

# 多酸基 MOFs 光催化降解染料性质的研究

孟 兴 邹嫣红 张或昀 王禄嵩

(山东理工大学 化学化工学院, 山东 淄博 255049)

**摘 要** 采用水热法合成了金属有机骨架材料(MOFs)HKUST-1(化合物 1),多酸基 MOFs 材料  $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_{4/3}(\text{H}_2\text{O})_2]_6[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (化合物 2)和  $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_{4/3}(\text{H}_2\text{O})_2]_6[\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (化合物 3). 使用 X-射线粉末衍射(XRD)仪对样品的纯度进行了表征. 选择了尺寸不同、所带电荷不同的亚甲基蓝、罗丹明 B 和甲基橙三种染料分子进行光催化降解实验. 研究表明,化合物 2 和化合物 3 对亚甲基蓝和罗丹明 B 都表现出很好的光催化降解效果,在染料废水处理方面存在着潜在的应用前景.

**关键词** 多酸; MOFs; 染料; 光催化; 降解

**中图分类号** O644.1

**文献标识码** A

## 0 引言

染料被广泛应用于造纸、纺织、塑料、化妆品、印刷、医药等行业<sup>[1]</sup>. 染料分子不易降解的特性,导致了严重的环境污染问题<sup>[2]</sup>. 光催化技术作为一种绿色环保的方法,引起了人们广泛的关注<sup>[3-5]</sup>,已被用来降解染料分子<sup>[6-8]</sup>.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等传统半导体光催化剂存在着光转化利用效率低、后期分离困难、易团聚等缺点,限制了其应用<sup>[9-11]</sup>. 金属-有机骨架(MOFs)材料是一类由金属离子或金属簇与刚性有机分子连接而形成的三维高度有序的多孔晶态化合物. 其结构存在组装方式多样化,孔道尺寸、形状和结构灵活可调节,易功能化,较大的吸附能力、比表面积和孔容等特点. 近年来,越来越多的研究者关注其在光催化方面的应用<sup>[12,13]</sup>. MOFs 材料作为光催化剂存在着光敏性不好,可吸收光谱的范围有限等问题. 因此,探究新型高效催化剂是光催化技术的研究热点和难点. 多金属氧酸盐(Polyoxometalates, POMs),简称多酸,是由前过渡金属离子(如钼、钨、钒等)通过氧连接而形成的一类多金属氧簇化合物,在催化领域展示出广阔的应用前景<sup>[14]</sup>. POMs 具有氧化还原性质,可发生大量的电荷转移,另外 POMs 中的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)间的能带带隙可有效地分离光激发载流子<sup>[15]</sup>,使得多酸在光催化降解染料方面表现出了优异的性能. 但是, POMs 具有比表面积低,易溶于水等特点,导致其分离困难、不易回收和再次利用,限制了其在催化领域的进一步发展. 金属有机骨架材料(Metal-organic Frameworks, MOFs)<sup>[16]</sup>,作为一种新型的固体材料,具有孔径尺寸大、比表面积高等特点,在众多领域中存在应用潜力. 将 POMs 引入 MOFs 中合成多酸基 MOFs,可以将两者的优势结合,既解决了 POMs 比表面积低,不易回收利用的问题,又提高了 MOFs 材料的光催化性能,使其有望作为高效光催化剂来降解染料分子.

本文中,参照文献[17],我们将 keggin 型杂多酸( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )引入 HKUST-1(化合物 1)中合成了多酸基 MOFs  $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_{4/3}(\text{H}_2\text{O})_2]_6[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (化合物 2)和  $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_{4/3}(\text{H}_2\text{O})_2]_6[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (化合物 3). 使用粉末 X-射线衍射

收稿日期:2018-10-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21601109)资助

通讯作者:孟兴,女,汉族,博士,讲师,研究方向:配位聚合物的设计合成与光电性质,E-mail:mengxing837@foxmail.com.

仪表征了样品的纯度. 我们研究了化合物 1, 和多酸基 MOFs(化合物 2 和化合物 3)对亚甲基蓝、罗丹明 B 和甲基橙染料分子的光催化降解性能. 初步研究表明, 多酸基 MOFs 在染料废水处理方面存在着潜在的应用前景.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (百灵威科技有限公司)、均苯三甲酸(上海阿拉丁科技有限股份公司)、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (安耐吉化学)、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (安耐吉化学)、 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ (上海阿拉丁科技有限股份公司)、甲基橙(北京华威锐科化工有限公司)、亚甲基蓝(百灵威科技有限公司)、罗丹明 B(百灵威科技有限公司)和无水乙醇(上海阿拉丁科技有限股份公司)均在于市面上购买, 未经处理直接使用.

粉末 X-射线衍射数据是在 Bruker D8-FOCUS 型 X-射线衍射仪上测得,  $\text{Cu}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$ ), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度  $8^\circ/\text{min}$ . 水溶液中染料分子的吸收光谱是在岛津 UV-3600 紫外分光光度计上测得.

### 1.2 实验过程及方法

1.2.1 化合物 1 的制备. 室温下, 称取  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.24 g, 1 mmol)、均苯三甲酸 (0.21 g, 1 mmol) 置于小烧杯中, 加入 10 mL 蒸馏水, 恒温搅拌 20 min, 再将混合物溶液转移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 放入烘箱中调节温度至  $180^\circ\text{C}$ , 加热 24 h, 自然冷却至室温, 过滤, 洗涤, 干燥得到蓝色晶体. 所制得的化合物为 HKUST-1(标记为化合物 1).

1.2.2 化合物 2 的制备. 室温下, 将  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.24 g, 1 mmol) 和  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (0.2 g) 放入 10 mL 蒸馏水中, 恒温搅拌 20 min, 然后相继加入均苯三甲酸 (0.21 g, 1 mmol) 和  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  (0.09 g, 1 mmol), 继续搅拌 30 min, 此时混合溶液 pH 值在 2-3 范围内, 将溶液转入带聚四氟乙烯内衬的反应釜中加热  $180^\circ\text{C}$  反应 24 h, 冷却至室温, 得到蓝绿色八面体形状的晶体  $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_{4/3}(\text{H}_2\text{O})_2]_6[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , NENU-5(标记为化合物 2).

1.2.3 化合物 3 的制备. 室温下, 将  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.24 g, 1 mmol) 和  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (0.2 g) 放入 10 mL 蒸馏水中, 恒温搅拌 20 min, 然后相继加入均苯三甲酸 (0.21 g, 1 mmol) 和  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  (0.09 g, 1 mmol), 继续搅拌 30 min, 此时混合溶液 pH 值在 2-3 范围内, 将溶液转入带聚四氟乙烯内衬的反应釜中加热  $180^\circ\text{C}$  反应 24 h, 冷却至室温, 得到蓝绿色八面体形状的晶体  $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_{4/3}(\text{H}_2\text{O})_2]_6[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , NENU-3(标记为化合物 3).

### 1.3 水溶液中染料吸附降解实验

称取 50 mg 固体化合物, 置于小烧杯中, 放入 10 mL, 10 mg/L 的染料分子(亚甲基蓝、罗丹明 B、甲基橙)的水溶液中, 在黑暗中磁力搅拌 10 min, 然后暴露在 125 W 的 Hg 灯的照射下, 液面距离 Hg 灯 4-5 cm. 继续搅拌, 每隔一段时间, 取出少量水溶液进行测试, 每测试完一次都要将溶液倒回小烧杯中.

## 2 结果与讨论

### 2.1 化合物的结构分析

化合物 1 中, 轮桨状的  $\text{Cu}_2$  簇通过 BTC 配体连接形成 (3, 4)-连接的三维的网络. 这些化合物的一个结构特征是具有两种孔(A 和 B), 孔径大约为  $13 \text{ \AA}$  和  $10 \text{ \AA}$ , 可允许通过窗口的尺寸大约为  $11 \text{ \AA}$  和  $9.3 \text{ \AA}$ . 化合物 2 和 3 中的主体框架与化合物 1 是同构的. 孔 A 被多酸阴离子 ( $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  或  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ) 占据, 孔 B 被结晶水分子与  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  阳离子占据. 由窗口的尺寸, 离子的尺寸可知,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  阳离子可以自由地从窗口中进出, 而多酸阴离子不能从窗口进出.

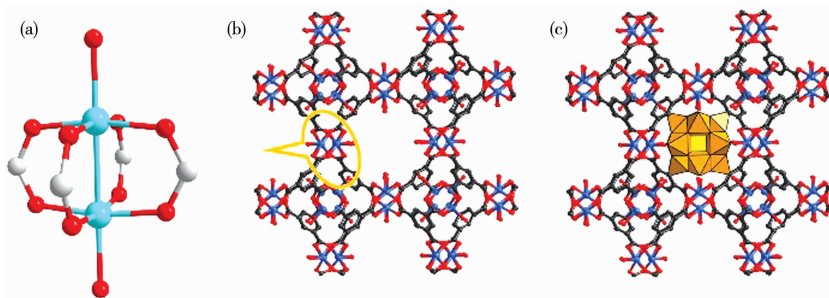


图 1 轮桨状的  $\text{Cu}_2$  簇(a), 化合物 1 的结构(b)和化合物 2 的结构(c)示意图

## 2.2 结构分析和粉末 X-射线衍射分析

如图 2-4 所示,化合物的粉末 X-射线(XRD)衍射峰的实验值和理论值能够很好地吻合,并没有出现其它衍射峰,这表明所合成的化合物是纯相.衍射峰强弱的不同可能是由于晶体的不同空间取向造成的.化合物在水溶液中吸附降解甲基橙、亚甲基蓝和罗丹明 B 后的 XRD 谱图中显示的衍射峰与原物质的衍射峰相符.这表明,化合物吸附降解染料前后结构并未发生改变.

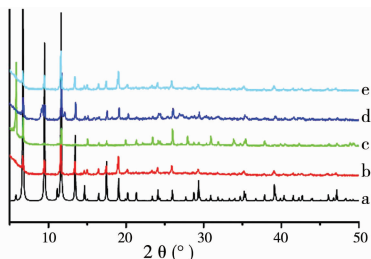


图 2 化合物 1 的模拟(a)、实验(b)、降解甲基橙后(c)、降解亚甲基蓝后(d)和降解罗丹明 B 后(e)的 XRD 谱图

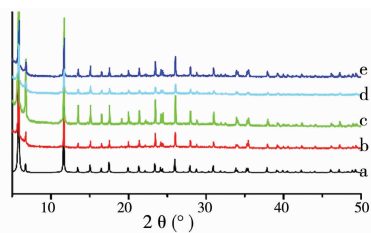


图 3 化合物 2 的模拟(a)、实验(b)、降解甲基橙后(c)、降解亚甲基蓝后(d)和降解罗丹明 B 后(e)的 XRD 谱图

## 2.3 化合物吸附降解水溶液中染料分子性质的研究

我们研究了化合物 1、2 和 3 对于水溶液中亚甲基蓝、罗丹明 B 和甲基橙染料分子的吸附降解性能.将 50 mg 的固体化合物置于小烧杯中,放入 10 mL、10 mg/L 的染料水溶液,在室温下充分搅拌,125 W 的 Hg 灯照射,使用紫外可见分光光度计测定不同的降解时间下溶液的紫外吸收曲线.取上清液不需要离心直接测试,测试完之后立刻倒回原来的器皿.如图 5(a-c)所示,随着时间的变化,亚甲基蓝溶液的最大吸收峰出现了明显的下降,70 min 后,化合物 1、2、3 对亚甲基蓝的降解率分别达到了 81.4%,98.3%,和 92.3%.图 6(a-c)给出了亚甲基蓝被降解前后水溶液的颜色对比,水溶液的颜色明显变浅了,经化合物 2 降解后亚甲基蓝水溶液几乎变为无色.图 5(d-f)给出了罗丹明 B 降解过程中的紫外吸收曲线.如图 5d 所示,在化合物 1 存在时,罗丹明 B 的紫外吸收曲线没有明显的下降,降解前后溶液颜色没有太大变化(图 6(d)).而化合物 2 对罗丹明 B 表现出了很好的降解效果,溶液中罗丹明 B 的最大吸收峰在 3 min 内出现了明显的下降,10 min 后罗丹明 B 的吸收峰的强度基本保持不变(图 5(e)),降解率达到 96.2%,这说明化合物 2 对罗丹明 B 的降解是在很短的时间内完成的.化合物 3 对罗丹明 B 也表现出降解效果,60 min 内大约 85.2% 的罗丹明 B 被降解掉(图 5(f)).化合物 2、3 降解罗丹明 B 前后溶液的颜色对比如图 6(e,f)所示.化合物 1、2、3 对甲基橙几乎没有降解效果(图 5(g-i)),降解前后甲基橙溶液的颜色也没发生明显变化(图 6(g-i)).

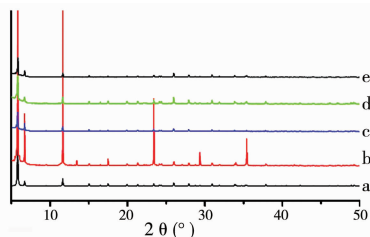


图 4 化合物 3 的模拟(a)、实验(b)、降解甲基橙后(c)、降解亚甲基蓝后(d)和降解罗丹明 B 后(e)的 XRD 谱图

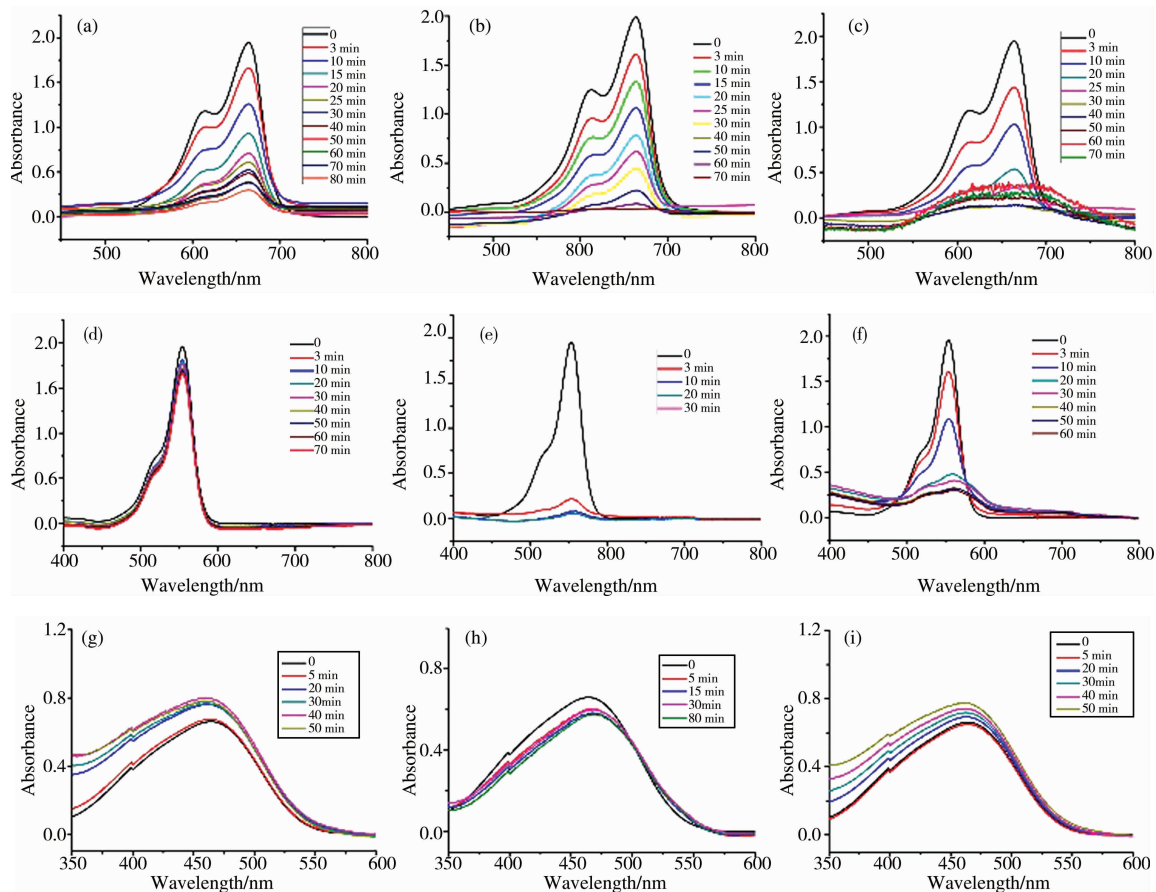


图 5 化合物 1 对亚甲基蓝(a)、罗丹明 B(d)、和甲基橙(g)水溶液降解的紫外可见吸收曲线;  
 化合物 2 对亚甲基蓝(b)、罗丹明 B(e)、和甲基橙(h)水溶液降解的紫外可见吸收曲线;  
 化合物 3 对亚甲基蓝(c)、罗丹明 B(f)、和甲基橙(i)水溶液降解的紫外可见吸收曲线

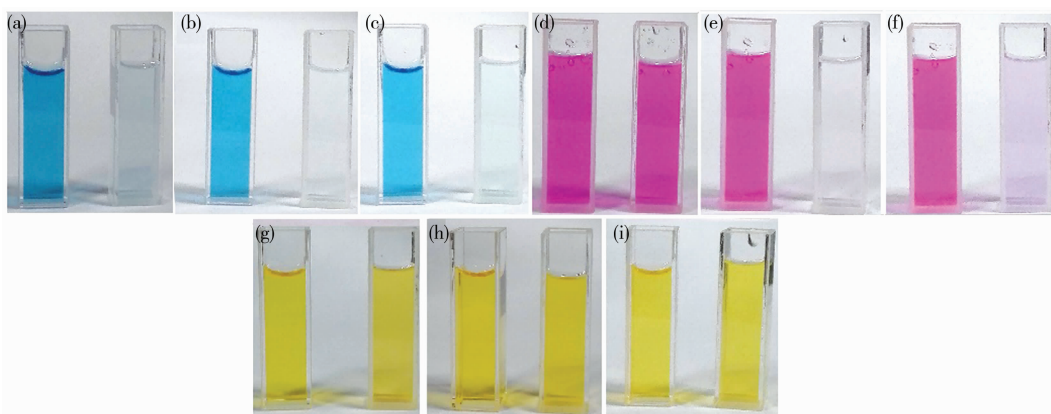


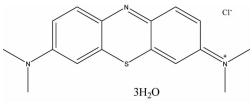
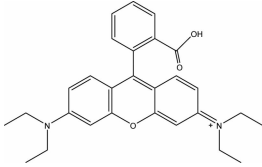
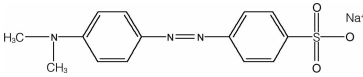
图 6 化合物 1 对亚甲基蓝(a)、罗丹明 B(d)、和甲基橙(g)水溶液降解前后的照片对比;  
 化合物 2 对亚甲基蓝(b)、罗丹明 B(e)、和甲基橙(h)水溶液降解前后的照片对比;  
 化合物 3 对亚甲基蓝(c)、罗丹明 B(f)、和甲基橙(i)水溶液降解前后的照片对比

#### 2.4 化合物的结构和光催化降解染料分子性能的比较

三个化合物是同构的. 化合物 1 骨架为电中性. 化合物 2 和 3 的框架结构与化合物 1 相同, 孔 A 被多酸阴离子( $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  或  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ) 占据, 孔 B 被结晶水分子与  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  阳离子占据. 由窗口的尺寸, 离子的尺寸可知,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  阳离子可以从窗口自由进出, 而多酸阴离子不能从窗口进出. 阳离子染料可以与  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  阳离子发生交换进入孔道中, 从而被降解. 由光催化降解实验可知, 化合物 2 和化合物 3 对尺寸大小合适的阳离子型染料亚甲基蓝和罗丹明 B 都表现出了很好的光催化降解效果, 而对阴离子型染料则没

有催化效果.

表 1 染料的结构和性能

名称	分子结构	最大吸收波长/nm	显色基团电荷性质	尺寸( $\text{\AA}^3$ )
亚甲基蓝		664	阳离子	$4.00 \times 7.93 \times 16.34$
罗丹明 B		554	阳离子	$5.6 \times 11.8 \times 15.9$
甲基橙		463	阴离子	$5.31 \times 7.25 \times 17.39$

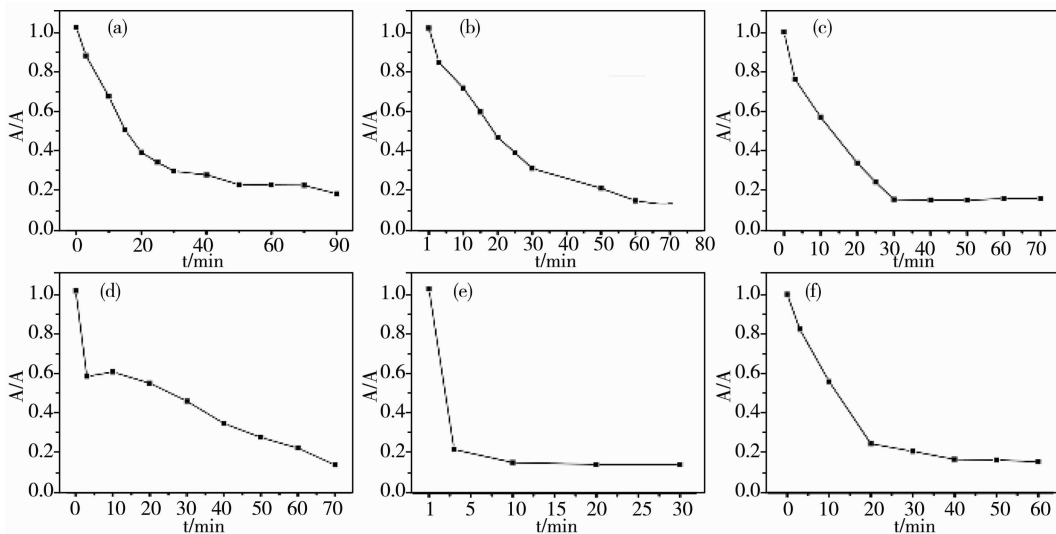


图 7 化合物 1 对亚甲基蓝(a)和罗丹明 B(d)水溶液的降解曲线;化合物 2 对亚甲基蓝(b)和罗丹明 B(e)水溶液的降解曲线;化合物 3 对亚甲基蓝(c)和罗丹明 B(f)水溶液的降解曲线

### 3 结论

本文通过水热法合成了化合物 1 和多酸基 MOFs 材料(化合物 2 和化合物 3). 使用 X-射线粉末衍射仪对化合物进行了表征. 我们研究了这三个化合物对亚甲基蓝、罗丹明 B、甲基橙三种染料分子的光催化降解性能. 研究表明, 化合物 2 和化合物 3 对亚甲基蓝和罗丹明 B 都表现出很好的光催化降解效果, 在染料废水处理方面存在着潜在的应用前景.

### 参 考 文 献

- [1] Adhikari B, Palui G, Banerjee A. Self-assembling tripeptide based hydrogels and their use in removal of dyes from waste-water[J]. *Soft Matter*, 2009, 5: 3452-3460.
- [2] Al-Ghouti M A, Khraisheh M A M, Allen S J, et al. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth[J]. *J Environ Manage*, 2003, 69: 229-238.
- [3] 杨雅楠, 曾甜甜, 何丽娜, 等. 罗丹明敏化 BiOCl 宽光谱响应光催化剂的制备及对苯酚的降解性能研究(英文)[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2018, 31(1): 35-44.
- [4] 邵珠旺, 蒲锡鹏, 张大凤, 等.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  光催化剂的制备及光解水制氢性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2018, 31(2): 87-90.

- [5] 尤欢,张同,韩长存. AuPd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂可控制备及其光催化分解水产氢性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2018,31(3):1-6.
- [6] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95: 69-96.
- [7] Bhatkhande D S, Pangarkar V G, Beenackers A A C M, et al. Photocatalytic degradation for environmental applications[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2001, 77: 102-116.
- [8] Rajeshwar K, de Tacconi N R, Chenthamarakshan C R. Semiconductor-based composite materials: preparation, properties and performance[J]. Chem Mater, 2001, 13(9): 2765-2782.
- [9] Jing T, Dai Y, Wei W, et al. Near-infrared photocatalytic activity induced by intrinsic defects in Bi<sub>2</sub>MO<sub>6</sub> (M = W, Mo)[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(34): 18596-18604.
- [10] Ksibi M, Rossignol S, Tatibouët J M, et al. Synthesis and solid characterization of nitrogen and sulfur-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts active under near visible light[J]. Mater Lett, 2008, 62: 4204-4206.
- [11] Zhang Q H, Fan W G, Gao L. Anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles immobilized on ZnO tetrapods as a highly efficient and easily recyclable photocatalyst[J]. Appl Catal B Environ, 2007, 76: 168-173.
- [12] Wang C C, Jing H P, Wang P, et al. Series metal-organic frameworks constructed from 1,10-phenanthroline and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid; Hydrothermal synthesis, luminescence and photocatalytic properties[J]. Journal of Molecular Structure, 2015, 1080: 44-51.
- [13] Wang H, Yuan X, Wu Y, 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.
- [14] 胡长文,王恩波,梁红. 杂多酸的催化技术进展[J]. 现代化工, 1992, 10(4): 36-40.
- [15] Li J S, Wang Y, Liu C H, et al. Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution[J]. Nat Commun, 2016, 7: 11204-11211.
- [16] Maurin G, Serre C, Cooper A, et al. The new age of MOFs and of their porous-related solids[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(11): 3104.
- [17] Sun C Y, Liu S X, Liang D D, et al. Highly stable crystalline catalysts based on a microporous metal-organic framework and polyoxometalates[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 1883-1888.

## Photocatalytic Degradation of Dyes by Polyoxometalate-based MOFs

MENG Xing ZOU Yan-hong ZHANG Yu-yun WANG Lu-song

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

**Abstract** Metal-Organic Framework materials (MOFs) HKUST-1 (compound 1), Polyoxometalate-based MOFs [Cu<sub>2</sub>(BTC)<sub>4/3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>[HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] · (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O (compound 2), and [Cu<sub>2</sub>(BTC)<sub>4/3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>[HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] · (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O (compound 3) were synthesized by hydrothermal method. The purity of the samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD). Methylene blue, rhodamine B and methyl orange, with different sizes and different charges were chosen for photocatalytic degradation experiments. The results showed that compounds 2 and 3 had good photocatalytic degradation effect on methylene blue and Rhodamine B, and had potential application prospect in dye wastewater treatment.

**Key words** Polyoxometalates; MOFs; dyes; photocatalysis; degradation