

# ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF 催化剂的制备及其 光催化性能研究

李翠林, 白高峰, 马润杰, 曾梅梅, 何倩, 王华, 李星  
(兰州文理学院 化工学院, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 文章设计合成出一种新型复合光催化剂 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF, 用 FT-IR、XRD、SEM 和 TG 对催化剂的结构、形貌和热稳定性进行了表征; 研究了复合材料 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF 对有机染料甲基橙的光催化降解性能; 依据光电表征结果和自由基淬灭实验, 探究了光催化反应可能的机理。研究结果显示: 经模拟太阳光照射 120min 后, 复合光催化剂 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF 对 10mg/L 的甲基橙水溶液的降解率达到 78.68%, 分别是单一 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Cu-MOF 的 2.59 倍和 1.34 倍, 经过 4 次循环实验后, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF 对甲基橙降的光催化降解率仅下降了 3.70%。ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Cu-MOF 的结合增加了催化活性位点, 提高了可见光的利用效率, 这有利于载流子在异质界面的聚集和快速分离, 使复合光催化剂具有优异的光催化活性和稳定性。

**关键词:** ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Cu-MOF; 甲基橙; 光催化; 降解

**中图分类号:** O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-9659(2024)04-0011-09

由于工业废水和生活污水的排放, 海洋和湖泊水域都受到一定有机污染物的污染。其中, 有机染料在水中具有存在时间长、范围广、危害大、降解难等特点<sup>[1]</sup>。因此, 探索一种高效、环保的技术消除水体中的有机染料是研究者们关注的热点<sup>[2-3]</sup>。近年来, 光催化技术因绿色环保、安全高效、能耗低等优点, 在有机染料废水处理中具有广阔的应用前景<sup>[4-7]</sup>。

磁性可分离尖晶石铁氧体 (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 具有带隙窄、可见光响应高、理化稳定性好等特点, 在光催化领域具有广泛的应用<sup>[8-11]</sup>。然而, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 存在易团聚、载流子分离效果差、光生电子空穴寿命短、量子效率低等缺点, 影响了其光催化性能, 限制了其应用范围<sup>[12-13]</sup>。研究表明, 将 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与其他半导体结合, 构建异质结是提高光催化剂活性的有效方法<sup>[14]</sup>。例如, 陶继尧以醋酸锌为锌源, 氯化铁为铁源, 采用一步溶热法合成了均匀的爆米花状 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ZFO) 纳米球, 粒径约为 300nm<sup>[15]</sup>, 他利用连续离子层吸附 (SILAR) 方法将硫化镉纳米粒子 (CdS NPs) 填充到爆米花球状 ZFO 的孔隙中, 制备了 ZFO/CdS NPs 异质结光催化剂, 研究了硫化镉的负载模式和 SILAR 循环次数对催化性能的影响。结果表明: 经过四次 SILAR 循环后, FS4-ZFO/CdS NPs 的光催化性能良好。可见光照射 60min 后, FS4-ZFO/CdS NPs 对 10mg/L RhB 溶液的降解率为 56.44%。李祥等人通过把尺寸可控的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米颗粒与 SnS<sub>2</sub> 复合, 构建具有磁性的二元 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SnS<sub>2</sub> 异质结催化剂体系<sup>[16]</sup>。光催化降解 RhB 实验结果显示 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SnS<sub>2</sub> 二元异质结的光催化效率是单一 SnS<sub>2</sub> 的 1.8 倍, 同时该研究利用 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 磁性, 增强了复合光催化剂的重复利用率。范顶等人通过自组装法制备了 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合材料, 研究其对 Red24 的光催化降解活性<sup>[17]</sup>。结果表明, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 之间异质结的构建促进了电荷的快速转移, 降低电子-空穴对的复合效率, 从而增强 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的光催化活性, 且能够通过磁分离将光催化剂回收利用。娄向东等人通过沉淀法将具有碳纤维原始结构的 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 进行复合制得 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合光催化剂<sup>[18]</sup>。该研究结果表明: ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒紧密接触并都附着在碳纤维

[收稿日期] 2024-01-31

[修回日期] 2024-02-29

[基金项目] 兰州文理学院 2022 年校级教学质量提升项目 (2022-ZL-jxt-d-01)。

[作者简介] 李翠林 (1973-), 女, 教授, 主要从事催化剂的合成与性能方面研究, E-mail: 531854054@qq.com。

的表面,有利于电子-空穴对的有效分离,增加了参与催化的活性空穴的数量,提高了催化剂的光稳定性和可回收性。田志茗等人通过浸渍法制备了 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SBA-15}$ 催化剂<sup>[19]</sup>,表征结果显示:制备的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SBA-15}$ 催化剂较 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 具有较窄的带隙,显著增强了 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 对可见光的吸收,从而提高对太阳光利用效率,增强光催化活性。

文章成功设计合成了一种新型复合光催化剂 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Cu-MOF}$ ,并对其结构和形态进行了表征。研究了 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Cu-MOF}$ 对甲基橙(MO)的光催化降解性能。通过自由基捕获实验和光电性能测试,探究了 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Cu-MOF}$ 光催化降解MO反应可能的机理。

## 1 实验部分

通过溶剂热法分别合成了 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒和规整八面体结构的Cu-MOF,通过简单的机械研磨成功合成复合光催化剂 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Cu-MOF}$ 。通过用FT-IR、XRD、SEM和TG对催化剂的结构、形貌和热稳定性进行了表征,研究 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Cu-MOF}$ 光催化降解MO的活性。

### 1.1 催化剂的合成

制备 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Cu-MOF}$ 所用的试剂均为分析纯(购自上海麦克林生化科技有限公司)。这些试剂未经处理,直接使用。

#### 1.1.1 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的合成

在20mL乙二醇中溶解4mmol的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和6mmol的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,标记为液体A;在10mL乙二醇中溶解9mmol乙酸钠,标记为液体B;然后将液体B滴加到持续搅拌的液体A中,继续搅拌30min。将混合液转移到50mL反应釜的聚四氟乙烯内衬中,180℃下加热18h,过滤、洗涤、干燥,得到的固体在马弗炉中500℃煅烧5h,得到红棕色的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 固体。

#### 1.1.2 Cu-MOF的合成

0.557g的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、0.2555g聚乙烯吡咯烷酮和0.4404g均三苯甲酸置于烧杯中,再将15mL去离子水、10mL乙醇和5mL的DMF缓慢加入到烧杯中,在室温下搅拌溶解。将烧杯中的溶液转移到高压反应釜中,放入烘箱中,90℃下保持24h,冷却至室温,离心分离出固体,用DMF和无水乙醇洗涤,在60℃真空干燥箱中干燥10h,得到蓝色粉末Cu-MOF。

#### 1.1.3 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Cu-MOF}$ 的合成

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Cu-MOF}$ 复合光催化剂是将 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 和Cu-MOF按4:1的质量比称量后放入玛瑙研钵中充分研磨得到的。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Cu-MOF}$ 的合成过程如图1所示。

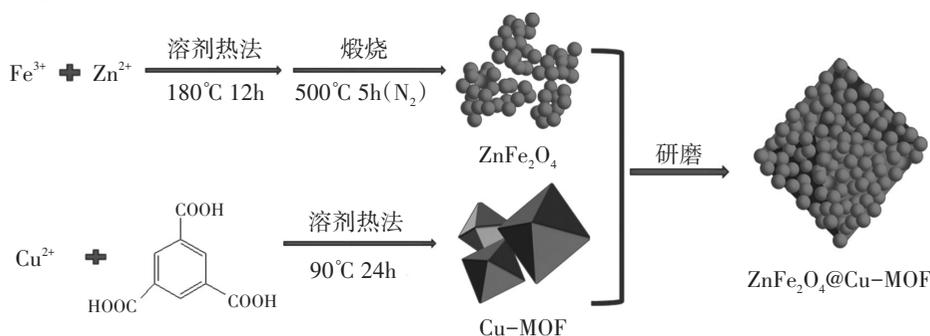


图1  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Cu-MOF}$ 的合成过程示意图

### 1.2 催化剂结构表征

LIDA-20 傅立叶变换红外光谱仪(岛津仪器(苏州)有限公司);Rigaku D/Max-2400 粉末XRD衍射仪(日本岛津公司);MIRA LMS扫描电子显微镜(SEM)(捷克Tescan公司);热重分析仪(TGA)(美国PerkinElmer公司)。

### 1.3 光电性能测试

在电化学工作站(CHI660D,上海辰华仪器有限公司)上使用标准三电极系统测试催化剂的光电性能。

光照射采用 BBZM-III 380 ~ 800nm 氙灯(350W,中国安徽博贝照明电器厂)。涂有光催化剂的 FTO 玻璃电极作工作电极,铂片电极作对电极,Ag/AgCl 电极作参比电极。0.2mol·L<sup>-1</sup>的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液作为电解质溶液,进行电化学阻抗、光电流响应和 Mott-Schottky 曲线测量。

#### 1.4 光催化降解实验

通过在可见光下光催化降解 MO(购自上海麦克林公司),研究所制备催化剂的光催化活性。在每次实验中,将 7mg 催化剂分散在 35mL 质量浓度为 10mg/L 的 MO 水溶液中,并在暗箱中搅拌半小时以达到吸附-解吸平衡。光催化降解反应在光化学反应仪(BL-GHX-V,上海比朗仪器制造有限公司)中进行。在反应过程中,每隔 10min 取样品 5mL,离心后取上清液,通过紫外可见分光光度计(UV-2600,苏州岛津仪器有限公司);在 MO 最大吸收波长 464nm 处,测得 10mg/L MO 溶液的吸光度为 A<sub>0</sub>,测定其他样品的吸光度 A<sub>t</sub>,MO 的降解率 η 由式(1)计算得出<sup>[20]</sup>。

$$\eta = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

通过自由基淬灭实验确定在光催化反应中起主要作用的活性基团,并推导反应机理。分别用对苯醌(BQ)、乙二胺四乙酸盐(EDTA-2Na)、硝酸银(SN)和异丙醇(IPA)作为超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )、h<sup>+</sup>、e<sup>-</sup>和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的淬灭剂。在相同的反应条件下,向光催化反应体系中加入浓度为 1mmol/L 的不同活性种类淬灭剂,超声分散均匀后,在光化学反应仪中进行光催化反应,比较加入淬灭剂前后 MO 的降解效率。

## 2 结果与讨论

通过分析 FT-IR、XRD、SEM 和 TGA 对催化剂的结构、形貌和热稳定性的表征结果可知,复合催化剂 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF 成功合成。通过光电性能表征结果,分析复合催化剂的光吸收能力、电子和空穴的分离效率,确定其能带位置。结合自由基淬灭实验结果,确定光催化体系中的主要活性物种,推导光催化过程的基本原理。

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 结构和形态表征

通过红外光谱对 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Cu-MOF 和 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF 的官能团进行了表征,结果如图 2(a)所示。ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的红外光谱在 544cm<sup>-1</sup>处的特征峰归属于四面体位置中 Fe-O 键的伸缩振动,而 430cm<sup>-1</sup>处的特征峰则归属于八面体位置中 Zn-O 的伸缩振动<sup>[21]</sup>。Cu-MOF 的红外光谱在 1565 ~ 1680cm<sup>-1</sup>处出现了羧基中羰基的不对称伸缩振动峰;在 1370 ~ 1455cm<sup>-1</sup>处出现了羧基中羰基的对称伸缩振动峰,在 725cm<sup>-1</sup>处显示了苯环的间位取代峰;480cm<sup>-1</sup>处的特征峰是 Cu-O 的伸缩振动峰<sup>[22]</sup>。这充分说明均三苯甲酸与金属铜通过 Cu-O 键形成了络合物,表明 Cu-MOF 的成功制备。由于 Cu-MOF 的含量较小,在复合材料 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF 的红外谱图上,Cu-MOF 的特征吸收峰并不明显。

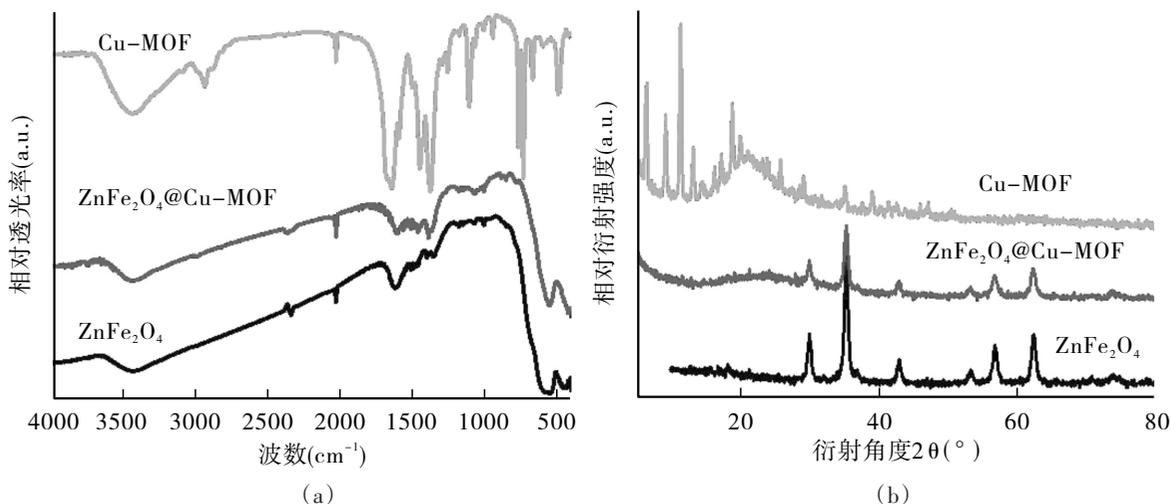


图2 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Cu-MOF和ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF的FT-IR谱图(a)和XRD谱图(b)

通过XRD确定所制备光催化剂的晶体结构,结果如图2(b)所示。 $ZnFe_2O_4$ 的谱图中在 $30.0^\circ$ 、 $35.4^\circ$ 、 $42.9^\circ$ 、 $53.3^\circ$ 、 $56.7^\circ$ 和 $62.4^\circ$ 处有明显的衍射峰,分别对应于立方尖晶石结构的 $ZnFe_2O_4$ 的(220)(311)(400)(422)(511)和(440)晶面(JCPDS 89-1010),说明产物结晶度良好<sup>[15]</sup>。 $Cu-MOF$ 的XRD谱图中在 $2\theta = 6.6^\circ$ 、 $9.3^\circ$ 、 $11.5^\circ$ 、 $13.3^\circ$ 、 $14.5^\circ$ 、 $18.9^\circ$ 、 $20.1^\circ$ 、 $25.8^\circ$ 和 $29.3^\circ$ 处的特征衍射峰,分别对应 $Cu-MOF$ 的(200)(220)(222)(400)、(420)(440)(442)(731)和(751)晶面(CCDC 280092)<sup>[23]</sup>。由于 $Cu-MOF$ 在复合材料中的含量较少,在 $ZnFe_2O_4@Cu-MOF$ 的谱图中, $Cu-MOF$ 的特征峰并不明显。

用扫描电镜对 $ZnFe_2O_4$ 、 $Cu-MOF$ 和 $ZnFe_2O_4@Cu-MOF$ 的形貌进行表征。从图3可以看出, $ZnFe_2O_4$ 是直径为600nm左右的颗粒;单个 $Cu-MOF$ 晶体为表面光滑的规整的八面体结构; $ZnFe_2O_4@Cu-MOF$ 复合材料是 $ZnFe_2O_4$ 纳米颗粒均匀包裹在八面体的 $Cu-MOF$ 表面。这样的结构能为光催化系统提供较大的比表面积和大量的催化反应活性位点,使复合材料的光催化性能得到明显提升。同时, $Cu-MOF$ 和 $ZnFe_2O_4$ 之间的紧密接触有利于光生电子和空穴在半导体界面之间的传递,可有效防止电子和空穴的复合,进一步提升电子和空穴的利用效率,从而提升复合材料的光催化活性。

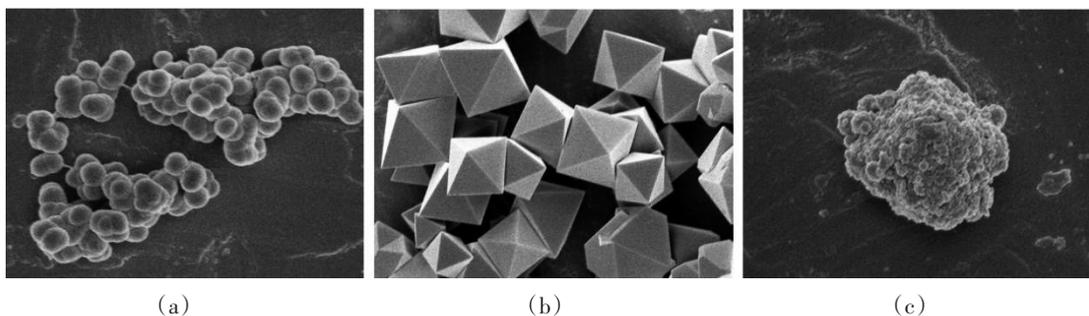


图3  $ZnFe_2O_4$ (a)、 $Cu-MOF$ (b)和 $ZnFe_2O_4@Cu-MOF$ (c)的扫描电镜图像

热重分析用于研究材料的热稳定性。 $Cu-MOF$ 的热重分析结果如图4所示。

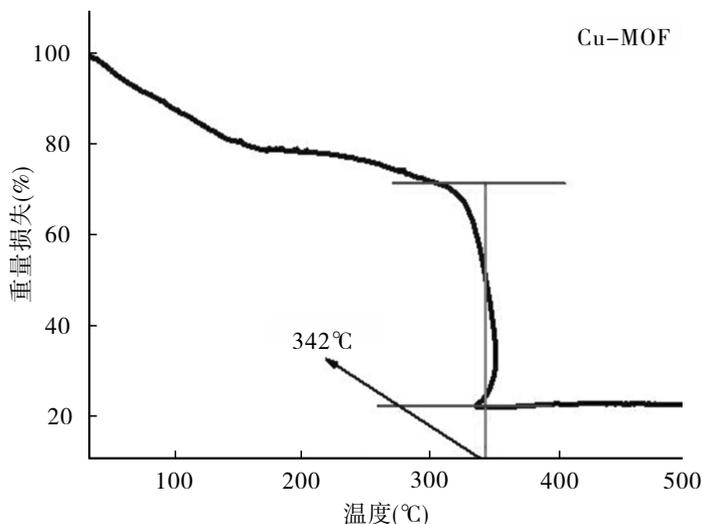


图4  $Cu-MOF$ 的热重分析曲线

由图4可见, $Cu-MOF$ 的第一次热分解发生在约 $100^\circ C$ 之前,这是样品脱水所致;第二次是在 $100 \sim 340^\circ C$ 之间,是由溶剂的挥发和部分较弱的键断裂造成的;第三次失重发生在约 $342^\circ C$ 处,这时配体完全分解,有机骨架坍塌,材料快速分解。由此可见 $Cu-MOF$ 在光催化降解反应发生的温度范围内可以稳定存在,可以保证光催化反应的顺利进行,具有较好的热稳定性。

### 2.1.2 光学和电化学表征

材料的光学和电学特性是影响其催化活性的主要因素。为了进一步研究两种半导体材料,在 $ZnFe_2O_4@Cu-MOF$ 复合催化剂中的协同效应,对 $ZnFe_2O_4$ 、 $Cu-MOF$ 和 $ZnFe_2O_4@Cu-MOF$ 进行光学和光电化学性能测试。由紫外-可见光漫反射光谱分析所制备催化剂的光吸收特性(图5)。如图5(a)所示, $ZnFe_2O_4$ 的吸收带边缘为

691nm, Cu-MOF在可见和紫外光范围内均有部分吸收,两种材料复合后, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF对光的吸收强度略有减弱,但对可见光吸收范围显著扩大。ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Cu-MOF的带隙可用Kubelka-Munk式(2)计算,其中 $h$ 是普朗克常数, $\nu$ 是光子频率, $E_g$ 是带隙能, $A$ 是常数<sup>[24]</sup>。 $n$ 取决于电子跃迁的性质,直接带隙和间接带隙半导体的 $n$ 值分别等于1/2或2<sup>[25-26]</sup>。从图5(b)可以看出, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Cu-MOF的 $E_g$ 值分别为2.04eV和2.76eV。

$$(ah\nu)^{2/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

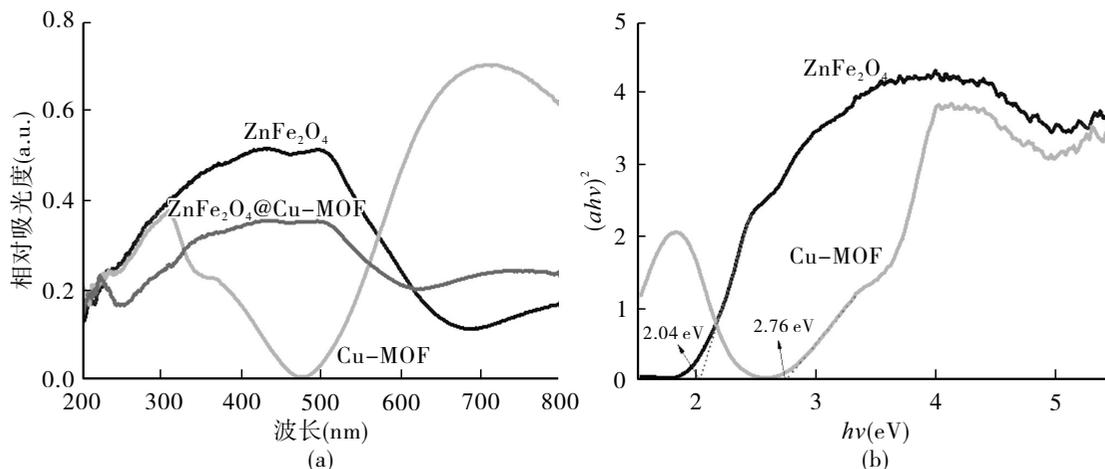


图5 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Cu-MOF和ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF的紫外-可见光漫反射光谱(a), ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Cu-MOF的带隙(b)

通过莫特-肖特基曲线确定 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Cu-MOF的能带结构。如图6所示, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Cu-MOF的曲线斜率均为正值,表明两者都是 $n$ 型半导体。从莫特-肖特基曲线做切线,可以确定 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的 $E_{CB}$ 和Cu-MOF的LUMO能级分别为-0.53eV和-0.85eV(vs. NHE)。通过式(3)计算得出 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的 $E_{VB}$ 和Cu-MOF的和HOMO能级分别为1.51eV和1.91eV(vs. NHE)<sup>[24]</sup>。

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3)$$

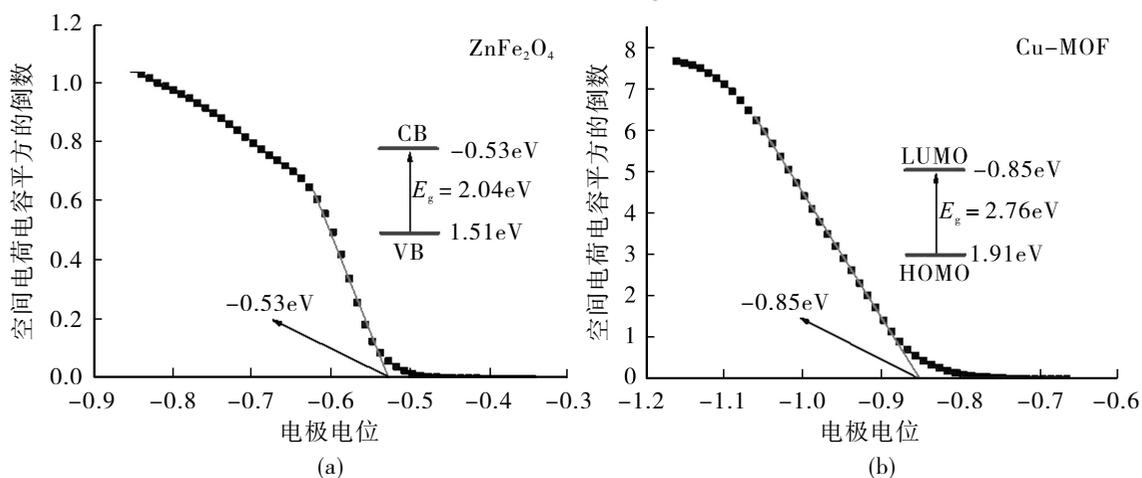


图6 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Cu-MOF的莫特-肖特基曲线

为了进一步探究复合光催化剂性能提高的原因,利用电化学阻抗光谱(EIS)和瞬态光电流响应测试来分析所合成 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Cu-MOF和 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF中光生载流子的分离和转移效率。

图7(a)显示了各种催化剂的EIS曲线。众所周知, Nyquist曲线中半圆半径越小,表明光催化剂的电荷转移电阻越小<sup>[27]</sup>。ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF的Nyquist半径明显小于 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Cu-MOF的半径,表明 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF电极上电荷传输速率最快。这说明在 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Cu-MOF之间的异质界面有利于复合材料电荷转移电阻显著降低,从而增强了光催化活性。

图7(b)为不同催化剂在循环控制开关灯情况下的光电流强度-时间曲线。可以看到三种催化剂在光照下光电流密度保持相对稳定,而关灯之后,光电流迅速降低,这说明催化剂对光具有快速响应性能。其

中,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@Cu-MOF$  表现出最强的光电流响应, 显著高于单独的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $Cu-MOF$ . 这说明  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $Cu-MOF$  的复合, 使得催化剂中电荷的分离和转移效率得到有效改善, 瞬态光电流显著增强。

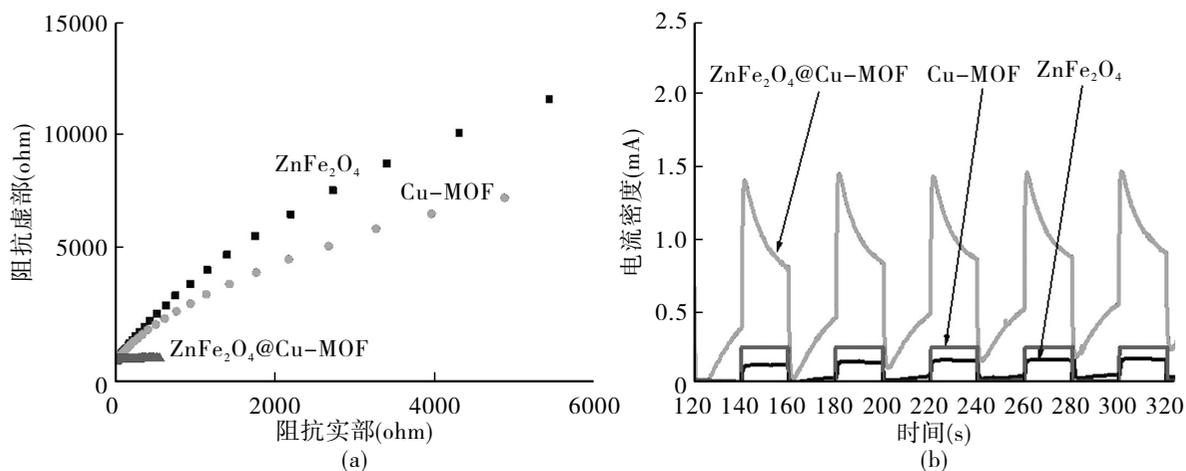


图7  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 、 $Cu-MOF$  和  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@Cu-MOF$  的电化学阻抗谱(a)和光电流响应谱(b)

紫外可见漫反射光谱、电化学阻抗光谱和瞬态光电流响应实验均表明,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $Cu-MOF$  的成功复合不仅扩展了催化剂对可见光的吸收范围, 而且提高了光生载流子的分离、转移和利用效率。因此,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@Cu-MOF$  复合催化剂的光催化活性得到显著提升。

## 2.2 光催化性能评价

将不同光催化剂降解 MO 的结果进行对比, 结果如图 8(a) 所示。在 120min 内,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $Cu-MOF$  对 MO 的降解率分别达到 30.36% 和 58.72%。在相同条件下,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@Cu-MOF$  对 MO 的光催化降解效率可达到 78.68%, 分别是单一  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $Cu-MOF$  的 2.59 倍和 1.34 倍。这是由于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@Cu-MOF$  复合材料的比表面积远大于纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $Cu-MOF$ , 两者的复合增加了反应活性位点, 促进了反应物的吸附及产物的扩散。此外, 两者的复合, 促进了光生载流子的分离和迁移, 提高了可见光的利用效率, 有利于光催化活性的增强。这和之前的表征结果一致。实验表明, 在没有光催化剂的情况下, 在可见光照射下, MO 几乎不会降解。

通过多次使用  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@Cu-MOF$  进行 MO 光降解反应来证实合成的复合光催化剂的循环稳定性。从图 8(b) 中可以看出, 在相同条件下进行了四次重复光催化降解试验后,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@Cu-MOF$  对 MO 的光催化降解率仅下降了 3.70%, 活性没有明显降低。这说明合成的复合光催化剂具有良好的光催化稳定性和热稳定性, 可以重复使用, 这与热重表征结果一致。

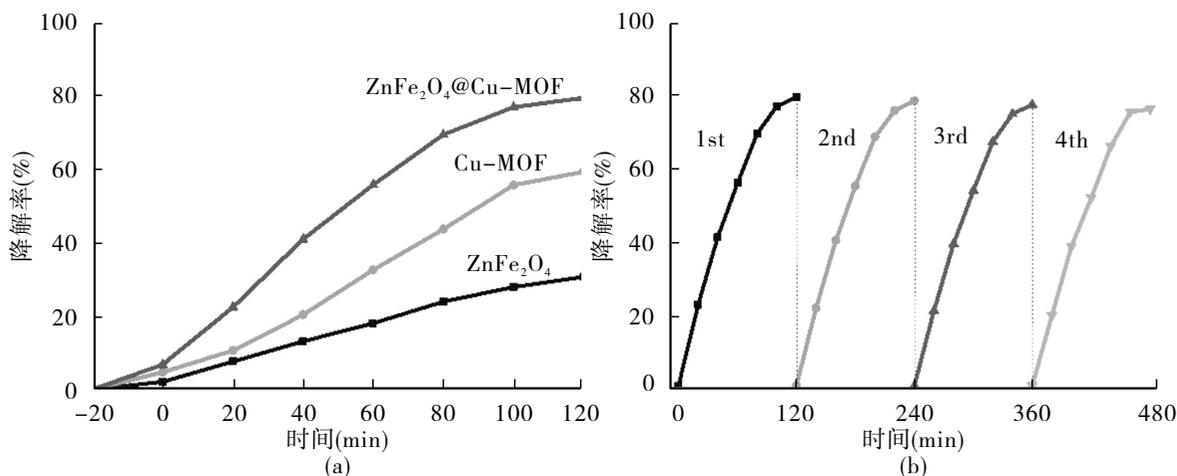


图8  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 、 $Cu-MOF$  和  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@Cu-MOF$  对 MO 的光催化降解效率(a)和  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@Cu-MOF$  的循环性能测试(b)

光电性能测试和光催化性能评价结果均可以证实,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $Cu-MOF$  的复合增加了催化活性位点, 有效扩大了材料对可见光的响应范围, 抑制了载流子的复合, 提高了载流子的分离效率和转移效率, 因此, 光

催化性能得到显著的提升,而且复合材料具有重复使用价值。

### 2.3 机理探索

为了阐明 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF 光催化降解 MO 的反应机理,采用自由基猝灭实验确定光催化体系中的主要活性物种,结果如图 9 所示。BQ 的加入使 MO 的降解率降低到 32.0%,明显抑制了 MO 的降解,说明  $\cdot\text{O}_2^-$  是在该光催化反应中起作用的主要活性物质。当在反应体系中加入 EDTA-2Na 时,光催化降解反应也受到抑制,MO 的降解率下降到 50.3%,说明  $\text{h}^+$  也参与了有机物的降解。当反应体系中加入 SN 时,MO 的降解率仅下降到了 69.30%,说明未来与氧气反应的少量  $\text{e}^-$  也参与了降解反应。加入 IPA 后,MO 的降解速率基本不变,可以推测体系中不存在  $\cdot\text{OH}$ 。因此,在 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF 光催化降解 MO 的反应过程中,  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\text{h}^+$  是主要的活性物种,少量的  $\text{e}^-$  也发挥了作用。

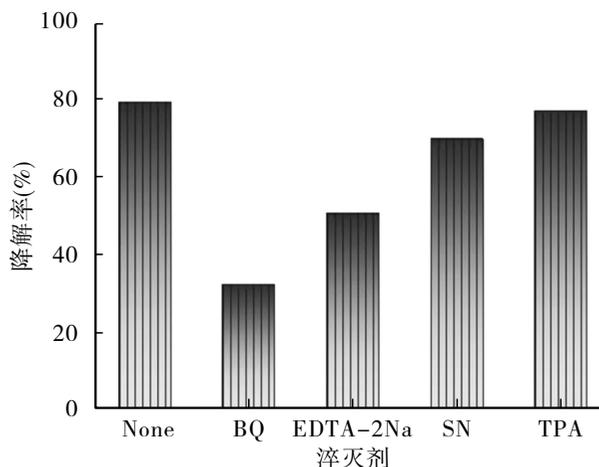


图 9 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF 光催化降解 MO 的自由基猝灭实验

根据 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Cu-MOF 的带隙以及能级的位置,结合活性物质猝灭实验结果,可以推测出 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF 复合材料光催化降解 MO 可能的反应机理。如图 10 所示,在可见光照射下,ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Cu-MOF 分别产生  $\text{e}^-$  和  $\text{h}^+$ 。Cu-MOF 的 LUMO 能级比 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的  $E_{\text{CB}}$  更低,在电位差的驱动下,  $\text{e}^-$  从 Cu-MOF 的 LUMO 能级转移到 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的  $E_{\text{CB}}$ ,Cu-MOF 的 HOMO 能级比 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的  $E_{\text{VB}}$  更高,  $\text{h}^+$  在电位差驱动下从 Cu-MOF 的 HOMO 能级转移到 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的  $E_{\text{VB}}$ ,导致  $\text{e}^-$  和  $\text{h}^+$  分别聚集在 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的  $E_{\text{CB}}$ 、 $E_{\text{VB}}$  上。

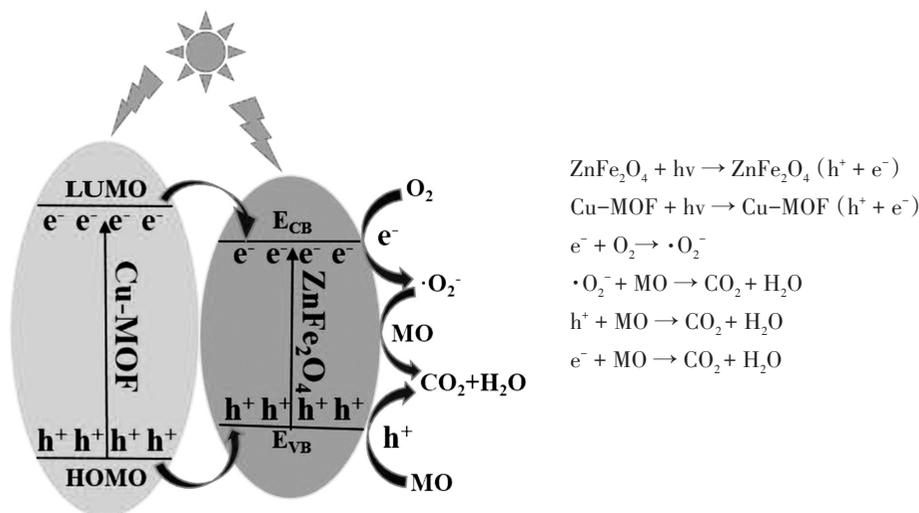


图 10 光催化降解反应机理

由于 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的  $E_{\text{VB}}$  小于  $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$  的电极电位 ( $-0.33\text{eV vs. NHE}$ ),在 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的  $E_{\text{CB}}$  上积聚的  $\text{e}^-$  能与吸附在催化剂上的  $\text{O}_2$  反应,形成高活性的  $\cdot\text{O}_2^-$ 。但 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的  $E_{\text{VB}}$  也小于  $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  的电极电位 ( $+2.40\text{eV vs. NHE}$ ),ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的  $E_{\text{VB}}$  上积聚的  $\text{h}^+$  无法与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成更高活性的  $\cdot\text{OH}$ 。最后,体系中产生的  $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$  以及少量  $\text{e}^-$  同时

参与降解反应,将MO分解成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O等小分子。

### 3 结论

本研究设计并合成了一种新型的复合光催化剂ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF,并对催化剂的结构、形貌、热稳定性及光电性能进行了表征。由SEM可知,ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>单体为直径在600nm左右的纳米颗粒,Cu-MOF为表面光滑的规整的八面体结构晶体,这与IR和XRD的表征结果相一致。ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒均匀地包裹在Cu-MOF八面体的表面,形成了复合光催化剂ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF,这样的结构能为光催化系统提供较大的比表面积和较多的催化活性位点,同时,Cu-MOF和ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>之间的紧密接触有利于光生电子和空穴在半导体界面之间的传递,可有效防止电子和空穴的复合,从而进一步提升电子和空穴的利用效率,提升复合材料的光催化活性。紫外可见漫反射光谱、电化学阻抗光谱和瞬态光电流响应实验结果表明,ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Cu-MOF的成功复合不仅扩展了催化剂对可见光的吸收范围,而且提高了光生载流子的分离、转移和利用效率。因此,ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF复合催化剂的光催化活性得到显著提升。光催化研究结果表明,在ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF作用下,MO溶液(10mg/L)在120min内的光催化降解率达到78.68%,分别是单一ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Cu-MOF的2.59倍和1.34倍,经过4次循环试验后,该复合光催化剂作用下,MO的降解率仅下降了3.70%。通过静电相互作用结合,可见ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Cu-MOF之间具有明显的异质界面,ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Cu-MOF复合后增加了材料的比表面积,降低了电荷转移电阻,有效促进电子和空穴分离和转移,使得复合催化剂和单一ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Cu-MOF比较,具有更多的催化活性位点,更宽的可见光吸收范围和更快的载流子分离效率,从而提高了复合材料ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF光催化降解MO的活性和稳定性。这为设计实惠、高效的可见光光催化剂提供新的思路。

### 参考文献:

- [1] FORGACS E, CSERHATI T, OROS G. Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: A Review[J]. *Environment International*, 2004, 30(07): 953-971.
- [2] 张悦. 印染废水处理技术的研究进展[J]. *纺织科学与工程学报*, 2020, 37(03): 102-109.
- [3] 舒金锴, 杨跃武, 黄宇勤, 等. 印染废水处理技术研究综述[J]. *造纸装备及材料*, 2022, 51(08): 141-143
- [4] NATARAJAN S, BAJAJ H C, TAYADE R J. Recent Advances based on the Synergetic Effect of Adsorption for Removal of Dyes from Waste Water Using Photocatalytic Process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 65: 201-222.
- [5] LI C, ZHAI Q, LIU W, et al. Facile Fabrication of CdS/Cu-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction for Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue[J]. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, 2023, 34(23): 1659.
- [6] NAZIR A, HUO P, WANG H, et al. A Review on Plasmonic-based Heterojunction Photocatalysts for Degradation of Organic Pollutants in Wastewater[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(15): 6474-6515.
- [7] 姜淑坤, 孟祥哲. 探究光催化技术在水体污染物去除中的应用——以石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)为例[J]. *农业与技术*, 2020, 40(13): 26-28.
- [8] 张嘉, 张立新. 中空铁酸锌纳米材料的制备及其光催化性能[J]. *现代化工*, 2015, 35(02): 91-94.
- [9] 田志茗, 常悦. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的制备及光催化性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(10): 1891-1897.
- [10] FENG J, ZHANG Z, GAO M, et al. Effect of the Solvents on the Photocatalytic Properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Fabricated by Solvothermal Method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 223: 758-761.
- [11] 侯桂芹, 李云凯, 王晓燕. 铁酸锌作为光催化剂的研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(01): 51-57.
- [12] 张启伟. 纳米铁酸锌的共沉淀法制备及其光催化性能[J]. *大连交通大学学报*, 2018, 39(02): 99-102.
- [13] YAO Z, ZHANG Y, HE Y. Synthesis of Hierarchical Dendritic Micronano Structure ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Photocatalytic Activities for Water Splitting[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24(08): 1112-1116.
- [14] 张亚杰, 陆金仁, 包木太, 等. ZFO/TNAs复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(01): 90-94.
- [15] 陶继尧. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基异质结的制备及其光催化性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- [16] 李祥, 王晶, 李兴华, 等. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SnS<sub>2</sub>异质结的构建及光催化性能研究[J]. *电子显微学报*, 2022, 41(03): 226-233.
- [17] 刘光, 樊萌萌, 文晓江, 等. BiVO<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>同型异质结光阳极的构筑及其光电催化分解水性能[J]. *无机化学学报*, 2023, 39(01): 23-31.
- [18] 姜向东, 魏崇, 李炳鑫, 等. C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>复合材料的可见光催化性能研究[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*,

- 2019, 47(05): 78-84.
- [19] 田志茗,常悦. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SBA-15 制备及光催化降解亚甲基蓝[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(05): 76-82.
- [20] 郭冀峰,李靖,孙泽鑫,等. Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Cu-BiVO<sub>4</sub> p-n 异质结的制备及其增强可见光催化降解四环素性能[J]. 中国环境科学, 2022, 42(02): 146-159.
- [21] 李鹏. 银/卤化银体系修饰铁酸锌材料的制备及其光催化性能的研究[D]. 成都:西南交通大学, 2021.
- [22] 张连印. 金属铜和配体均三苯甲酸配位聚合物材料的离子液体热合成、结构及性能研究[D]. 太原:太原理工大学, 2007.
- [23] YU H, WU H, TIAN X, et al. A Nano-sized Cu-MOF with High Peroxidase-like Activity and Its Potential Application in Colorimetric Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Glucose [J]. RSC Advances, 2021, 11(43): 26963-26973.
- [24] XIAO T, TANG Z, YANG Y, et al. In Situ Construction of Hierarchical WO<sub>3</sub>/G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Hollow Microspheres as a Z-scheme Photocatalyst for The Degradation of Antibiotics[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 417-428.
- [25] BALIARSINGH N, MOHAPATRA L, PARIDA K. Design and Development of a Visible Light Harvesting Ni-Zn/Cr-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> LDH System for Hydrogen Evolution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(13): 4236-4243.
- [26] ZHANG H, LV X J, LI Y M, et al. P25-graphene Composite as A High Performance Photocatalyst[J]. ACS Nano, 2010, 4(01): 380-386.
- [27] SUN W, DONG Y, DING Y, et al. Crystal Facet Engineering of BiVO<sub>4</sub>/CQDs/TPP with Improved Charge Transfer Efficiency for Photocatalytic Water Oxidation[J]. Chem. Eng. J, 2022, 430: 132872.

## Preparation and Photocatalytic Performance of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF

LI Cui-lin, BAI Gao-feng, MA Run-jie, ZENG Mei-mei, HE Qian, WANG Hua, LI Xing

(College of Chemical Engineering, Lanzhou University of Arts and Sciences, Lanzhou, Gansu, 730000, China)

**Abstract:** In this paper, a novel composite photocatalyst ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF was synthesized. The structure, morphology and thermal stability of the catalyst were characterized by FT-IR, XRD, SEM and TG. The photocatalytic degradation performance of the composite ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF for organic dye methyl orange was studied. The possible mechanism of photocatalytic reaction was investigated on the basis of photoelectric characterization results and free radical burst experiments. The results showed that after 120 min of simulated sunlight irradiation, the degradation rate of 10 mg/L methyl orange aqueous solution by composite photocatalyst ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF reached 78.68%, which was 2.59 times and 1.34 times that of single ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Cu-MOF, respectively. After four experimental cycles, the photocatalytic degradation of methyl orange by ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF decreased by only 3.70%. The combination of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Cu-MOF increases the catalytic active site, improves the utilization efficiency of visible light, and facilitates the carrier aggregation and rapid separation at the heterogeneous interface, which makes the composite photocatalyst has excellent photocatalytic activity and stability.

**Keywords:** ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Cu-MOF; Methyl orange; Photocatalysis; Degradation