

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200917.001

# FeVO<sub>4</sub>/Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 异质结制备及光催化性能

刘颖琪, 翁文斌, 岑繁, 肖维, 王齐\*, 丛燕青, 张轶

(浙江工商大学 环境科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** 以 Cu 片和 1,3,5-苯三甲酸为原料, 电化学法制备经典 Cu-MOF 材料 Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, 即 HKUST-1, 作为基底金属有机框架材料 (MOFs), 采用室温沉积法制备 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 异质结复合材料, 通过 XRD、SEM、BET、UV-Vis DRS 等对其晶体结构、形貌、比表面积、光吸收性能等进行了表征。结果表明: FeVO<sub>4</sub> 与 HKUST-1 复合形成异质结后, 有利于光生电子-空穴的产生和转移, 对目标染料污染物罗丹明 B(RhB) 的降解性能显著增强。可见光照射 120 min 后, 异质结体系中 RhB 的降解率可达 93%, 而单一 FeVO<sub>4</sub> 或 HKUST-1 体系中仅为 12% 和 5%。此外, 对材料的组成比例进行了优化, 当 FeVO<sub>4</sub> 与 HKUST-1 摩尔比为 1:1 时, 制备的 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 复合材料具有最佳的光催化性能。进一步, 考察了其循环使用的稳定性, 循环 5 次后对 RhB 的降解效率仍保持在 90% 以上, 稳定性良好。

**关键词:** 金属有机骨架 (MOFs); FeVO<sub>4</sub>; 电化学法; 复合材料; 光催化

中图分类号: O643 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2020)12-3128-09

## Preparation and photocatalytic properties of FeVO<sub>4</sub>/Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> heterojunction

LIU Yingqi, WENG Wenbin, CEN Qin, XIAO Wei, WANG Qi\*, CONG Yanqing, ZHANG Yi

(School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The classic Cu-MOF material Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, which was also named HKUST-1, was prepared by electrochemical method using Cu flakes and 1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid as the raw materials. Furthermore, the FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 heterojunction composites were prepared by room temperature deposition using HKUST-1 as the base metal organic framework material (MOFs). The crystal structure, morphology, specific surface area and optical absorption properties were characterized by XRD, SEM, BET, UV-Vis DRS, etc. The results indicate that the formation of the heterojunction between FeVO<sub>4</sub> and HKUST-1 is beneficial for the generation and transfer of the photo-generated electron-hole pairs. The degradation performance of target dye pollutant rhodamine B (RhB) is significantly enhanced. After visible light irradiating for 120 min, the degradation efficiency to RhB can reach 93% in the heterojunction system, while only 12% and 5% can be observed in the system of FeVO<sub>4</sub> or HKUST-1, respectively. In addition, the composition ratio of the composite was also optimized. When the molar ratio of FeVO<sub>4</sub> to HKUST-1 is 1:1, the as-prepared FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 composite has the best photocatalytic performance. Furthermore, the stability was investigated. After 5 cycles, the degradation efficiency to RhB is still above 90%, indicating good stability of the FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 composite.

**Keywords:** metal organic framework material (MOFs); FeVO<sub>4</sub>; electrochemical method; composite; photocatalysis

造纸、纺织、印染、油漆等行业会产生大量含染料的废水, 如果不经过恰当处理就直接排放, 会严重危害生态环境和人类健康。染料废水的传

统处理方法有: 化学氧化法、臭氧氧化法和混凝沉淀法等<sup>[1]</sup>, 但仍存在成本高、二次污染等问题。光催化被认为是最有应用前景的绿色氧化技术之

收稿日期: 2020-07-23; 录用日期: 2020-09-15; 网络首发时间: 2020-09-17 10:52:57

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200917.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (21876154); 浙江省自然科学基金 (LR18B070001)

通信作者: 王齐, 博士, 教授, 研究方向为光催化 E-mail: wangqi8327@zjgsu.edu.cn

引用格式: 刘颖琪, 翁文斌, 岑繁, 等. FeVO<sub>4</sub>/Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 异质结制备及光催化性能 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(12): 3128-3136.

LIU Yingqi, WENG Wenbin, CEN Qin, et al. Preparation and photocatalytic properties of FeVO<sub>4</sub>/Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> heterojunction [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(12): 3128-3136(in Chinese).

一, 其以太阳光为驱动力, 无二次污染, 被广泛应用于有机污染物的降解<sup>[2]</sup>。

目前, 开发和寻找高效的光催化材料是国内外研究热点之一。金属有机骨架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 是一类由金属离子和有机配体构成的多孔结晶材料, 具有高比表面积、结构可调的优点, 在吸附-分离、非均相催化、传感等领域应用广泛<sup>[3-6]</sup>。特别是一些光响应的 MOFs 具有类似半导体的性质, 其金属-氧簇群和有机连接剂可看做是半导体量子点和光子天线。其最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO), 能起到类似半导体中导带 (CB) 和价带 (VB) 的作用<sup>[7-8]</sup>, 被特定波长光照后, 受激发产生光生电子-空穴对, 进而发生氧化和还原反应。因此, MOFs 被应用于光催化产氢、CO<sub>2</sub> 还原、污染物降解等领域<sup>[9-10]</sup>。

尽管 MOFs 具有很多优点, 但其制备方法一般为溶剂热法<sup>[11]</sup>, 往往需要高温和长时间 (1~7 天), 能耗大且反应设备复杂, 使其推广应用受到了限制。电化学法是近年发展起来的一种新型制备方法, 2005 年, BASF 公司首次利用电化学法合成出经典 MOFs 材料 Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>[12]</sup>, 又名 HKUST-1<sup>[13]</sup>, 但是其带隙较宽 (2.8 eV), 一般通过引入窄带隙半导体或用有机连接基进行修饰以提高光吸收率<sup>[14]</sup>。例如, 将 HKUST-1 和石墨烯、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Ag 等复合, 构建异质结, 均能提升其光催化性能<sup>[15-16]</sup>。FeVO<sub>4</sub> 作为一种经典的钒酸盐, 是构成地球富集元素的窄带隙半导体 (2.05 eV)<sup>[17]</sup>, 且其具有与 HKUST-1 相匹配的导带和价带位置, 能与 HKUST-1 形成光催化异质结从而有效减少光生电子-空穴的复合, 提高光催化性能。

本研究用电化学法制备了经典的 Cu-MOF 材料, 即 HKUST-1 作为基底 MOFs 材料, 采用室温沉淀法对其进行修饰改性, 制备得到 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 异质结复合材料, 在可见光照射下探究了复合材料对染料废水的光催化性能, 并对异质结材料配比进行了优化, 以优选催化剂为例, 考察了其应用条件的影响及催化反应后的稳定性, 结合结构表征及性能测试探讨了可能的反应机制。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

九水合硝酸铁 (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)、对苯醌 (BZQ)、叔丁醇 (TBA), 均为分析纯, 购于成都科龙化工试

剂厂; 偏钒酸铵 (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)、甲醇 (CH<sub>3</sub>OH)、无水硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、无水亚硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)、草酸铵 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、亚甲基蓝 (Methylene blue), 均为分析纯, 购于上海凌峰化学试剂有限公司; 1,3,5-苯三甲酸 (1,3,5-H<sub>3</sub>BTC)、罗丹明 B(RhB)、橙 II(Orange II), 均为分析纯, 购于阿拉丁试剂有限公司 (上海)。

### 1.2 样品制备

HKUST-1 的制备: 1,3,5-H<sub>3</sub>BTC (2.7 mmol) 和 CTMAB (2.5 mmol)<sup>[18]</sup> 溶入甲醇 (80 mL) 中, 持续搅拌, 将两块尺寸为 1 cm×5 cm 的 Cu 片连接电源正负极分别作为阳极和阴极置于上述混合溶液中, 在 15 V 电压下反应 150 min, 将所得悬浊液在 12 000 r/min 下离心 3 min, 用乙醇洗涤三次后在 80℃ 下真空干燥 12 h, 研磨所得粉末标记为 HKUST-1<sup>[19]</sup>。

FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的制备: 根据文献 [16] 中 0.66 mol HKUST-1 的质量为 400 mg, 称取 0.15 mmol HKUST-1 和 0.15 mmol Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 加入到 50 mL 去离子水中, 剧烈搅拌 60 min 后, 将 20 mL NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 水溶液 (含 0.15 mmol NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) 滴加到上述溶液中, 在室温下剧烈搅拌过夜, 通过离心收集产物, 水洗三次然后在 80℃ 真空中干燥 12 h, 得到摩尔比为 1:1 的 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1。在保持 Fe 摩尔量不变的情况下, 将不同摩尔量的 HKUST-1 与 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 进行混合制备, 分别标记为 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 (1:0.5、1:0.75、1:1.5、1:2), 其他条件不变, 不添加 HKUST-1 制备得到的粉体为空白 FeVO<sub>4</sub>。

### 1.3 测试与表征

样品表征: 采用 Regaku D/Max-2500 对样品进行 XRD 测试, 测试范围为 5°~80°; 利用日立 S-4800 型电子扫描显微镜 (SEM) 观察复合材料形貌; 采用 Quantachrome Autosorb-IQ 型比表面积仪测定比表面积 (BET); 采用 TU-1901 型紫外-可见分光光度计对样品进行紫外-可见漫反射 (UV-Vis-DRS) 表征。采用 Setaram Labsys evo 型热重分析仪 (TGA) 对样品进行分析。

光电化学性能测试: 采用滴涂法将粉末分散在含有 0.5% Nafion 的乙醇溶液中制备光催化薄膜电极, 采用 CHI 660E 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 进行三电极体系测试, 铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 所制备的薄膜电极为工作电极, 在含有 0.0001 mol Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 混合溶液中进行光电流响应的测试, 所施加的外加

电压为 $-0.2$  V；在 $0.0005$  mol Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中测定交流阻抗 (Nyquist plots, EIS) 和莫特-肖特基 (Mott-schottky) 曲线。

光催化性能测试：以 RhB 为目标污染物，300 W 钨灯为可见光光源 (CEL-300, 北京中教金源公司)，并使用 $420$  nm 的滤光片滤去 $\lambda < 420$  nm 的波长部分。初始 RhB 浓度为 $1 \times 10^{-5}$  mol/L，催化剂浓度为 $0.1$  g/L，调节起始悬浊液 pH 为 $3$ ，在黑暗条件下进行搅拌 $30$  min 以达到吸附-脱附平衡，再进行光照反应，间隔 $30$  min 取样。用 UV-2012 PC 型 (尤尼柯) 紫外-可见分光光度计测定 RhB 在最大吸收峰处 (554 nm) 的吸光度。进一步考察对亚甲基蓝 (Methylene blue) 和橙 II(Orange II) 的降解情况，测定其在 $664$  nm 和 $484$  nm 处的吸光度，其余条件相同。为探讨其反应机制，向反应体系内分别加入 $1$  mmol/L 的对苯醌 (BZQ)、叔丁醇 (TBA) 和草酸铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 作为自由基捕获剂进行实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的结构形貌

利用 XRD 分析测定 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的晶体结构，结果如图 1 所示。本研究中 HKUST-1 的特征峰与文献 [16] 报道一致。 $5.7^\circ$ 、 $9.36^\circ$ 、 $11.46^\circ$ 、 $13.11^\circ$ 、 $14.81^\circ$ 、 $16.56^\circ$ 、 $17.61^\circ$ 、 $19.10^\circ$ 、 $20.26^\circ$ 、 $23.46^\circ$ 、 $24.16^\circ$ 、 $26.0^\circ$ 、 $29.46^\circ$  的衍射峰为 HKUST-1 的特征峰，分别对应 (200)、(220)、(222)、(400)、(311)、(422)、(511)、(440)、(600)、(444)、(551)、(731)、(751) 晶面。本文中常温下制备的 FeVO<sub>4</sub> 呈现无定形态，与文献 [20] 相符，当其与 HKUST-1 复合后，由于无定形的存在，导致复合材料中的 HKUST-1 衍射峰强度与单一 HKUST-1 相比有所减弱。

通过 SEM 进一步表征催化剂的表面形貌，如图 2 所示。FeVO<sub>4</sub> 呈现大小较均匀的球状颗粒。HKUST-1 则为规则的块状，与文献 [21-22] 报道一致，对于 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 复合物，由图 2(c) 和图 2(d) 可知，FeVO<sub>4</sub> 均匀附着在 HKUST-1 表面，HKUST-1 表面存在明显的 FeVO<sub>4</sub> 颗粒。

FeVO<sub>4</sub>、HKUST-1 和 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的吸附-脱附曲线如图 3 所示。根据软件分析得到 FeVO<sub>4</sub>、HKUST-1 和 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的比表面积分别为 $53.1$  m<sup>2</sup>/g、 $546.3$  m<sup>2</sup>/g 和 $486.7$  m<sup>2</sup>/g。可以发现，HKUST-1 具有相对较大的比表面积，与文献 [13] 一致，与 FeVO<sub>4</sub> 复合后，比表面积虽稍有降低，但影响不大。

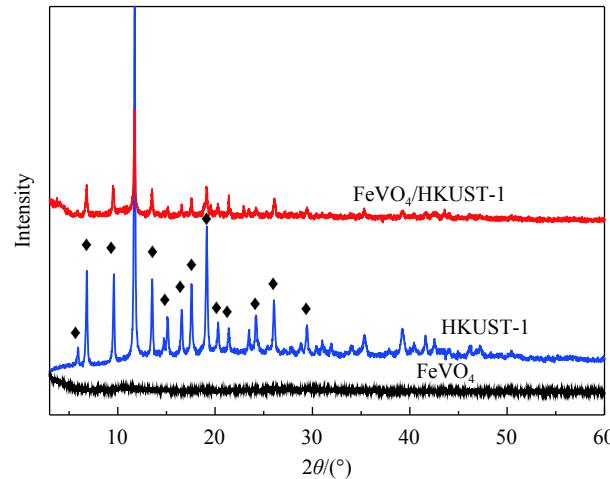


图 1 FeVO<sub>4</sub>、HKUST-1 和 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of FeVO<sub>4</sub>, HKUST-1 and FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1

FeVO<sub>4</sub>、HKUST-1 和 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的 TGA 如图 4 所示。可见，单一 FeVO<sub>4</sub> 失重较少，HKUST-1 失重较多。 $100^\circ\text{C}$  之前，主要是水分被蒸发<sup>[23]</sup>， $320^\circ\text{C}$  开始，HKUST-1 的框架结构开始破坏，其残留物主要是 Cu 的氧化物和玻璃碳<sup>[24]</sup>。FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 复合物的失重情况与 HKUST-1 相似，最后残留介于二者之间。

### 2.2 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 光学特性

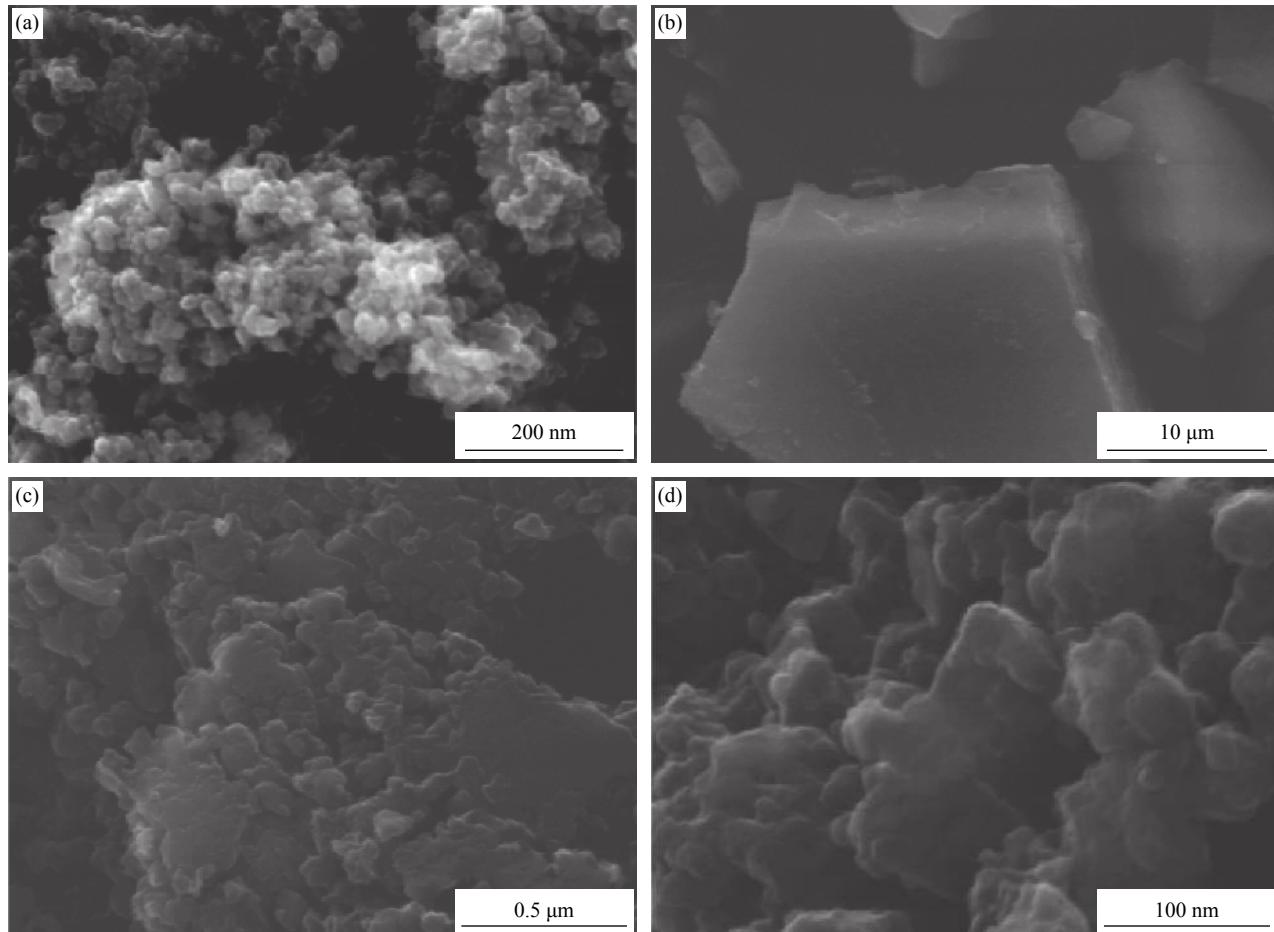
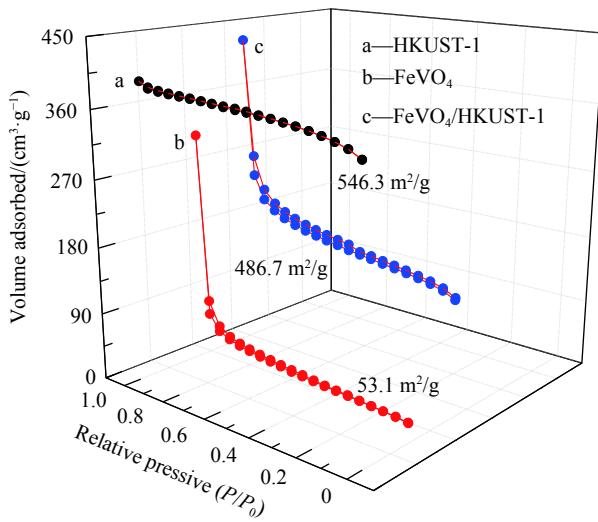
光催化材料的带隙宽度决定了其对光的响应程度，带隙宽度越窄，对可见光吸收越强，可见光响应越高。FeVO<sub>4</sub>、HKUST-1 和 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的紫外/可见漫反射光谱如图 5 所示。HKUST-1 对波长小于 $500$  nm(能量大于 $2.5$  eV) 的可见光吸收带是羧酸盐中的氧到 Cu<sup>2+</sup> 中的电荷转移所致，而波长大于 $500$  nm(能量小于 $2.5$  eV) 的吸收带是由于羧酸铜 (II) 配合物的 d-d 能带跃迁<sup>[25]</sup>，其能带跃迁能力更强因此对可见光的吸收更多。复合后的 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的光吸收趋势与之相同，并且其对可见光的吸收光谱介于单一 FeVO<sub>4</sub> 和 HKUST-1 之间。半导体光催化剂的禁带宽度计算公式<sup>[16]</sup>：

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

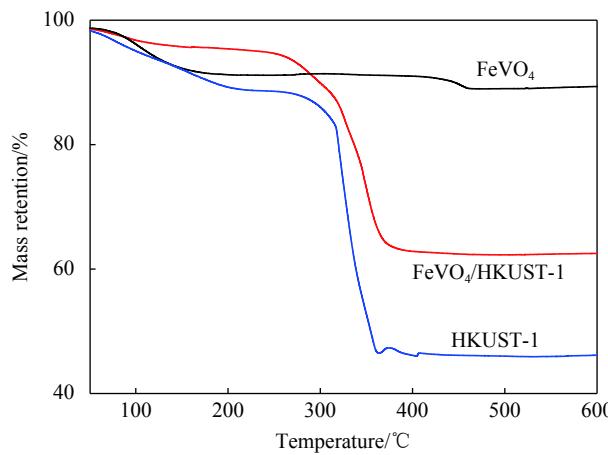
式中： $\alpha$  为吸收系数； $h$  为普朗克常数； $\nu$  为光频率； $E_g$  为带隙宽度 (eV)； $A$  为常数。根据切线计算得到 FeVO<sub>4</sub> 和 HKUST-1 的带隙宽度分别为 $2.05$  eV、 $2.8$  eV，与文献 [21, 26] 报道相符。而 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的带隙位于两者之间，约 $2.25$  eV。

### 2.3 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 光电化学性能

将粉体催化剂制备成膜电极，在可见光照射下测试了交流阻抗以分析电子与空穴对的分离与

图 2 FeVO<sub>4</sub>(a)、HKUST-1(b)、FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1((c),(d)) 的 SEM 图像Fig. 2 SEM images of FeVO<sub>4</sub>(a), HKUST-1 (b) and FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 ((c), (d))图 3 FeVO<sub>4</sub>、HKUST-1 和 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的吸附-脱附曲线Fig. 3 Adsorption-desorption isotherms of FeVO<sub>4</sub>, HKUST-1 and FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1

转移情况<sup>[27]</sup>, 如图 6 所示。由图 6(a) 可知, 在可见光下 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的光电流高于单独的 FeVO<sub>4</sub>

图 4 FeVO<sub>4</sub>、HKUST-1 和 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的 TGA 曲线Fig. 4 TGA curves of FeVO<sub>4</sub>, HKUST-1 and FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1

和 HKUST-1, 二元复合后的材料光电响应更高, 其光生电子-分离能力得到了提高。图 6(b) 为各样品在可见光照射下的交流阻抗图谱对比, 阻抗环半径依次是 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 < HKUST-1 < FeVO<sub>4</sub>。在交流阻抗图谱中, 半径越小则电荷转移电阻越

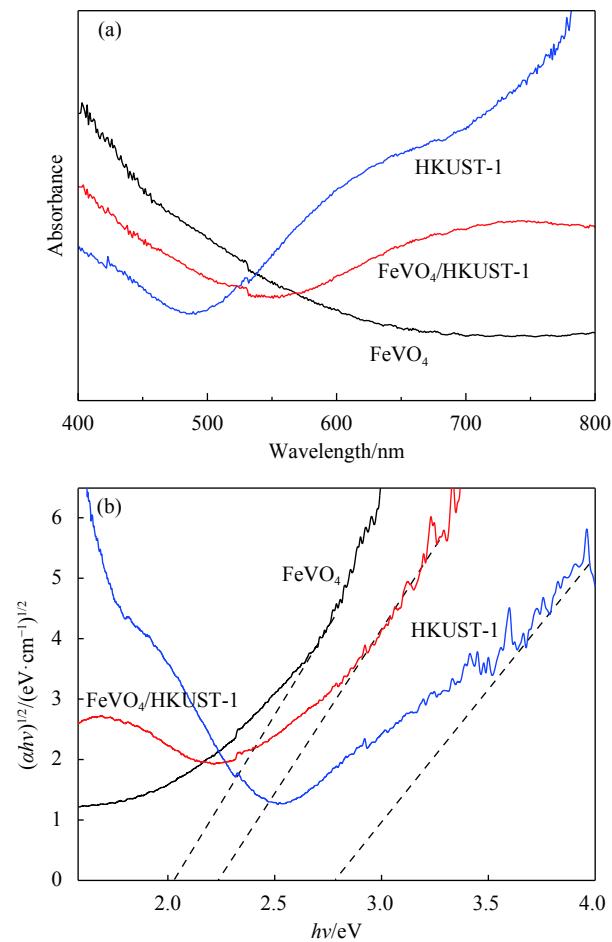


图 5 FeVO<sub>4</sub>、HKUST-1、FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的紫外/可见漫反射光谱 (a) 及带隙图 (b)

Fig. 5 UV-Vis DRS (a) and band gap (b) of FeVO<sub>4</sub>, HKUST-1 and FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1

小。由此可见, FeVO<sub>4</sub> 和 HKUST-1 复合所形成的异质结构有利于光生电子的生成、分离和转移。

#### 2.4 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 对 RhB 的可见光催化性能

以 RhB 为目标污染物, 考察了所制备催化剂在可见光照射下的催化性能, 结果如图 7(a) 所示, 复合后的 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 呈现显著增强的光催化活性, 在可见光照射 120 min 后, FeVO<sub>4</sub> 和 HKUST-1 对 RhB 的降解率分别为 12% 和 5%, 而 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1(摩尔比 1 : 1) 异质结对 RhB 的降解率达到了 93%。此外, 将 FeVO<sub>4</sub> 和 HKUST-1(质量比 1 : 1) 机械混合, 其对 RhB 降解率仅为 12%, 验证了复合异质结的重要性。进一步考察了起始 FeVO<sub>4</sub> 和 HKUST-1 复合比例的影响, 发现摩尔比为 1 : 1 制备的 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 异质结呈现最佳的光催化性能。

对降解曲线进行动力学拟合, 符合一级动力学, 如图 7(b) 所示, FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1(1 : 1) 体系中,

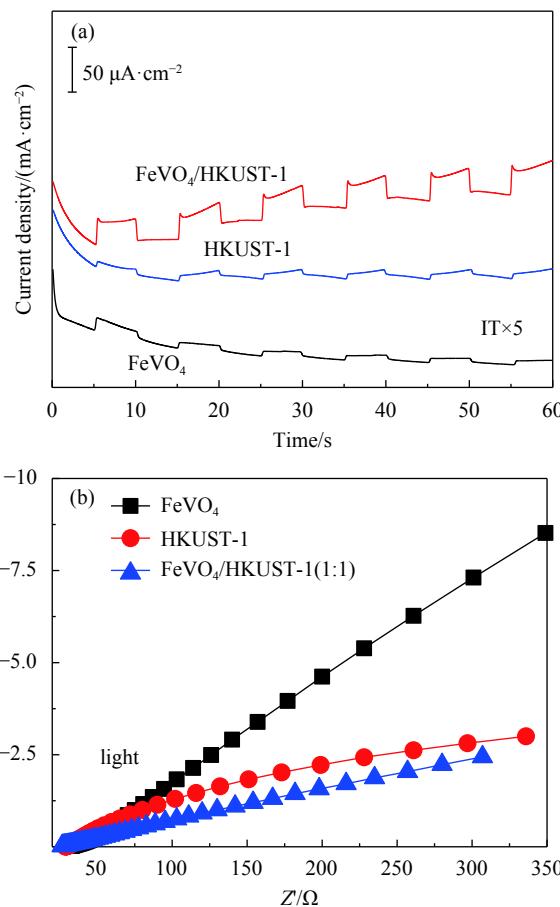


图 6 FeVO<sub>4</sub>、HKUST-1、FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的光电流 (a) 和交流阻抗谱 (b)

Fig. 6 Photocurrent (a) and EIS Nyquist plots (b) of FeVO<sub>4</sub>, HKUST-1 and FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1

RhB 的速率常数  $k$  为 0.0221 min<sup>-1</sup>, 相对于 FeVO<sub>4</sub> (0.0011 min<sup>-1</sup>) 和 HKUST-1(0.0004 min<sup>-1</sup>) 有了极大的提高。这可能是 FeVO<sub>4</sub> 与 HKUST-1 复合后形成的异质结构抑制了光生电子-空穴对的复合, 增强了光催化活性。而随着 HKUST-1 添加量的增大, 则会响复合异质结结构, HKUST-1 作为多孔结构的 MOFs 材料, 少量 FeVO<sub>4</sub> 的附着能形成异质结以增强光催化性能, 但过多的 FeVO<sub>4</sub> 会堵塞孔径, 不利于光催化。因此, 在后续实验中选取 FeVO<sub>4</sub> 和 HKUST-1 复合比例最佳的 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1(摩尔比 1 : 1) 进行深入研究。

可见光下催化剂光催化降解不同污染物的效果如图 8 所示。可见, FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 对不同种类的污染物均有较好的降解效果, 其中对 RhB 的降解效果最好。由于染料废水几乎不会是中性状态, 并且 pH 值会影响催化剂的吸附能力和降解性能, 故进一步考察溶液 pH 值对 RhB 降解效果的影响。通过在酸性、中性和碱性的环境下进行

降解比较, 如图 9 所示。可知, 在酸性条件下的降解效果最好。

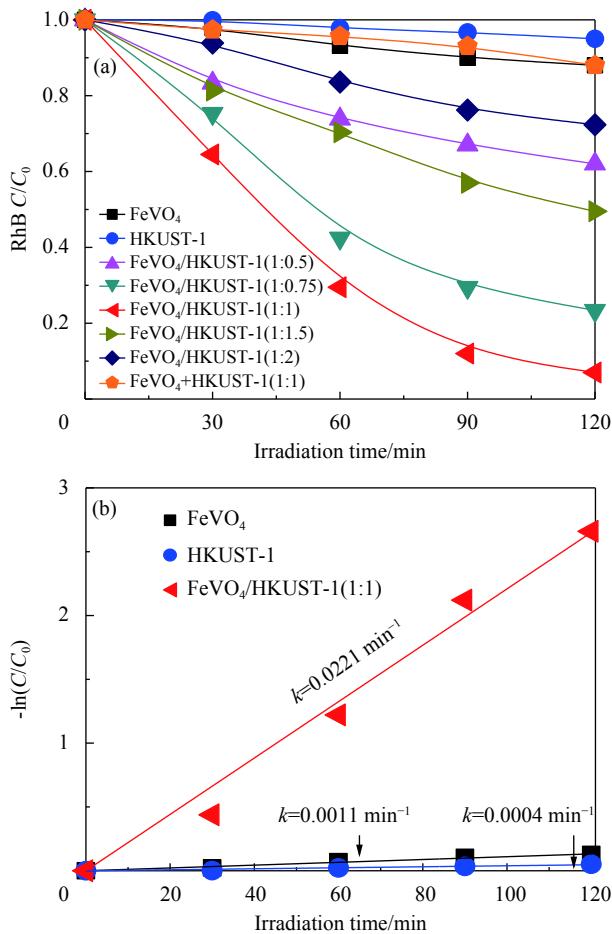


图 7 不同比例的  $\text{FeVO}_4/\text{HKUST}-1$  对 RhB 的降解动力学曲线 (a) 和准一级动力常数拟合 (b)

Fig. 7 Degradation (a) and pseudo-first-order kinetic curves (b) of RhB with different proportions of  $\text{FeVO}_4/\text{HKUST}-1$

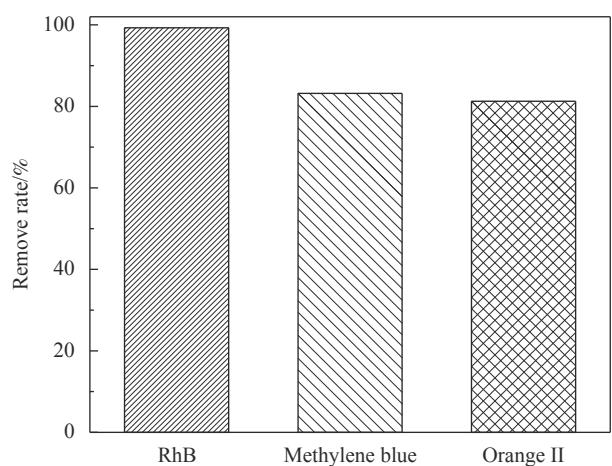


图 8 可见光下  $\text{FeVO}_4/\text{HKUST}-1$  催化剂光催化降解不同污染物的效果

Fig. 8 Reduction of different dyes by  $\text{FeVO}_4/\text{HKUST}-1$  under visible light irradiation

$\text{FeVO}_4/\text{HKUST}-1$  降解染料循环稳定性实验结果如图 10 所示。经循环反应后,  $\text{FeVO}_4/\text{HKUST}-1$  对 RhB 仍有较好的去除效果, 稳定性良好。

## 2.5 $\text{FeVO}_4/\text{HKUST}-1$ 光催化机制

HKUST-1 和  $\text{FeVO}_4$  的 Mott-Schottky(MS) 曲线如图 11 所示。可知,  $\text{FeVO}_4$  和 HKUST-1 的 MS 曲线均为正斜率, 呈现 n 型半导体的特性, 由于 n 型半导体中的平带电势往往位于导带 (CB) 下方 0.1 V 处, 故推测 HKUST-1 的 CB 为  $-0.38 \text{ eV}$  vs Ag/AgCl,  $\text{FeVO}_4$  的 CB 为  $-0.78 \text{ eV}$  vs Ag/AgCl<sup>[28]</sup>, Ag/AgCl 电极与标准氢电极 (Normal hydrogen electrode, NHE) 之间差值约为 0.2 eV, 换算得到 HKUST-1 的 CB 为  $-0.18 \text{ eV}$  vs NHE,  $\text{FeVO}_4$  的 CB 为  $-0.58 \text{ eV}$  vs NHE, 与文献 [16, 28] 报道一致。由 HKUST-1 和  $\text{FeVO}_4$  带隙宽度分别为 2.8 eV 和 2.05 eV, 可以推算出 HKUST-1 和  $\text{FeVO}_4$  的 VB 分别为 2.62 eV 和 1.47 eV。

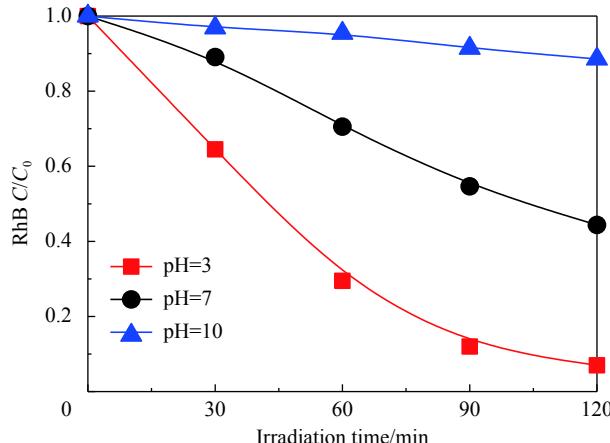


图 9 不同 pH 下  $\text{FeVO}_4/\text{HKUST}-1$  对 RhB 的降解动力学曲线

Fig. 9 Degradation kinetics curves of RhB under different pH values

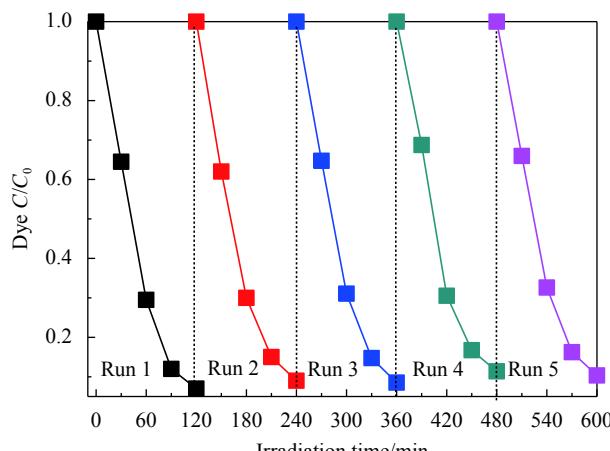


图 10  $\text{FeVO}_4/\text{HKUST}-1$  降解染料循环稳定性

Fig. 10 Stability of  $\text{FeVO}_4/\text{HKUST}-1$  for degradation of dye

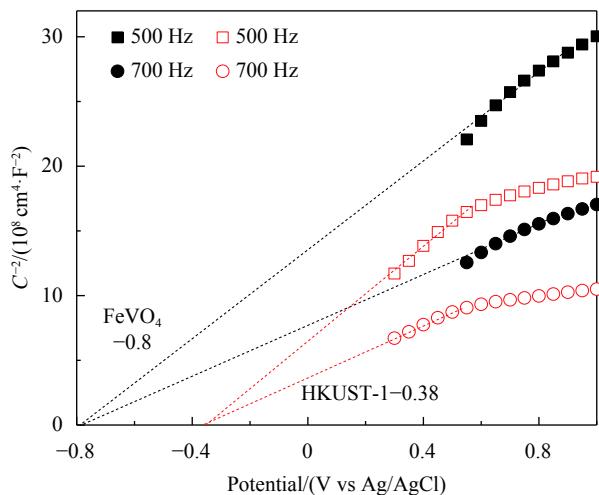
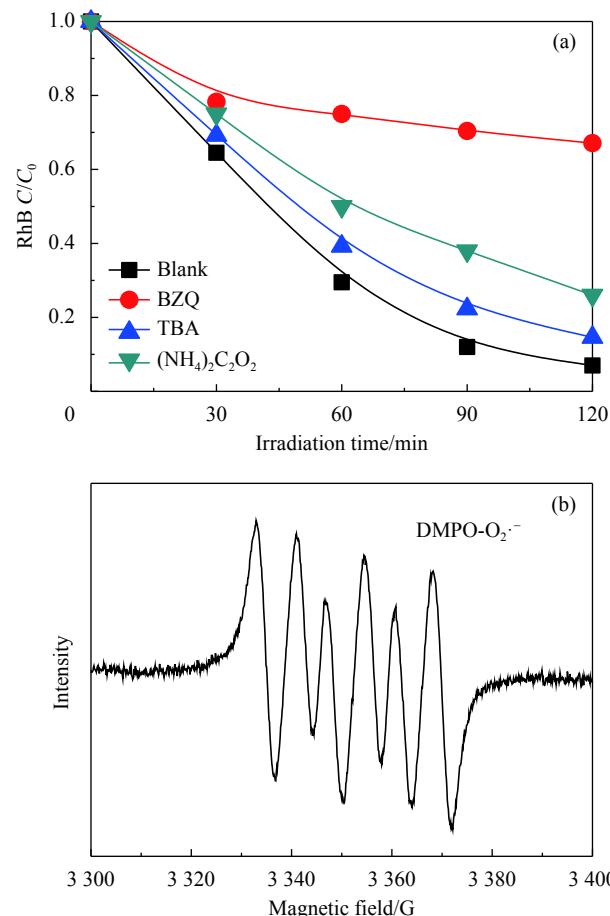
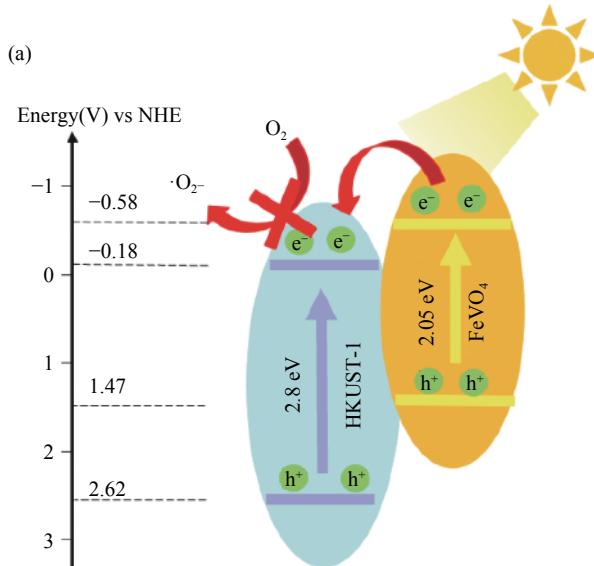
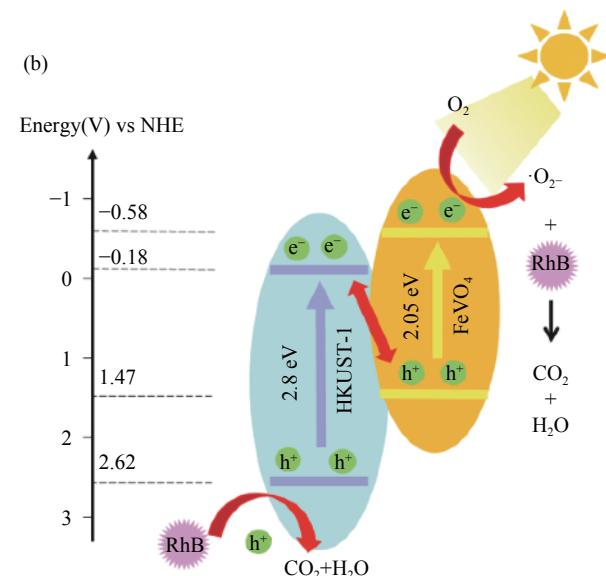
图 11 HKUST-1 和 FeVO<sub>4</sub> 的 Mott-Schottky 曲线Fig. 11 Mott-Schottky plots of HKUST-1 and FeVO<sub>4</sub>

图 12(a) 为不同光催化捕获剂实验。可知, 苯醌显著抑制光催化, 推测 O<sub>2</sub><sup>·-</sup>对 RhB 的降解起主要作用。进一步, 利用电子顺磁共振(ESR)在线监测了体系中的 O<sub>2</sub><sup>·-</sup>生成情况, 结果如图 12(b) 所示。可见, 样品中有明显的 DMPO-O<sub>2</sub><sup>·-</sup>峰, 与捕获剂实验一致。

结合上述分析, 对 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 的光催化机制进行推测, 如图 13(b) 所示, FeVO<sub>4</sub> 和 HKUST-1 之间可形成 S 型异质结<sup>[14]</sup>。在可见光照下, HKUST-1 导带上的电子向 FeVO<sub>4</sub> 的价带转移, 使 FeVO<sub>4</sub> 的导带电子有效分离, 并保持较强的还原性, 可与

图 12 不同光催化捕获剂的捕获效率 (a) 和 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 在可见光下照射的 ESR 图谱 (b)Fig. 12 Removal efficiency with addition of different scavengers (a) and ESR signals of FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 under visible light (b)图 13 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 光催化降解 RhB 反应机制示意图Fig. 13 Proposed mechanism for photocatalytic reduction of RhB by FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1

水中溶解氧反应生成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 其对 RhB 降解起主要作用, 而在 HKUST-1 价带上的具有强氧化性的空穴也能与污染物进行一定程度的反应。

### 3 结论

(1) 通过电化学法制备经典 Cu-金属有机骨架(MOFs)材料 Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, 即 HKUST-1 后, 采用室温沉淀法将 FeVO<sub>4</sub> 沉淀在其表面, 形成 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 复合材料。

(2) FeVO<sub>4</sub> 和 HKUST-1 复合后结构完整, 具有较大的比表面积, 当 FeVO<sub>4</sub> 与 HKUST-1 摩尔比为 1:1 时复合材料具有最佳的光催化活性。

(3) 复合材料对 RhB 具有稳定的催化降解性能, 5 次循环反应后性能保持良好, 本研究中 FeVO<sub>4</sub>/HKUST-1 制备简便, 有望为 MOFs 材料的推广应用提供可行性的借鉴。

### 参考文献:

- [1] NASAR A, MASHKOR F. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater—A review[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(6): 5333-5356.
- [2] WANG Q, GAO Q, WU H, et al. In situ construction of semi-metal Bi modified BiOI-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film with highly enhanced photoelectrocatalytic performance[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 226: 232-240.
- [3] TIAN J W, WU Y P, LI Y S, et al. Integration of semiconductor oxide and a microporous(3, 10)-connected Co<sub>6</sub>-based metal-organic framework for enhanced oxygen evolution reaction[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(9): 5837-5843.
- [4] WEI J H, YI J W, HAN M L, et al. A water-stable terbium(III)-organic framework as a chemosensor for inorganic ions, nitro-containing compounds and antibiotics in aqueous solutions[J]. Chemistry -An Asian Journal, 2019, 14(20): 3694-3701.
- [5] HUANG D, WU X, TIAN J, et al. Assembling of a novel 3D Ag(I)-MOFs with mixed ligands tactics: Syntheses, crystal structure and catalytic degradation of nitrophenol[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29(6): 845-848.
- [6] WU Y P, ZHOU W, ZHAO J, et al. Surfactant-assisted phase-selective synthesis of new cobalt MOFs and their efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie, 2017, 129(42): 13181-13185.
- [7] WANG Q, GAO Q Y, AI-ENIZI A M, et al. Recent advances in MOF-based photocatalysis: Environmental remediation under visible light[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2020, 7(2): 300-339.
- [8] FU J, JIANG K, QIU X, et al. Product selectivity of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reactions[J]. Materials Today, 2020, 32: 222-243.
- [9] XU Q, ZHU B, JIANG C, et al. Constructing 2D/2D Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> direct Z-scheme photocatalysts with enhanced H<sub>2</sub> generation performance[J]. Solar RRL, 2018, 2(3): 1800006.
- [10] RAN J, GUO W, WANG H, et al. Metal-free 2D/2D phosphorene/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Van der Waals heterojunction for highly enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> production[J]. Advanced Materials, 2018, 30(25): 1800128.
- [11] HERMES S, SCHRODER F, CHELMOWSKI R, et al. Selective nucleation and growth of metal-organic open framework thin films on patterned COOH/CF<sub>3</sub>-terminated self-assembled monolayers on Au(111)[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(40): 13744-13745.
- [12] 魏金枝, 王雪亮, 孙晓君, 等. 绿色电化学法合成金属有机骨架材料的研究现状[J]. 材料导报A: 综述篇, 2018, 32(5): 1345-1441.
- [13] WEI Jinzhi, WANG Xueliang, SUN Xiaojun, et al. Research status of green electrochemical synthesis of metal organic skeleton materials[J]. Material Guide A: Overview, 2018, 32(5): 1345-1441(in Chinese).
- [14] SUN B, KAYAL S, CHAKRABORTY A. Study of HKUST-1(copper benzene-1, 3, 5-tricarboxylate Cu-BTC MOF)-1 metal organic frameworks for CH<sub>4</sub> adsorption: An experimental investigation with GCMC (grand canonical Monte-carlo) simulation[J]. Energy, 2014, 76: 419-427.
- [15] XU Q, ZHANG L, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. Chem, 2020, 6(7): 1-17.
- [16] JIN M, QIAN X F, GAO J K, et al. Solvent-free synthesis of CuO/HKUST-1 composite and its photocatalytic application[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(13): 8332-8338.
- [17] SOFI F A, MAJID K, MEHRAJ O. The visible light driven copper based metal-organic-framework heterojunction: HKUST-1@Ag-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for plasmon enhanced visible light photocatalysis[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 737: 798-808.
- [18] OZTURK B, SOYLU G S P. Synthesis of surfactant-assisted FeVO<sub>4</sub> nanostructure: Characterization and photocatalytic degradation of phenol[J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2015, 398: 65-71.
- [19] DU X D, WANG C C, LIU J G, et al. Extensive and selective adsorption of ZIF-67 towards organic dyes: Performance and mechanism[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 506: 437-441.
- [20] ZHOU G, DU Z, MA Y, et al. Molecular simulation study on gas adsorption and separation performance of alkyl-functionalized HKUST materials[J]. Computational Materials Science, 2020, 181: 109755.

- [20] HU S J, YANG J, LIAO X H. Highly efficient degradation of methylene blue on microwave synthesized FeVO<sub>4</sub> nanoparticles photocatalysts under visible-light irradiation[J]. In *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 372: 153-157.
- [21] MOSLEH S, RAHIMI M R, GHAEDI M, et al. HKUST-1-MOF-BiVO<sub>4</sub> hybrid as a new sonophotocatalyst for simultaneous degradation of disulfine blue and rose bengal dyes: Optimization and statistical modelling[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(66): 61516-61527.
- [22] SI Y, LIU G, DENG C, et al. Facile synthesis and electrochemical properties of amorphous FeVO<sub>4</sub> as cathode materials for lithium secondary batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 787: 19-23.
- [23] NIU X, ZHANG Y, TAN L, et al. Amorphous FeVO<sub>4</sub> as a promising anode material for potassium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 22: 160-167.
- [24] LIN K Y A, HSIEH Y T. Copper-based metal organic framework (MOF), HKUST-1, as an efficient adsorbent to remove p-nitrophenol from water[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 50: 223-228.
- [25] KIM H K, YUN W S, KIM M B, et al. A Chemical route to activation of open metal sites in the copper-based metal-organic framework materials HKUST-1 and Cu-MOF-2[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(31): 10009-10015.
- [26] DUTTA D P, RAMAKRISHNAN M, ROY M, et al. Effect of transition metal doping on the photocatalytic properties of FeVO<sub>4</sub> nanoparticles[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 335: 102-111.
- [27] JIAO Z, GUAN X, WANG M, et al. Undamaged depositing large-area ZnO quantum dots/RGO films on photoelectrodes for the construction of pure Z-scheme[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 781-790.
- [28] LI J, ZHAO W, GUO Y, et al. Facile synthesis and high activity of novel BiVO<sub>4</sub>/FeVO<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst for degradation of metronidazole[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 270-279.