

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.05.003

MIL-101(Fe)光催化材料的制备及性能研究

唐祝兴*, 余孟, 张岐龙

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 利用溶剂热法制备了 MIL-101(Fe) 材料, 通过扫描电镜表征了材料的形貌。采用光催化实验, 以亚甲基蓝作为指示剂, 探究了亚甲基蓝浓度, 催化剂用量和时间三个因素对材料的降解率的影响, 分析了以 MIL-101(Fe) 进行光催化降解的最佳条件, 并在暗室和紫外光照环境下进行了空白试验和对照实验。结果表明, 制备的材料拥有金属介空结构的微观结构和特殊形貌, 形成了多级结构。在 6 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 当 MIL-101(Fe) 用量为 1 g/L, 降解时间为 210 min 时, 降解率可达最大值 92.5%。空白试验和对照实验结果表明, 亚甲基蓝溶液的自降解率为 7.025%, MIL-101(Fe) 对亚甲基蓝的吸附率为 34.1%, 即 MIL-101(Fe) 的实际光催化效率为 51.375%。该结果表明 MIL-101(Fe) 具有较好的光催化性能, 其在有机污染物的降解等环境保护方面有着极大的应用潜力。

关键词: 光催化; 金属有机骨架; 有机污染; 亚甲基蓝

中图分类号: O644.1

文献标识码: A

Preparation and Properties of MIL-101 (Fe) Photocatalytic Materials

TANG Zhuxing*, YU Meng, ZHANG Qilong

(Shenyang Ligong University, School of Environment and Chemical Engineering, Shenyang 110159, China)

Abstract: MIL-101(Fe) material was prepared by solvothermal method and its morphology was characterized by scanning electron microscopy. The photocatalytic properties of the materials were tested. The influence of methylene blue concentration, catalyst dosage and time on the degradation rate was studied by using methylene blue as indicator and the optimum conditions of photocatalytic degradation of MIL-101(Fe) were analyzed. Blank experiment and control experiment were carried out in dark room and ultraviolet light. The results show that the prepared materials have the microstructure and special morphology of metal mesostructure, forming a multi-level structure. In 6 mg/L methylene blue solution, when the dosage of MIL-101(Fe) is 1 g/L and the degradation time is 210 min, the maximum degradation rate is 92.5%. The results of blank experiment and control experiment show that the self degradation rate of methylene blue solution is 7.025%, the adsorption rate of MIL-101(Fe) to methylene blue is 34.1%, that is, the actual photocatalytic efficiency of MIL-101(Fe) is 51.375%. This result show that MIL-101

收稿日期: 2019-09-30

修回日期: 2019-11-20

通信作者: 唐祝兴, email: tangzhuxing@163.com

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究一般项目(LG201619)

(Fe) has preferable photocatalytic performance and great application potential in environmental protection such as degradation of organic pollutants.

Keywords: photocatalysis; organometallic skeleton; organic pollution; methylene blue

在我国传统制造业中,染料业一直是具有重大污染的行业之一。染料业的污染主要在于其排出的废水体积大,并且水中带有十分明显的颜色、具有一定毒性、水质较差以及严重的有机物污染等^[1-5]。如果将染料废水直接排放而没有经过任何系统有效的处理,对环境造成的危害可想而知^[6-8]。所以,对印染、服装等行业排放的带有颜色的废水进行处理是十分必要的。目前染料废水处理方法分为生物法、物理法和化学法。生物法是利用微生物的代谢作用去除水中的有机染料,这种方法对染料废水的去除效率低,使用有局限。物理法主要是利用沉淀、过滤、吸附等物理方法从废水中除去染料,然后对其进行深层次的处理^[9-12],常用的吸附剂有活性炭、煤渣、纤维等,该方法存在购置成本较高,再生困难等局限性^[13-16]。化学法是利用化学反应分解、分离各种染料分子,该法存在处理废水的成本高,副反应多以及存有致癌物等问题^[17]。

金属有机骨架化合物材料 MIL-101(Fe) (Metal Organic Frameworks, 简称 MOFs) 具有表面积大、孔率高、孔径均匀等优点^[18], 有文献记载 MOFs 可选择性富集低丰度肽并同时有效去除蛋白质多肽溶液, 经 MOFs 富集后, 不同孔径的 MOFs 对不同分子质量范围的肽具有选择性富集的效果^[19]。Haque 等最先建议利用 MOFs 材料作为吸附剂除去水中的甲基橙, 发现改性后的 MOFs 材料对甲基橙的吸附效率强于活性炭^[20]。目前, MOFs 材料应用于液相吸附的研究较少, 因此利用 MOFs 材料的特点将其应用于染料废水的处理是一个值得探讨的方向。

本文通过水热合成法制备 MOFs, 采用扫描电镜 (SEM) 等表征手段研究分析所制备的材料形貌、结构, 并以亚甲基蓝溶液浓度、催化剂和时间单因素实验探究了该材料的光催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂

对苯二甲酸 ($C_8H_6O_4$ 分上海展云化工有限公司); N-N 二甲基甲酰胺 (C_3H_7NO 分析纯 Aladdin In-

dustrial Corporation); 六水合三氯化铁 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 湖北盛世环保科技有限公司) 亚甲基蓝 ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ 沈阳科拓化工有限公司)

1.2 实验仪器

高转速离心机 (TGL-16 天津市布兰顿科技有限公司); 真空干燥箱 (DZF-6020 浙江赛德仪器有限公司); 紫外可见分光光度计 (722N 上海菁华仪器有限公司); UV 固化紫外灯 (佛山市南海罗村迴龙灯饰电器有限公司); 台式扫描电子显微镜 (SEM, EM-30 PLUS); 比表面积及孔径分析仪 (BET, 申克建仪有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶剂热法合成 MIL-101(Fe)

在 25 mL 聚四氟乙烯衬里装入 15 mL N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、0.206 g 对苯二甲酸 H_2BDC (1.24 mmol) 和 0.675 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (2.45 mmol) 的混合液, 超声 15 min 后放入不锈钢反应釜里。在 110 °C 下加热 20 h, 产物过滤后得到棕色固体的粗产物, 对粗产物用热乙醇多次洗涤, 滤出产物, 将烘箱温度设置为 70 °C, 干燥 30 min。再以 150 °C 的温度干燥 8 h。把吸附在孔道的乙醇分子去除后, 得到比表面积为 2874 m²/g 的 MIL-101(Fe)。

1.3.2 MIL-101(Fe) 光催化活性的测定

在锥形瓶中分别加入浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液 50 mL 和制备出的 MIL-101(Fe) 50 mg。由于催化剂也可能对亚甲基蓝产生吸附, 所以在静止 30 min 后取上清液测量混合液的吸光度, 测得吸光度 $A_0 = 1.614$ Abs。用紫外灯照射原溶液, 照射条件波长为 365 nm, 光源功率为 250 W, 间隔 30 min 取上清液测吸光度值 A , 测试结果如图 1 所示。

当实验进行到 270 min 时, 降解率已高达 96.9%, 虽然 MIL-101(Fe) 对亚甲基蓝具有一定的吸附作用, 但是主要的降解仍是依赖于光催化, 可通过公式 (1) 计算光催化的降解率:

$$\omega = 1 - \frac{C}{C_0} = 1 - \frac{A}{A_0} \quad (1)$$

式中: ω 为降解率; C_0 为溶液初始浓度; C 为溶液反

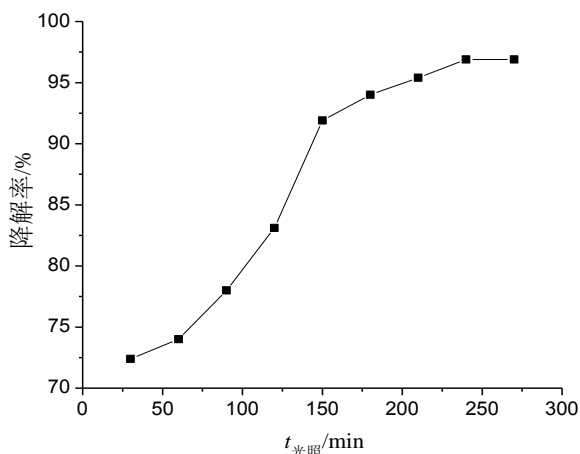


图1 光照时间与降解率的关系

Fig.1 Relationship between light time and degradation rate

应后浓度; A_0 为溶液初始吸光度; A 为溶液反应后浓度。

2 结果与讨论

2.1 MIL-101(Fe)材料形貌分析

图2为MIL-101(Fe)核壳纳米粒子的微观组织形貌图,由图2可以看出材料粒子呈现出近球状的不规则的多面体,分散性良好,粒径在0.5~1 μm 之间,颗粒均匀。

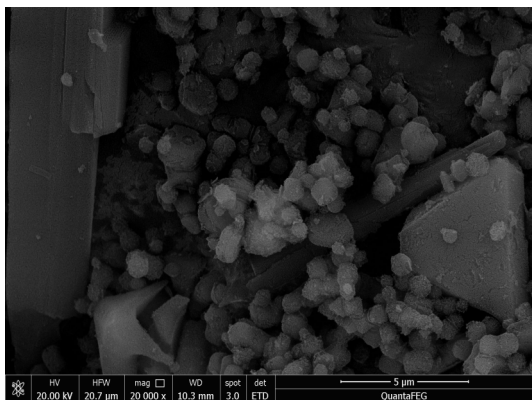


图2 MIL-101(Fe)SEM图

Fig.2 SEM image of MIL-101(Fe)

2.2 MIL-101(Fe)材料组成分析

图3为材料的X射线能谱(EDS)测试结果,可以看出所制备材料中的主要元素为C、N、O、Cl和Fe,其质量百分比分别为44.2%、1.94%、27.04%、1.15%和25.67%,数值与MIL-101(Fe)分子式比例

相近。说明材料MIL-101(Fe)已成功制备。

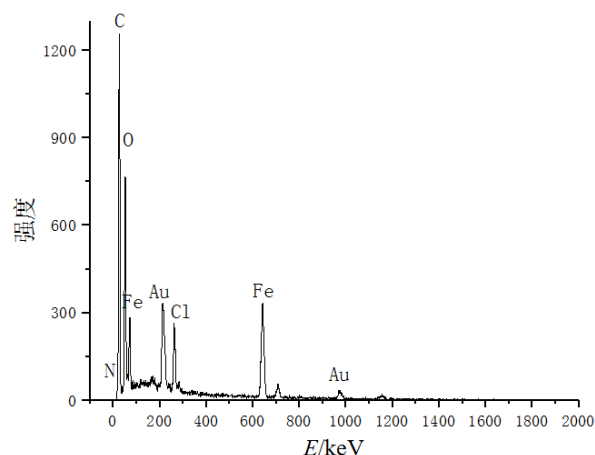


图3 MIL-101(Fe)能谱分析

Fig.3 EDS analysis of MIL-101(Fe)

2.3 比表面积及孔径测定

2.3.1 称样量

在脱气温度90 $^{\circ}\text{C}$ 、脱气时间60 min分别称取0.2、0.5、1.0、1.5和2.0 g材料MIL-101(Fe)进行测试。测得比表面积分别为570、1425、2870、2878和2881 m^2/g 。由此可知随着称样量逐渐加大,比表面积的测定结果也越来越大,当到达1.0 g时,再加大称样量,比表面积测定的结果基本没有太大变化,最终选择材料MIL-101(Fe)称样量为1.0 g的测试条件。

2.3.2 脱气时间

在脱气温度90 $^{\circ}\text{C}$ 、称样量1.0 g,脱气时间分别为0、30、60、90和120 min的条件下,对材料MIL-101(Fe)进行测试,测得比表面积分别为307、743、1245、2763和2729 m^2/g 。由此可知随着脱气时间的增加,比表面积的测定结果也在增大。当脱气时间在90 min时,再增加脱气时间,比表面积的测定结果增加不明显。最终选择脱气时间在90 min为测试条件。

2.3.3 重复性

在脱气温度90 $^{\circ}\text{C}$ 、称样量1.0 g,脱气时间90 min的条件下,对样品进行三次平行测试,比表面积分别为2865、2874和2871 m^2/g ,平均值为2870 m^2/g ,该数值即为材料MIL-101(Fe)的比表面积。

2.4 光催化最佳浓度分析

分别配置50 mL浓度为2、4、6、8、10和12 mg/L

的亚甲基蓝溶液,然后投入 30 mg MIL-101(Fe),静置 30 min 后,取少量溶液离心后的上清液来测量混合溶液的吸光度,作为初始吸光度 A_0 。以相同条件下的紫外灯进行照射,间隔 1 h 取上清液测定吸光度值 A 计算降解率。图 4 为亚甲基蓝初始浓度与降解率的关系曲线图,可以看出在浓度较低时,降解率随浓度增加不断增大,到 6 mg/L 时降解率达到峰值,之后随着浓度的增加,降解率反而降低。因此,在后续实验中将亚甲基蓝浓度确定为 6 mg/L。

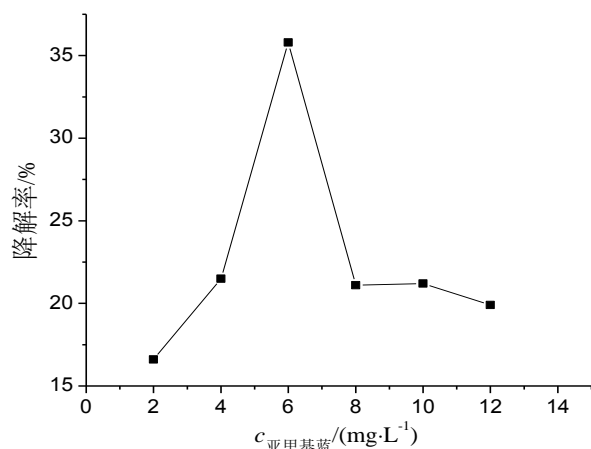


图 4 亚甲基蓝初始浓度与降解率的关系

Fig.4 Relationship between initial methylene blue concentration and degradation rate

2.5 光催化最佳催化剂用量分析

分别把 60、50、40、30、20 和 10 mg MIL-101(Fe) 催化剂投入到浓度为 6 mg/L 的亚甲基蓝溶液中加入水稀释到 50 mL,静止 30 min,用注射器取出少量上清液测定吸光度 A_0 。用紫外灯连续照射,间隔 1 h 取上清液测定吸光度计算降解率。图 5 为催化剂用量与降解率的关系曲线,可以看出,开始时降解率随催化剂增加而增加,当达到 50 mg 时,降解率达到最大值,之后降解率随催化剂用量的增加而降低。因此,在后续实验中将催化剂的投入量确定为 50 mg/50 mL,即 1 g/L。

2.6 光催化最佳时间分析

配置 6 mg/L 的亚甲基蓝溶液 250 mL,催化剂用量为 1 g/L,静止 30 min 后,用注射器取出少量上清液测定吸光度 A_0 ,之后设置紫外灯的功率为 250 W,波长为 365 nm 持续照射,每间隔 30 min 用注射器取少量上清液测定吸光度计算降解率。图 6 为

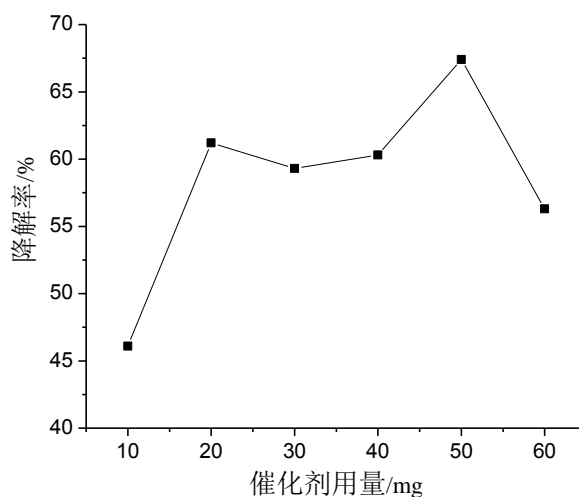


图 5 催化剂用量与降解率的关系

Fig.5 Relationship between catalyst dosage and degradation rate

光照时间与降解率的关系曲线,可以看出,随着时间的延长,降解率先快速上升,之后上升趋势由急变缓,直到 210 min 时,降解率达到最大值 92.5%,并趋于稳定,即最优条件下,MIL-101(Fe)降解亚甲基蓝的最大降解率 $\omega_1=92.5\%$ 。

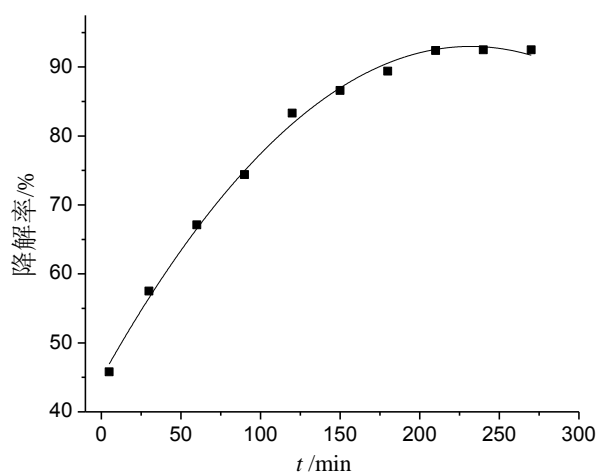


图 6 光照时间与降解率的关系

Fig.6 Relationship between light time and degradation rate

2.7 对照实验与空白实验

由于 MOFs 材料通常会有吸附作用,为了防止对最终光催化数据产生影响,设计了两组实验分别验证 MIL-101(Fe)对亚甲基蓝的吸附和亚甲基蓝的自降解。

(1) MIL-101(Fe)对亚甲基蓝的吸附(对照实验)

配置 6 mg/L 的亚甲基蓝溶液 250 mL, 催化剂用量为 1 g/L, 取上清液来测定吸光度 A_0 (0.654 Abs) 作为初始吸光度。然后将溶液置于暗室, 每隔 30 min 取部分溶液离心, 测量其上清液的吸光度 A , 待数据稳定后停止记录, 计算吸附率, 图 7 为光照时间与亚甲基蓝吸附率的关系曲线。可以看出, 吸附率无明显变化, 通过求稳定数据的平均值, 可得该复合材料对溶液的吸附率 $\omega_2=34.1\%$ 。

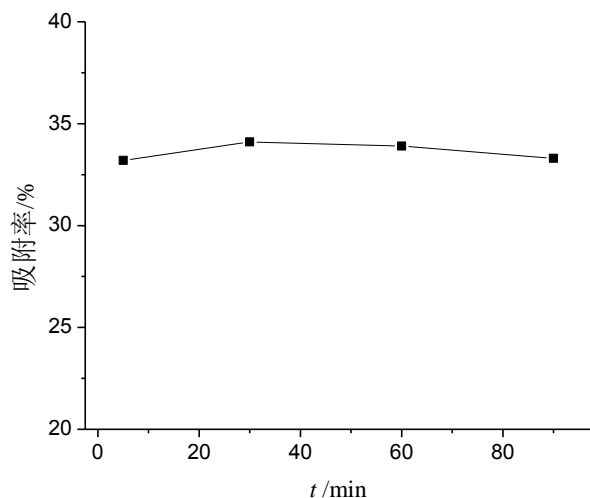


图 7 光照时间与亚甲基蓝吸附率的关系

Fig.7 Relationship between light time and adsorption rate of methylene blue

(2) 亚甲基蓝的自降解(空白实验)

配置 6 mg/L 的亚甲基蓝溶液 50 mL, 略微静止后, 取上清液测定吸光度 A_0 (1.062 Abs) 作为初始吸光度。将溶液用紫外灯连续照射, 每间隔 30 min, 用注射器取少量上清液测定吸光度, 计算降解率。图 8 为光照时间与亚甲基蓝自降解率的关系图。

由图 8 可以看出, 随光照时间增加, 自降解率没有发生太大变化。取 4 次数据的平均值计算自降解率, 可得 $\omega_3=7.025\%$ 。

按照公式(2)计算 MIL-101(Fe) 实际光催化效率, 可得 MIL-101(Fe) 的实际降解率 $\omega=51.375\%$ 。

$$\omega = \omega_1 - \omega_2 - \omega_3 \quad (2)$$

式中: ω 为 MIL-101(Fe) 对亚甲基蓝的实际降解率; ω_1 为 MIL-101(Fe) 对亚甲基蓝的最大降解率; ω_2 为 MIL-101(Fe) 对亚甲基蓝的吸附率; ω_3 为亚甲基蓝的自降解率。

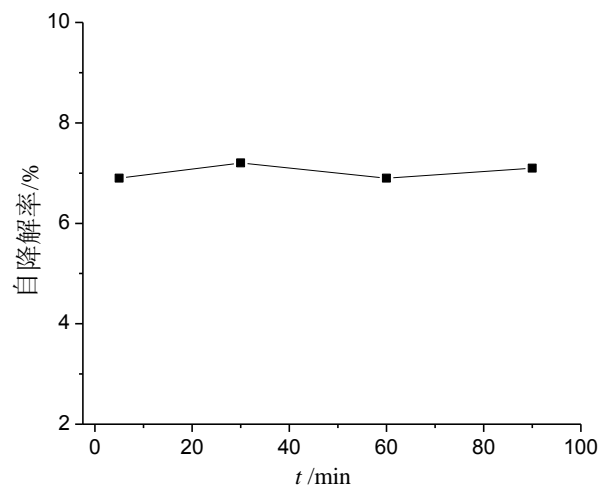


图 8 光照时间与亚甲基蓝自降解率的关系

Fig.8 Relationship between light time and self degradation rate of methylene blue

3 结论

在 6 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 当催化剂 MIL-101(Fe) 用量为 1 g/L, 降解时间为 210 min 时, 达到最大降解率 $\omega_1=92.5\%$ 。MIL-101(Fe) 对亚甲基蓝的吸附率 $\omega_2=34.1\%$, 亚甲基蓝溶液的自降解率 $\omega_3=7.025\%$ 。催化剂 MIL-101(Fe) 对亚甲基蓝溶液的实际光催化效率, 即实际降解率为 51.375%。

参考文献

- [1] Qu L, Liu Y, Baek J B, et al. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells [J]. ACS Nano, 2010, 4(3): 1321-1326.
- [2] Czaja A U, Trukhan N, Mueller U. Industrial applications of metal-organic frameworks [J]. ChemInform, 2009, 40(29): 1284-1293.
- [3] Huang L, Wang H, Chen J, et al. Synthesis morphology control and properties of porous metal-organic coordination polymers [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 58(2): 105-114.
- [4] Hare J P, Dennis T J, Kroto H W, et al. The IR spectra of fullerene-60 and -70 [J]. Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 1991, 61(6): 412-413.
- [5] Beldon P J, Fabian L, Stein S R, et al. Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry [J]. Angewandte Chemie,

- 2010, 122(50): 9834-9837.
- [6] Taylor-Pashow K M L, Rocca J D, Xie Z, et al. Postsynthetic modifications of iron-carboxylate nanoscale metal-organic frameworks for imaging and drug delivery [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(40): 14261-14263.
- [7] Chalati T, Horcajada P, Gref R, et al. Optimisation of the synthesis of MOF nanoparticles made of flexible porous iron fumarate MIL-88A [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(7): 2220-2227.
- [8] Luan F, Wang G, Ling Y, et al. High energy density asymmetric supercapacitors with a nickel oxide nanoflake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(17): 7984-7990.
- [9] Centrone A, Yang Y, Speakman S, et al. Growth of metal-organic frameworks on polymer surfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(44): 15687-15691.
- [10] 张卫华, 李晓彤, 徐松, 等. 二氧化钛光催化效率影响因素的研究 [J]. *吉林化工学院学报*, 2009, 26(2): 43-49.
- Zhang W H, Li X T, Xu S, et al. Study on the influence factors of photocatalysis efficiency of titanium dioxide [J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 2009, 26(2): 43-49 (in Chinese).
- [11] Sadakiyo M, Yamada T, Kitagawa H. Rational designs for highly proton-conductive metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(29): 9906-9907.
- [12] Ruyffelaere F, Nardello V, Schmidt R, et al. Photosensitizing properties and reactivity of aryl azo naphthol dyes towards singlet oxygen. [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2006, 183(1-2): 98-105.
- [13] Cernetic N, Wu S D, Joshua A, et al. Systematic doping control of CVD graphene transistors with functionalized aromatic self-assembled monolayers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(22): 3464-3470.
- [14] 李玥, 宋育泽, 邵浦华, 等. 三维 Ag/TiO₂ 纳米网的制备及其光催化性能研究 [J]. *电镀与精饰*, 2018, 40(6): 1-5.
- Li Y, Song Y Z, Shao P H, et al. Preparation of 3D Ag/TiO₂ nanonets and their photocatalytic performance [J]. *Plating & Finishing*, 2018, 40(6): 1-5 (in Chinese).
- [15] Li W, Geng X, Guo Y, et al. Reduced graphene oxide electrically contacted graphene sensor for highly sensitive nitric oxide detection [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 6955-6961.
- [16] 朱世东, 徐自强, 白真权, 等. 纳米材料国内外研究进展 II [J]. *热处理技术与装备*, 2010, 31(4): 1-8.
- Zhu S D, Xu Z Q, Bai Z Q, et al. Research progress of nanomaterials at home and abroad II [J]. *Heat Treatment Technology and Equipment*, 2010, 31(4): 1-8 (in Chinese).
- [17] Seger B, Kamat P V. Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites role of 2-D carbon support in PEM fuel cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(19): 7990-7995.
- [18] Gu Z Y, Chen Y J, Jiang J Q, et al. Metal-organic frameworks for efficient enrichment of peptides with simultaneous exclusion of proteins from complex biological samples [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(16): 4787-4789.
- [19] Osugi M E, Rajeshwar K, Ferraz E R A, et al. Comparison of oxidation efficiency of disperse dyes by chemical and photoelectrocatalytic chlorination and removal of mutagenic activity [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(7): 2086-2093.
- [20] Martini I, Hodak J H, Hartland G V. Dynamics of semiconductor-to-dye electron transfer for anthracene dyes bound to different sized TiO₂ particles [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(43): 9104-9111.