

酞菁敏化 MIL-53(Al)光催化氧化脱硫性能

赵凯慧, 张雨帆, 朱亚芳, 田敏, 杨嫣, 张改*

(西安工业大学 材料与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 采用水热法将羧基取代金属酞菁 (MTcPc, M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn) 负载在金属有机框架 MIL-53(Al) 表面上, 制备了复合材料 MTcPc/MIL-53(Al)。通过 SEM、XRD、FTIR、UV-Vis 吸收光谱和 XPS 对 MTcPc/MIL-53(Al) 进行了表征, 在常温常压、空气中氧气为氧化剂的条件下, 测试其对噻吩/正辛烷为模拟燃油的光催化氧化脱硫性能。结果表明, MTcPc 分子以有序晶态形式较均匀地分散在 MIL-53(Al) 表面上, 其平面共轭结构对 MIL-53(Al) 晶体特定方向的生长具有明显诱导作用。与 MTcPc 相比, MTcPc/MIL-53(Al) 的 Q 带存在一定程度的红移, 扩展了光响应范围。MnTcPc/MIL-53(Al) 表现出最佳的光催化脱硫性能, 催化反应 150 min, 噻吩转化率 100%, 经 4 次循环后, 噻吩转化率为 93.01%。MTcPc 与 MIL-53(Al) 之间的 π - π 堆积作用提高了 MTcPc 的分散, MIL-53(Al) 的呼吸效应促进了噻吩分子和氧分子在 MTcPc/MIL-53(Al) 表面的强吸附富集作用, 有利于活性中间体 MIL-53(Al)/MTcPc⁻¹O₂ 的形成, 从而提高了氧化脱硫的活性; MTcPc 的共轭结构和中心离子的构型也是影响氧化脱硫效率的重要因素。

关键词: 金属酞菁; MIL-53(Al); 水热法; 光催化; 氧化脱硫; 催化技术

中图分类号: O643.36; O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 10-2231-07

Photocatalytic oxidative desulfurization performance of phthalocyanine sensitized MIL-53(Al)

ZHAO Kaihui, ZHANG Yufan, ZHU Yafang, TIAN Min, YANG Yan, ZHANG Gai*

(School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Composite MTcPc/MIL-53(Al) were prepared by loading carboxyl substituted metal phthalocyanines (MTcPc, M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) on the surface of metal-organic framework MIL-53(Al) via hydrothermal method, characterized by SEM, XRD, FTIR, UV-Vis absorption spectrum and XPS, and evaluated for its photocatalytic oxidation desulfurization performance on thiophene/*n*-octane simulated fuel at room temperature and atmospheric pressure with oxygen in air as oxidant. The results showed that MTcPc molecules were evenly dispersed on the surface of MIL-53(Al) in an ordered crystalline form, with their planar conjugated structure inducing the growth of MIL-53(Al) crystal in a specific direction. Compared with that of MTcPc, the Q band of MTcPc/MIL-53(Al) displayed a certain degree of redshift, resulting in the extension of optical response range. MnTcPc/MIL-53(Al) showed the best photocatalytic desulfurization performance. After 150 min of catalytic reaction, the conversion rate of thiophene reached 100%, and maintained at 93.01% after 4 cycles. The π - π accumulation between MTcPc and MIL-53(Al) improved the dispersion of MTcPc, and the respiration effect of MIL-53(Al) promoted the strong adsorption and enrichment of thiophene and oxygen molecules on MTcPc/MIL-53(Al) surface, which was beneficial to the formation of active intermediates MIL-53(Al)/MTcPc⁻¹O₂, thus improving the activity of oxidative desulfurization. The conjugated structure of MTcPc and the configuration of the central ion also exhibited strong influence on the efficiency of oxidative desulfurization.

收稿日期: 2023-09-22; 定用日期: 2023-11-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230798

基金项目: 陕西省科技厅自然科学基金面上项目 (2023-JC-YB-245)

作者简介: 赵凯慧 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 1554727282@qq.com. 联系人: 张改 (1979—), 女, 副教授, E-mail: gaizhang930@126.com.

Key words: metal phthalocyanine; MIL-53(Al); hydrothermal method; photocatalysis; oxidative desulfurization; catalytic technology

机动车用燃油中含硫化合物(硫醇、硫醚及噻吩类化合物)在燃烧过程中磨损发动机,排放的 SO_2 等温室气体导致全球气候变暖,加剧了环境问题^[1-3]。其中,噻吩类硫化物的 C—S 键不易断裂^[4],共轭体系稳定性高,通过加氢脱硫技术很难去除。发展绿色环保型脱硫技术成为解决噻吩类硫化物去除难题的重要途径^[5-6]。近年来,光催化氧化脱硫技术具有脱硫效率高和环境友好等优势,已受到研究者的广泛关注。但传统光催化技术中选用的氧化剂 H_2O_2 最终转化为 H_2O ,在油相中会导致双相传质^[7]等问题,损害油品质量,因此,开发不需要 H_2O_2 的新型光催化剂成为燃油脱硫技术领域的新热点。

金属酞菁分子具有 18π 电子共轭芳香结构,与生物体中呼吸色素(如血红素)中卟啉结构类似^[8-9],具有天然携带氧分子的功能,成为活化氧分子作为氧化剂的优异催化剂。酞菁分子中的 4 个异吡咯单元^[10]赋予酞菁结构较高的可修饰性、热稳定性,在催化脱硫方面具有很大的应用潜力^[11-12]。但金属酞菁及其衍生物的大环共轭结构易于通过氧桥键聚集,产生明显的团聚现象,会减少固有活性位点,降低电子迁移效率和催化反应活性。研究发现,将金属酞菁类化合物负载到载体的表面,通过载体的限域效应能有效抑制酞菁分子的团聚问题,并可提高其循环稳定性^[13-17]。金属-有机框架化合物(MOFs)是一种由金属离子和有机配体通过自组装构建的配位聚合物类多孔材料^[18],具有比表面积大、孔道大小可调节、活性位点多、表面易修饰和金属活性位点开放等优势,有望成为优异的金属酞菁载体,提高金属酞菁分散性^[19-21]。调节金属节点和有机配体可以对 MOFs 材料的拓扑结构、孔道大小和功能特性等进行设计修饰和可控调节,形成各式各样具有不同性能的 MOFs 材料^[22-25]。其中,金属有机框架 MIL-53(Al)具有规则的孔道结构,能产生限域效应和呼吸效应,常作为催化剂载体来对活性相进行分散与承载,解决了活性相团聚导致的催化活性降低等问题。

本文拟采用水热法将羧基取代金属酞菁(MTcPc)负载在 MIL-53(Al)表面,来制备具有吸附-光催化氧化脱硫作用的复合材料 MTcPc/MIL-53(Al),对其微观结构和形貌进行表征。以噻吩为目标含硫化合物,氧分子为氧化剂来构建仿生催化脱硫体系,对 MTcPc/MIL-53(Al)催化氧化脱硫性能进行评价,初步探索以氧分子为氧化剂的燃油脱硫催化反应机理和催化剂的循环稳定性。以期光催化氧化脱硫技术的发

展提供实验实证和理论支持。

1 实验部分

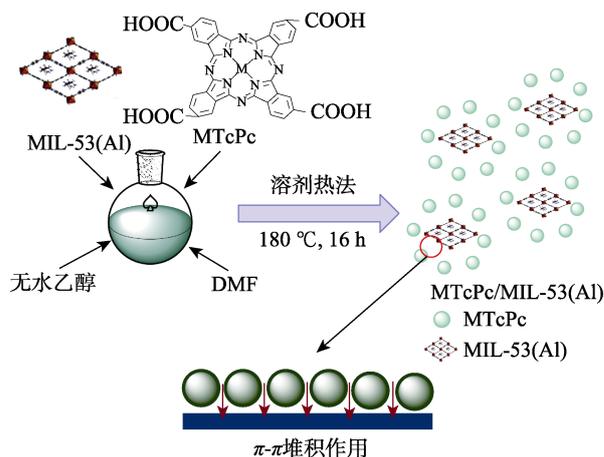
1.1 试剂与仪器

MIL-53(Al), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 羧基取代金属酞菁(MTcPc, M=Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn), AR, 上海凯瑜琳医药科技有限公司; 无取代金属酞菁(MPc, M=Mn²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺), KBr、正辛烷、溴化钾, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 硫酸钡, AR, 西安鼎天化工有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 噻吩, AR, 天津市致远化学试剂有限公司; 无水乙醇, AR, 南京化学试剂股份有限公司; 蒸馏水, 自制。

Optics 型傅里叶变换红外光谱仪(FITR)、D2 PHASER 型 X 射线衍射仪(XRD), 德国 Bruker 公司; UV-2550 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis), 日本 Shimadzu 公司; Axis-Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 英国 Kratos 公司; Quanta 400 FEG 型扫描电子显微镜(SEM), 捷克 FEI 公司; HP6890 型气相色谱仪, 美国 Agilent 公司。

1.2 复合材料的制备

首先,将 0.300 g MIL-53(Al)溶于 20 mL 无水乙醇中;然后,向其中加入 0.003 g MTcPc, MIL-53(Al)与 MTcPc 质量比为 100 : 1^[26];接着,将 5 mL DMF 加入其中,搅拌 30 min 后得到混合溶液;最后,将其移入 50 mL 水热反应釜中,升温至 180 °C 反应 16 h。反应结束后对产物进行过滤,用蒸馏水和无水乙醇对滤饼进行冲洗,80 °C 下干燥 24 h,得到固体粉末,即为复合材料 MTcPc/MIL-53(Al),制备流程图如下所示。复合材料 MPc/MIL-53(Al)的制备同上。



1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 表征方法

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法, 测试范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。UV-Vis 吸收光谱测试: 以 DMF 为溶剂, 配成质量浓度为 1.5 g/L 分散液, 采用紫外-可见分光光度计对复合材料进行测试, 波长范围 $200\sim 800\text{ nm}$, 光谱带宽 1 nm 。XPS 测试: 采用 XPS, Al K_{α} 靶 ($h\nu=1486.6\text{ eV}$, 其中, h 为普朗克常数, $6.626\times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$; ν 为光子的频率, Hz) 分析复合材料表面元素的化合状态。SEM 测试: 采用 SEM 对复合材料的形貌进行测试, 管电压 5 kV 。XRD 测试: 采用 XRD 对复合材料的晶体结构进行测试, Cu K_{α} 靶, $\lambda=0.1542\text{ nm}$, $2\theta=5^{\circ}\sim 50^{\circ}$, 扫描速率 $4^{\circ}/\text{min}$ 。

1.3.2 复合材料光催化性能测试

首先, 配制浓度为 2000 mmol/L 的噻吩 (BT) / 正辛烷模拟燃油 250 mL 。将 20 mg MTcPc/MIL-53(Al)加入烧瓶中, 向其内加入 50 mL 噻吩/正辛烷模拟燃油, 开启磁力搅拌装置以及冷凝回流, 搅拌 15 min 使其进行充分混合, 并以 0.1 L/min 流速鼓入空气。脱硫性能测试是在室温以及自然光照下进行, 每 30 min 取 1 次样品 (2 mL) 离心。然后, 用微量进样器吸取上层清液 $1\text{ }\mu\text{L}$, 注入气相色谱仪进行测试, 测试条件为: 进样口温度 170°C , 检测器温度 250°C , 柱温 150°C 。为了减少误差, 对样品测试 3 次, 结果为其算数平均值。

模拟燃油脱硫率以噻吩转化率来表示, 按照式 (1) 进行计算:

$$\text{噻吩转化率}/\%=(c_0-c_t)/c_0\times 100 \quad (1)$$

式中: c_0 为初始噻吩浓度, mmol/L ; c_t 为反应一定时间后的噻吩浓度 [由气相色谱仪测定的噻吩峰面积 (A) 与噻吩浓度 (x) 标准曲线方程 $A=1.2155x-59.363$ ($R^2=0.9992$) 计算得到], mmol/L 。

1.3.3 循环稳定性测试

在实际的工业生产中, 良好的循环稳定性是一种催化剂性能优良与否的重要评判标准。循环稳定性实验与脱硫实验一致, 在反应结束后对剩余物质进行过滤, 用正辛烷和无水乙醇分别清洗 3 次, 80°C 下真空干燥 24 h 后重复脱硫实验。

2 结果与讨论

2.1 MTcPc/MIL-53 (Al) 的表征

2.1.1 SEM 分析

图 1 为 MIL-53(Al)、ZnPc/MIL-53(Al)和 ZnTcPc/MIL-53(Al)的 SEM 图。从图 1 可以看出, MIL-53(Al)呈长条形 (图 1a), 表面光滑, 晶粒生长完整, 颗粒分散均匀。这是因为, 溶剂的诱导作用导致晶体

在特定方向上生长。与 MIL-53(Al)相比, ZnPc/MIL-53(Al) (图 1b) 和 ZnTcPc/MIL-53(Al) (图 1c) 是平面共轭结构的酞菁分子分散在载体 MIL-53(Al)上, 表现较为均匀的分散, 团聚的问题得到了明显的改善, 并且通过这种水热合成方法可进一步促进晶粒的成长。金属酞菁的均匀分散使其活性位点暴露, 对催化性能的提高有重要影响。

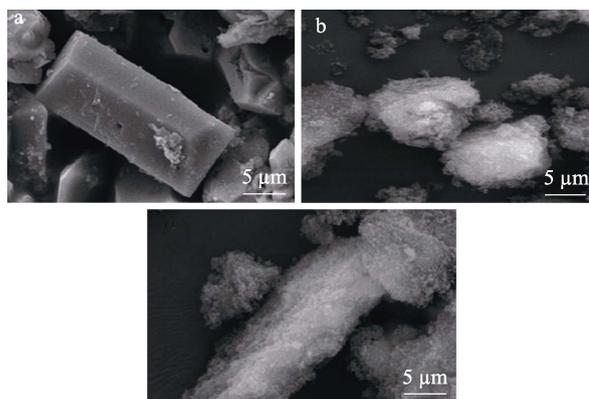


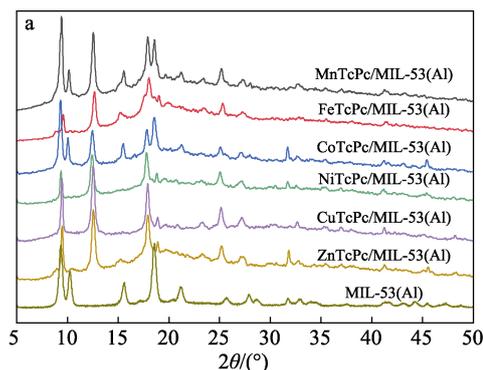
图 1 MIL-53(Al) (a)、ZnPc/MIL-53(Al) (b) 和 ZnTcPc/MIL-53(Al) (c) 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of MIL-53(Al) (a), ZnPc/MIL-53(Al) (b) and ZnTcPc/MIL-53(Al) (c)

2.1.2 XRD、FTIR 和 UV-Vis 吸收光谱分析

图 2 为 MTcPc/MIL-53(Al)的 XRD、FTIR 和 UV-Vis 表征结果。

从图 2a 可以看出, MIL-53(Al)在 $2\theta=9.4^{\circ}$ 、 10.4° 、 15.5° 、 18.5° 和 21.2° 处出现衍射峰, 并未出现文献[27]中 MIL-53(Al)在 $2\theta=12.5^{\circ}$ 的特征衍射峰。但当金属酞菁通过表面作用负载在 MIL-53(Al)表面上时, 在 $2\theta=12.5^{\circ}$ 处出现了衍射峰, 且不同中心金属离子的金属酞菁对 MIL-53(Al)的结晶度和晶型没有较大影响, 表明酞菁分子的平面共轭结构对 MIL-53(Al)晶体特定方向生长具有明显的诱导作用。在 $2\theta=25.0^{\circ}$ 左右出现金属酞菁的特征衍射峰, 表明金属酞菁无序团聚程度减弱, 以有序晶态形式均匀负载在 MIL-53(Al)表面上。



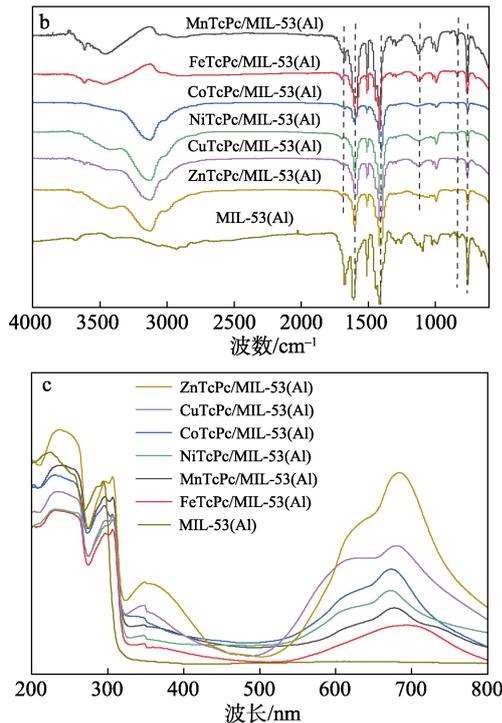


图 2 MTcPc/MIL-53(Al)的 XRD 谱图 (a)、FTIR 谱图 (b) 及 UV-Vis 吸收光谱 (c)

Fig. 2 XRD patterns (a), FTIR spectra (b) and UV-Vis absorption spectra (c) of MTcPc/MIL-53(Al)

从图 2b 可以看出,复合材料中出现了酞菁配合物的特征吸收峰。其中, 750 cm^{-1} 附近为酞菁环的特征吸收峰; 987 cm^{-1} 附近为金属离子与氮原子形成的 M—N 键的特征吸收峰^[28-29]; 酞菁环上的 C—H 键在 1119 cm^{-1} 附近出现特征吸收峰; 苯环的 C=C 键的特征吸收峰出现在 1601 cm^{-1} 附近, 以上复合材料中的特征吸收峰均属于羧基取代金属酞菁 (MTcPc)。 1680 cm^{-1} 处为 MIL-53(Al)的羰基 C=O 键特征吸收峰; O—C—O 键的反对称伸缩振动吸收峰出现在 1607 和 1510 cm^{-1} 处^[30]。初步说明, 羧基取代金属酞菁的分子结构保留在 MIL-53(Al)中。

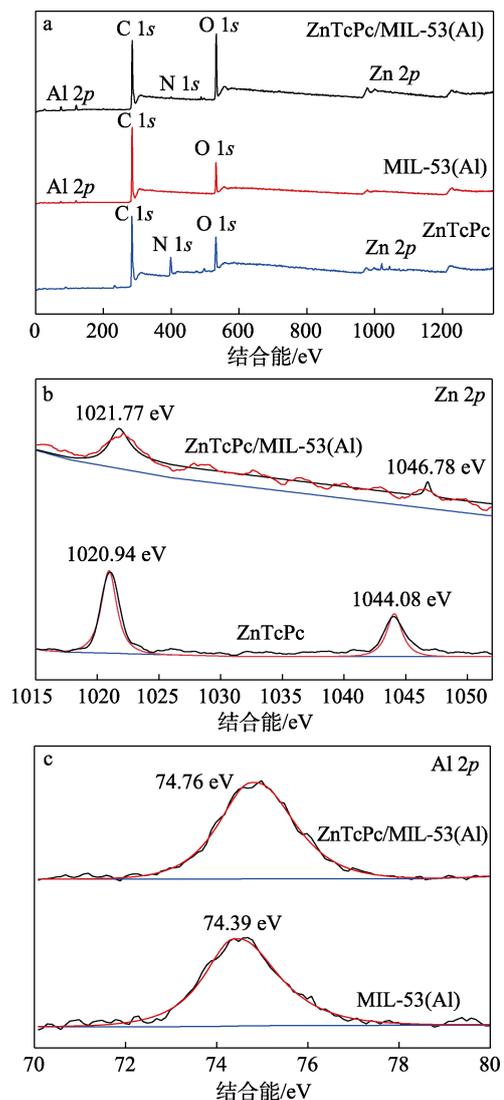
从图 2c 可以看出, 在 $261\sim 264$ 和 $674\sim 752\text{ nm}$ 附近存在较强的吸收峰, 这两个吸收带与金属酞菁的 B 带和 Q 带一致^[31]; 纯 MIL-53(Al)的最大吸收峰在 226 nm 处, 在 $600\sim 800\text{ nm}$ 处没有明显的吸收峰, 进一步证明, MTcPc/MIL-53(Al)的成功制备。与纯 MTcPc 样品相比, MTcPc/MIL-53(Al)的 Q 带存在一定程度的红移 (从 663 nm 移至 679 nm), 造成这一现象的原因是, 酞菁环外围接入的羧基取代基增大了酞菁共轭体系, 从而提高了电子云密度, 降低了前线轨道的能级差, 导致紫外吸收光谱出现不同程度的红移, 扩展了光响应范围; 金属酞菁团聚导致的 Q 带肩峰在负载过后消失或减弱, 表明金属酞菁团聚问题得到缓解, 其中负载后强度降低可能是因为光生电子和空穴发生了分离, 这将更有利于

MTcPc/MIL-53(Al)的催化性能的提升。

2.1.3 XPS 分析

图 3 为 ZnTcPc/MIL-53(Al)的 XPS 谱图。

从图 3 可以看出, ZnTcPc/MIL-53(Al)是由 C、N、O、Zn、Al 元素组成 (图 3a), 说明在水热条件下, ZnTcPc 已成功负载在 MIL-53(Al)表面上。高分辨 Zn 2p 谱图 (图 3b) 中, ZnTcPc/MIL-53(Al)的 Zn $2p_{2/3}$ 和 Zn $2p_{1/2}$ 的结合能分别为 1021.77 和 1046.78 eV , 是由 Zn 原子与酞菁分子中的氮原子键合而成的, 通过拟合得到 Zn 元素为二价, 并且比 ZnTcPc 有所增大, 表明 ZnTcPc 与 MIL-53(Al)间存在电荷转移。MIL-53(Al)在结合能 74.39 eV 处出现 1 个峰 (图 3c), 表明其骨架中存在 Al^{3+} , 而 ZnTcPc/MIL-53(Al)的结合能增加了 0.37 eV (74.76 eV), 进一步说明, 酞菁本身的共轭结构与 MIL-53(Al)之间存在着 $\pi\text{-}\pi$ 堆积作用, 改变了 Zn 离子的结合能, 为后续的催化脱硫提供了条件。



a—XPS 全谱; b—高分辨 Zn 2p; c—高分辨 Al 2p

图 3 ZnTcPc/MIL-53(Al)的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of ZnTcPc/MIL-53(Al)

2.2 光催化氧化脱硫性能分析

2.2.1 影响 MTcPc/MIL-53(Al)催化性能的因素

图 4 为 MTcPc/MIL-53(Al)光催化氧化脱硫性能的结果。

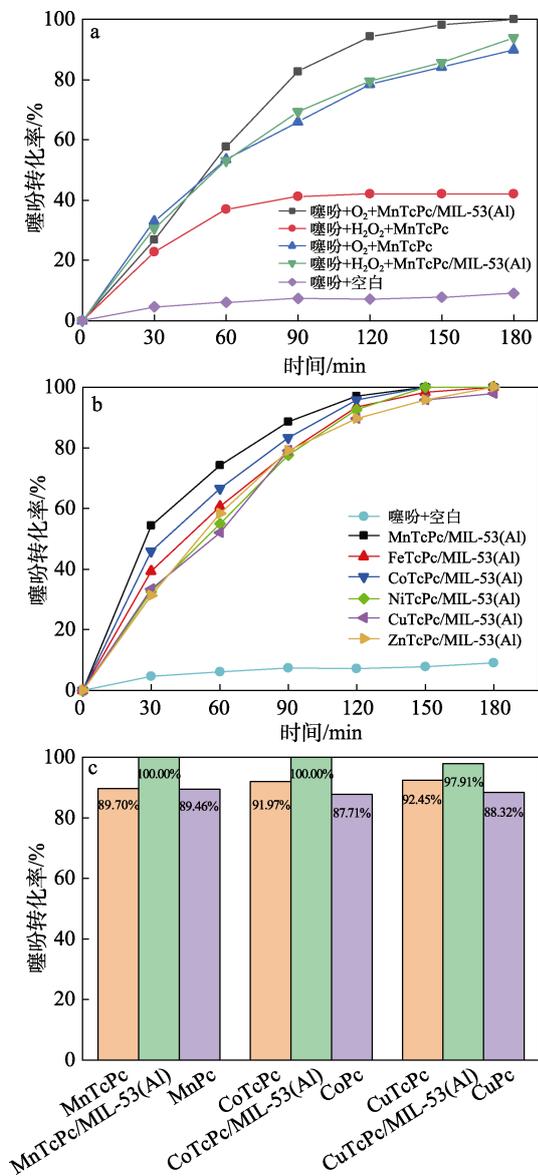


图 4 不同氧化剂和催化剂对噻吩转化率的影响 (a)、MTcPc/MIL-53(Al)对噻吩转化率的影响 (b) 及催化剂结构对噻吩转化率的影响 (c)

Fig. 4 Effects of different oxidants and catalysts on conversion rate of thiophene (a); Effect of MTcPc/MIL-53(Al) on conversion rate of thiophene (b); Effect of catalyst structure on conversion rate of thiophene (c)

从图 4a 可以看出,以 MnTcPc 为催化剂、空气中的 O₂ 为氧化剂、反应时间 180 min 时,噻吩转化率可达 89.70%,远高于相同条件下以 H₂O₂ 为氧化剂体系 (42.16%)。造成这一现象的主要原因是,金属酞菁具有类血红蛋白卟啉结构,具有天然的载氧功能,可以对氧分子进行活化,促进催化反应的

进行。而以 MnTcPc/MIL-53(Al)为催化剂,在 120 min 时,噻吩转化率提升至 97.14%,在 150 min 时达到约 100%,说明载体 MIL-53(Al)有效解决了金属酞菁容易团聚堵塞活性位点导致催化活性降低的问题。原因在于:一方面,金属酞菁外围引入的羧基基团增大了共轭体系,提高了电子云密度,有利于酞菁分子与氧分子之间的电荷转移,从而提升了脱硫性能;另一方面,MIL-53(Al)的限域效应赋予了材料吸附富集效应,从而提高光催化反应效率,实现了“吸附富集-催化降解”的协同催化作用。

从图 4b 可以看出,不同中心金属离子对 MTcPc/MIL-53(Al)催化氧化噻吩性能有影响,在 120 min 时,噻吩转化率由大到小的金属离子排序为: Mn²⁺>Co²⁺>Ni²⁺>Fe²⁺>Zn²⁺>Cu²⁺。MnTcPc/MIL-53(Al)为催化剂时,噻吩在 150 min 时的转化率达到 100%,而 CuTcPc/MIL-53(Al)为催化剂时,噻吩在 180 min 时的转化率只有 97.91%。结果表明,复合材料的催化活性并不随中心金属离子的 d 电子数目增加而有序提高,产生这一现象主要原因是:(1)不同金属离子由于其轨道类型以及 d 轨道贡献大小不同,对酞菁共轭电子作用的强弱不同,进而影响酞菁的电子跃迁,最终对催化氧化脱硫性能产生影响,如 Mn²⁺孔径更大,且离子中心具有富电子环境,可暴露更多裸露的活性位点;(2)金属离子随着电子的增加,轨道跃迁能级差逐渐减小,分裂能不断减小,在与酞菁形成配合物时所需的能量更小,化合物更稳定,在脱硫体系中发挥更长的作用;(3)中心离子轨道上的电子向配体轨道的跃迁、中心离子的 d-d 跃迁、中心离子及酞菁环共轭效应^[32]引起的配位场构型的改变等因素对催化剂催化深度脱硫也有一定的影响。

从图 4c 可以看出,反应 180 min 时,与 MnTcPc、CoTcPc 和 CuTcPc 相比,MnTcPc/MIL-53(Al)、CoTcPc/MIL-53(Al)和 CuTcPc/MIL-53(Al)对噻吩的转化率有了较大的提升,分别增加 10.30%、8.03%和 5.46%。并且 MTcPc 对噻吩的转化率高于 MPc,说明酞菁环外围接入的羧基取代基增大了酞菁共轭体系,且金属酞菁负载在 MOFs 材料上提高了电子云密度,能更有效地提高噻吩转化率,进一步实现深度脱硫。

2.2.2 循环稳定性分析

图 5 为 MnTcPc/MIL-53(Al)的 5 次循环使用稳定性测试结果。

从图 5 可以看出, MnTcPc/MIL-53(Al)在经过 5 次使用后,150 min 时噻吩转化率仍高达 93.01%,表明 MnTcPc/MIL-53(Al)催化性能稳定,可重复使用。将金属酞菁负载在载体 MIL-53(Al)表面上,解决了催化剂难以回收和循环性能差的问题,减少了

催化剂的流失, 更适合工业化的应用。

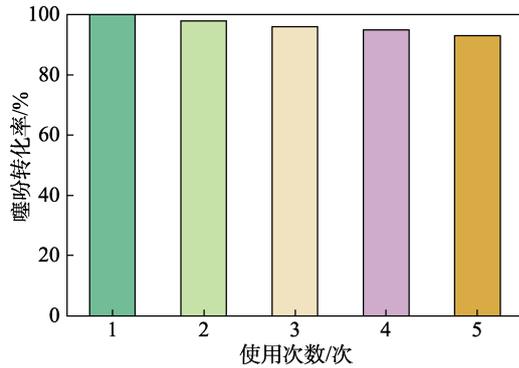
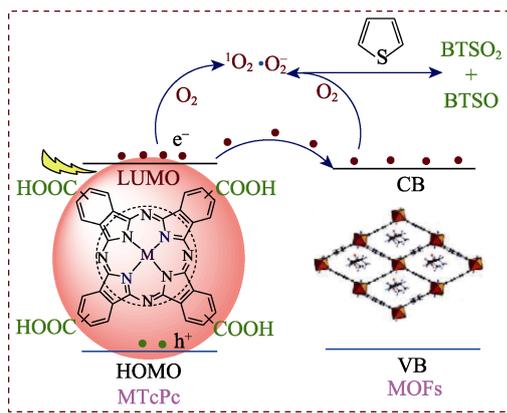


图 5 MnTcPc/MIL-53(Al)的循环稳定性
Fig. 5 Cycle stability of MnTcPc/MIL-53(Al)

2.2.3 MTcPc/MIL-53(Al)协同催化氧化脱硫机理推测
在实验结果和文献分析的基础上, 推测基于 MTcPc/MIL-53(Al)的吸附-光催化氧化脱硫体系反应机理, 如图 6 所示。

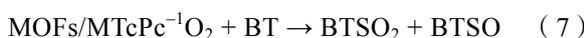
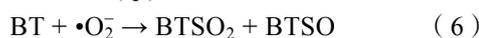
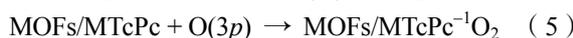
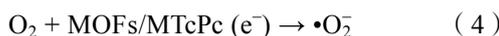
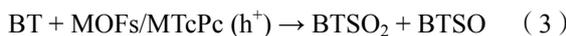
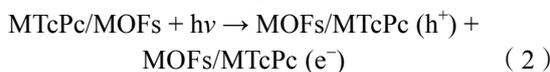


LUMO—最低未占分子轨道; HOMO—最高占据分子轨; VB—价带; CB—导带; BTO₂—砒; BTO—亚砒

图 6 MOFs 负载 MTcPc 催化脱硫机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of catalytic desulfurization mechanism of MTcPc supported by MOFs

复合材料催化脱硫的过程:



独特的菱形孔道结构促进了噻吩通过 π - π 堆积作用堆积在 MIL-53(Al)表面上, 从而增强了 MIL-53(Al)对噻吩的吸附能力^[33-34]; 其次, MIL-53(Al)中 Al³⁺金属节点的加入增大了 MIL-53(Al)的层间距离, 暴露出更多活性金属位点^[35], 大大提高了材料的多孔吸附性能。Al³⁺的面心立方结构在空间中连

接诱导出三维多孔结构, 增大了 MIL-53(Al)金属节点与噻吩之间的配位作用。MIL-53(Al)活性中心金属 Al 的价电子排布式为 3s²3p¹, 是典型的缺电子元素。Al³⁺形成 AlO₄(OH)₂ 结构基础单元, 进一步减小了与中心离子的配位数、增大了其孔径宽度, 更容易与噻吩中的共轭结构产生作用; 最后, MTcPc/MIL-53(Al)将氧分子和噻吩吸附在其表面, 吸附的氧分子与 MTcPc 键合形成活性中间体 MIL-53(Al)/MTcPc⁻¹O₂, 这与血红蛋白中血红素载氧功能相似。在自然光照下, MIL-53(Al)的空心结构作为捕获光子的陷阱, 使激发光源在材料内部多次散射, 增强了 MTcPc 对光子的有效吸收, 活性中间体 MIL-53(Al)/MTcPc⁻¹O₂中的金属酞菁受激转化为激发态, 生成光生电子 (e⁻)-空穴对 (h⁺), 光生电子将氧分子氧化成超氧自由基 (·O₂⁻), 超氧自由基和 MIL-53(Al)/MTcPc (h⁺)通过协同作用, 将模拟燃油中的含硫化合物噻吩氧化脱硫。

3 结论

以空气中氧分子为氧化剂, 利用 MTcPc/MIL-53(Al)吸附-光催化氧化达到脱硫效果, 实现燃油中噻吩的高效去除。与 MTcPc 相比, MnTcPc/MIL-53(Al)表现出最佳的光催化脱硫性能, 催化反应 150 min, 噻吩转化率 100.00%, 经 4 次循环后, 噻吩转化率为 93.01%。其中, MIL-53(Al)与具有共轭平面结构的 MTcPc 之间的 π - π 堆积作用提高了酞菁的分散, MTcPc 与 MIL-53(Al)具有的共轭结构提高了电子云密度, 引入羧基取代基后, π - π 共轭体系增大, 提高了催化脱硫效率。MIL-53(Al)的呼吸效应促进了噻吩分子和氧分子在催化剂表面的强吸附富集作用, 孔道限域效应增强 MTcPc 对光子的有效吸收, 有利于活性中间体 MIL-53(Al)/MTcPc⁻¹O₂的形成, 实现了“吸附富集-催化降解”的协同催化作用, 提高了氧化去除噻吩活性。

参考文献:

[1] CHEN C, TANG Y G, GUO X. Comparison of structural characteristics of high-organic-sulfur and low-organic-sulfur coal of various ranks based on FTIR and Raman spectroscopy[J]. Fuel, 2022, 310: 122362.

[2] GE T, CAI C C, ZHANG M X. Microwave absorption properties of organic sulfur compounds in coal: Application of desulfurization[J]. Journal of Sulfur Chemistry, 2021, 42(3): 322-334.

[3] TANG L F, CHEN S J, GUI D J, et al. Effect of removal organic sulfur from coal macromolecular on the properties of high organic sulfur coal[J]. Fuel, 2020, 259: 116264.

[4] LIU J (刘吉), YANG S W (杨双维), ZHAO W (赵微), et al. Progress in the migration and transformation mechanism of thiophene compounds during coal pyrolysis[J]. Journal of China Coal Society (煤炭学报), 2022, 47(11): 3886-3896.

- [5] SHI Y Y, DONG Z Q, LI S W, *et al.* Photochemical reaction kinetics research over substituted metal phthalocyanine/La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃ catalysts during the desulfurization process of dibenzothiophenes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 298(2): 121588.
- [6] FANG Z, LI N, ZHAO Z G, *et al.* Bio-inspired strategy to enhance catalytic oxidative desulfurization by O-bridged diiron perfluorophthalocyanine axially coordinated with 4-mercaptopyridine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433(2): 133569.
- [7] MGIDLANA S, NWAHARA N, NYOKONG T. Photocatalytic desulfurization of dibenzothiophene using methoxy substituted asymmetrical zinc(II) phthalocyanines conjugated to metal tungstate nanomaterials[J]. *Polyhedron*, 2021, 197: 115053.
- [8] SARKI G, TÜZÜN B, ÜNLÜER D, *et al.* Synthesis, characterization, chemical and biological activities of 4-(4-methoxyphenethyl)-5-benzyl-2-hydroxy-2H-1,2,4-triazole-3(4H)-one phthalocyanine derivatives[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2023, 545: 121113.
- [9] ŞAHAL H. Zinc(II) phthalocyanine substituted by sulfonamide derivative: Photophysical and photochemical properties[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1273: 134275.
- [10] DANIEL S, KUNTOJI G, LOKESH K S. Phthalocyanine based metal-organic framework with carbon nanoparticles as hybrid catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 456: 142405.
- [11] FANG Z (方泽). Preparation and catalytic oxidative desulfurization of axially coordinated metal phthalocyanine[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学), 2023.
- [12] SUKHIKH A S, KLYAMER D D, PARKHOMENKO R G, *et al.* Effect of fluorosubstitution on the structure of single crystals, thin films and spectral properties of palladium phthalocyanines[J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 149: 348-355.
- [13] BEGUM S, HASSAN Z, BRASE S, *et al.* Polymerization in MOF-confined nanopores: Tailored architectures, functions, and applications[J]. *Langmuir*, 2020, 36(36): 10657-10673.
- [14] HEMMER K, COKOJA M, FISCHER R A. Exploitation of intrinsic confinement effects of MOFs in catalysis[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(7): 1683-1691.
- [15] LIU J, GOETJEN T A, WANG Q N, *et al.* MOF-enabled confinement and related effects for chemical catalyst presentation and utilization[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(3): 1045-1097.
- [16] LEITH G A, MARTIN C R, MAYERS J M, *et al.* Confinement-guided photophysics in MOFs, COFs, and cages[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(7): 4382-4410.
- [17] WANG G X (王桂霞), YIN Y T (殷宇通), WANG J W (王佳伟), *et al.* Research progress on phthalocyanine discoid liquid crystal materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1645-1655.
- [18] QIAN Y T, ZHANG F F, PANG H. A review of MOFs and their composites-based photocatalysts: Synthesis and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(37): 2104231.
- [19] LI M J (李梦佳), TUO X J (妥小军), LI X M (李小妹), *et al.* Photocatalytic degradation of crystal violet using BiVO₄/MIL-100(Fe) composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(1): 33-38.
- [20] WU H (吴虹), XIONG T R (熊天容), TAO Y (陶雨), *et al.* Research progress of metal-organic framework materials in photocatalytic treatment of wastewater[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2023, 52(9): 2686-2689.
- [21] XU Y H (徐赟浩), DENG W B (邓文博), FENG Y Q (冯亚青), *et al.* Porphyrinoid-based metal-organic framework for phototherapy application[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(6): 1221-1229, 1291.
- [22] WANG Y T, SUN D F, ZHOU H C, *et al.* Topology exploration in highly connected rare-earth metal-organic frameworks via continuous hindrance control[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(17): 6967-6975.
- [23] LI L R (李亮荣), LIANG J (梁娇), PENG J (彭建), *et al.* Research progress of photocatalytic water splitting for hydrogen production using MOF based catalysts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 553-564, 696.
- [24] CHEN S S, HUANG R M, JIAO Z, *et al.* A sensitive sensor based on MOFs derived nanoporous carbons for electrochemical detection of 4-aminophenol[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 191: 110194.
- [25] SUN Y J, JIN H, JIANG X W, *et al.* Black phosphorus nanosheets adhering to thionine-doped 2D MOF as a smart aptasensor enabling accurate capture and ratiometric electrochemical detection of target microRNA[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 309: 127777.
- [26] REN J J. Preparation and oxidative desulfurization performance of supported metal phthalocyanine catalysts[D]. Xi'an: Xi'an Technological University (西安工业大学), 2018.
- [27] LOISEAU T, SERRE C, HUGUENARD, C, *et al.* A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2004, 10(6): 1373-1382.
- [28] YANG C H, GAO Z Q, WANG D J, *et al.* Bimetallic phthalocyanine heterostructure used for highly selective electrocatalytic CO₂ reduction[J]. *Science China (Materials)*, 2022, 65(1): 155-162.
- [29] LIU T T, ZHANG F Y, RUAN L X, *et al.* Facile synthesis and characterization of crystalline iron phthalocyanine[J]. *Materials Letters*, 2019, 237: 319-322.
- [30] WANG L Y (王露英), LIANG Q (梁倩), ZHOU M (周满), *et al.* Preparation of [4a(OPh-*p*-Cl₂)CuPc]-MWCNTs and its selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2022, 50(4): 225-230, 234.
- [31] LI M L (李梦丽). Preparation of MOFs derived zinc-based catalyst and study on acetylene acetic acid properties[D]. Shihezi: Shihezi University (石河子大学), 2022.
- [32] VERMA C, RASHEED T, ANWAR M T, *et al.* From metal-organic frameworks (MOFs) to metal-doped MOFs (MDMOFs): Current and future scenarios in environmental catalysis and remediation applications[J]. *Microchemical Journal*, 2023, 192: 108954.
- [33] LU H (鲁浩), YANG Q (杨强), KONG Y (孔赞). Advances research in adsorption removal and oxidation degradation of organic pollutants from aquatic environments by MOFs materials[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2023, 37(4): 170-182.
- [34] ABD EL-SALAM H, ZAKI T. Removal of hazardous cationic organic dyes from water using nickel-based metal-organic frameworks[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2018, 471: 203.
- [35] DING L (丁琳), WANG P X (王鹏翔), LIU H (刘浩), *et al.* Research progress in functionalized metal-organic frameworks materials for adsorptive removal of lead ions from wastewater[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2022, 36(20): 40-50.