.3 MIL-53(Fe, Cu)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ),因为  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  循环缓慢,降解 CBZ 的效率仅有 7%;当 MIL-53(Fe, Cu)、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和 Vis 同时存在时,CBZ 的降解效率显著增加,在可见光照射下 MIL-53(Fe, Cu)产生的电子可通过有机配体转移到  $\text{Fe}^{3+}$ ,将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,从而产生更多的  $\cdot\text{OH}$ ,其间的相互作用是实现 CBZ 高效降解的关键。

2.5 紫外-可见漫反射分析

就光诱导降解反应而言,光吸收和随后的激发是产生活性氧化物种的关键条件<sup>[26]</sup>,因此,通过紫外-可见漫反射光谱研究催化剂的光收集能力,不同催化剂的紫外-可见漫反射光谱如图 6 所示。MIL-53(Fe)在 200~400 nm 处均有较强的光吸收,归因于配体-金属电荷转移(LMCT)机制<sup>[12]</sup>。在掺杂  $\text{Cu}^+$  的情况下,MIL-53(Fe, Cu)在 400~500 nm 可见光吸收强度增强,在 500~700 nm 吸光度略微减少,说明掺杂  $\text{Cu}^+$  可以改变 MIL-53(Fe)的光学性质。根据 Tauc 方程计算其带隙( $E_g$ ),通过将曲线的直线部分外推至水平轴来估算  $E_g$ 。由图 6(b)可知,MIL-53(Fe)和 0.3 MIL-53(Fe, Cu)的  $E_g$  值分别确定为 2.85 eV 和 2.71 eV,说明引入  $\text{Cu}^+$  可以减小带隙宽度,降低了电子跃迁所需要的能量从而提高光芬顿性能。

2.6 电化学阻抗谱(EIS)测试

催化剂中光生载流子的有效分离是至关重要的,因为在光芬顿体系中,只有分离的电子才能参与  $\text{Fe}^{3+}$  的还原<sup>[27]</sup>。采用电化学阻抗谱(EIS)实验测定了表面电子转移效率。半圆直径越小,说明该材料的电荷传输阻值越小,催化剂的导电性能越好,光生电子-空穴对分离越有效,图 7 为 MIL-53(Fe)及 MIL-53(Fe, Cu)的电化学阻抗。由图 7 可知,与未掺杂样品相比,MIL-53(Fe)具有最大的半径,说明 MIL-53(Fe)的电荷转移能力较差,在 MIL-53(Fe)

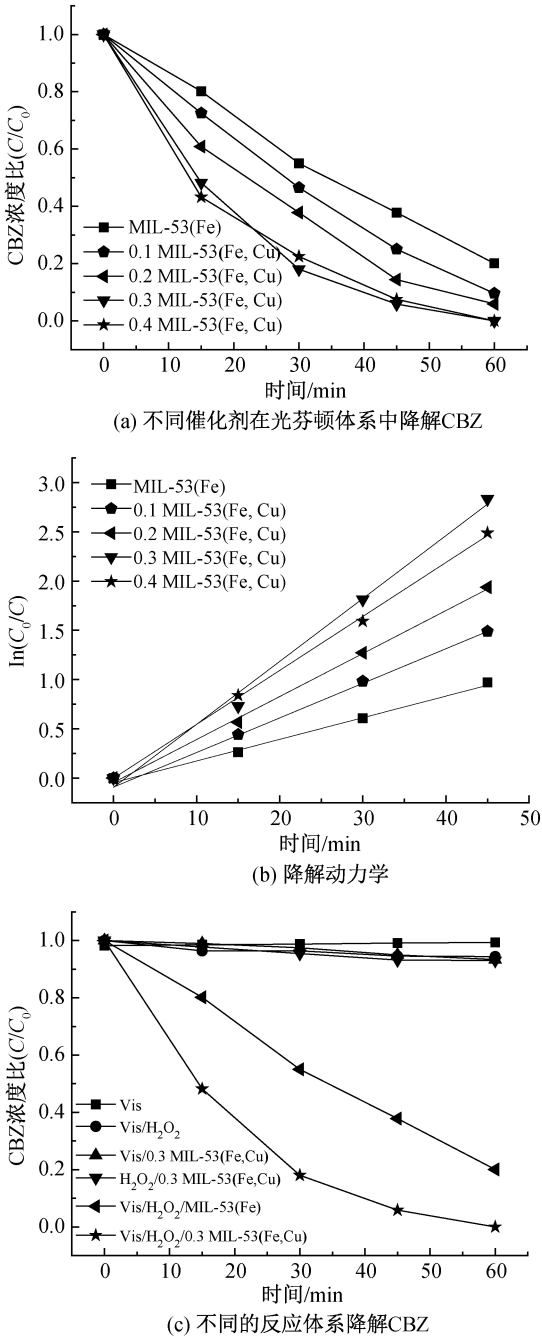


图 5 不同催化剂在光芬顿体系中降解 CBZ、相应的降解动力学和不同的反应体系降解 CBZ

中加入  $\text{Cu}^+$  后, MIL-53(Fe, Cu) 的半径均小于 MIL-53(Fe), 且半径大小排序为: MIL-53(Fe), 0.1 MIL-53(Fe, Cu), 0.2 MIL-53(Fe, Cu), 0.4 MIL-53(Fe, Cu), 0.3 MIL-53(Fe, Cu), 说明掺杂  $\text{Cu}^+$  有效减小了界面电荷转移电阻, 在可见光的激发下, 电子能以更快的速度转移至铁中心, 促进  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的循环。

2.7 机理探究

$\cdot\text{OH}$  是光芬顿反应中主要的活性氧化物种<sup>[28]</sup>, 在自由基猝灭实验中异丙醇(IPA)为  $\cdot\text{OH}$  的

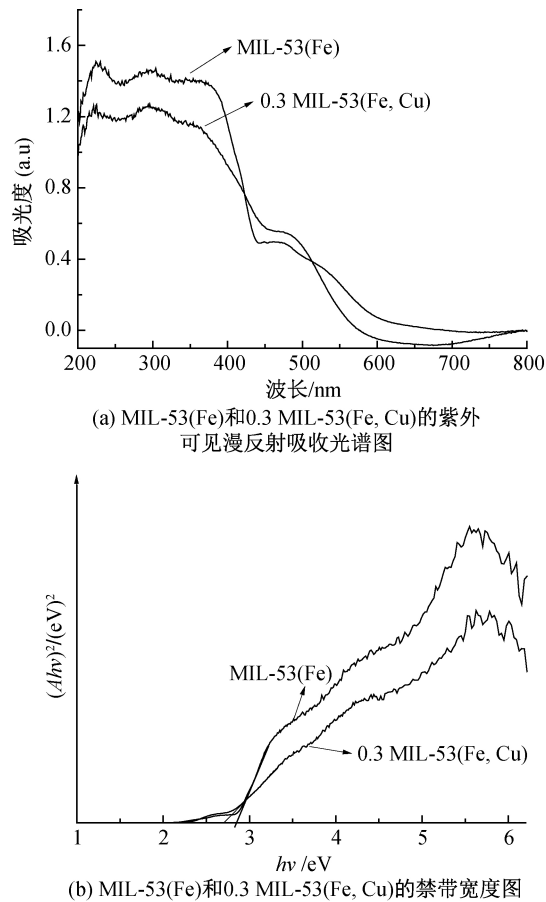


图6 MIL-53(Fe)、0.3 MIL-53(Fe, Cu)的紫外可见漫反射吸收光谱图和禁带宽度图

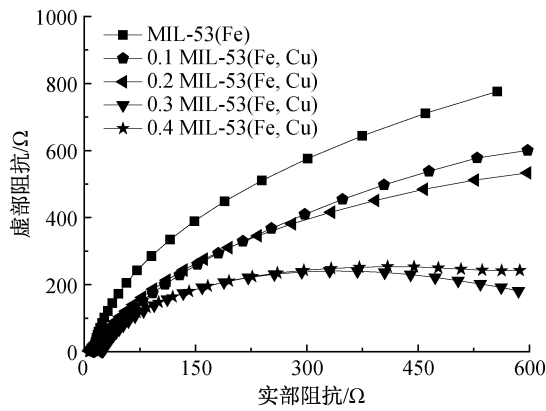


图7 MIL-53(Fe)和 MIL-53(Fe, Cu)的电化学阻抗谱

捕获剂,乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)为 $\text{h}^+$ 的捕获剂,利用自由基猝灭实验和自旋捕获电子顺磁共振(EPR)技术分析了光芬顿体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成。图8为自由基猝灭实验和自旋捕获电子顺磁共振光谱的结果。由图8(a)可见,添加EDTA-2Na,CBZ的降解效率为81%,对CBZ的降解影响较小,当添加IPA,CBZ降解效率为36%,抑制了大部分CBZ降解,证实 $\cdot\text{OH}$ 是光芬顿降解过程中的主要活性氧化

物种;通过自旋捕获电子顺磁共振(EPR)技术对光芬顿体系中的 $\cdot\text{OH}$ 进行检测结果如图8(b)所示。由于 $\cdot\text{OH}$ 的电子自旋与5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMOP)的N原子之间的超精细接触<sup>[24]</sup>,不同催化剂的光谱均呈现出四重峰,其强度为1:2:2:1,EPR谱强度越强, $\cdot\text{OH}$ 含量越高。0.3 MIL-53(Fe, Cu)的 $\cdot\text{OH}$ 信号强度高于MIL-53(Fe)(见图8(b)),表明在光芬顿体系中0.3 MIL-53(Fe, Cu)产生更多的 $\cdot\text{OH}$ ,引入 $\text{Cu}^+$ 加速了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的循环,与CBZ降解结果相吻合。

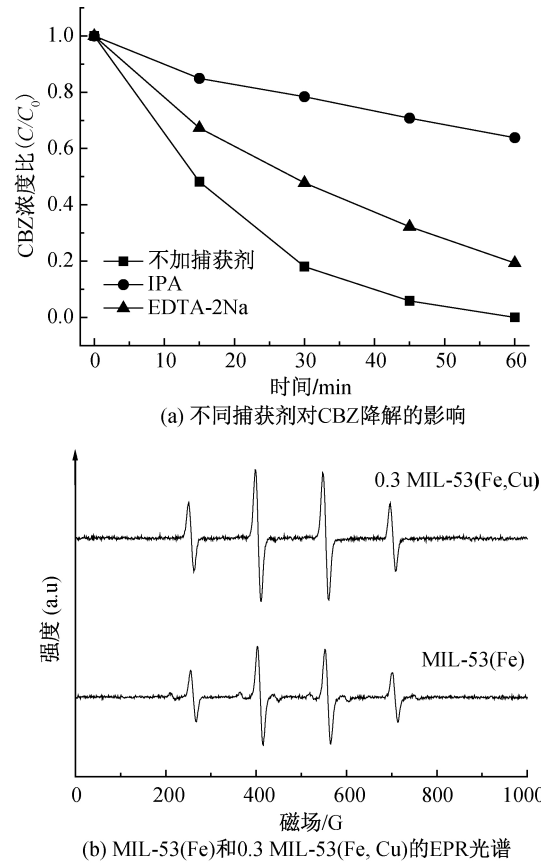


图8 不同捕获剂对CBZ降解的影响、MIL-53(Fe)和0.3 MIL-53(Fe, Cu)的EPR光谱

### 3 结论

本文采用一种简单的溶剂热法合成了MIL-53(Fe, Cu)双金属MOF,并通过XRD、SEM、XPS、DRS、EIS等方法对其进行了表征,探究不同 $\text{Cu}^+$ 掺杂量对光芬顿体系降解CBZ的影响,分析引入 $\text{Cu}^+$ 提高催化性能的原因,主要结果如下:

a)与MIL-53(Fe)相比,引入 $\text{Cu}^+$ 改变了MIL-53(Fe)的部分晶体结构和八面体形貌,使得催化剂表面更加粗糙,有利于反应物快速传质,加快反应速率。

b)掺杂 $\text{Cu}^+$ 使Fe中心的电子密度变低,降低

催化剂带隙,促进电子-空穴对的分离,有助于加速  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的循环。

c)随着掺杂  $\text{Cu}^+$  的量增加,降解 CBZ 的效率逐渐增加,其中 0.3 MIL-53(Fe, Cu)的降解速率最快,0.3 MIL-53(Fe, Cu)的反应速率是 MIL-53(Fe)的 3 倍; $\text{Vis}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和催化剂相互作用产生的  $\cdot\text{OH}$  是降解 CBZ 的主要原因。

## 参考文献:

- [1] Fenton H J H. Lxxiii-Oxidation of tartaric acid in presence of iron[J]. Journal of the Chemical Society, 1894, 65: 899-910.
- [2] Babuponnusami A, Muthukumar K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 2 (1): 557-572.
- [3] Clarizia L, Russo D, Somma D, et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 358-371.
- [4] Wu Q S, Wang H J, Yi C W. Preparation of photo-Fenton heterogeneous catalyst (Fe-TS-1 zeolite) and its application in typical azo dye decoloration[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 356: 138-149.
- [5] 高崇, 李亚峰, 龚飞铭. 芬顿法在水处理中的发展与现状[J]. 辽宁化工, 2021, 50(3): 372-374.
- [6] Hodges B C, Cates E L, Kim J H. Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials [J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(8): 642-650.
- [7] Kwan W P, Voelker B M. Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(7): 1467-1476.
- [8] Zhao Y B, Pan F, Li H, et al. Facile synthesis of uniform  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  crystals and their facet-dependent catalytic performance in the photo-Fenton reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(24): 7242-7246.
- [9] 梁大鑫, 张巨擘, 郑恺, 等. 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球的溶剂热法合成及光芬顿性能优化[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49(8): 90-97.
- [10] Miao X Z, Dai H W, Chen J X, et al. The enhanced method of hydroxyl radical generation in the heterogeneous UV-Fenton system with  $\alpha\text{-FeOOH}$  as catalyst[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 200: 36-43.
- [11] Chen F X, Xie S L, Huang X L, et al. Ionothermal synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 322: 152-162.
- [12] Wang D K, Li Z H. Iron-based metal-organic frameworks (MOFs) for visible-light-induced photocatalysis[J]. Research on Chemical Intermediates volume, 2017, 43(9): 5169-5186.
- [13] He X, Chen D R, Wang W N. Bimetallic metal-organic frameworks (MOFs) synthesized using the spray method for tunable  $\text{CO}_2$  adsorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122825-122825.
- [14] Wang R, Xu H J, Zhang K, et al. High-quality Al@Fe-MOF prepared using Fe-MOF as a micro-reactor to improve adsorption performance for selenite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 364: 272-280.
- [15] Zhang F M, Shi J, Jin Y, Fu Y, et al. Facile synthesis of MIL-100(Fe) under HF-free conditions and its application in the acetalization of aldehydes with diols [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 183-190.
- [16] Xia Q, Wang H, Huang B B, et al. State-of-the-art advances and challenges of iron-based metal organic frameworks from attractive features[J]. Small 2018, 15: 1803088.
- [17] Wang D K, Huang R K, Liu W J, et al. Fe-based MOFs for photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction: role of coordination unsaturated sites and dual excitation pathways[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(12): 4254-4260.
- [18] Wu Q S, Yang H P, Kang L, et al. Fe-based metal-organic frameworks as Fenton-like catalysts for highly efficient degradation of tetracycline hydrochloride over a wide pH range: acceleration of  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  cycle under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 263: 118282.
- [19] 牛照栋, 周玲玲, 关清卿, 等. 双金属类 MOF 材料的制备及应用[J]. 化工新型材料, 2019, 47(8): 5-8.
- [20] Liu J Y, Meng R, Li J X, et al. Achieving high-performance for catalytic epoxidation of styrene with uniform magnetically separable  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 254: 214-222.
- [21] Kirchon A, Zhang P, Li J L, et al. Effect of isomorphic metal substitution on the Fenton and photo-fenton degradation of methylene blue using Fe-Based metal-organic frameworks[J]. ACS Applied Materials

- & Interfaces, 2020, 12(8): 9292-9299.
- [22] Wang M H, Yang L Y, Guo C P, et al. Bimetallic Fe/Ti-Based metal-organic framework for persulfate-assisted visible light photocatalytic degradation of orange II [J]. Chemistry Select, 2018, 3(13): 3664-3674.
- [23] Chen H, Liu Y T, Cai T, et al. Boosting photocatalytic performance in mixed-valence MIL-53 (Fe) by Changing FeII/FeIII ratio[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(32): 28791-28800.
- [24] Ahmad M, Chen S, Ye F, et al. Efficient photo-Fenton activity in mesoporous MIL-100 (Fe) decorated with ZnO nanosphere for pollutants degradation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 245: 428-438.
- [25] Zhao X, Pattengale B, Fan D, et al. Mixed-node metal-organic frameworks as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(10): 2520-2526.
- [26] Nguyen H P, Matsuoka M, Kim T H, et al. Iron(III)-based metal-organic frameworks as potential visible light-driven catalysts for the removal of  $\text{NO}_x$ : A solution for urban air purification [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 367: 429-437.
- [27] Mahata P, Madras G, Natarajan S. Novel photocatalysts for the decomposition of organic dyes based on metal-organic framework compounds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 110 (28): 13759-13768.
- [28] Li X J, Liao F Z, Ye L M, et al. Controlled pyrolysis of MIL-88A to prepare iron/carbon composites for synergistic persulfate oxidation of phenol: Catalytic performance and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122938.

(责任编辑:张会巍)