

乳液界面法制备 $ZnCl_2/NH_2-MIL-125(Ti)$ 复合材料 增强光催化还原 $Cr(VI)$ 的研究

陈志月, 杨启鹏, 郭 恒, 谭伟强*, 关 静

(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 青岛 266525)

摘要: 利用乳液界面法制备的复合材料在增强光催化活性方面具有显著优势。通过乳液界面法制备了 $ZnCl_2/NH_2-MIL-125(Ti)$ 复合光催化材料, 利用 X 射线粉末衍射、傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱、比表面积及孔隙分析、紫外-可见漫反射光谱等分析方法对催化剂结构进行了表征, 考察了复合材料光催化还原六价铬($Cr(VI)$)的性能, 探讨了光催化反应机理及催化剂的重复利用性。结果表明, 乳液界面法会显著影响 $ZnCl_2/NH_2-MIL-125(Ti)$ 复合材料的光电性质, 当 $ZnCl_2$ 和 $NH_2-MIL-125(Ti)$ 掺杂质量比为 1 : 6 时, 在催化剂质量浓度为 0.4 g/L、pH=2、甲醇添加量为 0.5 mL 条件下, 复合材料紫外光催化还原 $Cr(VI)$ 的效率最高可达 95%, 循环使用 5 次后还原效率为 75%。

关键词: 乳液界面法; $ZnCl_2/NH_2-MIL-125(Ti)$; 光催化; 六价铬($Cr(VI)$)

中图分类号: X131 文献标志码: A 文章编号: 1673-4602(2024)05-0094-10

Study of the use of emulsion interfacial method to prepare $ZnCl_2/NH_2-MIL-125(Ti)$ composites for enhanced photocatalytic $Cr(VI)$ reduction

CHEN Zhiyue, YANG Qipeng, GUO Heng, TAN Weiqiang*, GUAN Jing

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China)

Abstract: Emulsion interfacial method for preparing photocatalytic composites has remarkable advantages in enhancing photocatalytic activity. The $ZnCl_2/NH_2-MIL-125(Ti)$ composites were synthesized by emulsion interface method, which were characterized by X-ray powder diffraction, fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, specific surface area and pore analysis and ultraviolet-visible diffuse reflection spectrum. The photocatalytic reduction of $Cr(VI)$ by the composites was investigated, and the photocatalytic reaction mechanism and the reuse of the catalyst were discussed. The results show that the emulsion interfacial method will significantly affect the photoelectric properties of $ZnCl_2/NH_2-MIL-125(Ti)$. When the doping mass ratio of $ZnCl_2$ to $NH_2-MIL-125(Ti)$ is 1 : 6, the mass concentration of catalyst is 0.4 g/L, pH=2 and

收稿日期: 2023-04-05

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2021MB104); 中山大学聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室开放课题(PCFM-2021A06)

作者简介: 陈志月(1996—), 女, 河南鹤壁人。硕士, 研究方向为环境功能材料。E-mail: 3296921306@qq.com。

* 通信作者: 谭伟强(1979—), 男, 山东临沂人。博士, 副教授, 主要从事环境功能材料方面的研究。E-mail: tanweiqiang@qut.edu.cn。

methanol is added to 0.5 mL, the efficiency of UV catalytic reduction of Cr(VI) of the composites is up to 95%, and the reduction efficiency is 75% after recycling for 5 times.

Key words: emulsion interfacial method; $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$; photocatalytic; Cr(VI)

Cr(VI) 是一种常见于水体中的难降解、强致癌性重金属污染物^[1-2],主要以 HCrO_4^- 或者 CrO_4^{2-} 2种形式存在,由于溶解度高兼具移动性,已被我国列为水体优先控制污染物之一^[3-4]。 Cr(III) 在水体中溶解度低且毒性低,在碱性或中性条件下容易形成 Cr(OH)_3 沉淀^[5],因此,将 Cr(VI) 还原成 Cr(III) 被认为是含铬废水处理 and 修复的最有效方法。光催化还原在能耗、反应条件等方面所具有明显优势成为近年来 Cr(VI) 还原降解领域的研究热点之一。

钛基有机框架材料(Ti-MOFs)构建的光催化体系因优异的性能已广泛应用于 Cr(VI) 的还原。WANG等研究了 MIL-125(Ti) 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 对 Cr(VI) 的光催化还原性能^[6],钛氧簇结构中 $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{4+}$ 间的光激发电子转移促进了 Cr(VI) 在酸性条件下的还原。Ti-MOFs对 Cr(VI) 具有一定的光催化还原作用,但光生电子-空穴对易复合^[7]、微孔传输阻力^[8]和光吸收效率差^[9]等缺点限制了其在光催化还原 Cr(VI) 中的应用。元素掺杂^[10-11]、异质结结构^[12]可有效地改善光生电子-空穴对的分离效率。

乳液界面法在构筑多元复合材料方面具有简单、可控、易分离和可回收等优点,可用于制备各种金属有机框架复合材料^[13]。因此,本研究采用乳液界面法制备 $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 复合光催化材料,利用X射线粉末衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)、比表面积及孔隙分析(BET)、紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)等分析方法对其结构进行表征。通过光催化还原 Cr(VI) 的研究,探索乳液界面法对 $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 、 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 催化还原性能的影响,并与传统方法制备的 $\text{Mach-ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的光催化活性进行比较;同时考察了 ZnCl_2 掺杂量、pH值和空穴清除剂种类及用量对乳液界面法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 催化性能的影响,并探讨该催化剂的循环使用性。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

仪器:光化学反应仪,GHX-V;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9053A;紫外-可见分光光度计,T6;双频数控超声波清洗器,KQ-300VDE;台式高速离心机,RJ-TGL-16C。

试剂:2-氨基对苯二甲酸,分析纯;钛酸异丙酯(TPOT),分析纯;氯化锌,分析纯;重铬酸钾,分析纯;二苯碳酰二肼,分析纯;甲醇,分析纯;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯;正己烷,分析纯。

1.2 催化剂制备

$\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$:将 2.20 g 2-氨基对苯二甲酸溶于 36 mL N,N-二甲基甲酰胺和 4 mL 甲醇中,常温下逐滴加入 2.40 mL 钛酸异丙酯,搅拌均匀后,将混合物转移至水热反应釜中,置于恒温干燥箱中 150 °C 下保温 48 h,自然冷却至室温,固体沉淀物依次用 N,N-二甲基甲酰胺和甲醇洗 3 次后,100 °C 真空干燥 10 h 得淡黄色微晶粉末^[14]。

乳化 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$:将 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 加入正己烷和水(体积比为 1 : 1)的混合液中,震荡乳化至产生大量气泡,共震荡 30 min 后,离心分离,去离子水洗 6 次,100 °C 下真空干燥 10 h 得乳化 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 复合材料。

$\text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$:将 ZnCl_2 与 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 以一定质量比混合,加入正己烷和水(体积比为 1 : 1)的混合液中,震荡乳化至产生大量气泡,共震荡 30 min 后,离心分离,去离子水洗 6 次,100 °C 下真空干燥 10 h 得 $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 复合材料。

$\text{Mach-ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$:将 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 与 ZnCl_2 以一定质量比混合,加入 15 mL 甲醇中,常温下震荡 12 h 后,离心分离,甲醇洗 3 次,100 °C 真空干燥 10 h 得 $\text{Mach-ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 复合材料。

1.3 表征方法

采用 X 射线粉末衍射仪进行 XRD 表征,用傅里叶变换红外光谱仪进行 FT-IR 表征,用扫描电子显微镜进行 SEM 和能量色散 X 射线光谱(EDS)表征,采用 X 射线光电子能谱进行 XPS 表征,用比表面积及孔隙分析仪进行 BET 表征,采用紫外-可见漫反射光谱仪进行紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)测试。

1.4 光催化活性测试

以汞灯为紫外光源,模拟浓度为 30 mg/L 的含 Cr(VI)废水,进行光催化还原实验。依次将 50 mL 含 Cr(VI)水溶液和 20 mg 复合材料加入到石英反应试管中(循环恒温水浴 25 °C),调节 pH 值,避光搅拌 60 min 后,开启光源,每隔 30 min 取样,经离心(转速为 8000 r/min)分离 10 min 后,取上清液用二苯碳酰二肼分光光度法测定 Cr(VI)的浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌表征

图 1 为材料的 X 射线粉末衍射(XRD)谱图。由图 1 可知,NH₂-MIL-125(Ti)的特征峰与文献[15]中报道的结果相符,显示出较高的结晶度。而复合材料 ZnCl₂/NH₂-MIL-125(Ti)的衍射峰的位置发生明显位移,峰值也明显减弱,表明 NH₂-MIL-125(Ti)与 ZnCl₂ 的乳化作用会降低晶体的有序性,但仍可观察到 6.7、9.7、11.6、14.9、16.5° 等处的主要特征峰,而在 $2\theta=35.1^\circ$ 左右出现 ZnCl₂ 的晶相衍射峰,表明 ZnCl₂ 分子已分散于 NH₂-MIL-125(Ti)表面。

由红外光谱(图 2)可知,掺杂前后的催化剂均出现 4 组相近的特征吸收峰。400~800 cm⁻¹ 间吸收峰符合 Ti—O—Ti 伸缩振动,苯环 C—H 的面内弯曲振动吸收峰出现在 1258 cm⁻¹ 处,而在 1380~1650 cm⁻¹ 间的特征吸收峰为羧基中 C=O 键的伸缩振动,在 3300~3500 cm⁻¹ 间为 N—H 键的伸缩振动,结果说明 ZnCl₂ 的负载保持了 NH₂-MIL-125(Ti)的基本骨架结构。

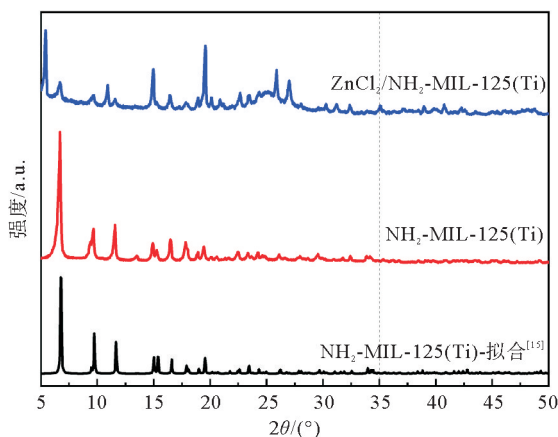


图 1 样品 XRD

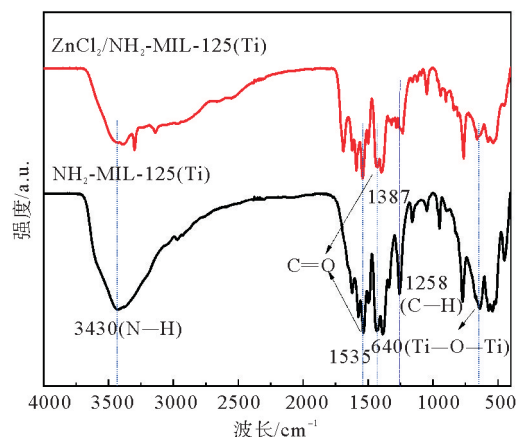


图 2 样品 FT-IR

图 3 为样品的扫描电子显微镜图,NH₂-MIL-125(Ti)由平均尺寸约为 0.6 μm 的圆片状颗粒组成(图 3(a)),而乳化负载 ZnCl₂ 后,材料表面变得粗糙(图 3(b)),形貌遭到部分破坏,结合能量色散 X 射线光谱(EDS),ZnCl₂ 已掺杂在 NH₂-MIL-125(Ti)表面,但含量相对较低(图 3(c)),EDS 元素分布结果进一步验证 ZnCl₂ 的成功掺杂(图 3(d))。

由材料的 X 射线光电子能谱分析(图 4(a))可知,在 284.4、399.0、458.4、529.7 和 1021.3 eV 附近的 5 组峰,分别对应 C 1s、N 1s、Ti 2p、O 1s 和 Zn 2p 电子轨道。在 Zn 2p 轨道能谱图(图 4(b))中,1044.6 和 1021.5 eV 处的 2 个特征峰分别归属为 Zn 2p_{1/2} 和 Zn 2p_{3/2},峰间距为 23.1 eV,结合 Zn 俄歇电子能谱在 498.3 eV 处的特征峰(图 4(c)),由此推断复合材料中 Zn 以 +2 价形式存在,且配体中氨基的 N 与 Zn 未发生相互作用。由 C 1s 轨道分峰拟合可知(图 4(d)),288.8、285.4、284.5 和 284.3 eV 处的峰分别对应羧基碳(C—O、C=O)、sp² 杂化碳、与氨基相连的碳(C=N)和苯环骨架中 C=C^[11]。图 4(e)为 N 1s 轨道能谱

图, 氨基的特征峰在 399.1 和 401.2 eV 处^[16]。在 O 1s 轨道能谱(图 4(f))中, Ti—O 簇特征峰出现在 529.7 eV 处, —OH 特征峰出现在 531.0 eV 处。图 4(g)为 Ti 2p 轨道能谱, 458.4 和 464.2 eV 处 2 组特征峰分别为 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2}, 因此, Ti 在 Ti—O 簇中为 +4 价, ZnCl_2 掺杂后, 其峰值均向更低的结合能移动, 表明 Zn^{2+} 与 Ti^{4+} 之间存在着相互作用。由此进一步确定了催化材料是由 Zn^{2+} 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 掺杂而成。

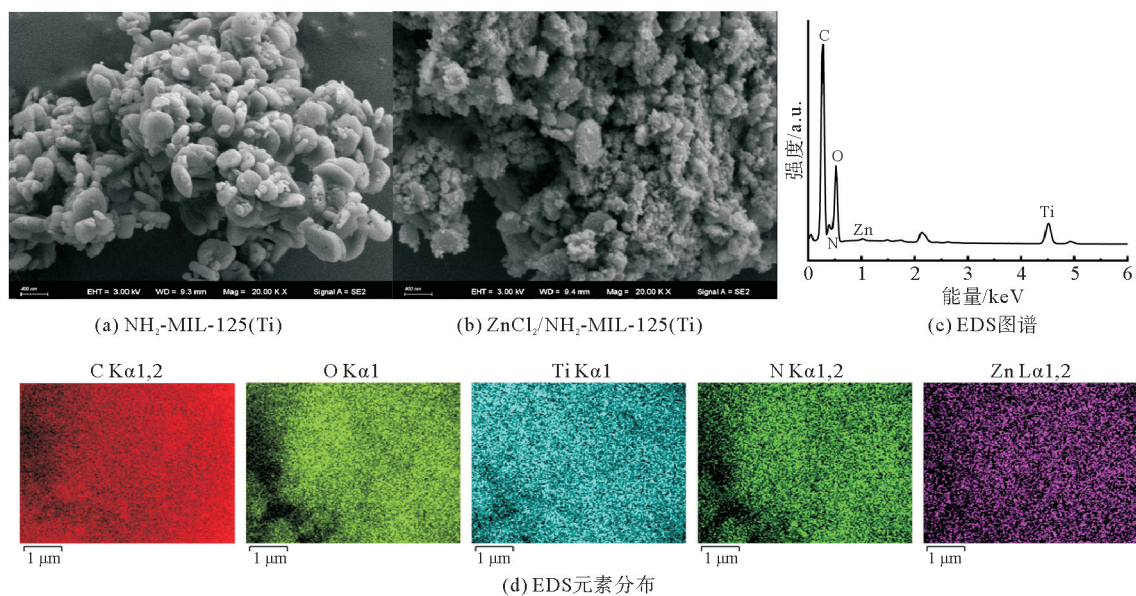
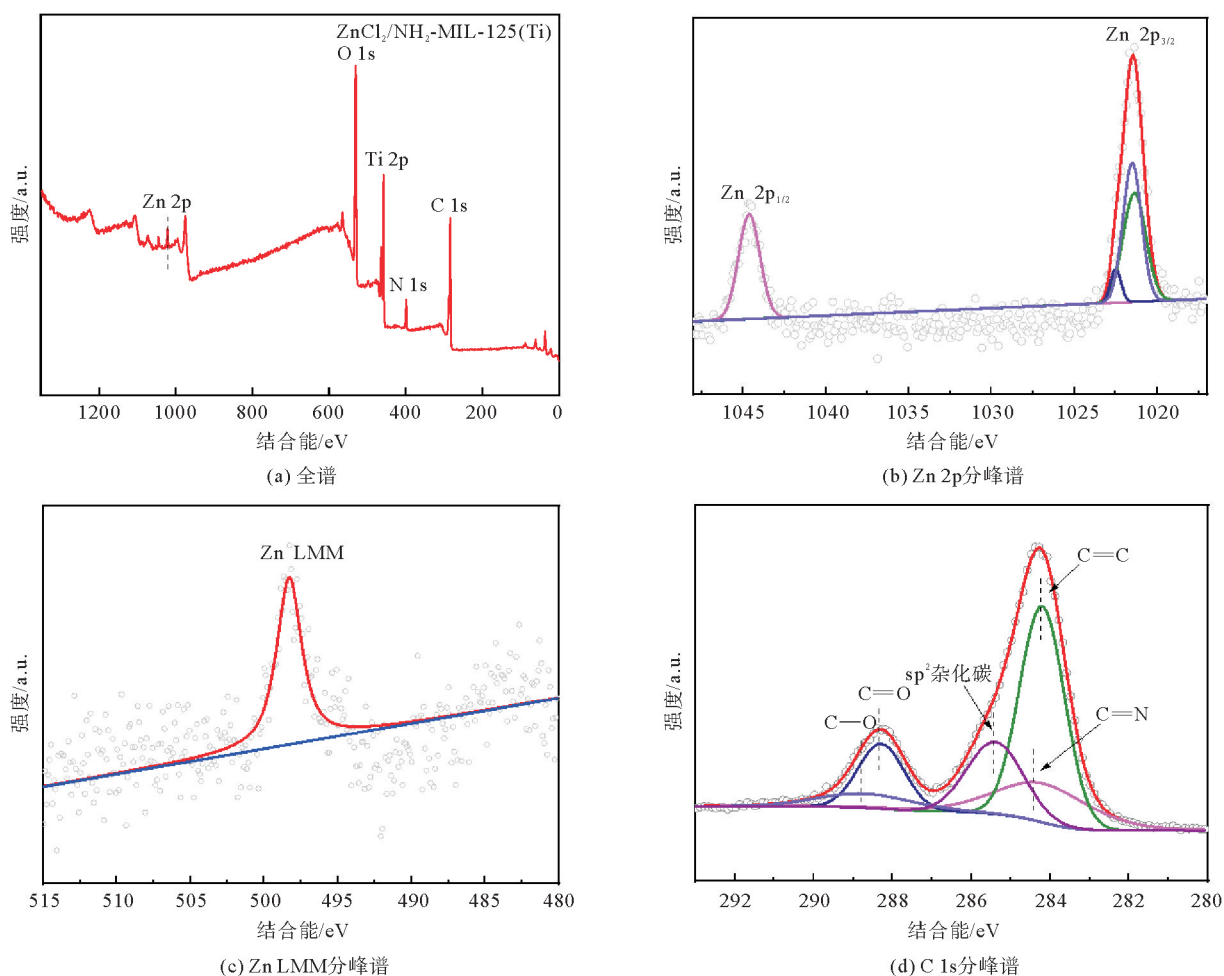


图 3 样品 SEM 图和 EDS 分析



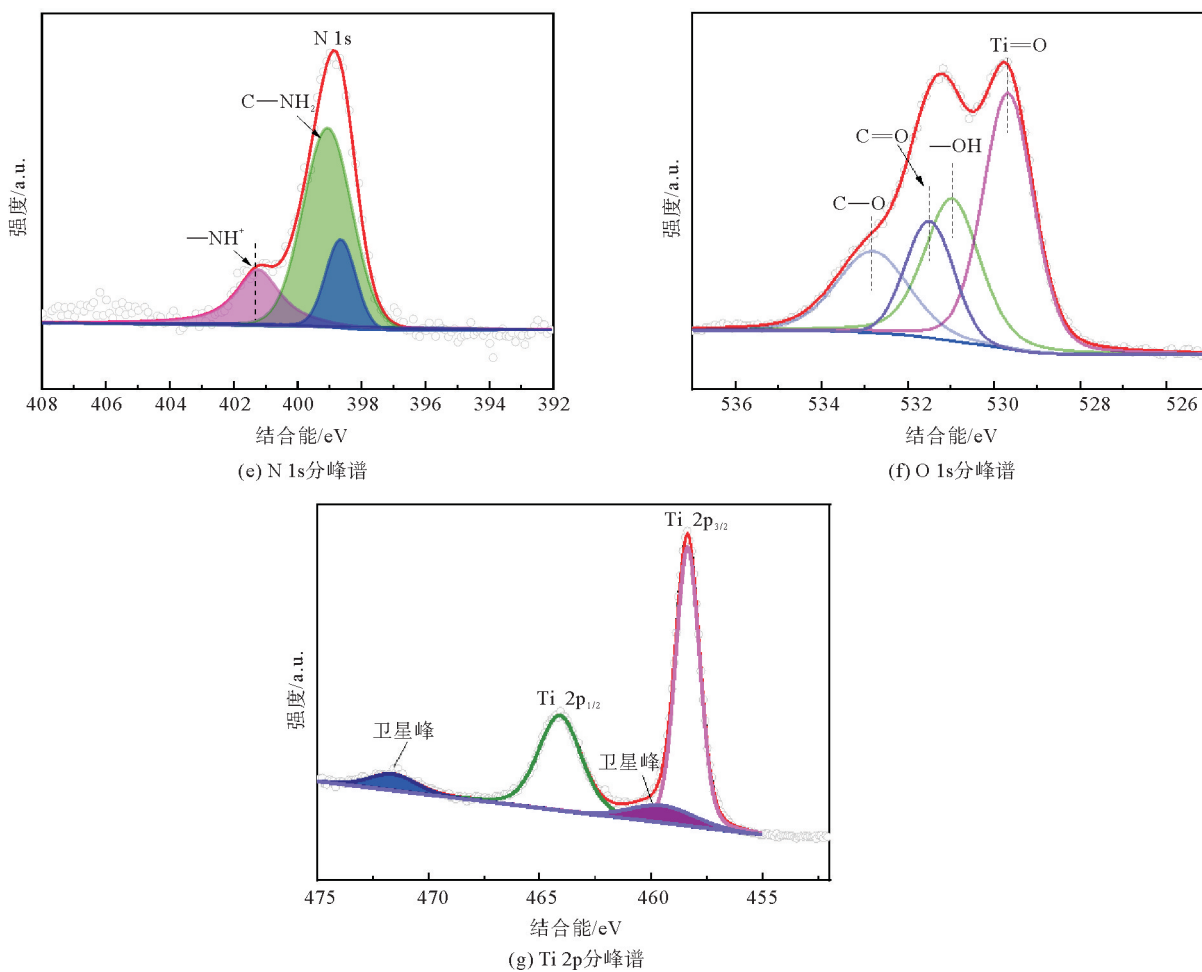


图4 样品XPS谱

由图5材料的比表面积及孔隙分析可知, $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 为典型的I型吸附等温线(图5(a)), 孔径分布介于0.6~1.0 nm, 微孔结构^[17]。图5(b)呈现IV型吸附等温线, 表明负载 ZnCl_2 后材料中存在狭缝状多孔吸附, 在形成的介孔结构上发生毛细管凝聚。 ZnCl_2 乳化负载后发生滞后现象, 孔径分布证明该复合材料具有微孔和介孔结构, 这更有利于 Cr(VI) 快速扩散至活性中心。由吸附等温线计算可得光催化材料的比表面积, 相对于 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的比表面积($814 \text{ m}^2/\text{g}$), $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ ($224 \text{ m}^2/\text{g}$) 显著降低, 这可能与 Zn^{2+} 进入 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 孔道有关。

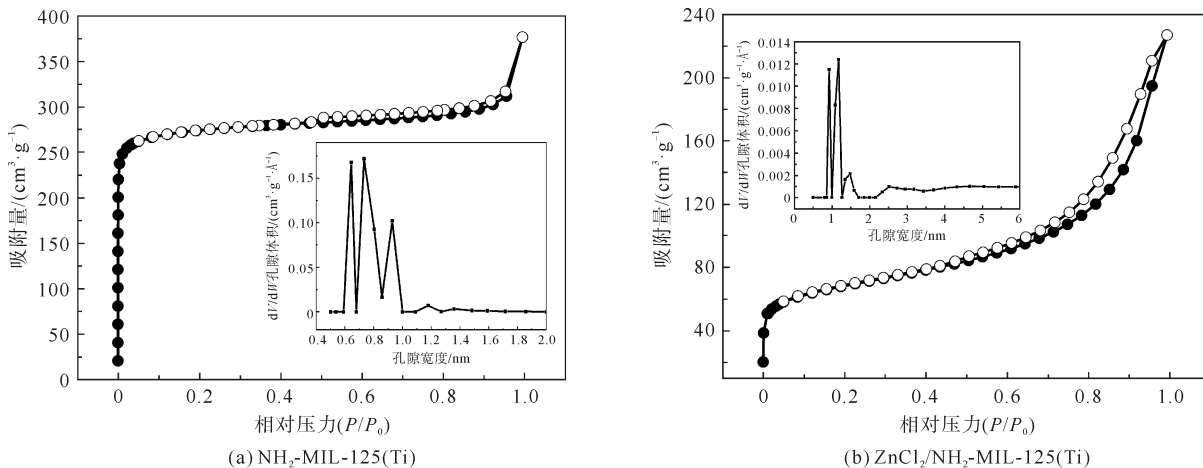


图5 样品BET

● 吸附; ○ 解吸

如图 6(a)所示, $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 在紫外光区吸收较强, 而可见光区吸收下降迅速, ZnCl_2 负载后, 可见光吸收区域变宽, 根据 $(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^{[18-19]}$ 计算材料能隙 E_g , 如图 6(b)所示, 负载前后材料的 E_g 分别为 2.54 和 2.30 eV。掺杂后 E_g 降低, 说明材料对光的吸收能力增强, 更有利于 Cr(VI) 的光催化还原。

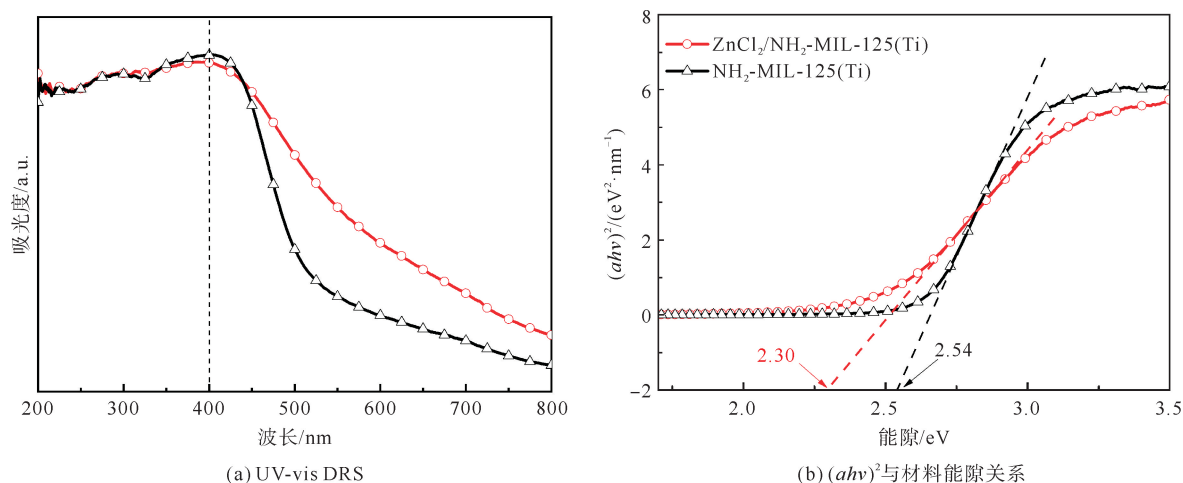


图 6 样品的紫外-可见分光光谱
○ $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$; △ $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$

2.2 催化剂的光催化活性评价

图 7 为不同催化剂条件下光催化还原 Cr(VI) 的性能及反应动力学曲线, 其中 C/C_0 为 t 时刻浓度与初始浓度的比值。由图 7(a)可知, 在无催化剂或只有 ZnCl_2 的情况下, Cr(VI) 浓度无明显变化。将光催化剂投入含 Cr(VI) 废水中, 初期达到吸附平衡后, 紫外光下反应 150 min 后, $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 对 Cr(VI) 的光催化还原效率最高可达 95%, 明显高于 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的 48% 和 $\text{Mach-ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的 62%; 与初始 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 相比, 仅用乳液界面法制备的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 对 Cr(VI) 的光催化还原效率提升幅度较小。虽然 ZnCl_2 负载量较小, 但通过乳化负载 ZnCl_2 可有效增强复合材料的光催化还原活性。光催化反应遵循准一级反应动力学方程(图 7(b)), 还原效率与反应时间具有较好的线性关系。反应速率由表观反应速率常数 k 计算得到^[20], 即 $kt = -\ln(C/C_0)$ (表 1)。动力学速率常数大小遵循: 无催化剂和 $\text{ZnCl}_2 < \text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)} < \text{乳化 NH}_2\text{-MIL-125(Ti)} < \text{Mach-ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)} < \text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 。

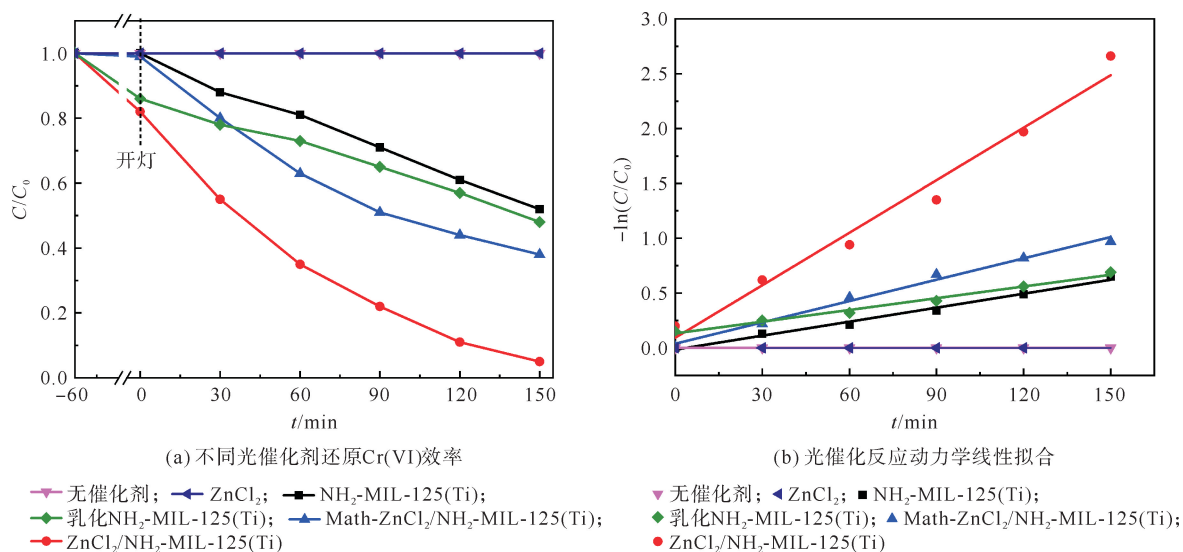


图 7 不同催化剂紫外光条件下光催化性能评价

催化剂在可见光条件下的变化趋势(图8)与紫外光照射(图7(a))基本一致:在无催化剂或只有 ZnCl_2 的情况下, Cr(VI) 浓度无明显变化;乳液界面法制备的 $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 在可见光下反应 200 min 后,对 Cr(VI) 的光催化还原效率为 68%,明显高于 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的 14%、乳化 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的 15% 和 $\text{Mach-ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的 18%。

为优化催化剂制备条件,考察了 ZnCl_2 乳化负载时不同反应比例制备的催化剂对 Cr(VI) 还原性能的影响,结果如图9所示,横轴为 ZnCl_2 与 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的质量比,由图9可知,随着 ZnCl_2 量的增加,进入 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 孔道的量也会逐渐增加,有利于增强复合材料光催化活性, ZnCl_2 与 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 以 1:6 质量比制备的材料光催化还原效率最高,但随着 ZnCl_2 负载比例继续提高, $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 吸附饱和的同时,过量的 ZnCl_2 也会进一步覆盖催化剂活性位,从而降低了光催化活性。

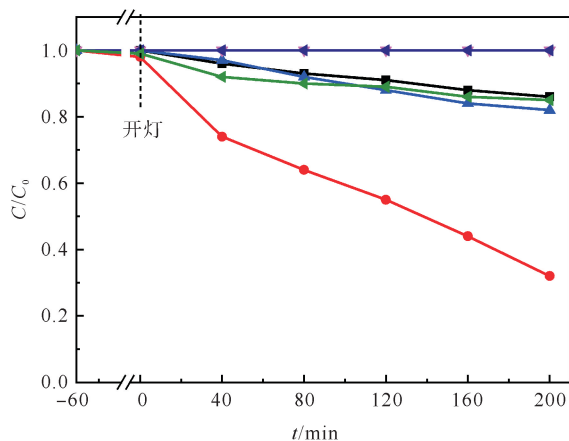


图8 催化剂可见光条件下光催化性能评价

—○— 无催化剂; —□— ZnCl_2 ; —△— $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$;
—◇— 乳化 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$; —▽— $\text{Mach-ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$;
—○— $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$

Cr(VI) 的光催化还原效率受环境 pH 值影响较大,因此,考察了不同 pH 值时 $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 对 Cr(VI) 光催化还原性能的影响,结果如图10所示,酸性体系更有利于 Cr(VI) 的还原,当 ZnCl_2 与 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 质量比为 1:6、催化剂质量浓度为 0.4 g/L, pH=2、甲醇添加量为 0.5 mL 时还原效率最高可达 95%。这是由于体系为酸性时,催化剂表面有利于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附且 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 易转化为 CrO_4^{2-} ;当体系为中性或碱性时, Cr(III) 容易水解为 Cr(OH)_3 ,沉积在光催化剂表面,覆盖活性位点导致光催化活性降低。

考察了清除剂种类及用量对光催化还原 Cr(VI) 性能的影响。如图11(a)所示,柠檬酸和草酸铵会显著降低 Cr(VI) 光催化还原效率,这可能与清

表1 光催化反应速率常数 k 和一级动力学拟合系数值 R^2

光催化剂	k/min^{-1}	R^2
ZnCl_2	0.000 00	—
$\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$	0.004 25	0.987 08
乳化 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$	0.003 56	0.986 53
$\text{Mach-ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$	0.006 49	0.988 72
$\text{ZnCl}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$	0.015 96	0.972 71

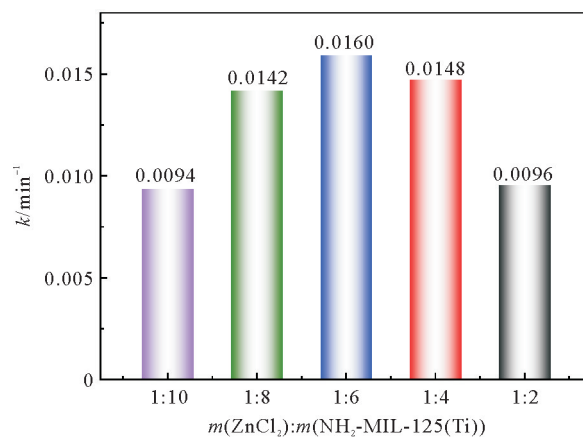


图9 反应比例对光催化性能的影响

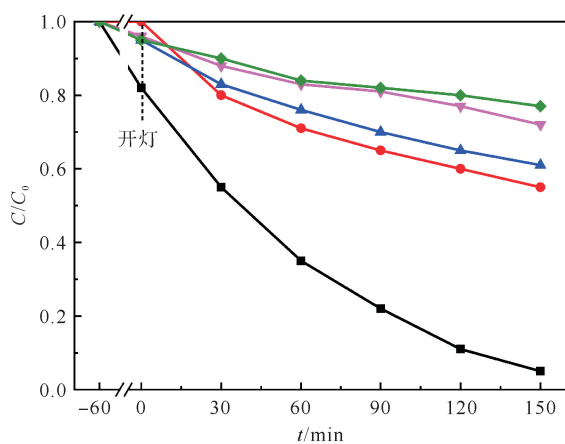


图10 不同pH对催化还原性能的影响

—□— pH=2; —○— pH=4; —△— pH=6; —▽— pH=8; —◇— pH=10

除剂结构内羟基官能团有关^[21]。结果表明, 甲醇是 ZnCl₂/NH₂-MIL-125(Ti) 光催化还原 Cr(VI) 体系中最有效的空穴(h⁺)清除剂, 这可能是由于甲醇小分子更容易被催化剂吸附, 形成自由基后捕获 h⁺, 从而抑制了 e⁻-h⁺ 的复合, 提高了 Cr(VI) 光催化还原效率^[6]。

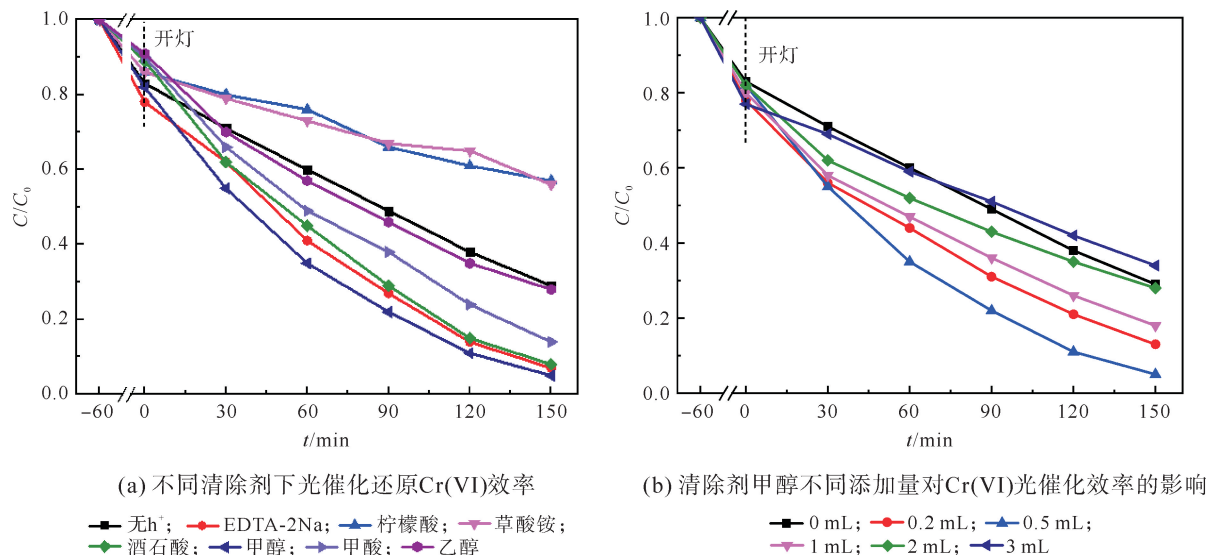


图 11 清除剂对光催化还原性能的影响

甲醇添加量对 Cr(VI) 的光催化还原效率也会有影响(图 11(b)), 随着甲醇的添加量从 0.2 mL 增加到 0.5 mL, Cr(VI) 的还原效率逐渐增加, 但当添加量从 0.5 mL 增加到 3 mL 时, 光催化还原效率逐渐降低, 甚至低于未添加 h⁺ 清除剂的效率。这可能是由于过量的甲醇吸附在光催化剂表面, 限制了 Cr(VI) 与 ZnCl₂/NH₂-MIL-125(Ti) 的进一步接触。因此, 甲醇添加量为 0.5 mL 时具有最佳光催化活性。

为进一步考察 ZnCl₂/NH₂-MIL-125(Ti) 复合光催化材料的重复使用性能, 反应液中催化剂经离心回收, 依次经 N, N-二甲基甲酰胺和甲醇清洗, 干燥后再进行循环实验。图 12 为重复使用复合材料对 Cr(VI) 的光催化还原实验, 结果表明: 经过 5 次循环后 ZnCl₂/NH₂-MIL-125(Ti) 复合材料的还原效率维持在 75%, 仍能保持良好的光催化性能。

图 13 为加入不同捕获剂后复合材料光催化还原 Cr(VI) 性能的变化曲线。由结果可知, 加入乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na) 后还原效率增强, 而过硫酸钾(K₂S₂O₈) 会略微降低还原效率。EDTA-2Na 加入后降解率的提升, 可能与 h⁺ 未直接参与降解过程有

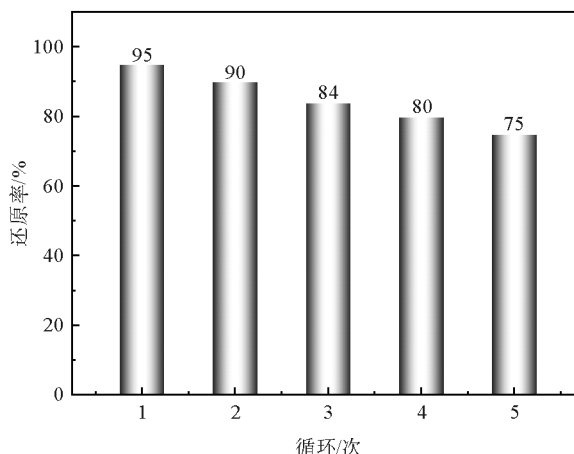


图 12 ZnCl₂/NH₂-MIL-125(Ti) 的可重复使用性

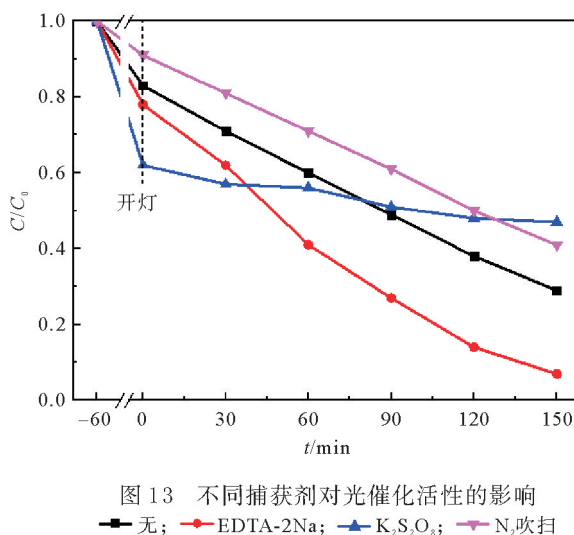


图 13 不同捕获剂对光催化活性的影响

关,原因在于 EDTA-2Na 捕获 h^+ , 会抑制 $e^- - h^+$ 的复合, 导致产生更多的活性物质(如 $\cdot O_2^-$), 从而增强了复合材料光催化还原的效率。通入 N_2 后, 光催化还原效率降低, 表明该体系中可能存在以超氧自由基为主导、羟基自由基为辅助的协同降解机制^[22]。

光照条件下, NH_2 -MIL-125(Ti) 受到激发, 产生电子和空穴, $ZnCl_2$ 乳化掺杂后与 NH_2 -MIL-125(Ti) 相互作用, 产生的电子被 Zn^{2+} 捕获, 从而抑制了电子-空穴对的复合。吸附至 $ZnCl_2/NH_2$ -MIL-125(Ti) 的 Cr(VI) 被 Zn^{2+} 捕获的电子及 Ti^{3+} 还原成 Cr(III)^[23-24]。

3 结论

通过乳液界面法成功制备了 $ZnCl_2/NH_2$ -MIL-125(Ti) 复合光催化材料, 利用 XRD、FT-IR、SEM、XPS、BET 和 UV-vis DRS 等分析方法对催化剂结构进行了表征, 考察了复合材料光催化还原 Cr(VI) 的性能, 探讨了光催化反应机理及催化剂的重复利用性。结果表明: 当 $ZnCl_2$ 与 NH_2 -MIL-125(Ti) 掺杂质量比为 1 : 6 时, 乳化掺杂法会显著增强复合材料光催化还原 Cr(VI) 的性能, 在催化剂质量浓度为 0.4 g/L、溶液 pH=2、甲醇添加量为 0.5 mL 条件下, 复合材料紫外光催化还原 Cr(VI) 的效率最高可达 95%, 经 5 次循环后仍保持 75% 的光催化还原效率。本研究为制备钛基有机框架复合光催化材料用于处理含 Cr(VI) 废水提供了新的方法。

参考文献(References):

- [1] BAI Xue, DU Yanyan, HU Xiaoyun, et al. Synergy removal of Cr(VI) and organic pollutants over RP-MoS₂/rGO photocatalyst[J]. Applied Catalysis, B. Environmental; An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications, 2018, 239: 204-213.
- [2] YU Tao, LV Luyang, WANG Hongmei, et al. Enhanced photocatalytic treatment of Cr(VI) and phenol by monoclinic BiVO₄ with {010}-orientation growth[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 107: 248-254.
- [3] HOU Shujin, XU Xingtao, WANG Miao, et al. Synergistic conversion and removal of total Cr from aqueous solution by photocatalysis and capacitive deionization[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 337: 398-404.
- [4] REN Jing, HU Tingting, GONG Qinghua, et al. Spherical Bi₂WO₆/Bi₂S₃/MoS₂ n-p heterojunction with excellent visible-light photocatalytic reduction Cr(VI) activity[J]. Nanomaterials, 2020, 10(9): 1813.
- [5] NEZAR S, CHERIFI Y, BARRAS A, et al. Efficient reduction of Cr(VI) under visible light irradiation using CuS nanostructures[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2019, 12(2): 215-224.
- [6] WANG Hou, YUAN Xingzhong, WU Yan, et al. Facile synthesis of amino-functionalized titanium metal-organic frameworks and their superior visible-light photocatalytic activity for Cr(VI) reduction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 286: 187-194.
- [7] ZHANG Yanmei, SONG Jie, SHAO Wenhui, et al. Au@NH₂-MIL-125(Ti) heterostructure as light-responsive oxidase-like mimic for colorimetric sensing of cysteine[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 310: 110642.
- [8] MO Guanglai, WANG Linxi, LUO Jianhong. Controlled thermal treatment of NH₂-MIL-125(Ti) for drastically enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 277: 119643.
- [9] GUO Ximing, TIAN Xueyao, XU Xin, et al. Enhancing visible-light-activity of Ti-based MOFs based on extending the conjugated degree of organic ligands and photocatalytic degradation process and mechanism in real industrial textile wastewaters[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106428.
- [10] YIN Sheng, CHEN Yong, HU Qingsong, et al. Construction of NH₂-MIL-125(Ti) nanoplates modified Bi₂WO₆ microspheres with boosted visible-light photocatalytic activity[J]. Research on Chemical Intermediates, 2020, 46(7): 3311-3326.
- [11] CHEN Siyuan, HAI Guangtong, GAO Hongyi, et al. Modulation of the charge transfer behavior of Ni(II)-doped NH₂-MIL-125(Ti): Regulation of Ni ions content and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126886.
- [12] WANG Huanli, ZHANG Lisha, CHEN Zhigang, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(15): 5234-5244.
- [13] SU Zhuizhui, ZHANG Bingxing, SHI Jinbiao, et al. An NH₂-MIL-125(Ti)/Pt/g-C₃N₄ catalyst promoting visible-light photocatalytic H₂ production[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2019, 3(5): 1233-1238.
- [14] XU Cheng, ZHANG Wei, CHEN Yuantao, et al. Synthesis of NH₂-MIL-125/NH₂-MIL-125-P@TiO₂ and its adsorption to uranyl ions[J]. Chemistry Select, 2019, 4(43): 12801-12806.
- [15] DAN-HARDI M, SERRE C, FROT T, et al. A new photoactive crystalline highly porous Titanium(IV) dicarboxylate[J]. Journal of

- the American Chemical Society, 2009, 131(31): 10857-10859.
- [16] HUANG Qianqian, HU Yun, PEI Yun, et al. In situ synthesis of $\text{TiO}_2/\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ composites for use in combined adsorption and photocatalytic degradation of formaldehyde[J]. Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications, 2019, 259: 118106.
- [17] DING Jie, CHEN Mengqin, DU Xiaowei, et al. Visible-light-driven photoreduction of CO_2 to CH_4 with H_2O over amine-functionalized MIL-125(Ti)[J]. Catalysis Letters, 2019, 149(12): 3287-3295.
- [18] AO Dan, ZHANG Jiang, LIU Hong. Visible-light-driven photocatalytic degradation of pollutants over Cu-doped $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 2018, 364: 524-533.
- [19] IKREDEDEGH R R, TAHIR M. Indirect Z-scheme heterojunction of $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ MOF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite with RGO solid electron mediator for efficient photocatalytic CO_2 reduction to CO and CH_4 [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9: 105600.
- [20] LING Lanqing, TU Yu, LONG Xuanyu, et al. The one-step synthesis of multiphase SnS_2 modified by $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ with effective photocatalytic performance for Rhodamine B under visible light [J]. Optical Materials, 2020, 111: 110564.
- [21] LI Yuxuan, WANG Chongchen, FU Huifen, et al. Marigold-flower-like $\text{TiO}_2/\text{MIL-125}$ core-shell composite for enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105451.
- [22] HU Xuefeng, JI Huanhuan, CHANG Fei, et al. Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and 2,4,6-TCP oxidation over $\text{g-C}_3\text{N}_4$ under visible light irradiation [J]. Catalysis Today, 2014, 224: 34-40.
- [23] GONG Yan, ZHAO Xu, ZHANG Hui, et al. MOF-derived nitrogen doped carbon modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructure composite with enhanced photocatalytic activity for bisphenol A degradation with peroxymonosulfate under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications, 2018, 233: 35-45.
- [24] JIANG Wei, LI Zhi, LIU Chunbo, et al. Enhanced visible-light-induced photocatalytic degradation of tetracycline using BiOI/MIL-125(Ti) composite photocatalyst [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 854: 157166.

(责任编辑 赵金环; 英文校审 程文华)

(上接第 75 页)

- [10] 邢寓. 粤商文化传播视野下的广东会馆建筑研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
XING Yu. Study on the architecture of Guangdong guild hall from the perspective of the spread of the Guangdong merchants' culture [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021.
- [11] 骆佳荣. 广州近代建筑外廊研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
LUO Jiarong. The study of veranda in Guangzhou modern architecture [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [12] 钱毅, 任璞. 青岛德国近代建筑中来自殖民地外廊风格的影响[J]. 华中建筑, 2014, 32(10): 19-24.
QIAN Yi, REN Pu. Research on influence from the colonial veranda style of Germany modern buildings in Qingdao [J]. Huazhong Architecture, 2014, 32(10): 19-24.
- [13] 汤国华. 广州沙面近代建筑群[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2004: 408.
TANG Guohua. Guangzhou Shamian modern building complex [M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2004: 408.
- [14] 赖德霖. 民国礼制建筑与中山纪念[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2012: 194
LAI Delin. Ritual architecture of Republican China and the cult of Sun Yat-sen [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2012: 194
- [15] 盖文姣. 建筑类型学视野下青岛近代建筑装饰艺术原型及其变异研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2021.
GAI Wenjiao. Resrarch on the prototype and variation of Qingdao modern architectural decoration art from the perspective of architectural typology [D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2021.

(责任编辑 张晓靖; 英文校审 程文华)