

亚铁盐制备高结晶度 MIL-100(Fe) 纳米材料及其光降解有机染料性能

Highly Crystalline MIL-100 (Fe) Nanoparticles
Prepared from Ferrous Salts and Applications
in Photodegradation of Organic Dyes

刘湘粤¹, 张 宇¹, 王 晨¹, 毛会玲¹, 杜 嫒², 程 琥¹, 庄金亮¹
(1 贵州师范大学 化学与材料科学学院 贵州省功能材料化学重点
实验室, 贵阳 550001; 2 中国科学院过程工程研究所 中国
科学院绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190)
LIU Xiang-yue¹, ZHANG Yu¹, WANG Chen¹, MAO Hui-ling¹,
DU Xuan², CHENG Hu¹, ZHUANG Jin-liang¹

(1 Key Laboratory of Functional Materials Chemistry of Guizhou Province,
School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang
550001, China; 2 Key Laboratory of Green Process and Engineering, CAS, Institute
of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘要: 为了高效、低成本合成光催化性能优异 MOFs 纳米颗粒, 首先将均苯三甲酸与氢氧化钠反应制备均苯三甲酸三钠盐水溶液, 之后与亚铁盐(氯化亚铁和醋酸亚铁)水溶液在室温下搅拌 24h, 合成高结晶度和高稳定性的 MIL-100(Fe) 纳米颗粒。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、紫外-可见漫反射光谱仪、紫外-可见分光光度计等对 MIL-100(Fe) 纳米颗粒的晶体结构、形貌、光吸收和光催化性能进行测试表征, 结果表明在紫外光照射下, MIL-100(Fe)/H₂O₂ 体系具有优异的光催化降解罗丹明 B 和甲基橙等有机染料性能。

关键词: 金属-有机框架材料; 光催化; 有机染料分子降解; 绿色化学

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000591

中图分类号: O611.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)10-0127-08

Abstract: In order to prepare highly crystalline and stable metal-organic frameworks (MOFs) nanoparticles in a straightforward and low cost method, trimesic acid was deprotonated by three equivalent NaOH in water, and mixed with ferrous salts (*e. g.* FeCl₂ and Fe(OAc)) solution under vigorous stirring for 24h at room temperature. The morphology and photocatalytic activity of the obtained MIL-100(Fe) nanoparticles were fully characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and UV-Vis spectroscopy. The results demonstrate that the MIL-100(Fe) nanoparticles exhibit excellent photocatalytic performance toward high concentrated Rhodamine B (RhB) and methyl orange (MO) organic dyes in the presence of H₂O₂ as a co-catalyst under UV light irradiation.

Key words: metal-organic framework; photocatalysis; organic dye degradation; green chemistry

水污染是当今中国社会发展面临的最重大问题之一, 水污染治理已刻不容缓。由于工业废水具有污染物成分复杂、毒性强以及难以生物降解等特点。特别是印染行业, 大量有机色素的吸附、降解存在成本高、低效高能等问题, 致使某些企业铤而走险, 减排、偷排现象较为严重。如何实现对印染行业废水的高效、节

能治理是水污染治理面临的重要挑战。太阳能取之不尽、用之不竭、安全可靠, 是人类最理想的绿色清洁能源之一^[1]。开发可用于光催化降解废水中有机染料的催化剂是处理水污染的有效手段之一, 是废水净化领域的研究热点。

金属-有机框架材料(metal-organic frameworks,

MOFs)是一类由有机多配位配体连结金属离子节点或团簇形成的有机-无机杂化多孔性晶体材料^[2-5]。MOFs 具有骨架结构可设计性、孔道尺寸可调、孔道易于功能化以及超高比表面积等特点,在气体存储、气体分离、催化、分子识别、传感和水处理等领域取得了令人瞩目的成果^[6-10]。然而,实现 MOFs 在工业领域的应用仍面临许多挑战:(1)大多数 MOFs 的水稳定性差,MOFs 暴露于水溶液或水蒸气会导致 MOFs 孔道坍塌;(2)常规水热或溶剂热等方法不利于大批量合成 MOFs,且合成成本极高。因此,解决上述两个问题对拓展 MOFs 在工业领域的应用,特别是污水治理领域的应用极为关键^[11]。

水稳定 MOFs 的设计和合成近年来得到较大发展,设计的理论依据主要是根据酸碱软硬匹配原则,即含氧羧酸配体与(高配位数)硬金属离子结合(如 Fe^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} 等)可获得水稳定性能优异的 MOFs。其中最具应用前景的水稳定 MOFs 主要有两大类:(1) MIL (materials institute lavoisier) 系列 MOFs:主要由 $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ ($\text{M}=\text{Cr}^{3+}$, Al^{3+} , Fe^{3+}) 八面体次级结构单元 (secondary building units, SBUs) 与羧酸类有机配体(如对苯二甲酸, H_2bdc ; 均苯三甲酸, H_3btc) 相互桥联形成的具有三维孔道结构的 MOFs^[12]; (2) UiO (university of oslo) 系列 MOFs:主要由 $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]$ 金属氧化物节点与二羧酸类有机配体搭建而成^[13-16]。相比于以 Zr^{4+} 为金属离子节点构筑的 UiO 系列 MOFs, MIL 系列 MOFs 采用更加廉价的 Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 为金属离子节点,合成成本更低,工业化应用前景更为广阔。MIL-100(Fe)在水溶液中具有超高的结构稳定性和生物兼容性,是环境友好型 MOFs。更为重要的是, MIL-100(Fe)的有机配体和 $\text{Fe}(\text{III})\text{O}_6$ 八面体能够吸收紫外及可见光,发生 $\pi\text{-}\pi^*$ 和 $3\text{d-}3\text{d}$ 跃迁,产生光生电子/空穴对,是性能优异的光催化材料^[17-20]。

如前所述,MOFs 大多采用水热法或溶剂热法合成,不仅成本高,且不易于大批量工业合成。常规水热法合成 MIL-100(Fe)的条件极为苛刻,不仅需要高温高压,还需强酸、腐蚀酸等辅助才可获得高结晶度 MIL-100(Fe)。如 Feréy 等^[12]将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和均苯三甲酸(H_3btc)在强酸性水溶液(氢氟酸和硝酸), 150°C 高温高压条件下,经过 6d 反应,可获得高结晶度的 MIL-100(Fe)。显然,如此苛刻的合成条件不利于 MIL-100(Fe)的大量合成及工业化应用。为此,多个课题组开发了温和条件、无氢氟酸辅助合成高结晶度 MIL-100(Fe)的方法^[21-23]。Chang 课题组^[21]报道了水体系总以 FeCl_3 和均苯三甲酸为原料,在 160°C 高

温中反应 12h 可获得高结晶度 MIL-100(Fe)^[21]。Janiak 等^[23]将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和均苯三甲酸在 DMSO/ H_2O 混合溶剂中 130°C 下回流 12h,可获得高结晶度 MIL-100(Fe)。然而,当以 FeCl_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等其他三价铁盐为原料,所得固体为无定型、无孔聚合物材料。Duan 等^[22]也报道了在无 HF 辅助下, FeCl_3 和均苯三甲酸在乙醇/水体系加热 140°C 12h 只能获得无定型 Fe-btc 纳米颗粒。因此,在无 HF 辅助和温和条件下合成高结晶度 MIL-100(Fe)仍面临挑战。

针对上述问题,本课题组开发了一种以水为溶剂,以 $\text{Fe}(\text{II})$ 为金属盐(如氯化亚铁和醋酸亚铁)和均苯三甲酸钠盐为原料,在室温条件下快速合成 MIL-100(Fe)纳米颗粒的方法。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)研究了室温合成 MIL-100(Fe)纳米颗粒的晶体结构、形貌和光吸收性能,利用紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)研究了不同阴离子亚铁盐合成的 MIL-100(Fe)纳米颗粒对罗丹明 B 和甲基橙的光催化降解性能以及助催化剂 H_2O_2 对 MIL-100(Fe)纳米颗粒光催化性能的影响并提出 H_2O_2 作为光生电子捕获剂增强 MIL-100(Fe)光催化性能的机理。

1 实验材料与方法

1.1 主要原料

七水合氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),四水合醋酸亚铁($\text{Fe}(\text{OAc}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),均苯三甲酸(H_3btc),罗丹明 B (RhB),氢氧化钠(NaOH),上述原料均为分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品表征

利用粉末 X 射线衍射仪 Rigaku Ultima 表征 MIL-100(Fe)样品晶体结构, CuK_α 射线源;利用 Thermo Scientific Nicolet IR 200 红外光谱仪表征 MIL-100(Fe)化学组成; MIL-100(Fe)晶体微观形貌及尺寸通过扫描电子显微镜 HITACHI S-4800 表征; MIL-100(Fe)光吸收性能及其能带信息采用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)表征;采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,岛津 UV2100)表征 MIL-100(Fe)光催化降解有机染料性能。

1.3 MIL-100(Fe) 纳米颗粒制备方法

称取 NaOH (1.378g, 34.5mmol) 加入圆底烧瓶中,加 32.5mL 水溶解,在超声条件下分批次加入均苯三甲酸(H_3btc , 1.911g, 9.0mmol)直至溶液澄清;称取 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.862 g, 14.4mmol) 或 $\text{Fe}(\text{OAc}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.541g, 14.4mmol) 于 250mL 圆底烧瓶中,加

入 H_2O (125 mL) 超声溶解。将 Fe^{2+} 溶液在室温搅拌下缓慢滴加至均苯三甲酸/氢氧化钠混合溶液。滴加完毕后持续室温搅拌 24 h, 得到红棕色的悬浊液。将上述悬浊液过滤, 用去离子水、乙醇依次冲洗滤饼 3 次, 烘干, 收集滤饼, 分别得到 $\text{MIL-100(Fe)}_{\text{Cl}}$ 粉末 (2.60 g) 和 $\text{MIL-100(Fe)}_{\text{OAc}}$ 粉末 (2.52 g)。

1.4 MIL-100(Fe) 纳米颗粒光催化性能测试

100 mL 石英烧杯中加入罗丹明 B 溶液 (RhB , 50 mL, $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 或者甲基橙溶液 (MO , 50 mL, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $\text{MIL-100(Fe)}_{\text{Cl}}$ 或者 $\text{MIL-100(Fe)}_{\text{OAc}}$ 纳米颗粒 (10.0 mg), 避光超声 15 min, 使体系达到吸附平衡。加入 H_2O_2 ($100 \mu\text{L}$) 并在暗室中开启氙灯光源 (300 W), 使之与石英烧杯相距约 20 cm, 在室温搅拌下进行光催化降解反应。在不同时间间隔移取溶液 (2 mL), 经高速离心 (10000 r/min , 5 min) 除去 MIL-100(Fe) 纳米颗粒, 并利用紫外-分光光度计测量清液吸光性能根据标准工作曲线 ($c = 0.0327x + 0.0148$, $R^2 = 0.9999$) 确定罗丹明 B 和甲基橙溶液浓度。根据公式一级反应动力学方程: $-\ln(C/C_0)$ 计算罗丹明 B 和甲基橙的降解速率常数, 其中 C_0 和 C 分别为罗丹明 B 和甲基橙溶液的初始浓度和特定时间降解后浓度。

2 结果与分析

2.1 室温合成 MIL-100(Fe) 纳米颗粒的结构表征

MIL-100(Fe) 是由八面体 $[\text{Fe(III)O}_4(\text{OH})_2]$ 与均苯三甲酸 (H_3btc) 配位而成具有三维孔道结构的 MOFs, 如图 1(a) 所示, MIL-100(Fe) 的骨架含有 2.5 nm 和 2.9 nm 两种微孔结构, 因此 MIL-100(Fe) 单晶模拟 XRD 谱图 (图 1(b) 黑色曲线) 在低角度区具有强衍射峰。图 1(b) 是以氯化亚铁和醋酸亚铁为铁源, 在不同反应时间获得 MIL-100(Fe) 的粉末 X 射线衍射图。对比单晶模拟 XRD 谱图可知, 无论是以氯化亚铁还是醋酸亚铁为铁源, 反应时间为 1 h, 谱图未出现 MIL-100(Fe) 的特征衍射峰, 表明此时两者均未生成 MIL-100(Fe) , 得到的固体为反应中间产物。当反应进行到 24 h, 粉末 XRD 谱图与单晶模拟 XRD 谱图相比, 尤其是在低角度 ($3^\circ \sim 5^\circ$) 的特征衍射峰高度重合, 表明所合成的 MIL-100(Fe) 结晶度极高。值得指出的是: 将 H_3btc 利用 NaOH 预先转化 btc 钠盐即 (Na^+)₃ btc^{3-} , 是获得高度结晶 MIL-100(Fe) 的必要条件。在室温条件下, H_3btc 和 Fe^{2+} 反应无法获得高结晶度 MIL-100(Fe) 。相比于无 HF , 无 HNO_3 辅助的常规水热法合成的 MIL-100(Fe) , 本工作所合成的 MIL-100(Fe) 不仅合成条件温和, 且 MOF 结晶度极高。

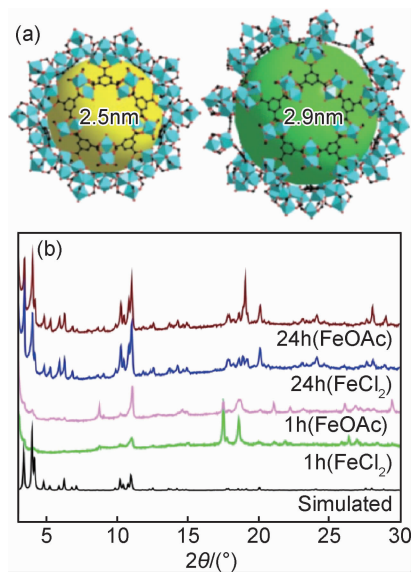


图 1 MIL-100(Fe) 晶体孔道结构图(a)和不同 Fe(II) 盐、不同时间合成的 MIL-100(Fe) 纳米颗粒粉末 XRD 谱图(b)

Fig. 1 Crystal pore structures of MIL-100(Fe) (a) and XRD patterns (b) of MIL-100(Fe) nano powder synthesized with different Fe(II) salts under varied reaction time

图 2 为不同反应时间获得 MIL-100(Fe) 扫描电子显微镜照片 (SEM)。以氯化亚铁为原料, 反应 1 h (图 2(a)), 从 SEM 图片可以看出, 此时样品含有少量微米棒以及大量纳米颗粒; 当反应时间为 24 h (图 2(b)), 可观察到尺寸为 $200 \sim 700 \text{ nm}$ 八面体纳米颗粒聚集成微米团簇。以醋酸亚铁为原料, 反应时间为 1 h (图 2(c)), 与氯化亚铁为原料不同, 此时样品包含大量微米棒以及少量纳米颗粒。这可能是由于醋酸亚铁中的 OAc^{2-} 与 btc^{3-} 的交换速率慢于 Cl^- 与 btc^{3-} 的交换速率所致。当反应时间为 24 h (图 2(d)), 与氯化亚铁反应相似, 微米棒转化成大小为 $500 \sim 1000 \text{ nm}$ 的八面体纳米颗粒, 纳米颗粒聚集成微米团簇。由此得出, 不同阴离子对生成 MIL-100(Fe) 的速率有影响, 由于醋酸亚铁中的 OAc^{2-} 与 btc^{3-} 交换速率较慢, 因此生成的 MIL-100(Fe) 较大。但阴离子对 MIL-100(Fe) 的形状和聚集形态影响较小。

为了研究室温合成 MIL-100(Fe) 的光催化性能, 利用紫外-可见漫反射光谱研究了 MIL-100(Fe) 的光吸收性能。从紫外-可见漫反射光谱图 (DRS, 图 3) 中可以看出, 以氯化亚铁为铁源合成的 $\text{MIL-100(Fe)}_{\text{Cl}}$ 和以醋酸亚铁为铁源合成的 $\text{MIL-100(Fe)}_{\text{OAc}}$ 具有非常相似的光吸收性能。在 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 紫外光区域, 都具有强吸收带。这主要是由于 MIL-100(Fe) 有机配体 btc^{3-} 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。在可见光区 $400 \sim 600 \text{ nm}$ 区域, 两者均具有一定的吸收峰。可以归属于 Fe(III)O_6 八面体 (图 1(a) 蓝色八面体) $3d-3d$ 跃迁^[24]。利用

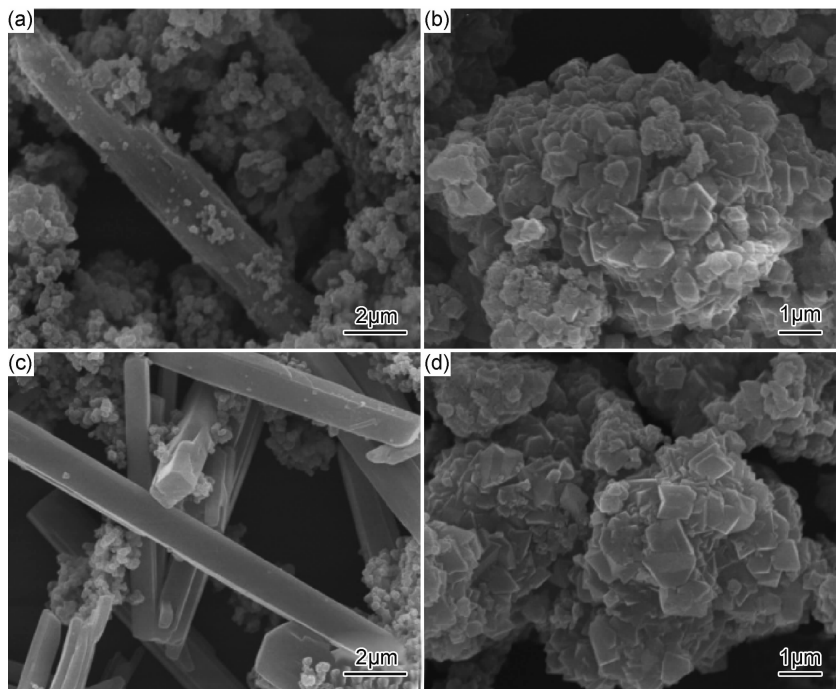


图 2 不同原料和不同时间合成的 MIL-100(Fe)纳米颗粒 SEM 图
(a) FeCl₂, 1h; (b) FeCl₂, 24h; (c) FeSO₄, 1h; (d) FeSO₄, 24h

Fig. 2 SEM images of MIL-100(Fe) nanoparticles synthesized with different Fe(II) salts under varied reaction time
(a) FeCl₂, 1h; (b) FeCl₂, 24h; (c) FeSO₄, 1h; (d) FeSO₄, 24h

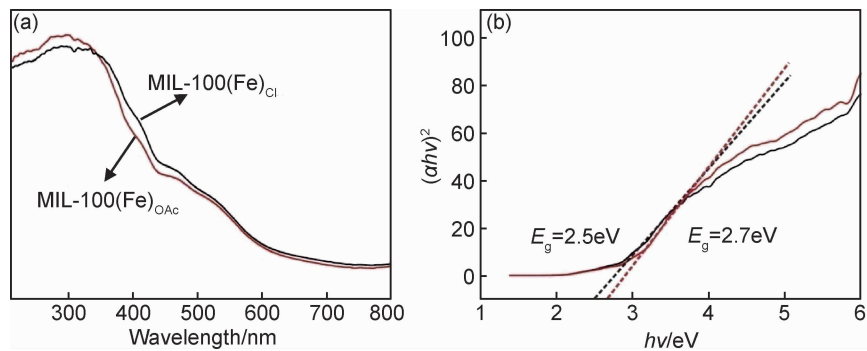


图 3 MIL-100(Fe)光吸收性能图

(a)紫外-可见漫反射光谱图; (b) $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线图。MIL-100(Fe)Cl(黑色曲线)和 MIL-100(Fe)OAc(红色曲线)
Fig. 3 Photoabsorption properties of MIL-100(Fe) nanoparticles
(a) DRS spectra; (b) $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ curves. MIL-100(Fe)Cl (black curves) and MIL-100(Fe)OAc (red curves)

$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^{1/2}$, 可以估算 MIL-100(Fe)的半导体的禁带宽度, 其中 α 为光吸收系数, cm^{-1} ; h 为普朗克常数, $\text{eV} \cdot \text{s}$; ν 为光频率, Hz ; A 为常数, E_g 为禁带宽度, eV 。根据上述公式可以计算 MIL-100(Fe)_{Cl} 和 MIL-100(Fe)_{OAc} 禁带宽度值, 分别为 2.5 eV 和 2.7 eV, 与文献值较吻合^[18]。该数值比锐钛矿 TiO₂ 光催化剂的禁带宽度(3.0 eV)稍小, 说明 MIL-100(Fe) 可同时被紫外和可见光激发产出光生电子和空穴对。

2.2 MIL-100 (Fe)纳米颗粒光催化降解有机染料分子
以超高浓度罗丹明 B(RhB, 200mg · L⁻¹)和高浓

度甲基橙(MO, 50mg · L⁻¹)为目标降解物, 研究 MIL-100(Fe)_{Cl} 和 MIL-100(Fe)_{OAc} 纳米颗粒对上述有机染料分子的光催化降解能力。如图 4(a-1)~(c-1)所示, 以氯化亚铁为铁源制备的 MIL-100(Fe)_{Cl} 对罗丹明 B 具有超高的光催化降解性能。从不同光催化降解时间获得的可见光吸收谱图可知, RhB 在 525~575nm 区间的强吸收随光降解时间急剧下降, 当反应时间为 30min 时, RhB 的特征吸收峰几乎检测不到, 表明此时 RhB 已被完全降解。此外, 少量过氧化氢是实现 MIL-100 (Fe)纳米颗粒高效光催化降解有机染

料所必需的辅助催化剂。光催化降解动力学曲线表明,当体系无光照或者无过氧化氢辅助催化剂条件下, MIL-100(Fe)_{Cl} 的光催化性能极弱,罗丹明 B 光催化降解动力学常数分别为 0.008min⁻¹ 和 0.02min⁻¹。而在光照的 MIL-100(Fe)_{Cl} 和 H₂O₂ 体系,其罗丹明 B 光催化降解动力学常数为 0.3min⁻¹,分别是上述无光照或无过氧化氢辅助体系的 37 倍和 15 倍。吴棱课题组^[25]也发现 MIL-53(Fe) 在无 H₂O₂ 辅助时,紫外光照射 140min,对甲基蓝(MB, 140mg · L⁻¹) 的效率仅

为 11%;当体系加入 H₂O₂ 时,可实现对 MB 的完全降解。以醋酸亚铁制备的 MIL-100(Fe)_{OAc} 纳米颗粒对罗丹明 B 的光催化降解性能与 MIL-100(Fe)_{Cl} 基本一致,反应时间为 30min, RhB 特征吸收峰完全消失,动力学常数为 0.29min⁻¹。因此,不同阴离子亚铁盐对 MIL-100(Fe) 纳米颗粒的光催化性几乎无影响,可能的原因是: MIL-100(Fe)_{Cl} 和 MIL-100(Fe)_{OAc} 纳米颗粒具有相同的八面体形貌,且颗粒尺寸和禁带宽度基本一致。

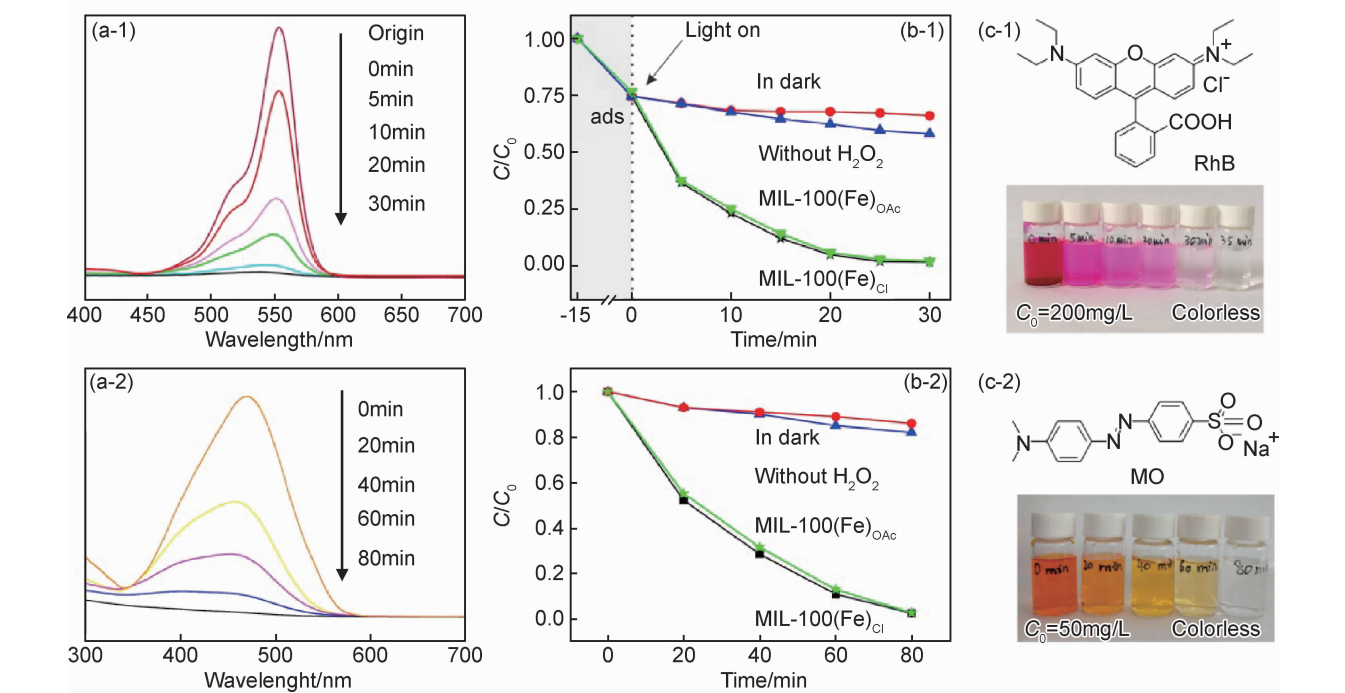


图 4 MIL-100(Fe) 纳米颗粒光催化降解罗丹明 B 和甲基橙性能图 (1)RhB;(2)MO
(a)不同光降解时间的紫外-可见吸收光谱图;(b)不同条件光降解效率曲线;
(c)不同时间光降解浓度变化照片

Fig. 4 Photocatalytic activity of MIL-100(Fe)Cl toward RhB and MO (1)RhB;(2)MO
(a)UV-Vis spectra at different radiation time;(b) photocatalytic curves
under various conditions;(c) pictures at different radiation time

相比于罗丹明 B, MIL-100(Fe)_{Cl} 和 MIL-100(Fe)_{OAc} 纳米颗粒对甲基橙的光降解速率较低。如图 4(a-2)~(c-2)所示, MIL-100(Fe)_{OAc}/H₂O₂ 体系经过 80min 光催化降解反应,甲基橙特征吸收峰在紫外-可见光谱图中消失,橙黄色溶液转化成无色溶液,甲基橙光催化降解动力学常数为 0.044min⁻¹。MIL-100(Fe)_{OAc} 纳米颗粒对甲基橙降解速率较低的可能原因是甲基橙的 N=N 双键较强,破坏 N=N 双键能垒更高。MIL-100(Fe) 及其复合物具有良好的光催化性能。Liu 等^[18]报道了常规水热法合成的 MIL-100(Fe) 对甲基蓝 MB 的光降解动力学常数为 0.019min⁻¹。Yang 等^[26]报道了常规水热法合成的 MIL-100(Fe) 与

Bi₂MoO₆ 复合物在紫外光照射下经过 120min,对 RhB (10mg · L⁻¹) 的光降解率为 88%,动力学常数为 0.02min⁻¹。Zhao 等^[27]利用层层自组合法合成出 Fe₃O₄@ MIL-100(Fe),在 H₂O₂ 辅助下光照 120min,该复合体系可将 MB(50mg · L⁻¹) 完全光催化降解。相比于上述 MIL-100(Fe) 体系,本工作合成的 MIL-100(Fe) 光催化性能更为优异,可能的原因是纳米尺度的 MIL-100(Fe) 更有利于有机染料及其分解产物的扩散,提高光降解速率。

2.3 MIL-100(Fe) 循环性能和稳定性

为了研究 MIL-100(Fe) 纳米颗粒的光催化剂的循环利用性能和稳定性,测试了以氯化亚铁为铁源制

备的 MIL-100(Fe)_{Cl} 纳米颗粒对 RhB 多次降解性能以及降解后 MIL-100(Fe)_{Cl} X 射线衍射结果。MIL-100(Fe)_{Cl} 纳米粒子进行一次光催化降解实验后,通过离心分离,水洗后直接用于下一次光降解实验。如图 5(a)所示,在测试的 5 轮循环实验中,MIL-100(Fe)_{Cl}/H₂O₂ 体系在光照下 30min 内,可将超高浓度 RhB (200mg · L⁻¹) 完全降解。粉末 XRD 衍射结果

(图 5(b))表明经过多次光降解后 MIL-100(Fe)_{Cl} 的晶体结构与光催化前结构一致,扫描电子显微镜图片(图 5(c))显示 MIL-100(Fe)_{Cl} 纳米颗粒经过多次光催化降解实验形貌无变化,仍为聚集状八面体。MIL-100(Fe)_{OAc} 纳米颗粒的循环性能和稳定性能与 MIL-100(Fe)_{Cl} 基本一致。上述实验表明 MIL-100(Fe) 纳米颗粒具有优异的水稳定性和光催化稳定性。

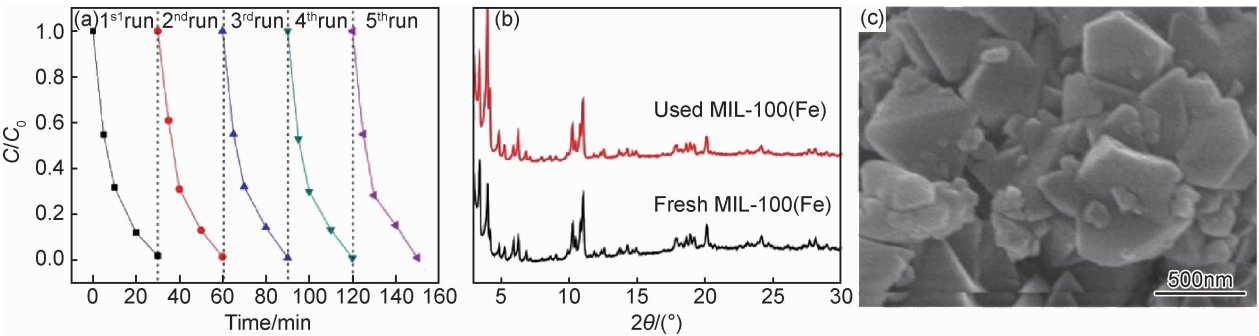


图 5 MIL-100(Fe)Cl 纳米颗粒循环催化性能图(a)、使用前 XRD 对比谱图(b)和光催化 5 次后 SEM 图(c)
Fig. 5 Cycling runs of photocatalytic activity (a) of MIL-100(Fe)Cl toward RhB, powder XRD patterns (b) of MIL-100(Fe) before and used and SEM image (c) of MIL-100(Fe)Cl after 5 cycles of photocatalysis

2.4 MIL-100(Fe)光催化降解有机染料机理

从紫外-可见漫反射光谱中可以得知所合成的 MIL-100(Fe) 纳米颗粒具有半导体性质,因此当 MIL-100(Fe) 纳米颗粒吸收紫外和可见光后,如图 6 所示,μ₃-O-Fe(III)O₆ 团簇基态电子被激发,从价带跃迁到导带,产生光生电子和空穴,其中空穴具有强氧化性,可将有机染料分子氧化,是 MIL-100(Fe) 纳米颗粒光催化降解有机染料分子的有效物种。但是在常规条件下,光生电子和空穴对容易复合,会降低空穴的有效浓度。当体系

不添加 H₂O₂ 作为辅助催化剂,MIL-100(Fe) 纳米颗粒光照后产生的光生电子和空穴对容易复合,光催化降解有机染料分子效率低。当体系加入 H₂O₂,过氧化氢具有两方面作用:(1)可将 MOFs 吸收光产生的光生电子迅速转移,降低光生电子和空穴对复合概率,提高空穴浓度,进而提高有机染料的降解效率;(2)过氧化氢捕获光生电子后,产生羟基自由基 OH ·,进一步提高了 MIL-100(Fe) 对有机染料的降解效率^[29]。因此,MIL-100(Fe)/H₂O₂ 体系具有优异的光催化降解有机染料性能。

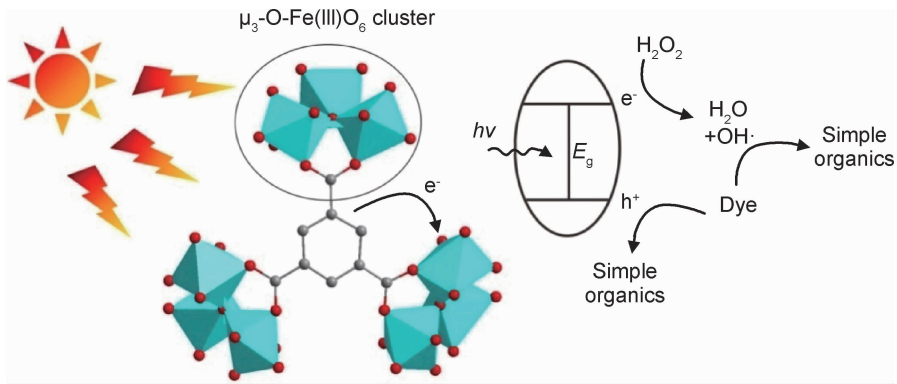


图 6 MIL-100(Fe)光催化降解有机染料机理示意图
Fig. 6 Proposed mechanism of photodegradation of organic dyes by MIL-100(Fe)

3 结论

(1)采用亚铁盐(氯化亚铁和醋酸亚铁)和均苯三

甲酸三钠盐为原料,在室温条件下以水为溶剂,快速合成高结晶度和高稳定性的 MIL-100(Fe)_{Cl} 和 MIL-100(Fe)_{OAc} 纳米颗粒。MIL-100(Fe)_{Cl} 和 MIL-100(Fe)_{OAc}

均由聚集状八面体纳米颗粒组成,颗粒尺寸相近。

(2) MIL-100(Fe)_{Cl} 和 MIL-100(Fe)_{OAc} 纳米颗粒的禁带宽度分别为 2.5 eV 和 2.7 eV,能带结构相近。在紫外光照射下, MIL-100(Fe)_{Cl} 和 MIL-100(Fe)_{OAc} 纳米颗粒在 H₂O₂ 作为助催化剂下,均可实现对高浓度罗丹明 B 和甲基橙溶液的高效光降解,具有优异的光催化性能降解有机染料性能。

(3) MIL-100(Fe)_{Cl} 纳米颗粒可多次循环利用,催化后形貌和晶体结构不变化,具有优异的循环性能和水稳定性。

参考文献

- [1] PRIER C K, RANKIC D A, MACMILLAN D W. Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes; applications in organic synthesis[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113: 5322-5363.
- [2] EDDAOUDI M, KIM J, ROSI N. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage[J]. *Science*, 2002, 295: 469-472.
- [3] CZAJA A U, TRUKHAN N, MULLER U. Industrial applications of metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38: 1284-1293.
- [4] LI J R, SCULLEY J, ZHOU H C. Metal-organic frameworks for separations[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112: 869-932.
- [5] CAO X, TAN C, SINDORO M, et al. Hybrid micro-/nano-structures derived from metal-organic frameworks: preparation and applications in energy storage and conversion[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46: 2660-2677.
- [6] 沈丽娟, 梁若雯, 吴棱. MOFs 光催化材料的设计和调控[J]. *催化学报*, 2015, 36(12): 2071-2088.
SHEN L J, LIANG R W, WU L. Strategies for engineering metal-organic frameworks as efficient photocatalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(12): 2071-2088.
- [7] BAREA E, MONTORO C, NAVARRO J A. Toxic gas removal-metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 5419-5430.
- [8] 黄刚, 陈玉贞, 江海龙. 金属有机骨架材料在催化中的应用[J]. *化学学报*, 2016, 74: 113-129.
HUANG G, CHEN Y Z, JIANG H L. Metal-organic frameworks for catalysis[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2016, 74: 113-129.
- [9] 童敏曼, 赵旭东, 解丽婷, 等. 金属-有机骨架材料用于废水处理[J]. *化学进展*, 2012, 24(9): 1646-1655.
TONG M M, ZHAO X D, XIE L T, et al. Treatment of waste water using metal-organic frameworks[J]. *Progress in Chemistry*, 2012, 24(9): 1646-1655.
- [10] ZHUANG J L, KIND M, GRITZ C M, et al. Insight into the oriented growth of surface-attached metal-organic frameworks: surface functionality, deposition temperature, and first layer order[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 8237-8243.
- [11] WANG C, LIU X, KESER D N, et al. Applications of water stable metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45: 5107-5143.
- [12] CANIONI R, ROCH-MARCHAL C, SECHERESSE F, et al. Stable polyoxometalate insertion within the mesoporous metal organic framework MIL-100(Fe) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 1226-1233.
- [13] LAURIER K G, VERMOORTELE F, AMELOOT R, et al. Iron(III)-based metal-organic frameworks as visible light photocatalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135: 14488-14491.
- [14] WANG C C, LI J R, LV X L, et al. Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 2831-2867.
- [15] CAVKA J H, JAKOBSEN S, OLSBYE U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 13850-13851.
- [16] ZHANG L, CHEN L, LIU X, et al. Effective removal of azo-dye orange II from aqueous solution by zirconium-based chitosan microcomposite adsorbent[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 93840-93849.
- [17] DHAKSHINAMOORTHY A, ALVARO M, HORCAJADA P, et al. Comparison of porous iron trimesates basolite F300 and MIL-100(Fe) as heterogeneous catalysts for lewis acid and oxidation reactions: roles of structural defects and stability[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2: 2060-2065.
- [18] LIU X, DANG R, DONG W, et al. A sandwich-like hetero-structure of TiO₂ nanosheets with MIL-100(Fe): a platform for efficient visible-light-driven photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 209: 506-513.
- [19] ZHANG C F, QIU L G, KE F, et al. A novel magnetic recyclable photocatalyst based on a core-shell metal-organic framework Fe₃O₄@MIL-100(Fe) for the decolorization of methylene blue dye[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 14329-14334.
- [20] WU Z, YUAN X, ZHANG J, et al. Photocatalytic decontamination of waste water containing organic dyes by metal-organic frameworks and their derivatives[J]. *Chem Cat Chem* 2017, 9: 41-64.
- [21] SEO Y K, YOON J W, LEE J S, et al. Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron(III) trimesate MIL-100(Fe) with a zeolite MTN topology [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012, 157: 137-145.
- [22] DUAN S, LI J, LIU X, et al. HF-free synthesis of nanoscale metal-organic framework NMIL-100(Fe) as an efficient dye adsorbent[J]. *ACS Sustainable Chem Engineering*, 2016, 4: 3368-3378.
- [23] JEREMIAS F, HENNINGER S K, JANIAC C. Ambient pressure synthesis of MIL-100(Fe) MOF from homogeneous solution using a redox pathway[J]. *Dalton Trans* 2016, 45: 8637-8644.
- [24] WANG D, WANG M, LI Z. Fe-based metal-organic frameworks for highly selective photocatalytic benzene hydroxylation

to phenol[J]. ACS Catalysis 2015, 5:6852-6857.

[25] LIANG R, JING F, SHEN L, et al. MIL-53(Fe) as a highly efficient bifunctional photocatalyst for the simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of dyes[J]. J Hazard Mater 2015, 287: 364-372.

[26] YANG J, NIU X, AN S, et al. Facile synthesis of Bi₂MoO₆-MIL-100(Fe) metal-organic framework composites with enhanced photocatalytic performance[J]. RSC Advances, 2017, 7: 2943-2952.

[27] ZHAO H, QIAN L, LV H, et al. Introduction of a Fe₃O₄Core enhances the photocatalytic activity of MIL-100(Fe) with tunable shell thickness in the presence of H₂O₂[J]. Chem Cat Chem

2015, 7:4148-4155.

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(21403040);贵州省科技厅重点基金项目(黔科合基础[2016]1413);贵州省科技厅省校联合项目(黔科合 LH 字[2015]7771);贵州省教育厅基金项目(黔教合 KY 字[2017]063);贵州省研究生教育创新计划项目(KYJJ 字[2017]016)

收稿日期:2018-05-21;**修订日期:**2018-08-17

通讯作者:庄金亮(1983—),男,副教授,博士,主要研究方向为功能性金属-有机框架材料的合成及应用,联系地址:贵州省贵阳市云岩区宝山北路 116 号贵州师范大学化学与材料科学学院(550001),E-mail:jlzhuang@xmu.edu.cn

(本文责编:高 磊)