

HKUST-1/Cu_xO 复合材料可见光光催化降解亚甲基蓝性能研究

李佳馨 郑 艳 陈淑婷 池家锦涛 李景豪 黄仁昆*

(宁德师范学院化学与材料学院 绿色能源与环境催化福建省高等学校重点实验室 福建省特色生物化工材料重点实验室 福建宁德 352100)

摘 要: 本文以 HKUST-1 为模板, 通过不同煅烧温度制备呈现八面体形状的铜基 MOF/氧化物 (Cu_xO) 的复合材料。运用 TG, XRD 和 SEM 对材料进行性能分析, 并将其应用于可见光光催化降解亚甲基蓝。实验结果表明, 250℃煅烧条件下制备的 HKUST-1/Cu_xO 复合材料对降解亚甲基蓝具有较好的光催化活性, 可见光光照 1 h, 降解率达到 96%。

关键词: 光催化; MOF; 模板法; HKUST-1/Cu_xO; 亚甲基蓝

一、引言

纺织品印染加工排放的含染料废水, 会给水生态系统和人类健康造成威胁^[1]。高浓度难降解有机污染物可以通过化学吸附分离法、微电极技术、生物过滤法等方法去除^[2-3]。然而, 这些常规处理方法由于能耗高、工艺复杂等原因, 在实际应用中受到限制。因此, 寻找一种绿色高效的有机污染物处理技术是科学研究领域的重大课题^[4]。光催化技术是一种处理有机污染物的高级氧化技术, 因经济高效、操作简便等优点被广泛使用。

近年来, 将金属氧化物粒子嵌入金属有机骨架中制备的金属有机骨架材料 (MOFs) 复合材料已成为光催化的热点^[5]。本文以 HKUST-1 为模板, 通过不同煅烧温度制备呈现八面体形状的铜基 MOF 以及氧化物的复合材料, 研究了其可见光光催化降解亚甲基蓝的催化活性。

二 实验部分

(一) 催化剂的合成

1. HKUST-1(Cu)的合成

采用溶剂热法制备 HKUST-1 催化剂, 首先称量 2.08 g Cu(NO₃)₂·3H₂O (8.62 mmol) 和 1.00 g 均苯三甲酸 (4.76 mmol), 并分别溶解在 24 mL 1:1:1 (体积比) 的去离子水/DMF/乙醇混合溶剂中, 搅拌均匀, 直到溶质充分溶解。然后将上述溶液混合并继续搅拌直至得到均一的蓝色混合溶液。将上述混合溶液转移至 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 并在 85℃ 下反应 20 h, 反应完成后自然冷却至室温并抽滤^[6]。最后将产物并将其用乙醇清洗 3 次, 随后置于 60℃ 的真空干燥箱中进行干燥 24 h, 即得催化剂 HKUST-1(Cu)。

2. HKUST-1/Cu_xO 复合材料的合成

以 HKUST-1 作为前置牺牲体, 称取适量样品放入陶瓷坩埚, 并置于马弗炉中。以 5℃/min 加热速率加热到 150℃, 在马弗炉中保温 2 h, 当达到指定温度后, 待冷却至室温后将其取出, 后续分别以相同方法将温度提高至 200℃, 250℃, 300℃, 获得不同温度下的复合材料。得到深色粉末 HKUST-1/Cu_xO-X (依据煅烧温度 X 分别命

名为 HKUST-1/Cu_xO-150, HKUST-1/Cu_xO-200, HKUST-1/Cu_xO-250, HKUST-1/Cu_xO-300)。

三、结果与讨论

(一) 催化剂的表征

1. 物相结构 (TG 和 XRD) 分析

对图 1 (a) 中的 HKUST-1 进行热重分析。随着温度的升高, 化合物分解, 导致游离/结合水分子的损失。三羧酸在 300℃ 时显著变质, 导致体重减轻。最后, TGA 曲线在 350℃ 左右趋于平稳。HKUST-1 和 HKUST-1/Cu_xO-X 复合材料的 XRD 光谱如图 1 (b) 所示。HKUST-1 中每个衍射峰的位置与文献中报道的情况一致^[7]。随着煅烧温度的升高, HKUST-1 的 XRD 峰强度逐渐降低, 并逐渐出现 CuO (PDF#80-2017) 和 Cu₂O (PDF#65-3288) 的衍射峰。在 300℃ 下, 只有 Cu_xO 衍射峰, 而 HKUST-1 的衍射峰完全消失。

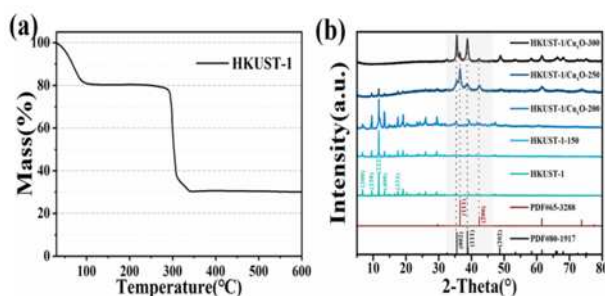


图 1 (a) 空气气氛下 HKUST-1 的热重分析曲线和 (b)

HKUST-1/Cu_xO-X 的 XRD 衍射图

2. 样品形貌 (SEM) 分析

HKUST-1 和 HKUST-1/Cu_xO-X 复合材料的 SEM 图像如图 2 所示。HKUST-1 的晶体尺寸为 5~7 μm^[8], 具有典型的八面体结构和非常光滑的表面 (图 2 (a))。如图 2 (b, c, d) 所示, 随着煅烧温度的提高, MOF 骨架得以保留, 尽管如此, 由于 MOF 在空气中的热解, 表面开始逐渐被 Cu_xO 修饰, 并且形态变得不光滑。提高煅烧温度会导致样品出现更大颗粒尺寸的 Cu_xO。

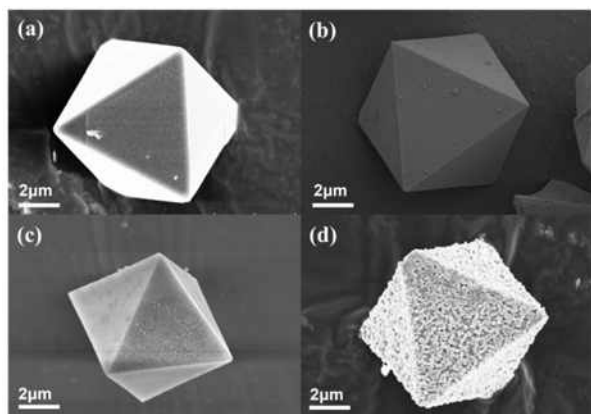


图 2 (a)HKUST-1, (b)HKUST-1/CuxO-200, (c)HKUST-1/CuxO-250 和 (d) HKUST-1/CuxO-300 的扫描电镜图

(二) 可见光光催化性能分析

用可见光($\lambda \geq 420$ nm)评价了 HKUST-1 和 HKUST-1/CuxO-X 复合材料降解亚甲基蓝的光催化活性。如图 3 (a) 所示, 在可见光照射 60min 后, HKUST-1 对亚甲基蓝的降解率为 54%, 150℃活化过后的 HKUST-1 相比原来的纯 MOF 有了小幅度提高, 而 HKUST-1/CuxO-X 复合材料光催化活性提升较大, HKUST-1/CuxO-200, HKUST-1/CuxO-250, HKUST-1/CuxO-300 降解率分别为 77%, 96%, 92%。降解亚甲基蓝的反应动力学数据如图 3(b) 所示, 计算得到 HKUST-1, HKUST-1-150, HKUST-1/CuxO-200, HKUST-1/CuxO-250, HKUST-1/CuxO-300 的速率常数分别为 0.671、0.816、1.364、3.102 和 2.442 h^{-1} 。HKUST-1/CuxO-250 拥有最高的光催化活性, 这归因于: (i)在这种独特的八面体结构中生成微小的 CuxO 颗粒, 暴露出更多金属中心活性位点, 载体转移到表面活性位点的距离更短^[9]; (ii) HKUST-1/CuxO 复合后生成异质结, 有更优越的光学性能, 其载流子之间传输距离更短, 利于载流子的分离。综上所述, HKUST-1/CuxO-250 复合材料有利于提高其对亚甲基蓝的光催化降解能力。

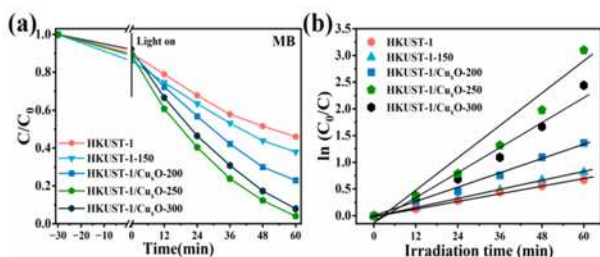


图 3 不同材料可见光光催化降解亚甲基蓝 (a) 活性曲线和 (b) 反应动力学

Fig.3 Photocatalytic degradation of methylene blue (a) activity curve and (b) kinetics of different materials under visible light irradiation

四、结论与展望

HKUST-1/CuxO-X 复合材料以 HKUST-1 为前置牺牲体制备得到。在室温条件下, 通过可见光 ($\geq 420\text{nm}$) 的照射, 亚甲基蓝基

本完全降解, 相对纯 MOF 有了明显的提高。本研究不仅能为不同温度下 MOF 及其金属氧化物复合材料的制备提供参考, 也可以为快速调整降解亚甲基蓝光催化剂的表面结构提供依据。

参考文献

- [1] Zhu H, Jiang R, Xiao L, et al. Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1-3): 933-940.
- [2] Agi A, Junin R, Jaafar M Z, et al. Dynamic stabilization of formation fines to enhance oil recovery of a medium permeability sandstone core at reservoir conditions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 371: 121107.
- [3] Li C, Lu H, Ding G, et al. Recent advances on g-C₃N₄-based Z-scheme photocatalysts for organic pollutants removal[J]. Catalysis Science & Technology, 2023.
- [4] Liao G, Li C, Liu S Y, et al. Emerging frontiers of Z-scheme photocatalytic systems[J]. Trends in Chemistry, 2022, 4(2): 111-127.
- [5] Subudhi S, Tripathy S P, Parida K. Metal oxide integrated metal organic frameworks (MO@ MOF): rational design, fabrication strategy, characterization and emerging photocatalytic applications[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8(6): 1619-1636.
- [6] Li J, Huang R, Chen L, et al. Mixed valence copper oxide composites derived from metal-organic frameworks for efficient visible light fuel denitrification[J]. RSC advances, 2023, 13(51): 36477-36483.
- [7] Di Credico B, Redaelli M, Bellardita M, et al. Step-by-step growth of HKUST-1 on functionalized TiO₂ surface: An efficient material for CO₂ capture and solar photoreduction[J]. Catalysts, 2018, 8(9): 353.
- [8] Prestipino C, Regli L, Vitillo J G, et al. Local structure of framework Cu (II) in HKUST-1 metallorganic framework: spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates[J]. Chemistry of materials, 2006, 18(5): 1337-1346.
- [9] Khadary N H, Alkhuraiji W S, Sakthivel T S, et al. Synthesis of superior visible-light-driven nanophotocatalyst using high surface area TiO₂ nanoparticles decorated with CuxO particles[J]. Catalysts, 2020, 10(8): 872.

作者简介: 李佳馨 (2003-8) 女, 汉族, 福建泉州, 宁德师范学院材料化学专业闽台合作班 学士, 研究方向: 半导体在光催化的应用。

通讯作者: 作者简介: 黄仁昆 (1986.05-), 男, 汉族, 福建宁德, 副教授, 博士, 研究方向: 材料化学。

基金项目: 2023 年大学生创新创业训练计划项目 (S202310398027)