

Cu掺杂MIL-88B-Fe活化双氧水降解有机污染物性能研究

高 聪, 全 燮*, 陈 硕

(大连理工大学 环境学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 非均相类芬顿反应是一种去除水中难降解有机污染物的有效方法,但受限于 Fe(III)向 Fe(II)转换速率较慢,非均相类芬顿催化剂活性普遍偏低.通过溶剂热法制备了高活性 Cu 掺杂 MIL-88B-Fe 非均相类芬顿催化剂.以苯酚作为目标污染物,研究了 Cu 掺杂量对 MIL-88B-Fe 催化性能的影响.结果表明,掺杂 Cu 可以提高 MIL-88B-Fe 的催化性能,MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4}的催化活性最高,其降解苯酚动力学常数是未掺杂 MIL-88B-Fe 的 1.6 倍,并且比一些常见的非均相类芬顿催化剂(Fe₂O₃、 α -FeOOH 及 FeBiO₃)高 3 个数量级.X 射线光电子能谱(XPS)及电化学表征结果表明:Cu 的掺杂可以加快催化剂中电子传递,促进催化剂中 Fe(III)/Fe(II)氧化还原循环,从而提高 MIL-88B-Fe 催化效率.

关键词: 非均相类芬顿反应;Cu 掺杂;MIL-88B-Fe;电子传递;有机污染物

中图分类号: X522

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201901001

0 引言

传统均相芬顿(Fenton)反应是一种高效的难降解有机废水处理方法.在芬顿体系中,Fe²⁺与 H₂O₂ 反应生成 Fe³⁺ 及高氧化性羟基自由基(Fe²⁺ + H₂O₂ → Fe³⁺ + •OH + OH⁻),之后 Fe³⁺ 再通过与 H₂O₂ 反应被还原成 Fe²⁺(Fe³⁺ + H₂O₂ → Fe²⁺ + •O₂H + H⁺),这两个反应循环进行,因此会不断生成羟基自由基^[1-2].但由于此方法中催化剂为铁离子(Fe²⁺/Fe³⁺),在运行中存在几个突出问题:①反应前必须将体系调节至酸性(pH 为 3 左右),以防止铁离子沉淀而导致催化效率下降;②催化剂无法回收再利用;③反应后会形成大量铁泥.

为了克服均相芬顿反应的缺点,研究人员利用固态的非均相类芬顿催化剂活化双氧水.目前,最常见的非均相类芬顿催化剂是铁氧化物^[3-6],但是铁氧化物比表面积比较低(<100 m²/g),暴露活性位点有限,因此催化活性较低.铁基金属有机框架化合物(MOFs)是一种新型多孔材料^[7-8],由于其具有高比表面积、高孔隙率及均匀分散的铁

位点,成为潜在替代传统铁氧化物的非均相类芬顿催化剂.课题组前期研究发现铁基金属有机框架化合物 MIL-88B-Fe 是一种具有高稳定性及高催化活性的非均相类芬顿催化剂^[9].与均相芬顿反应机理相似,MIL-88B-Fe 通过自身 Fe(III)/Fe(II)循环催化 H₂O₂ 分解生成羟基自由基,但是由于 Fe(III)还原为 Fe(II)速率较慢,催化剂的反应活性仍受到限制.

除了铁之外,Cu 也是活化 H₂O₂ 的一种活性组分,通过 Cu(I)与 H₂O₂ 之间的电子转移催化 H₂O₂ 分解生成 •OH.由于 Cu(II)/Cu(I)的氧化还原电位($E_0 = 0.17$ V)低于 Fe(III)/Fe(II)氧化还原电位($E_0 = 0.77$ V),Cu(I)可以还原 Fe(III)生成 Fe(II).因此,掺杂 Cu 到催化剂中,可能促进 Fe(III)还原成 Fe(II),加快 Fe(III)/Fe(II)循环,进而提高催化剂催化活性.

本研究设计并且制备高活性 Cu 掺杂 MIL-88B-Fe 非均相类芬顿催化剂,系统研究 Cu 掺杂对 MIL-88B-Fe 晶体、结构及催化活性的影响,并且揭示 Cu 掺杂提高 MIL-88B-Fe 催化活性原理.

收稿日期: 2018-06-21; 修回日期: 2018-11-16.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21590813).

作者简介: 高 聪(1988-),女,博士生,E-mail:gaocong@mail.dlut.edu.cn;全 燮*(1960-),男,教授,E-mail:quanxie@dlut.edu.cn;陈 硕(1974-),女,博士,副教授,E-mail:shuochen@dlut.edu.cn.

1 实验部分

1.1 Cu 掺杂 MIL-88B-Fe 催化剂的制备

采用溶剂热法制备 Cu 掺杂 MIL-88B-Fe^[9]. 首先将 4.2 mol 的 FeCl₃ 和 CuCl₂ 混合金属盐, 按 1:0.4:1.3:2 及 1:1 的物质的量比分别加入 30 mL 含有 6 mol 对苯二甲酸的 N,N-二甲基甲酰胺中, 之后将混合物在 100 ℃ 下反应 12 h. 待温度降至室温后, 将得到的晶体过滤出来, 进行清洗并干燥, 最后得到的样品分别标记为 MIL-88B-Fe、MIL-88B-Fe_{0.8}Cu_{0.2}、MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 和 MIL-88B-Fe_{0.5}Cu_{0.5}.

1.2 催化剂的表征

通过扫描电子显微镜 (SEM) 对催化剂表面进行形貌分析, 加速电压为 5 kV, 电流为 5 μ A.

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 表征催化剂的晶体结构, 以 CuK α 为辐射源, 扫描角度为 5°~50°.

通过氮气吸附-脱附曲线分析催化剂的比表面积及孔径分布, 其中, 比表面积是根据 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算得到的, 孔径分布是根据 density functional theory (DFT) 方法计算得到的.

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征催化剂的元素组成及金属元素价态, 以 C_{1s}^{1/2} (284.6 eV) 作为结合能的校正标准.

1.3 催化性能测试

催化性能测试在 20 ℃ 下进行, 首先将 100 mL 的 50 mg/L 的苯酚溶液置于烧杯中, 用硫酸或氢氧化钠调节溶液初始 pH 后, 将催化剂投加到反应体系中, 超声处理 1~2 min, 随后加入 H₂O₂ 开始反应, 每隔一定时间取出反应液, 经 0.22 μ m 滤膜过滤后加入 1 mol/L 异丙醇猝灭溶液中残留的自由基.

1.4 污染物浓度分析方法

通过高效液相色谱仪测定反应过程中苯酚、双酚 A (BPA) 及 4-硝基酚浓度变化. 苯酚检测条件: 流动相为 V(甲醇)/V(水)=55%:45% 的混合相, 流速为 1.0 mL/min, 色谱柱温度为 30 ℃, 检测波长为 271 nm; 双酚 A 检测条件: 流动相为 V(甲醇)/V(水)=70%:30% 的混合相, 流速为 1.0 mL/min, 色谱柱温度为 30 ℃, 检测波长为 281 nm; 4-硝基酚检测条件: 流动相为 V(磷酸 (10 mmol/L))/V(甲醇)=70%:30% 的混合

相, 流速为 1.0 mL/min, 色谱柱温度为 30 ℃, 检测波长为 318 nm.

1.5 反应活性物种的鉴定

电子顺磁共振 (EPR): 以 5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉 (DMPO) 作为自由基捕获剂, 按实验步骤引发反应, 计时 5 min 后取出 1 mL 样品, 过滤后快速加入 0.1 mol/L 的 DMPO, 并于 Bruker 300E 型电子顺磁共振仪上分析.

自由基猝灭法: 以叔丁醇 (TBA) 作为羟基自由基猝灭剂, 向体系中加入 300 mmol/L 的 TBA, 之后加入催化剂和 H₂O₂, 开始计时. 每隔一定时间取样, 分析样品中苯酚浓度.

2 结果与讨论

2.1 Cu 掺杂 MIL-88B-Fe 的表征

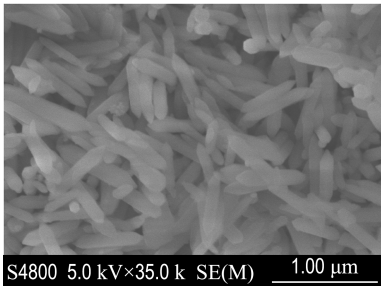
图 1 为 MIL-88B-Fe、MIL-88B-Fe_{0.8}Cu_{0.2}、MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 和 MIL-88B-Fe_{0.5}Cu_{0.5} 的 SEM 图, 4 种催化剂呈现针状形貌, 大小均一. 掺杂 Cu 未明显改变催化剂晶体的形貌, 但对晶体的尺寸有一定影响. MIL-88B-Fe 晶体尺寸约为 0.8 μ m, 随着 Cu 掺杂量的增加, 晶体尺寸逐渐减小, MIL-88B-Fe_{0.5}Cu_{0.5} 的平均大小约为 0.5 μ m.

图 2 为 MIL-88B-Fe、MIL-88B-Fe_{0.8}Cu_{0.2}、MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 和 MIL-88B-Fe_{0.5}Cu_{0.5} 的 XRD 谱图, 从图中看出 MIL-88B-Fe_{1-x}Cu_x 与 MIL-88B-Fe 晶体 XRD 衍射峰位置基本相同, 均在 $2\theta=9.2^\circ$ 和 10.5° 左右出现强衍射峰, 但这两个衍射峰的相对强度发生变化, 随着 Cu 掺杂量的增加, 在 $2\theta=10.5^\circ$ 左右的衍射峰强度降低, 说明掺杂 Cu 可能改变了 MIL-88B-Fe/Cu 暴露的优势晶面.

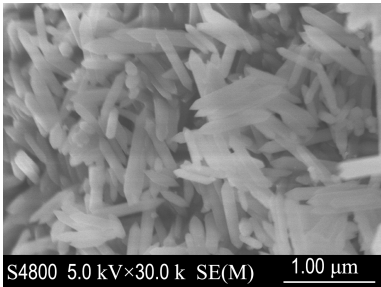
通过 XPS 对 MIL-88B-Fe、MIL-88B-Fe_{0.8}Cu_{0.2}、MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 和 MIL-88B-Fe_{0.5}Cu_{0.5} 4 种催化剂进行元素分析. 如表 1 所示, 4 种催化剂中 C 和 O 的比例基本保持不变, Fe 的比例分别为 5.36%、5.34%、4.99%、4.96%, Cu 的比例分别为 0、0.20%、0.22%、0.25%. 随着制备过程中 Cu 前驱体投加量的增加, 样品中的 Fe 含量呈下降趋势, 这说明溶剂热法能够把 Cu 掺进 MIL-88B-Fe 中, 且 Cu 掺杂浓度随着制备过程中 Cu 前驱体投加量的增加而增加.

Cu 掺杂 MIL-88B-Fe 的比表面积及孔径分布通过测定其氮气吸附-脱附等温线确定 (图 3),

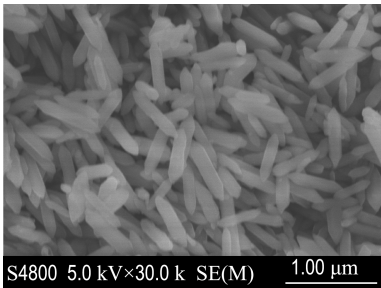
可知 MIL-88B-Fe、MIL-88B-Fe_{0.8}Cu_{0.2}、MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 和 MIL-88B-Fe_{0.5}Cu_{0.5} 的比表面积分别为 123.8、216、235 和 154 m²/g,平均孔径分别为 1.3、1.5、2.6 和 2.8 nm.由比表面积和孔径分布的表征数据可知掺杂 Cu 会影响 MIL-88B-Fe 的比表面积和孔径分布.



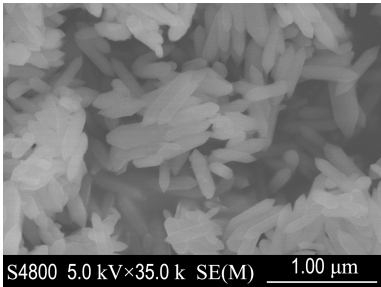
(a) MIL-88B-Fe



(b) MIL-88B-Fe_{0.8}Cu_{0.2}



(c) MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4}



(d) MIL-88B-Fe_{0.5}Cu_{0.5}

图 1 MIL-88B-Fe_{1-x}Cu_x 的 SEM 图
Fig.1 SEM images of MIL-88B-Fe_{1-x}Cu_x

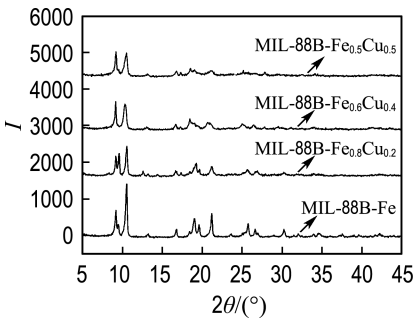
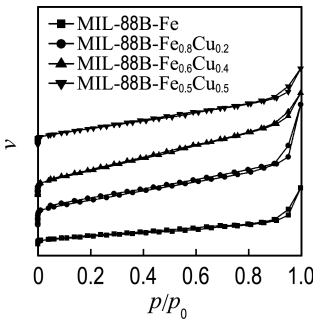


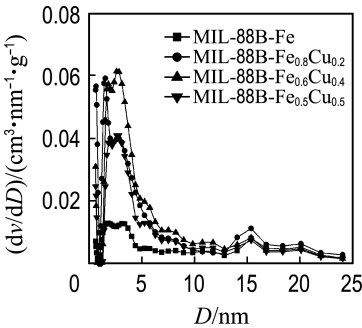
图 2 MIL-88B-Fe_{1-x}Cu_x 的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of MIL-88B-Fe_{1-x}Cu_x

表 1 MIL-88B-Fe_{1-x}Cu_x 的原子百分比
Tab.1 Atomic ratio of MIL-88B-Fe_{1-x}Cu_x

催化剂	w(C)/%	w(Fe)/%	w(Cu)/%	w(O)/%
MIL-88B-Fe	63.9	5.36	0	29.8
MIL-88B-Fe _{0.8} Cu _{0.2}	64.1	5.34	0.20	29.8
MIL-88B-Fe _{0.6} Cu _{0.4}	63.1	4.99	0.22	31.3
MIL-88B-Fe _{0.5} Cu _{0.5}	63.6	4.96	0.25	31.0



(a) 氮气吸附-脱附等温线



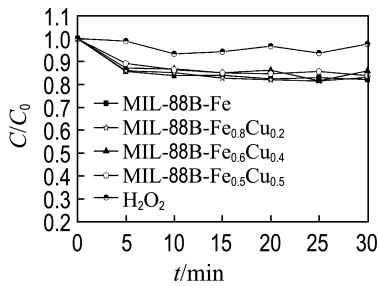
(b) 孔径分布曲线

图 3 MIL-88B-Fe_{1-x}Cu_x 表征结果
Fig.3 Characterization results of MIL-88B-Fe_{1-x}Cu_x

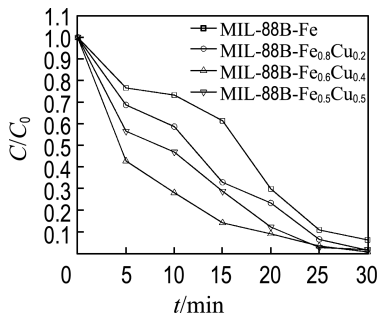
2.2 Cu 掺杂 MIL-88B-Fe 的催化性能

在苯酚浓度为 50 mg/L、催化剂浓度为 0.15 g/L、H₂O₂ 浓度为 10 mmol/L、初始 pH 为 4.0 条件下考察 Cu 掺杂对 MIL-88B-Fe 催化活性的影响,结果如图 4 所示.在仅有 H₂O₂ 存在条

件下,反应 30 min 后,苯酚几乎没有去除,说明单独 H_2O_2 氧化分解苯酚的能力很弱.在仅有催化剂存在的吸附反应过程中, MIL-88B-Fe、MIL-88B- $\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ 、MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ 和 MIL-88B- $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ 4 种催化剂对苯酚去除率均低于 18%.当体系中催化剂与 H_2O_2 共同存在时, MIL-88B-Fe、MIL-88B- $\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ 、MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ 和 MIL-88B- $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ 对苯酚去除率分别为 94%、98%、99% 和 98%.对苯酚降解进行动力学方程计算,发现苯酚降解符合一级动力学方程, MIL-88B-Fe、MIL-88B- $\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ 、MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ 和 MIL-88B- $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ 催化降解苯酚的一级动力学常数分别为 0.09、0.13、0.15 和 0.14 min^{-1} .由此可见,在一定范围内提高 Cu 掺杂量可以提高 MIL-88B-Fe 活化 H_2O_2 处理污染物的效果,但过高的掺杂量会使得催化效果下降,其中 MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ 的催化活性最高,这可能是由于 MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ 的比表面积最高,有利于暴露更多反应活性位点.在之后的实验中均以 MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ 作为催化剂进行研究.



(a) 单独作用



(b) 共同作用

图 4 Cu 掺杂 MIL-88B-Fe 催化 H_2O_2 降解苯酚

Fig. 4 Degradation of phenol in MIL-88B- $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x/\text{H}_2\text{O}_2$ systems

为了进一步研究 MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ 的催化活性,选择双酚 A 和 4-硝基酚等其他难降解有机

污染物作为目标物.如图 5 所示,反应 30 min 后, MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对双酚 A 的降解率为 68%,对 4-硝基酚的降解率为 53%,表明 MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系能降解多种难降解有机污染物.

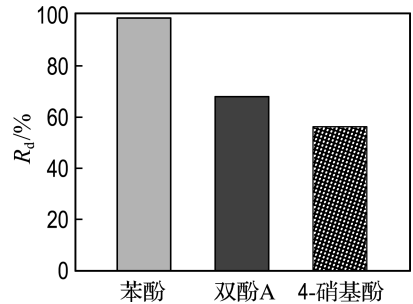


图 5 MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ 催化 H_2O_2 降解双酚 A(BPA) 及 4-硝基酚

Fig. 5 Degradation of BPA and *p*-nitrophenol in MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}/\text{H}_2\text{O}_2$ system

将 MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ 催化活性与一些常见非均相类芬顿催化剂,例如 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Fe_2O_3 及 BiFeO_3 进行对比.如图 6 所示,催化反应进行 30 min 后, MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Fe_2O_3 、 BiFeO_3 对苯酚的去除率分别为 99%、9%、8%、9%, TOC 去除率分别为 38%、3%、2%、2%, MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ 降解苯酚的动力学常数比其他几种催化剂高出 3 个数量级. MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ 的催化活性显著高于传统常见非均相类芬顿催化剂,因此, MIL-88B- $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ 是一种高效非均相类芬顿催化剂.

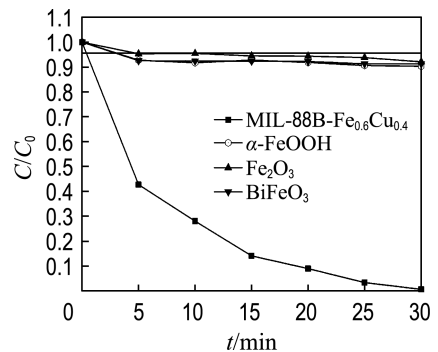


图 6 不同非均相类芬顿催化剂催化降解苯酚

Fig. 6 Degradation of phenol by different kinds of heterogeneous Fenton-like catalysts

2.3 Cu 掺杂 MIL-88B-Fe 催化剂的稳定性及重复利用性

除了催化剂的催化活性,催化剂的稳定性及重复利用性也是考察催化性能的重要指标。如图 7 所示,在连续 4 次重复实验中,MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 催化 H₂O₂ 降解苯酚的去除率分别为 99%、98%、96% 及 97%,催化效率基本保持不变,说明 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 具有较高稳定性,可以重复使用。对反应后的催化剂的形貌及元素组成进行表征,形貌表征发现反应前后催化剂形貌无明显变化,说明反应过程中催化剂的形貌没有被破坏;采用 XPS 表征了催化剂反应前后的元素组成变化,结果发现反应前后 Cu 含量基本保持不变,而 Fe 含量从 4.99% 变为 4.25%,这可能是反应过程中有一定的金属离子溶出造成的,尽管金属离子可能溶出,但是催化剂仍能保持较高且稳定的催化活性,说明金属离子溶出对催化剂活性及稳定性影响较小。

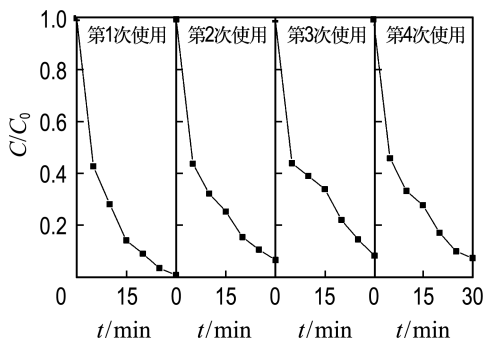


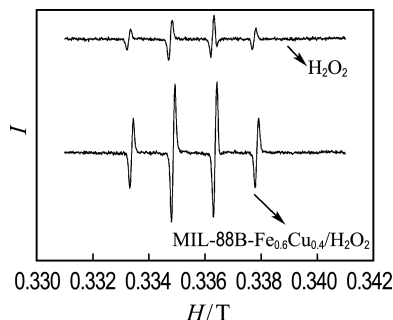
图 7 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 催化 H₂O₂ 降解苯酚的循环利用实验

Fig. 7 Reusability test of MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4}/H₂O₂ system for degradation of phenol

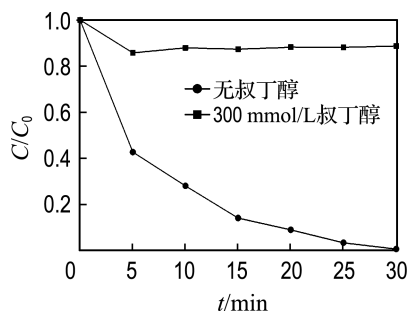
虽然催化剂的金属离子溶出对催化剂稳定性及重复利用性没有影响,但是会对环境有一定危害,因此需要考察反应过程中金属离子溶出浓度。测定结果显示,反应结束后,溶出的铁离子及铜离子浓度分别为 1.58 和 0.13 mg/L,均低于欧盟规定的废水排放标准限值: $\rho(\text{Fe}) < 2.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Cu}) < 2.0 \text{ mg/L}$ 。将溶出的铁离子及铜离子作为催化剂催化 H₂O₂ 降解苯酚,结果发现溶出金属离子的均相催化作用仅占整个催化体系效果的 3%,说明均相催化对苯酚降解贡献较小,非均相催化过程起主要作用。

2.4 Cu 掺杂 MIL-88B-Fe 活化 H₂O₂ 反应机理

2.4.1 反应活性自由基种类 以 DMPO 作为自由基捕获剂,通过 EPR 检测 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 活化 H₂O₂ 产生的自由基。如图 8(a) 所示,当仅有 H₂O₂ 存在或者 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 和 H₂O₂ 共存时,均能检测到 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的 1:2:2:1 特征信号,但 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 和 H₂O₂ 共存时体系中 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 信号强度明显高于仅有 H₂O₂ 存在的信号强度,说明 $\cdot\text{OH}$ 是 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 催化 H₂O₂ 反应生成的主要活性自由基。



(a) 反应 5 min 后不同体系中 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的 EPR 谱图



(b) 300 mmol/L 叔丁醇对 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 催化 H₂O₂ 降解苯酚的影响

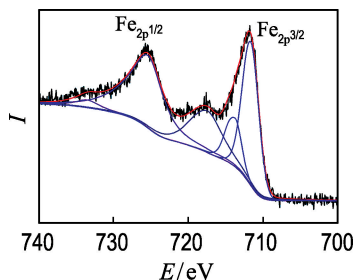
图 8 确定反应活性自由基实验

Fig. 8 Test for confirming active radical

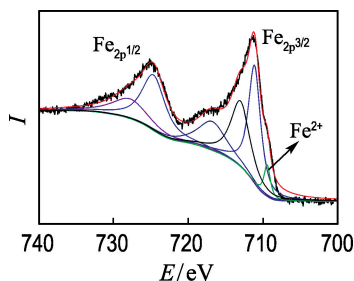
以 TBA 为 $\cdot\text{OH}$ 猝灭剂,考察体系生成的 $\cdot\text{OH}$ 对苯酚降解效率的影响,如图 8(b) 所示,当反应体系中存在 300 mmol/L 的 TBA 时,苯酚的降解几乎被完全抑制,表明 $\cdot\text{OH}$ 是降解苯酚的主要活性物种。

2.4.2 催化剂的价态变化 催化剂中铁价态是影响催化剂催化活性的重要因素。利用 XPS 分析 MIL-88B-Fe 及 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 中铁的价态,见图 9(a) 和 (b)。725 eV 附近的 Fe_{2p}^{1/2} 和 711 eV 附近的 Fe_{2p}^{3/2} 是 Fe 的两个最强特征峰,对 MIL-88B-Fe 及 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 谱图进行分峰处

理,发现 MIL-88B-Fe 中铁以三价存在,而 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 中铁则同时存在 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ),其中 Fe(Ⅱ)所占比例约为 7%。由此可见,Cu 掺杂使 MIL-88B-Fe 中的部分 Fe(Ⅲ)转换成 Fe(Ⅱ)。由于 Fe(Ⅱ)可以活化 H₂O₂ 生成 •OH,增加催化剂中 Fe(Ⅱ)的含量可以有效提高催化剂的活性。



(a) MIL-88B-Fe



(b) MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4}

图 9 Fe_{2p} XPS 谱图

Fig. 9 Fe_{2p} XPS spectra

2.4.3 Cu 掺杂促进电子传递 在芬顿反应中, •OH 是通过 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)与 H₂O₂ 之间的电子转移而产生的,电子传递性能决定了 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)循环快慢及催化剂的催化活性高低。利用交流阻抗谱图(EIS)考察了电子在催化剂与 H₂O₂ 的界面及催化剂内部传递情况。图 10 为两种催化剂的交流阻抗谱图,催化剂的阻抗大小与 EIS 测定结果的半圆直径为正相关的关系。如图所示,MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 的电子传递阻力小于 MIL-88B-Fe,说明掺杂 Cu 降低了电子传递阻力,有利于催化剂与 H₂O₂ 及催化剂内部的电子传递。为了进一步证实 Cu 的掺杂可以加快催化剂中电子传递,采用线性扫描伏安法(LSV)测定 MIL-88B-Fe 及 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 中 Fe(Ⅲ)的氧化还原电位及 Fe(Ⅲ)还原为 Fe(Ⅱ)时的电流。如图 11 所示,MIL-88B-Fe 中 Fe(Ⅲ)还原为

Fe(Ⅱ)的电位约为 0.32 V, MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 的还原电位约为 0.34 V,表明 Cu 掺杂使催化还原性能提高。并且从图中还可以看出 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 上的 Fe(Ⅲ)还原电流明显高于 MIL-88B-Fe, MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 上有更多的 Fe(Ⅲ)还原为 Fe(Ⅱ),说明 Cu 掺杂能够加快电子传递。

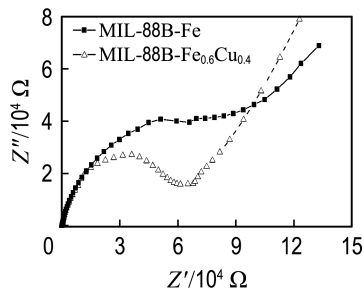


图 10 MIL-88B-Fe 及 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 的交流阻抗谱图

Fig. 10 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of MIL-88B-Fe and MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4}

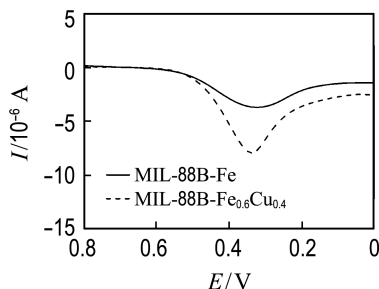


图 11 MIL-88B-Fe 及 MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} 的线性扫描伏安曲线

Fig. 11 Linear sweep voltammetry (LSV) curves of MIL-88B-Fe and MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4}

3 结 语

通过溶剂热法制备了具有高活性及高稳定性的 Cu 掺杂 MIL-88B-Fe 非均相类芬顿催化剂,并且发现掺杂 Cu 可以促进反应过程中的电子传递,加快 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)循环,进而提高催化剂的催化效率。

参考文献:

- [1] GOLDSTEIN S, MEYERSTEIN D. Comments on the mechanism of the "Fenton-like" reaction [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1999, **32**(7):547-

- 550.
- [2] WIEGAND H L, ORTHS C T, KERPEN K, *et al.* Investigation of the iron-peroxo complex in the Fenton reaction: kinetic indication, decay kinetics, and hydroxyl radical yields [J]. **Environmental Science & Technology**, 2017, **51**: 14321-14329.
- [3] WU Honghai, DOU Xiaowen, DENG Dayi, *et al.* Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite [J]. **Environmental Technology**, 2012, **33**(14):1545-1552.
- [4] HERMANEK M, ZBORIL R, MEDRIK I, *et al.* Catalytic efficiency of iron (Ⅲ) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: Competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2007, **129**(35):10929-10936.
- [5] KWAN W P, VOELKER B M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems [J]. **Environmental Science & Technology**, 2003, **37**(6): 1150-1158.
- [6] RUSEVOVA K, KÖFERSTEIN R, ROSELL M, *et al.* LaFeO₃ and BiFeO₃ perovskites as nanocatalysts for contaminant degradation in heterogeneous Fenton-like reactions [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2014, **239**:322-331.
- [7] JIAO Long, WANG Yang, JIANG Hailong, *et al.* Metal-organic frameworks as platforms for catalytic applications [J]. **Advanced Materials**, 2018, **30**(37):1703663.
- [8] FARRUSSENG D, AGUADO S, PINEL C. Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis [J]. **Angewandte Chemie-International Edition**, 2009, **48**(41):7502-7513.
- [9] GAO Cong, CHEN Shuo, QUAN Xie, *et al.* Enhanced Fenton-like catalysis by iron-based metal organic frameworks for degradation of organic pollutants [J]. **Journal of Catalysis**, 2017, **356**:125-132.

Performance study of Cu doped MIL-88B-Fe in activation of H₂O₂ for organic pollutants degradation

GAO Cong, QUAN Xie*, CHEN Shuo

(School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Heterogeneous Fenton-like reaction is an effective method for degrading non-biodegradable organic pollutants in water. However, the activity of the heterogeneous Fenton-like catalysts is limited due to the low reduction rate of Fe(Ⅲ) to Fe(Ⅱ). Here, a highly effective heterogeneous Fenton-like catalyst Cu doped MIL-88B-Fe is prepared by solvothermal method. The effect of the doping amount of Cu on the catalytic performance of MIL-88B-Fe is studied choosing phenol as a target pollutant. It is found that doping Cu into MIL-88B-Fe can enhance the catalytic performance of MIL-88B-Fe. Among the doping catalysts, MIL-88B-Fe_{0.6}Cu_{0.4} exhibits the highest catalytic activity, its kinetic constant of phenol degradation is 1.6 times that of MIL-88B-Fe and is 3 orders of magnitude higher than those of other heterogeneous Fenton-like catalysts (Fe₂O₃, α-FeOOH and FeBiO₃). The XPS and electrochemical characterization results show that doping Cu can enhance the electron transfer in catalyst, thus facilitate the redox cycle of Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ). As a result, the catalytic efficiency of MIL-88B-Fe is improved.

Key words: heterogeneous Fenton-like reaction; doping Cu; MIL-88B-Fe; electron transfer; organic pollutants