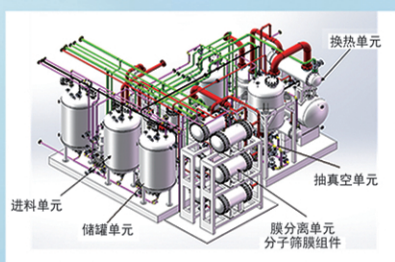




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

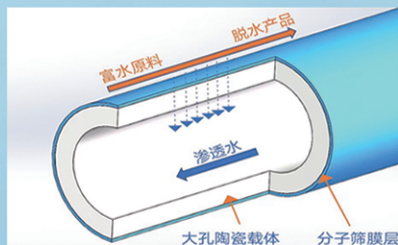


国家自然科学基金二等奖 成果转化

IChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BD0产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

HPW@UiO-66(Ce)复合材料的制备 及可见光催化降解四环素

王寒蕊, 李春光*, 杜晨阳, 王 强, 王 聪, 柳雨晴

(郑州航空工业管理学院 土木与环境学院 郑州市环境功能材料重点实验室, 河南 郑州 450046)

摘要:利用水热合成法将磷酸(HPW)负载在铈基金属有机骨架材料[UiO-66(Ce)]上,制备了HPW@UiO-66(Ce)复合材料。采用SEM、XRD、FTIR、BET、UV-Vis DRS、XPS对HPW@UiO-66(Ce)进行了表征。考察了HPW@UiO-66(Ce)可见光催化降解四环素(TC)的性能,探讨了其光催化降解机理。结果表明,HPW@UiO-66(Ce)拓宽了UiO-66(Ce)可见光吸收范围,从470 nm增至500 nm;HPW的负载降低了UiO-66(Ce)的比表面积,但对其孔径没有影响。由 $m(\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) : m[\text{UiO-66(Ce)}] = 7 : 5$ [UiO-66(Ce) 0.5 g]制备的HPW@UiO-66(Ce)-0.7具有最佳的光催化降解TC性能,在可见光照90 min、投加量[HPW@UiO-66(Ce)-0.7质量与TC溶液体积之比,下同]为0.50 g/L时,对质量浓度60 mg/L、pH=7的TC降解率可达到96.4%。羟基自由基、空穴是HPW@UiO-66(Ce)-0.7光催化降解TC过程中主要活性物种,超氧自由基也参与此过程。

关键词: 磷酸; UiO-66(Ce); 四环素; 光催化剂; 降解; 水处理技术

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 02-0411-09

Preparation of HPW@UiO-66(Ce) composites and visible light catalytic degradation of tetracycline

WANG Hanrui, LI Chunguang*, DU Chenyang, WANG Qiang, WANG Cong, LIU Yuqing

(Key Laboratory of Environmental Functional Materials, School of Civil Engineering and Environment, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046, Henan, China)

Abstract: Composites HPW@UiO-66(Ce) was synthesized via hydrothermal synthesis method by loading phosphotungstic acid (HPW) onto cerium-based metal organic framework material [UiO-66(Ce)], and characterized by SEM, XRD, FTIR, BET, UV-Vis DRS, XPS. The catalytic performance of HPW@UiO-66(Ce) for tetracycline (TC) degradation under visible light was evaluated, with the photocatalytic mechanism explored. The results showed that the HPW@UiO-66(Ce) broadened the visible light absorption range of UiO-66(Ce) from 470 nm to 500 nm, and reduced the specific surface area of UiO-66(Ce) without changing its pore sizes. HPW@UiO-66(Ce)-0.7 prepared with $m(\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) : m[\text{UiO-66(Ce)}] = 7 : 5$ [UiO-66(Ce) 0.5 g] exhibited the best photocatalytic performance on TC degradation, with the degradation rate of TC with a mass concentration of 60 mg/L reaching 96.4% when the HPW@UiO-66(Ce) dosage [the ratio of HPW@UiO-66(Ce)-0.7 mass to TC solution volume, the same below] was 0.50 g/L under visible light for 90 min at pH=7. Hydroxyl radicals and holes were the main active species in HPW@UiO-66(Ce)-0.7 photocatalytic degradation of TC, while superoxide radicals also participated in this process.

Key words: HPW; UiO-66(Ce); tetracycline; photocatalysts; degradation; water treatment technology

收稿日期: 2024-01-15; 定用日期: 2024-03-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240056

基金项目: 国家自然科学基金项目(21771165); 河南省科技攻关项目(222102310285); 河南省自然科学基金项目(222300420577)

作者简介: 王寒蕊(1998—),女,硕士生, E-mail: wanghanrui_un@163.com。联系人: 李春光(1970—),男,教授, E-mail: hycgli@126.com。

四环素 (TC) 是一种广谱抗菌素, 具有价廉、高效的优点, 广泛应用于水产养殖和畜牧业^[1-2]。但动物对 TC 的吸收利用率较低, 大部分 TC 以活性物质形式排出体外, 通过不同途径进入水环境, 导致不同程度的水体污染^[2]。在中国地表水中广泛检出 TC, 其残留量均在 50 ng/L 以上^[3-4]。TC 的大量残留会阻碍水生生物的生长和发育, 经食物链中过度积累危害人体的健康, 导致人体内分泌紊乱、关节疾病、中枢神经系统缺陷、肾病等病症^[5]。水体中长期存在 TC 无疑会导致水生耐药菌增加和微生物耐药性基因传播^[6], 从而给生态环境及人类健康造成严重的威胁^[7]。国内外学者不断探索可持续性和环境友好型技术以解决水体中残留的抗生素污染。光催化技术利用太阳光在水中引发催化反应, 将有机大分子分解成小分子, 具有环保、高效等突出优点, 成为废水处理的研究热点^[8], 而具有可见光响应的光催化剂是光催化技术的关键^[9]。

金属有机框架 (MOFs) 具有结构稳定、比表面积大和功能多样等特点, 在催化、吸附、药物递送、气体储存和分离方面具有潜在的应用前景^[10-15]。许多 MOFs 已经显示出显著的半导体特性, 越来越多地用作光催化剂^[16]。在众多 MOFs 材料中, 配位数最高的是以 Zr^{4+} 为金属中心的 UiO-66^[17], 其具有高热稳定性、强物理化学稳定性、大比表面积、可调的孔道结构等特性, 在光催化领域备受关注^[18]。但 UiO-66 禁带宽度大, 主要吸收紫外光, 对太阳光的利用率较低, 导致其在光催化领域的应用受到一定的限制^[19-20]。近年来, Ce 基 UiO-66 材料 [UiO-66(Ce)], 即使用 Ce 取代 Zr 制备的 UiO-66, 在光催化领域表现出更广泛的应用潜力。NOUAR 等^[21]研究发现, Ce^{3+} 的存在有助于增强 UiO-66(Ce) 与其他化学分子之间的相互作用。 Ce^{4+} 的 4f 轨道势能低, 有利于 UiO-66(Ce) 在可见光区域的吸收, 从而可产生寿命更长的激发态, 且具备优异的电子 (e^-)-空穴 (h^+) 分离能力^[22-23]。此外, Ce^{4+}/Ce^{3+} 循环也使 UiO-66(Ce) 在氧化还原反应中更具吸引力^[24-25]。磷钨酸 (HPW) 是一种多功能催化剂, 因具有可调结构、良好的氧化还原性能和电子传输能力等优点而引起了广泛的关注^[26-27]。但 HPW 存在比表面积小、活性位点暴露不充分和回收不易等问题^[28-30]。若将 HPW 负载在 MOFs 上, 可能会提高其分散度, 使酸性位点暴露得更充分, 进而增强材料的催化性能。

本文拟利用水热合成法将 HPW 负载在 UiO-66(Ce) 上来制备 HPW@UiO-66(Ce) 复合材料。将

其作为光催化剂来降解 TC, 评价其光催化性能, 对其形貌、晶体结构、催化性能和催化机理进行分析, 以期为解决 TC 废水光催化处理提供一种可行方案。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 、磷钨酸水合物 ($H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$)、TC ($C_{22}H_{24}N_2O_8$), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 对苯二甲酸 (H_2BDC)、异丙醇 (IPA)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、对苯醌 ($p-BQ$)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、无水乙醇, AR, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基 (TEMPO), 上海腾准生物科技有限公司。

SU8100 型扫描电子显微镜 (SEM)、U-4100 型紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-Vis DRS), 日本 Hitachi 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; EscaLab 250XI 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; ASAP 2020 型比表面积与孔隙分析仪, 美国麦克仪器公司; UV-1500 T9CS 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 北京普析通用仪器有限责任公司; 布鲁克 A300 电子顺磁共振波谱仪 (EPR), 布鲁克 (北京) 科技有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 UiO-66(Ce) 的制备

采用溶剂热法制备 UiO-66(Ce)^[22]。首先, 将 0.8307 g (0.005 mol) H_2BDC 加入到管状厚壁耐压管中, 再加入 38.5 mL DMF, 超声溶解, 在剧烈搅拌下加入 10 mL $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (0.5 mol/L) 水溶液; 然后, 在油浴中加热至 110 °C, 反应 40 min, 自然冷却至室温后, 离心分离样品; 最后, 用 DMF 和无水乙醇各洗涤 3 次, 在 60 °C 下干燥 6 h, 得到白色样品 0.6120 g, 记为 UiO-66(Ce)。

1.2.2 HPW@UiO-66(Ce) 的制备

通过水热合成法制备 HPW@UiO-66(Ce)^[31]。将 0.5 g UiO-66(Ce) 加入到 30 mL 体积比为 1:1 的去离子水/甲醇混合溶剂中, 搅拌下加入 0.1 g $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$, 继续搅拌 30 min, 得到的悬浮液在 100 °C、500 r/min 条件下热处理 12 h。然后将固体离心分离, 用甲醇和无水乙醇反复洗涤数次, 在

90 °C下干燥 8 h, 得到 HPW@UiO-66(Ce), 记为 HPW@UiO-66(Ce)-0.1, 其中, 0.1 代表 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的加入质量。

固定其他条件不变, 调整 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的加入质量, 将 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 加入质量为 0.3、0.5、0.7、0.9 g 制备的 HPW@UiO-66(Ce) 分别记为 HPW@UiO-66(Ce)-0.3、HPW@UiO-66(Ce)-0.5、HPW@UiO-66(Ce)-0.7、HPW@UiO-66(Ce)-0.9。

1.3 结构表征

SEM 测试: 电压 5 kV, 喷金后测试。XRD 测试: Cu 靶 K_α 射线, 波长 0.15406 nm, 扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $10 (^\circ)/\text{min}$ 。BET 测试: N_2 吸附-脱附脱气温度 100°C , 脱气时间 8 h。XPS 测试: 能谱范围 0~500 eV。FTIR 测试: 扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。UV-Vis DRS 测试: 波长范围 200~800 nm。EPR 测试: 扫描宽度 80.0 G、微波频率 9.76 GHz、微波功率 40.50 mW 工况下对样品进行 EPR 测试。

1.4 光催化性能测试

1.4.1 测试实验

首先, 将 10 mg HPW@UiO-66(Ce) 分散到 20 mL 质量浓度为 60 mg/L TC 溶液中, 在黑暗中搅拌 60 min; 然后, 用 300 W 氙灯进行光照实验 (氙灯竖直置于实验装置的中心, 待测试或进行光催化反应的样品则呈环状围绕氙灯摆放, 氙灯距离光催化管 10 cm), 每隔 5 min 取 1.5 mL 液体, 使用紫外-可见分光光度计在 357 nm 处测定溶液的吸光度。根据测定的 TC 质量浓度 (x , mg/L) - 吸光度 (y) 标准曲线拟合方程 $y=0.0269x-0.0165$ ($R^2=0.9995$), 计算测定溶液吸光度对应的 TC 质量浓度, 根据式 (1) 计算 TC 的降解率:

$$\eta/\% = (1 - \rho_t/\rho_0) \times 100 \quad (1)$$

式中: η 为降解率, %; ρ_t 为 TC 溶液在反应时间为 t 时测得的质量浓度, mg/L; ρ_0 为 TC 溶液在暗反应结束后的质量浓度, mg/L。

1.4.2 单因素考察实验

为了排除催化剂的吸附作用, 在光照前进行 60 min 的暗吸附。控制材料投加量为 0.50 g/L、光照 90 min、TC 初始质量浓度为 60 mg/L。

为了探究催化剂投加量对 TC 降解率的影响。选取材料投加量为 0.25、0.50、0.75、1.00 g/L [HPW@UiO-66(Ce) 的质量与 TC 溶液体积之比, 下同]、光照 90 min、TC 初始质量浓度 60 mg/L ($\text{pH}=7$)。

为了探究 TC 初始质量浓度对光催化降解性能的影响。选取 TC 初始质量浓度为 30、50、60、70、

100 mg/L, 材料投加量为 0.50 g/L、光照时间 90 min, ($\text{pH}=7$)。

酸碱度是吸附-光催化反应过程的重要影响因素之一。控制材料投加量为 0.50 g/L、光照时间 90 min、TC 初始质量浓度为 60 mg/L, 选取 pH 为 3~10, 通过 0.1 mol/L NaOH 溶液和盐酸调节 TC 溶液的 pH , 考察不同 pH 下 TC 的降解率。

1.5 光催化动力学实验

通过一级动力学模型拟合来确定光催化反应速率, 以时间为横坐标、 $\ln(\rho_t/\rho_0)$ 为纵坐标作图, 直线斜率 (K) 为反应速率, 拟合方程如式 (2) 所示:

$$-\ln(\rho_t/\rho_0) = Kt \quad (2)$$

式中: ρ_t 为光催化 t 时的溶液质量浓度, mg/L; ρ_0 为 TC 溶液在暗反应结束后的质量浓度, mg/L; t 为光催化反应时间, min。

1.6 自由基捕获实验

活性物种捕获实验: 在最佳光催化反应条件下, 添加活性物质掩蔽剂, EDTA-2Na (1.0 mmol/L)、 p -BQ (1.0 mmol/L) 和 IPA (0.5 mmol/L) 对应掩蔽 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 。在光照前, 将悬浮液在无光照条件下连续搅拌 60 min, 以达到吸附-解吸平衡, 光照 90 min, 收集 1.5 mL 悬浮液。通过过滤去除光催化剂颗粒后, 使用紫外-可见分光光度计测定其在 375 nm 波长下的吸光度。

EPR 测试: 在活性物种捕获实验的基础上, 对降解 TC 体系中产生的自由基进一步验证, 采用 EPR 对 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 光催化降解 TC 体系中产生的活性自由基进行验证。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 SEM 分析

图 1 为 UiO-66(Ce) 和 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 的 SEM 图及 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 的 EDS-mapping 图。

从图 1a 可以看出, UiO-66(Ce) 形貌为边缘和轮廓不规则的八面体结构, 并伴有团聚现象。这可能是由于, 在合成过程中 Zr 被 Ce 取代, 阻碍了八面体空间框架的生长^[32]。

从图 1b、c 可以看出, 相较于 UiO-66(Ce), HPW@UiO-66(Ce)-0.7 的形貌发生了一定改变, 表面变得粗糙, 颗粒粒径变小, 且团聚更加明显。从图 1d 可见, HPW@UiO-66(Ce)-0.7 中存在 C、O、P、Ce、W 元素, 且分布均匀, 表明成功制备了 HPW 分散较好的 HPW@UiO-66(Ce)。

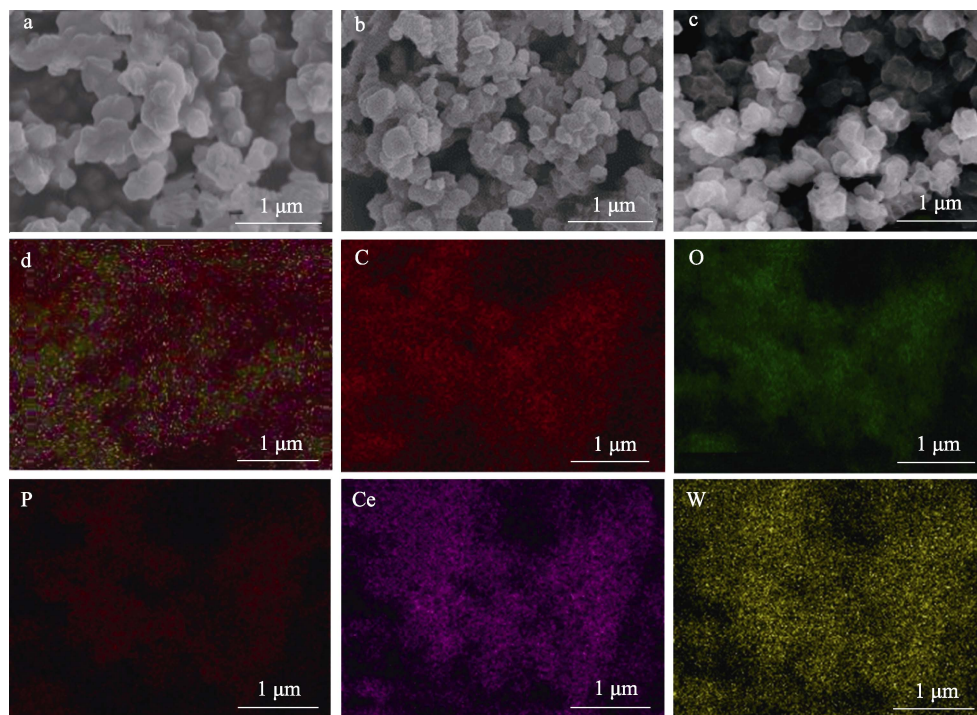


图 1 UiO-66(Ce) (a)、HPW@UiO-66(Ce)-0.7 (b、c) 的 SEM 图和 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 的 EDS-mapping 图 (d)
Fig. 1 SEM images of UiO-66(Ce) (a) and HPW@UiO-66(Ce)-0.7 (b, c) and EDS-mapping of HPW@UiO-66(Ce)-0.7 (d)

2.1.2 FTIR 分析

图 2 为 UiO-66(Ce) 和 HPW@UiO-66(Ce) 的 FTIR 谱图。

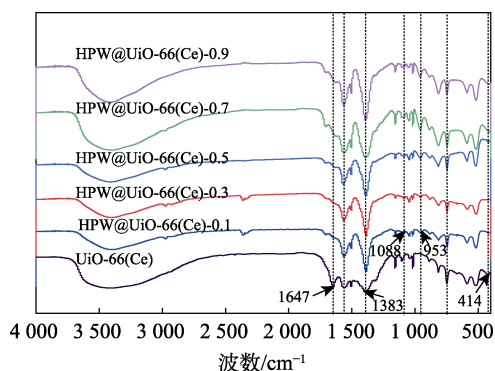


图 2 UiO-66(Ce) 和 HPW@UiO-66(Ce) 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of UiO-66(Ce) and HPW@UiO-66(Ce)

从图 2 可以看出, HPW@UiO-66(Ce) 的 FTIR 谱图包含 UiO-66(Ce) 和 HPW 的特征峰。414 cm^{-1} 处为 UiO-66(Ce) 中 Ce—O 键的特征吸收峰, 1647 cm^{-1} 处的吸收峰与 UiO-66(Ce) 孔隙残余的 DMF 中 C=O 键的不对称拉伸振动有关。1383 cm^{-1} 处为 H₂BDC 中 C=O 键的特征吸收峰。753 cm^{-1} 处为 C=C 键的吸收峰, 812 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—H 键的拉伸振动。1088 cm^{-1} 处的吸收峰为 P—O 键的拉伸振动, 953 cm^{-1} 处的吸收峰为 W=O 键的拉伸振动, 表明 HPW@UiO-66(Ce) 的成功制备。

2.1.3 XRD 分析

图 3 为 UiO-66(Ce) 和 HPW@UiO-66(Ce) 的 XRD 谱图。

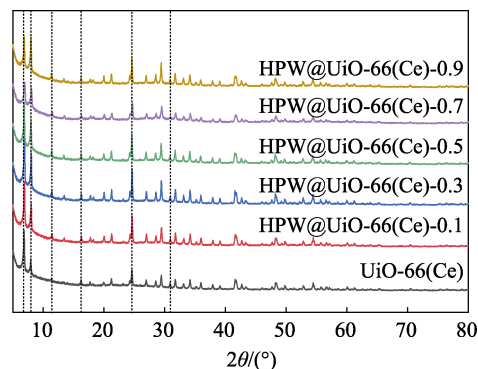


图 3 UiO-66(Ce) 和 HPW@UiO-66(Ce) 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of UiO-66(Ce) and HPW@UiO-66(Ce)

从图 3 可以看出, UiO-66(Ce) 在 $2\theta = 6.7^\circ$ 、 7.9° 、 11.4° 、 16.2° 、 24.6° 和 30.9° 的特征衍射峰分别对应 (111)、(200)、(222)、(400)、(442) 和 (711) 晶面, 与文献[33]报道的 UiO-66(Ce) 衍射峰一致, 说明成功合成了 UiO-66(Ce)。HPW@UiO-66(Ce) 的衍射峰与 UiO-66(Ce) 的衍射峰一致, 并没有出现 HPW 的特征衍射峰, 可能是由于 HPW 在 UiO-66(Ce) 载体上良好的分散性^[34]。

2.1.4 BET 分析

图 4 为 UiO-66(Ce)、HPW@UiO-66(Ce)-0.7 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。

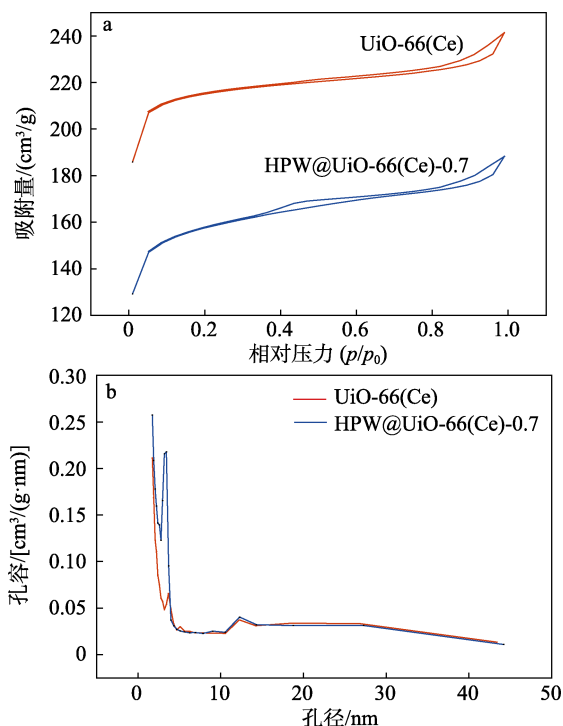


图4 UiO-66(Ce)、HPW@UiO-66(Ce)-0.7的N₂吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of UiO-66(Ce) and HPW@UiO-66(Ce)-0.7

从图4a可以看出, UiO-66(Ce)和 HPW@UiO-66(Ce)-0.7的N₂吸附-脱附等温线均为I型等温线, 表明均具有典型的微孔性质, HPW@UiO-66(Ce)-0.7的吸附量明显低于UiO-66(Ce)。经计算, HPW@UiO-66(Ce)-0.7的BET比表面积为539.7072 m²/g, 低于UiO-66(Ce)的732.5232 m²/g, 与文献[31]报道相似, 可能是由于HPW与UiO-66(Ce)表面存在着相互作用。

从图4b可以看出, HPW@UiO-66(Ce)-0.7孔体积为0.101145 cm³/g, 平均孔径为2.15857 nm; UiO-66(Ce)孔体积为0.076579 cm³/g, 平均孔径为2.03875 nm。UiO-66(Ce)负载HPW后, 孔径几乎保持不变, 表明HPW大部分负载在UiO-66(Ce)表面上。

2.1.5 UV-Vis DRS 分析

图5为UiO-66(Ce)、HPW@UiO-66(Ce)-0.7的UV-Vis DRS谱图。

从图5a可以看出, UiO-66(Ce)光吸收边缘在470 nm, HPW@UiO-66(Ce)-0.7光吸收边缘拓宽至500 nm, 其UV-Vis的吸收边发生了红移, 拓宽了对可见光的响应, 可能会增强自身可见光催化活性。结合图5b的带隙宽度图, 经计算, UiO-66(Ce)的带隙能量(E_g)约为2.68 eV, 而HPW@UiO-66(Ce)-0.7的带隙能量为2.64 eV, 较UiO-66(Ce)带隙能量有所减小。

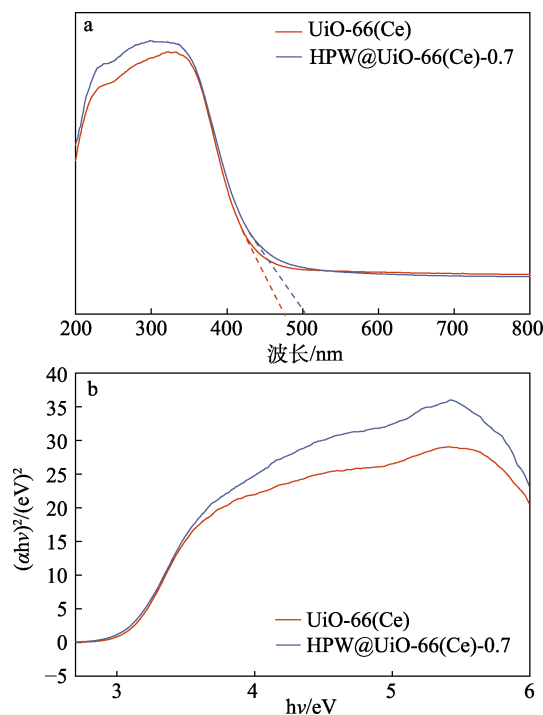


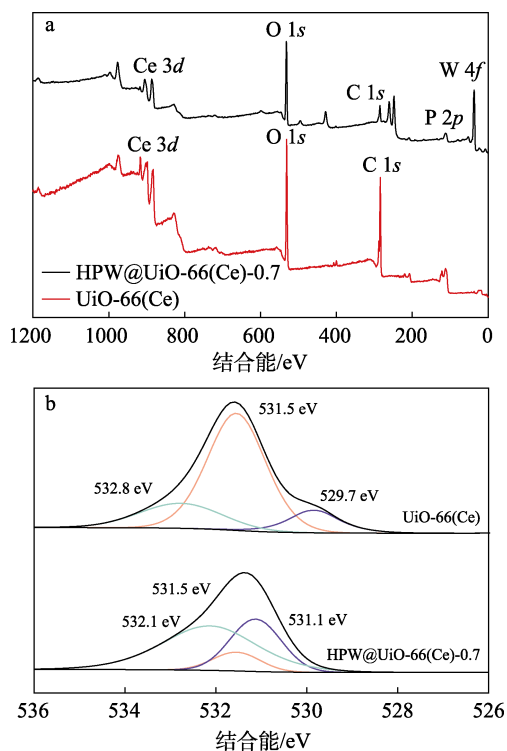
图5 UiO-66(Ce)、HPW@UiO-66(Ce)-0.7的UV-Vis DRS谱图(a)和带隙宽度图(b)

Fig. 5 UV-Vis DRS (a) and band gap width (b) of UiO-66(Ce) and HPW@UiO-66(Ce)-0.7

2.1.6 XPS 分析

图6为UiO-66(Ce)、HPW@UiO-66(Ce)-0.7的XPS谱图。

从图6a可以看出, HPW@UiO-66(Ce)-0.7存在O 1s、Ce 3d、C 1s、P 2p和W 4f, 表明HPW成功负载在UiO-66(Ce)上。



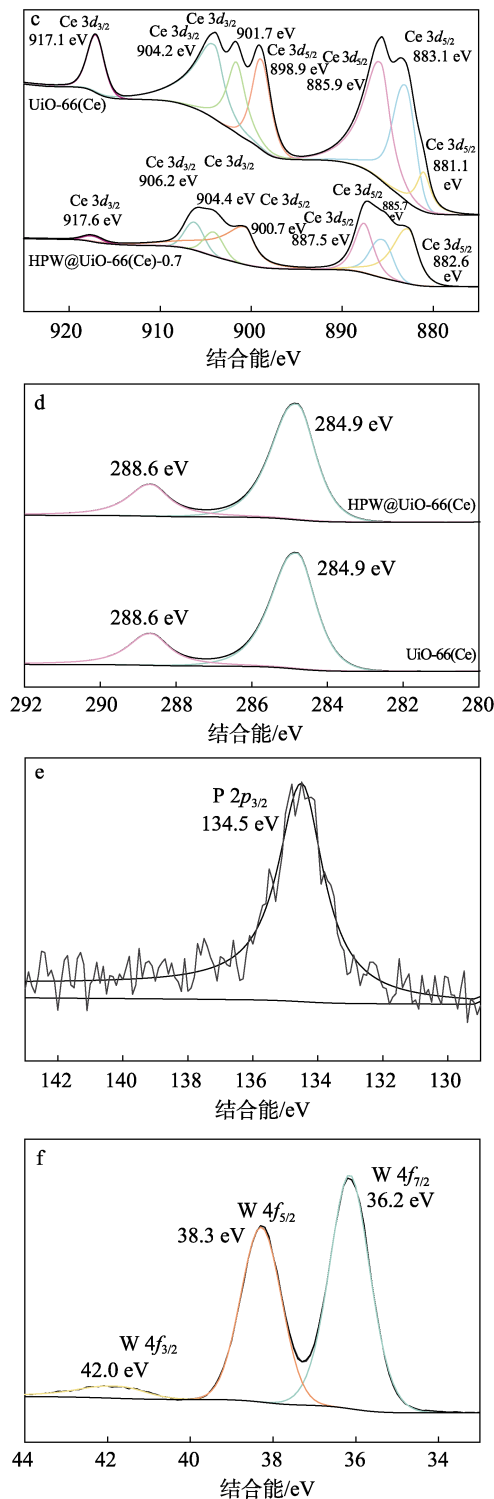


图 6 UiO-66(Ce)和 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 的 XPS 全谱 (a) 及 O 1s (b)、Ce 3d (c)、C 1s (d) 高分辨 XPS 谱图; HPW@UiO-66(Ce)-0.7 的 P 2p (e) 和 W 4f (f) 高分辨 XPS 谱图

Fig. 6 XPS full spectra (a), high-resolution O 1s (b), Ce 3d (c), C 1s (d) of UiO-66(Ce) and HPW@UiO-66(Ce)-0.7; High-resolution P 2p (e) and W 4f (f) XPS spectra of HPW@UiO-66(Ce)-0.7

从图 6b 可以看出, UiO-66(Ce)在结合能 529.7、531.5 和 532.8 eV 处出现 3 个峰, HPW@UiO-66(Ce)

在结合能 531.1、531.5 和 532.1 eV 处出现 3 个峰, 分别对应 HPW 的金属氧化物 (W—O)、UiO-66 框架中未完全配位的氧原子或配位氧原子和磷酸基团。HPW 本身含有氧原子, 加入 HPW 时, 氧的 XPS 峰会发生变化, 可能是由于电子结构的改变。从图 6c 可以看出, UiO-66(Ce)有 7 个峰, 其中结合能 881.1、885.9、898.9 和 917.1 eV 处的峰表明 Ce(IV)的存在, 结合能 883.1、901.7 和 904.2 eV 处的峰表明 Ce(III)的存在; HPW@UiO-66(Ce)-0.7 中结合能 882.6、887.5、900.7 和 917.6 eV 处的峰表明 Ce(IV)的存在, 结合能 885.7、904.4 和 906.2 eV 处的峰表明 Ce(III)的存在, Ce(III)的存在, 说明 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 表面存在氧空位。从图 6d 可以看出, 结合能 284.9 和 288.6 eV 处 C 1s 峰分别为 C—C 和 O—C=O。从图 6e 可以看出, 结合能 134.5 eV 处的峰归属于 P 2p_{3/2}, 表明 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 中的 P 元素是二价态的。从图 6f 可见, W 4f 高分辨 XPS 谱图中出现了 3 个峰, 其中结合能 36.2、38.3 和 42.0 eV 处的两个峰分别为 W 的 4f_{7/2}、4f_{5/2} 和 4f_{3/2} 自旋态, 证明了金属 W 的存在。

2.2 光催化降解性能分析

2.2.1 HPW 添加量的影响

图 7 为 HPW@UiO-66(Ce)对 TC 的光催化降解性能的影响及其一级动力学模型拟合曲线。

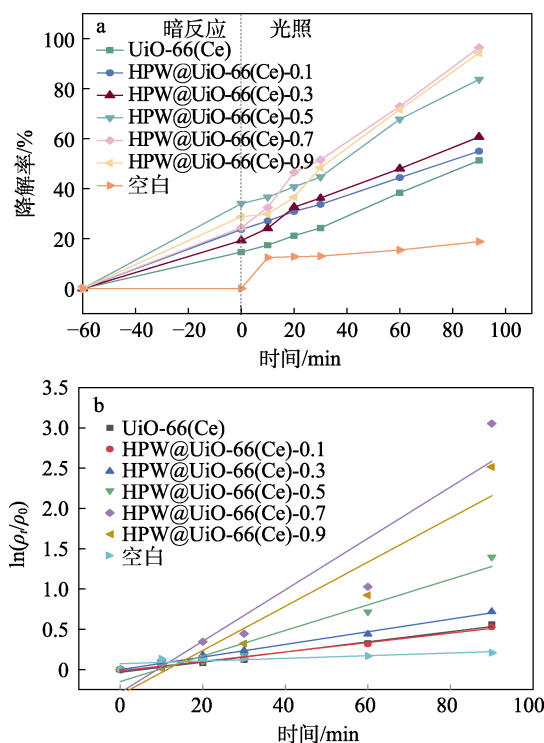


图 7 HPW@UiO-66(Ce)对 TC 光催化降解性能的影响 (a) 及其一级动力学模型拟合曲线 (b)

Fig. 7 Effect of HPW@UiO-66(Ce) on photocatalytic degradation properties of TC (a) and corresponding first-order kinetic curves (b)

从图 7a 可以看出, 光照 90 min 时, 在不添加催化剂只光照 (空白), TC 降解率仅为 20%; 添加 UiO-66(Ce) 时, TC 降解率为 50%。添加 HPW@UiO-66(Ce) 时, TC 降解率均有所增加, 且随着 HPW 添加量的增加, HPW@UiO-66(Ce) 对 TC 的降解率提高, HPW@UiO-66(Ce)-0.7 光催化降解 TC 性能最好, 90 min 时 TC 的降解率达到 96.5%。但 HPW 添加量进一步增至 0.9 g 时, HPW@UiO-66(Ce)-0.9 对 TC 90 min 时的降解率 (94.2%) 有所下降, 可能是由于过量的 HPW 附着在 UiO-66(Ce) 表面, 减少了光催化的活性位点^[24]。图 7b 拟合出了不同光催化剂对 TC 降解的一级动力学模型。可以看出, HPW@UiO-66(Ce)-0.7 的斜率最大, 降解速率最好。

2.2.2 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 投加量的影响

图 8 为 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 投加量对 TC 光催化降解性能的影响及其一级动力学模型拟合曲线。

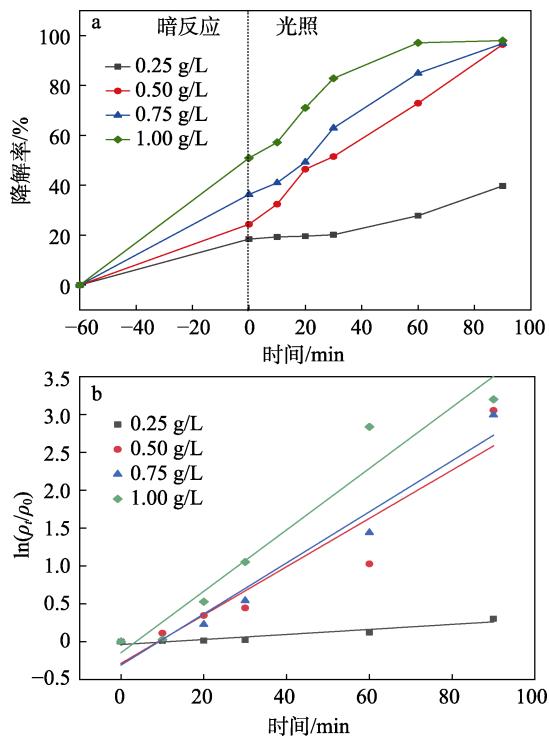


图 8 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 投加量对 TC 光催化降解性能的影响 (a) 及其一级动力学模型拟合曲线 (b)
Fig. 8 Effect of HPW@UiO-66(Ce)-0.7 dosage on photocatalytic degradation properties of TC (a) and corresponding first-order kinetic curves (b)

从图 8a 可以看出, 随着 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 投加量的不断增多, 材料对污染物的吸附性能不断提升, 在 90 min 内, HPW@UiO-66(Ce)-0.7 投加量为 0.50~1.00 g/L 的吸附量和降解率随着光照时间的增加而逐渐增大, 当投加量为 0.50 g/L 时, TC 降解率可达到 96.4%。但光催化降解时间为 90 min 时, HPW@UiO-66(Ce)-0.7 投加量为 0.50~1.00 g/L 达到的

降解率几乎相同 (97.0%), 表明 0.50 g/L 的投加量时, HPW@UiO-66(Ce)-0.7 的光催化活性位点利用率最高, 因此, 选取 0.50 g/L 为 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 的投加量。从图 8b 可以看出, 投加量为 1.00 g/L 的斜率最大, 表明在 1.00 g/L 投加量下, 降解速率达到最佳。

2.2.3 TC 初始质量浓度的影响

图 9 为 TC 初始质量浓度对 TC 光催化降解性能的影响及其一级动力学模型拟合曲线。

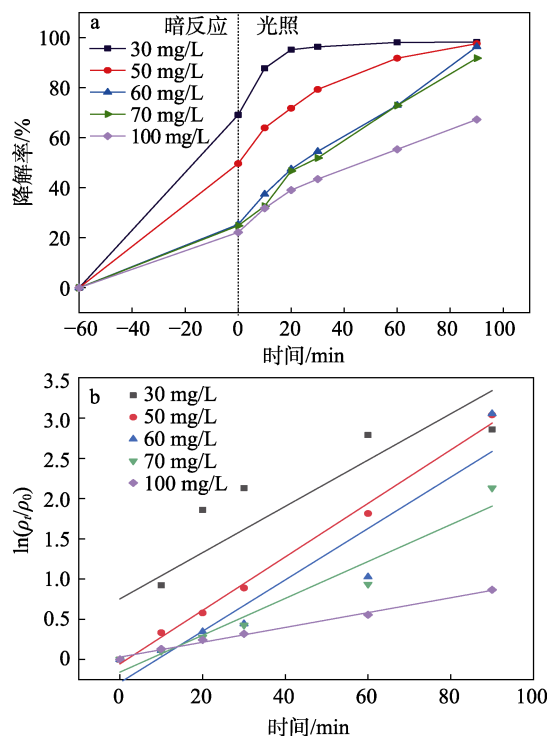


图 9 TC 初始质量浓度对 TC 光催化降解性能的影响 (a) 及其一级动力学模型拟合曲线 (b)

Fig. 9 Effect of TC initial concentration on photocatalytic degradation properties of TC (a) and corresponding first-order kinetic curves (b)

从图 9a 可以看出, 当 TC 初始质量浓度为 30、50、60、70、100 mg/L 时, 90 min 时 TC 降解率分别为 98.2%、97.6%、96.4%、91.8%、67.3%, 表明 TC 初始质量浓度 > 60 mg/L 后, HPW@UiO-66(Ce)-0.7 对 TC 的降解率明显降低。这是因为, 过量的 TC 分子将占据催化剂表面位置并阻止催化剂产生活性氧, 从而无法生成足够的 $\cdot\text{OH}$ 来降解 TC。当 TC 初始质量浓度为 60 mg/L、其降解率可达到 96.4%。从图 9b 可以看出, TC 初始质量浓度为 60 mg/L 时的斜率最大, 表明在初始质量浓度为 60 mg/L 时, 降解速率达到最佳。

2.2.4 溶液初始 pH 的影响

图 10 为溶液初始 pH 对 TC 光催化降解性能的影响及其一级动力学模型拟合曲线。

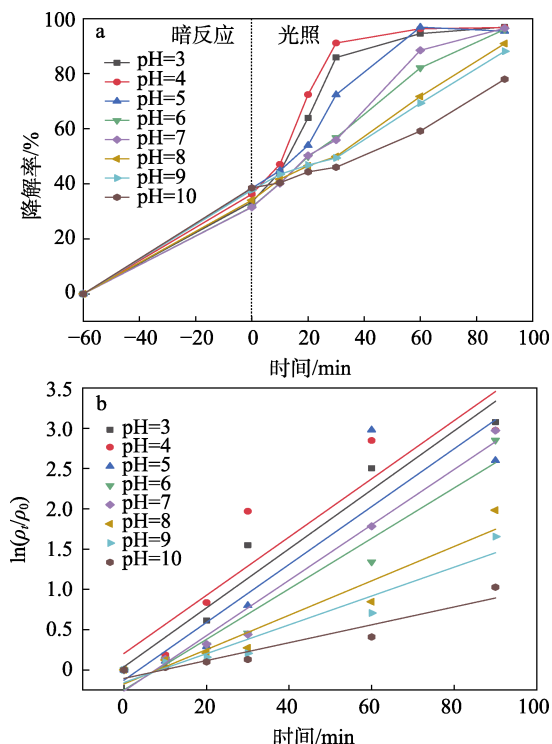


图 10 溶液初始 pH 对 TC 光催化降解性能的影响 (a) 及其一级动力学模型拟合曲线 (b)

Fig. 10 Effect of initial pH of solution on photocatalytic degradation properties (a) and corresponding first-order kinetic curves (b) of HPW@UiO-66(Ce)-0.7 for TC

从图 10a 可以看出,当溶液初始 pH 为 3、4、5、6、7、8、9、10 时,90 min 时 TC 降解率分别为 97.0%、96.8%、95.5%、96.1%、96.5%、91.0%、88.2%、78.0%。结果表明,在 $\text{pH} \leq 8$ 时,HPW@UiO-66(Ce)-0.7 对 TC 的去除效果较好。这是因为, $\text{pH}=3.3 \sim 7.7$ 时,TC 在溶液中呈现两性离子状态; $\text{pH} > 7.7$ 后,TC 在溶液中呈负电荷^[25],与 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 所带的负电荷^[31]发生静电排斥作用,阻碍 TC 在 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 上的吸附,从而抑制 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 体系中 TC 的降解。从图 10b 可以看出, pH 为 3 的斜率最大,降解速率最快。

2.3 HPW@UiO-66(Ce)光催化降解 TC 机理分析

图 11 为不同捕获剂对 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 光催化 TC 降解率的影响。

从图 11 可以看出,与不加捕获剂的空白组相比,添加 3 种捕获剂 EDTA-2Na、*p*-BQ、IPA 后,HPW@UiO-66(Ce)-0.7 对 TC 的降解率均下降,降解率分别为 74.7%、72.9%、84.1%,表明 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 是 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 光催化降解 TC 的主要活性物种, $\cdot\text{O}_2^-$ 也参与了 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 光催化降解 TC 的过程。

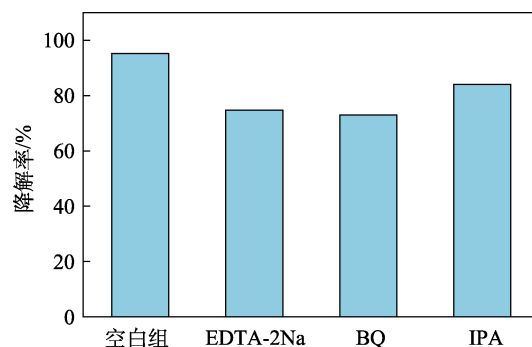
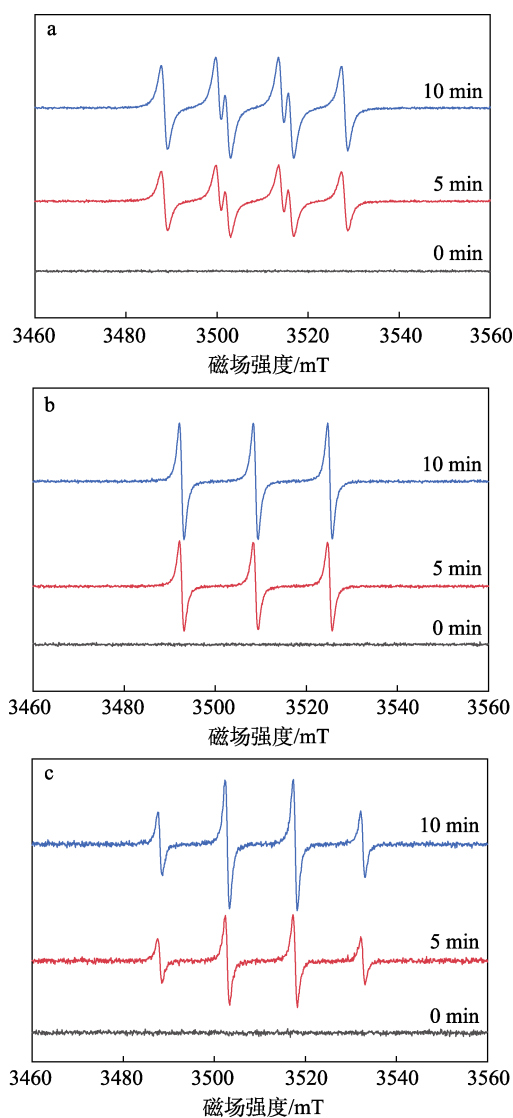


图 11 不同捕获剂对 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 光催化 TC 降解率的影响

Fig. 11 Effect of different traps on photocatalytic degradation rate of HPW@UiO-66(Ce)-0.7 for TC

图 12 为活性物种 EPR 测试结果。



a—DMPO· O_2^- ; b—TEMPO+ h^+ ; c—DMPO· OH

图 12 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 光催化降解 TC 的活性物种 EPR 图

Fig. 12 EPR spectra of active species in photocatalytic degradation of TC by HPW@UiO-66(Ce)-0.7

从图 12 可以看出,在暗反应过程中、光照 5 min 和光照 10 min 时,均检测到 h^+ 、 $\cdot O_2$ 和 $\cdot OH$ 的存在,并且随着光照时间的增加, $\cdot OH$ 、 h^+ 和 $\cdot O_2$ 的敏感度不断增加,证实光催化反应中 $\cdot OH$ 、 h^+ 和 $\cdot O_2$ 活性物种的产生。

基于以上分析,推测 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 光催化降解 TC 可能的机理示意图如图 13 所示。

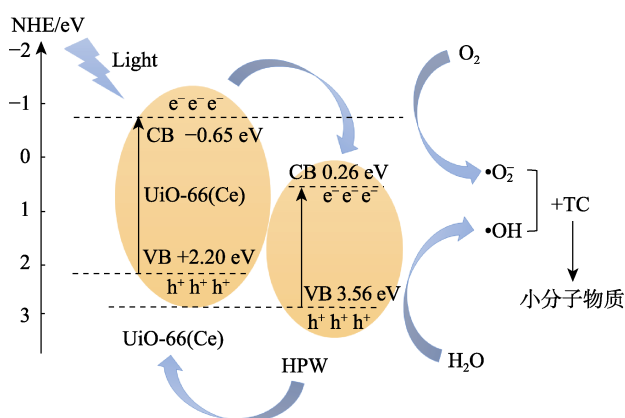


图 13 HPW@UiO-66(Ce)光催化机理示意图

Fig. 13 Schematic diagram of photocatalytic mechanism of HPW@UiO-66(Ce)

在可见光的照射下,HPW 和 UiO-66(Ce)均能产生光生 e^- 和 h^+ 。由于 UiO-66(Ce)导带电势 (E_{CB} , -0.65 eV) 比 HPW (0.26 eV) 低,UiO-66(Ce)的导带 (CB) 上产生 e^- 后, e^- 会转移到 HPW 的导带上,从而与水中的 O_2 产生 $\cdot O_2^-$; 与此同时,HPW 价带 (VB) 电势 (E_{VB} , 3.56 eV) 比 UiO-66(Ce) (2.20 eV) 高,在可见光的照射下, $\cdot O_2^-$ 表面生成的 h^+ 会迁移至 UiO-66(Ce)的价带上,这些 h^+ 与吸附的水或 OH^- 反应生成 $\cdot OH$; 此外,HPW 和 UiO-66(Ce)内部的氧空位会捕获反应体系中的 O_2 生成 $\cdot O_2^-$; 最后,不同类型的活性物种会攻击 TC 的碳环和基团位点,通过一系列反应最终将 TC 降解为小分子物质^[35]。

3 结论

采用水热合成法制备了 UiO-66(Ce),通过水热合成法将 HPW 负载在 UiO-66(Ce)上,得到了 HPW@UiO-66(Ce)。

(1) HPW@UiO-66(Ce)可以拓宽 UiO-66(Ce)对可见光的响应,增强光催化降解 TC 性能。HPW@UiO-66(Ce)-0.7 具有最佳的光催化降解 TC 性能,在可见光照射 90 min、投加量为 0.50 g/L、pH=7 时,20 mL 质量浓度为 60 mg/L TC 的降解率达到了 96.4%。

(2) h^+ 、 $\cdot OH$ 是 HPW@UiO-66(Ce)-0.7 光催化降解 TC 的主要活性物种, $\cdot O_2^-$ 也参与了此过程。

参考文献:

- [1] ZHAN H S (詹洪生), LI W (李伟), DONG C J (董丛健), *et al.* Effect of solution pH on kinetics, product and biotoxicity of tetracycline degradation by potassium permanganate[J]. Environmental Chemistry (环境化学), 2024, 43(9): 2956-2964.
- [2] AMANGELSIN Y, SEMENOVA Y, DADAR M, *et al.* The impact of tetracycline pollution on the aquatic environment and removal strategies[J]. Antibiotics, 2023, 12(3): 440.
- [3] HE Z K, WANG X Y, LUO Y H, *et al.* Effects of suspended particulate matter from natural lakes in conjunction with coagulation to tetracycline removal from water[J]. Chemosphere, 2021, 277: 130327.
- [4] SCARIA J, ANUPAMA K V, NIDHEESH P V. The impact of tetracycline pollution on the aquatic environment and removal strategies[J]. Science of the Total Environment, 2021, 771: 145291.
- [5] XU L Y, ZHANG H, XIONG P, *et al.* Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 753: 141975.
- [6] FARHAN R C, BRANDON L F. Fitness costs of antibiotic resistance impede the evolution of resistance to other antibiotics[J]. ACS Infectious Diseases, 2023, 9(10): 1834-1845.
- [7] LIU J Y (刘婧妍), LI N (李宁), ZHU X K (朱栩楷), *et al.* Efficient peroxymonosulfate activation for norfloxacin degradation over distributing nano zero-valent iron onto biochar[J]. Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报), 2023, 43(10): 47-61.
- [8] HU M F (胡美凤), TANG Z J (唐忠家), WEN N (文娜), *et al.* Preparation of palygorskite-Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/Zn-Fe LDH composite and its photocatalytic performance[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2023, 40(5): 2794-2803.
- [9] YANG Q, WANG S N, CHEN F, *et al.* Enhanced visible-light-driven photocatalytic removal of refractory pollutants by Zn/Fe mixed metal oxide derived from layered double hydroxide[J]. Catalysis Communications, 2017, 99: 15-19.
- [10] PERRY J J, PERMAN J A, ZAWOROTKO M J. Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38: 1400-1417.
- [11] MURRARI L J, DINCA M, LONG J R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 112(2): 782-835.
- [12] MA L Q, ABNEY C, LIN W B. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38: 1248-1256.
- [13] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6149): 1230444.
- [14] DHAKSHINAMOORTHY A, ASIRI A M, GARCIA H. Metal-organic framework (MOF) compounds: Photocatalysts for redox reactions and solar fuel production[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(18): 5414-5445.
- [15] LI C Q, XU H, GAO J K, *et al.* Tunable titanium metal-organic frameworks with infinite 1D Ti-O rods for efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(19): 11928-11933.
- [16] XIAO J D (肖娟定), LI D D (李丹丹), JIANG H L (江海龙). Metal-organic frameworks for photocatalysis[J]. Scientia Sinica (Chimica) (中国科学: 化学), 2018, 48(9): 1058-1075.
- [17] HAN H M (韩慧敏), YUAN J K (袁静珂), HE B (何柏), *et al.* Progress on synthesis, structure and application of UiO-66[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(6): 1187-1201.
- [18] LI X P, ALMATRAFI E, WANG H, *et al.* Novel synthesis strategy for Z-scheme BiOCl/UiO-66 photocatalyst: Enhanced surface area and improved Cr(VI) removal efficiency[J]. Chemica Engineering Journal, 2023, 457: 141087.