

复合光 Fenton 催化剂 BiOI/MIL-100(Fe)的制备及性能

郑晶静, 王瑞豪, 何英姿, 李亚萍

(滨州学院化工与安全学院, 山东 滨州 256600)

摘 要: 光 Fenton 技术是处理有机废水的有效手段之一, 制备高效稳定的光 Fenton 催化剂逐渐成为研究的热点。采用水热-共沉淀反应法制备了碘氧化铋/金属有机骨架[BiOI/MIL-100(Fe)]复合光 Fenton 催化材料, 并采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、紫外漫反射光谱和氮气吸脱附仪对产物性能进行表征。可见光下光 Fenton 降解四环素表明: BiOI/MIL-100(Fe)复合光芬顿催化剂比碘氧化铋(BiOI)和金属有机骨架[MIL-100(Fe)]具有更优的催化活性。当 MIL-100(Fe)的负载量为 5.2% (质量分数)时, 复合催化剂[BiOI/MIL-100(Fe)-2]具有最高的催化效率。BiOI 与 MIL-100(Fe)形成的异质结有效促进光生载流子的分离和迁移, 同时光生电子加速了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环, 促进了双氧水(H_2O_2)的还原反应, 从而提高了光 Fenton 性能。复合催化剂降解性能的增强归因于光催化和 Fenton 反应之间的协同效应。

关键词: 复合材料; 异质结; 光 Fenton

中图分类号: X787 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)10-2673-07

网络出版时间: 2023-08-08



Highly Efficient Photo-Fenton BiOI/MIL-100(Fe) Heterojunction for Promoted Degradation of Tetracycline

ZHENG Jingjing, WANG Ruihao, HE Yingzi, LI Yaping

(Department of Chemical Engineering and Safety, Binzhou University, Binzhou 256603, Shandong China)

Abstract: Photofenton technology is one of the effective means to treat organic wastewater. Developing photofenton catalysts with a higher catalytic efficiency is always a hotspot. A BiOI/MIL-100(Fe) nanocomposite with a visible-light response was synthesized by a facile hydrothermal-co-precipitation method. The as-synthesized BiOI/MIL-100(Fe) nanocomposite was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, high resolution transmission electron microscopy, UV-vis diffuse reflectance spectroscopy and N_2 adsorption-desorption analysis, respectively. The BiOI/MIL-100(Fe) nanocomposite exhibits a better photo-Fenton activity rather than pure BiOI and MIL-100(Fe) for tetracycline degradation under visible-light irradiation. In particular, the composite (BiOI/MIL-100(Fe)-2) has the maximum efficiency when a content of MIL-100(Fe) is 5.2% (in mass fraction). The formation of BiOI/MIL-100(Fe) heterojunctions between BiOI and MIL-100(Fe) is beneficial to the transfer and separation of charge carriers. The photogenerated electrons accelerate $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ cycle and create the reductive reaction of H_2O_2 . The enhanced performance of BiOI/MIL-100(Fe) nanocomposite is ascribed to a synergic effect for photocatalysis and Fenton reaction.

Keywords: composites; heterojunctions; photo-Fenton

四环素(TC)是一种广谱抗生素, 广泛用于人畜微生物感染的防治^[1-3]。然而, TC 可以通过多种途径排放到自然环位生成活性氧化自由基的高级氧化工艺(AOPs)是一种广泛、有效且经济的去除废水中难降解有机污染物的技术^[6-7]。光 Fenton 工艺具有效率高、操作简单、成本低等优点, 在水处理领域受到广泛的关注^[8-10]。目前, 科研人员制备了大量

用于降解不同有毒有机污染物的铁基光 Fenton 催化剂, 如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[11]、 $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{MIL-100(Fe)}$ ^[12]、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{MIL-100(Fe)}$ ^[13]等。然而, 这些光 Fenton 催化剂的催化效率有限, 降解率较低。因此, 设计制备高效的光 Fenton 催化剂是其工业化的关键。

金属有机骨架(MOFs)是一种由金属离子与有机配体自组装而形成的多孔晶体材料, 具有结构奇

收稿日期: 2013-04-25。 修订日期: 2023-05-14。

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2020MB036, ZR2021ME246)。

第一作者: 郑晶静(1981—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2013-04-25. Revised date: 2023-05-14.

First author: ZHENG Jingjing (1981—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zjj65050@163.com

特、化学性质多样、比表面积大、孔径可调等优点,广泛应用于催化、分子吸附和分离以及多孔载体等领域^[14–16]。铁基 MOFs 材料中三聚体 $\text{Fe}_3\text{-}\mu_3\text{-oxo}$ 团簇使其具有吸收可见光的能力以及通过类 Fenton 途径激活 H_2O_2 产生自由基(OH),是制备光 Fenton 催化剂的理想材料^[17–19]。另外,研究者发现类 Fenton 体系在可见光照射下, Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化会加速,催化效率更高^[20],高效双功能光 Fenton 催化剂在这一化学过程起到关键的作用。MIL-53(Fe)、MIL-100(Fe)、MIL-101(Fe)和 MIL-88B(Fe)等几种铁基 MOFs 材料已被用作光 Fenton 催化剂。然而,铁基 MOFs 材料的电子电导较差,降低了其在光-Fenton 耦合反应中的性能,因此催化效率通常较低。为了提高铁基 MOFs 材料在光-Fenton 工艺中的催化活性,研究者们采用了界面修饰、半导体耦合、与其他功能材料复合、掺杂等工艺^[22–28]。铁基 MOFs 材料和其他高导电性半导体材料构建异质结是提高其活性的有效途径之一。例如 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{C}_{12}$ /MIL-100(Fe)、铁基 MOFs/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{BiVO}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-53(Fe)}$ 比纯铁基 MOFs 材料具有更好的催化性能^[29–31]。

铋基氧化物光催化剂其禁带宽度一般分布在 2.0~3.0 eV 之间,能被波长位于 420~600 nm 的光照所激发,此波段覆盖了大部分可见光,在光催化领域有着巨大的应用潜力。四方晶系的 BiOI 禁带宽度 1.77 eV,化学稳定性和光催化性能优异而引起了研究者的极大兴趣^[33]。BiOI 虽然具有很强的可见光响应能力,但其自身载流子复合率高、光化学反应活性低,限制了其应用。研究表明,光催化剂与其他材料复合,能促进光生载流子的有效分离,提高其光催化效率。如 BiOI-Bi/CNTs、Au/BiOCl/BiOI、BiOBI/MIL-53(Fe)^[34–36]。本工作首先采用水热共沉淀法,将 MIL-100(Fe)和 BiOI 复合,制备了一系列 MIL-100(Fe)质量分数不同的 BiOI/MIL-100(Fe)光 Fenton 催化剂。加入一定量 H_2O_2 ,BiOI/MIL-100(Fe)在可见光(≥ 420 nm)辐射光降解 TC,根据 TC 的残余浓度的大小来测定其光 Fenton 性能的好坏。研究结果表明,BiOI/MIL-100(Fe)复合催化剂比纯 BiOI 和 MIL-100(Fe)具有更好的催化性能。初步探讨了 BiOI/MIL-100(Fe)复合材料光 Fenton 性能增强的机理。

1 实验

1.1 原料

均苯三甲酸(H_3btc)、六水三氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$),

氢氟酸(HF),五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$),碘化钾(KI),四环素(TC),分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;浓硝酸,无水乙醇,氨水,分析纯,购于天津市天力化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 MIL-100(Fe)制备 根据文献[37],采用水热法制备 MIL-100(Fe)。将 H_3btc (0.846 6 g)与 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.626 3 g)、HF 水溶液(0.213 mL)、浓 HNO_3 (0.163 mL)溶解在去离子水(30 mL)中。将混合好的悬浊液移入内衬是聚四氟乙烯的不锈钢聚合釜中,150 °C 保温 24 h。然后将砖红色固体离心回收洗涤,60 °C 真空干燥 12 h。

1.2.2 BiOI/MIL-100(Fe)制备 采用简单的水热共沉淀法制备了 BiOI/MIL-100(Fe)复合材料。将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.145 g)溶于 40 mL pH 值为 2.0 的硝酸溶液中得到透明溶液 A。同时,将 30、60 mg 和 90 mg 的 MIL-100(Fe)和 KI (0.049 g)加入 40 mL 去离子水中得到分散体 B,分散体 B 滴加入到 A 溶液中。然后加入氨水调节前驱体悬浊液 pH 值为 3.0。最后将悬浮液移入 100 mL 烧杯中,85 °C 保温 12 h。形成的砖红色样品分别用去离子水和乙醇洗涤数次,65 °C 干燥 12 h。制得的样品分别命名为样品 BiOI/MIL-100(Fe)-1、样品 BiOI/MIL-100(Fe)-2 和样品 BiOI/MIL-100(Fe)-3,其中 MIL-100(Fe)质量分数分别为 2.6%、5.2%和 7.8%。不加入 MIL-100(Fe)的情况下,相同的方法合成了 BiOI。

1.3 样品表征

采用 X 射线粉末衍射仪(Bruker, AXS D8 Advance, 德国)分析样品的晶相组成。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, 日立 S-4800, 日本)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, JOEL JEM-2010, 日本)观察样品的形貌和微观结构。采用紫外-可见近红外分光光度计(Varian, Cary 5000, 美国)测试样品紫外-可见漫反射光谱(DRS)。采用全自动比表面积及微孔孔隙分析仪(ASAP2020, 美国)测定液氮温度下样品的吸附-脱附等温线,用 Brunauer Emmett Teller (BET)法计算样品的比表面积。采用顺磁共振波谱仪(bruker, EMXnano, 德国)测试样品催化过程中的自由基的种类。

1.4 光 Fenton 性能测试

选择四环素作为目标污染物,300 W 氙灯 420 nm 截止性滤光片作为可见光光源。室温下将 100 mg 催化剂加入到 100 mL TC 溶液($c=10$ mg/L)中。光照前,悬浮液在黑暗中磁力搅拌 30 min,使其达到吸附平

衡。然后加入 H_2O_2 (30%) 引发反应, 在磁搅拌下将悬浮液置于可见光下。每隔 10 min 取大约 3 mL 的悬浮液离心取上清液。UV-2550UV-Vis 光谱仪检测 296 nm 处吸光度, 每个实验至少进行 3 次。

1.5 稳定性测试

采用循环实验测试催化剂的稳定性, 具体如下: 污染物和光源同上。室温下将 100 mg 催化剂加入到 100 mL TC 溶液($c=10 \text{ mg/L}$)中。光照前, 悬浮液在黑暗中磁力搅拌 30 min, 达到吸附平衡。然后加入 H_2O_2 (30%) 引发反应, 在磁搅拌下将悬浮液置于可见光下反应 120 min 后, 取大约 3 mL 的悬浮液离心取上清液。UV-2550UV-Vis 光谱仪检测 296 nm 处吸光度。然后将所有的催化剂离心回收, 用超纯水清洗 3 次, 重复上述实验 5 次。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为样品 BiOI、样品 MIL-100(Fe)、样品 BiOI/MIL-100(Fe)-1、样品 BiOI/MIL-100(Fe)-2 样品和 BiOI/MIL-100(Fe)-3 的 XRD 谱。由图 1 可见, BiOI 的所有衍射峰——对应四方相(JCPDS 10-0445)^[38], MIL-100(Fe)的所有衍射峰均可对应立方相 MIL-100(Fe)。结果表明, BiOI 和 MIL-100(Fe)已成功合成^[39]。样品 BiOI/MIL-100(Fe)-1、样品 BiOI/MIL-100(Fe)-2 和样品 BiOI/MIL-100(Fe)-3 除了四方相 BiOI 的衍射峰, 也出现了立方相 MIL-100(Fe)的衍射峰, 并且随着 MIL-100(Fe)含量的增加, MIL-100(Fe)的特征峰变强, 表明复合材料是由 MIL-100(Fe)和 BiOI 2 相组成。此外, 所制备的复合材料没有发现

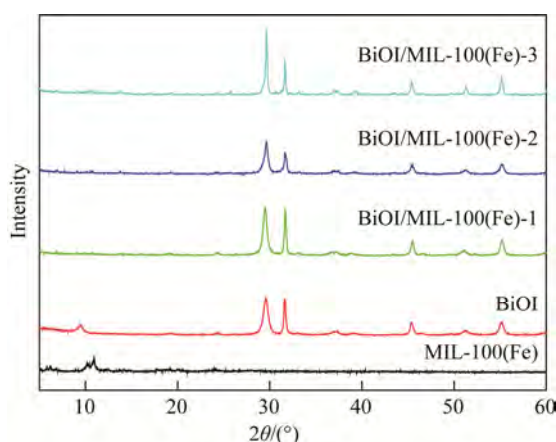


图 1 MIL-100(Fe)、BiOI 和不同 MIL-100(Fe)含量的 BiOI/MIL-100(Fe)复合材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of pure MIL-100(Fe), BiOI and BiOI/MIL-100(Fe) nanocomposites with different weight contents of MIL-100(Fe)

明显的杂质峰, 表明 MIL-100(Fe)在水热处理过程中晶体结构没有被破坏。并且复合材料图谱呈现出尖峰和窄峰, 这表明在制备 BiOI/MIL-100(Fe)异质结构过程中, MIL-100(Fe)没有阻碍 BiOI 晶体的生成。

2.2 显微结构分析

采用 SEM、TEM 和 HRTEM 对 BiOI、MIL-100(Fe)和 BiOI/MIL-100(Fe)-2 的形貌和微观结构进行了研究。如图 2a 所示, BiOI 是不规则的光滑片状结构, 片状尺寸约为 1 μm 。由图 2b 可见, MIL-100(Fe)为典型的八面体微晶, 大微晶的平均边长约为 1 μm , 小微晶的平均边长约为 200 nm。由图 2c 和图 2d 可见, 样品 BiOI/MIL-100(Fe)-2 是不规则的, BiOI 薄片生长在 MIL-100(Fe)微晶表面。不规则光滑小片条纹间距均匀, 为 0.298 nm, 与四方相 BiOI 的(102)晶体平面对应(图 2e)。由于 MIL-100(Fe)微晶在高能电子束照射下容易被破坏, 因此无法获得 MIL-100(Fe)的 HRTEM 照片。

2.3 比表面积分析

催化剂比表面积对其催化效率有一定影响。因此, 77 K 条件下, 采用 N_2 吸附-解吸法测量样品的 BET 表面积。样品的 BET 比表面积如表 1 所示。MIL-100(Fe)和 BiOI 的 BET 比表面积分别为 1370.00、16.16 m^2/g , 随着 MIL-100(Fe)质量分数的增加, BiOI/MIL-100(Fe)复合材料的 BET 比表面积从 43.62 m^2/g 逐渐增大到 108.32 m^2/g 。结果表明, MIL-100(Fe)的质量分数对 BiOI/MIL-100(Fe)复合材料的 BET 表面积有一定影响。催化剂具有较大的表面积会增强对反应物分子的吸附, 提供了更多的表面活性位点, 从而加速了催化反应速率, 从而提高其光 Fenton 性能。

2.4 光学性质分析

催化剂的光学性质是影响其催化活性的重要因素之一。制备的样品的漫反射光谱(DRS)如图 3 所示, BiOI 的吸收边大约在 620 nm 处, 在可见光范围内有较强的吸收能力。MIL-100(Fe)的吸收边大约在 500 nm, 这与文献结果一致^[39]。样品 BiOI/MIL-100(Fe)复合材料的吸收边介于 BiOI 和 MIL-100(Fe)之间, 与 BiOI 相似, 随着 MIL-100(Fe)质量分数的增加, 吸收特征与 MIL-100(Fe)越类似。

2.5 光 Fenton 性能分析

为了研究样品的光 Fenton 活性, 以 TC 为目标污染物, 在可见光($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)和 H_2O_2 共存条件下对制备的样品 MIL-100(Fe)、BiOI 和样品 BiOI/

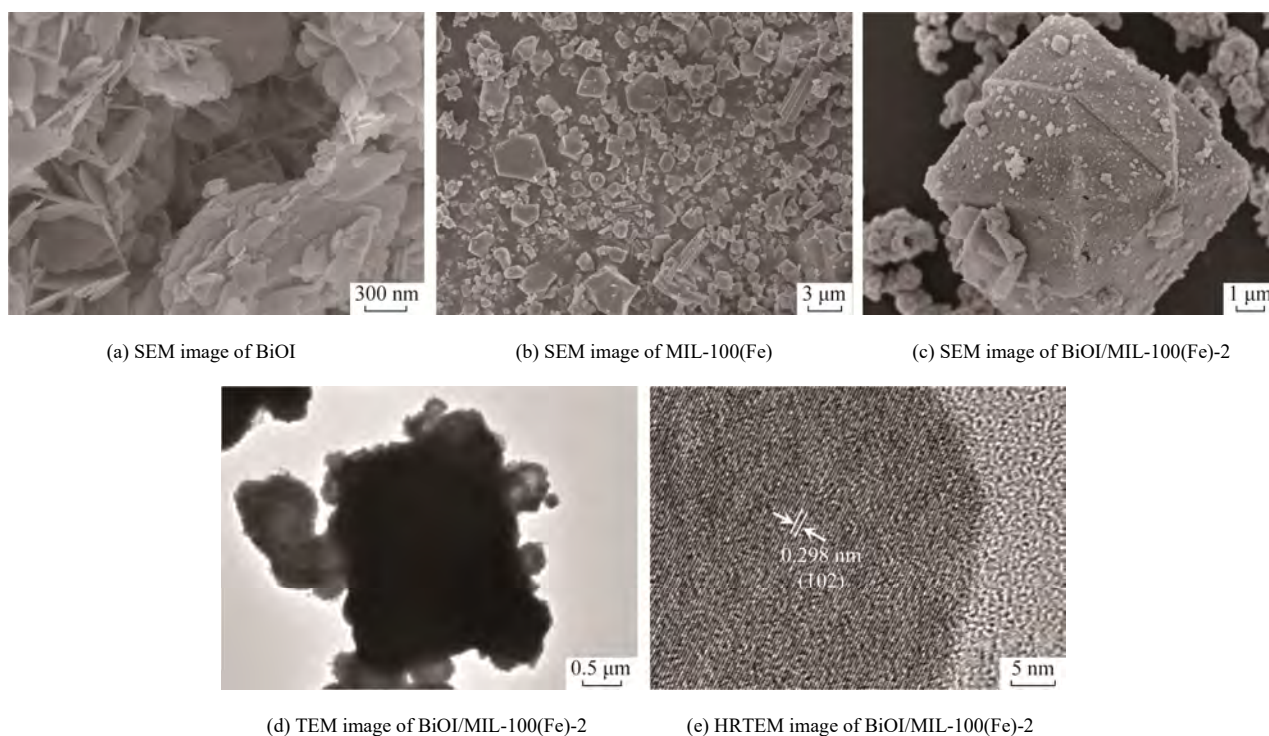


图 2 BiOI、MIL-100(Fe)和 BiOI/MIL-100(Fe)-2 的 SEM 照片; (BiOI/MIL-100(Fe)-2 的 TEM 照片; BiOI/MIL-100(Fe)-2 的 HRTEM 照片

Fig. 2 SEM images of BiOI, MIL-100(Fe) and BiOI/MIL-100(Fe)-2; TEM image of BiOI/MIL-100(Fe)-2; HRTEM images of BiOI/MIL-100(Fe)-2

表 1 MIL-100(Fe)、BiOI 和不同 MIL-100(Fe)质量分数的样品 BiOI/MIL-100(Fe)复合材料的孔隙结构参数

Table 1 Porous structure parameters of MIL-100(Fe), BiOI and the BiOI/MIL-100(Fe) nanocomposites with different mass ratios

Sample	BET/(m ² ·g ⁻¹)	Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
MIL-100(Fe)	1370.00	0.69
BiOI	16.16	0.12
BiOI/MIL-100(Fe)-1	43.62	0.14
BiOI/MIL-100(Fe)-2	81.73	0.18
BiOI/MIL-100(Fe)-3	108.33	0.19

MIL-100(Fe)复合催化剂进行光 Fenton 降解实验。

如图 4 所示,空白实验显示,在无催化剂的情况下,120 min 内 TC 几乎没有自行光降解,说明 TC 对入射光非常稳定。从图 4 可以看出,除 BiOI 外,MIL-100(Fe)和样品 BiOI/MIL-100(Fe)复合材料均对 TC 具有相当强的吸附能力。MIL-100(Fe)吸附量大约是 25%,这是因为多孔 MIL-100(Fe)具有较大的比表面积,具有很强吸附能力。随着 MIL-100(Fe)质量分数的增加,BiOI/MIL-100(Fe)的吸附能力逐渐增强。BiOI/MIL-100(Fe)-1, BiOI/MIL-100(Fe)-2 和 BiOI/MIL-100(Fe)-3 吸附量分别为: 8%、12%和 17%。据文献所知, H₂O₂ 可以通过光协同作用产生

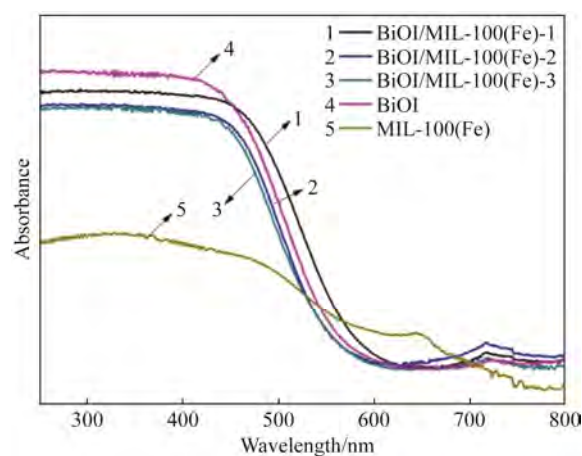


图 3 MIL-100(Fe)、BiOI 和不同 MIL-100(Fe)质量分数的 BiOI/MIL-100(Fe)复合材料的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of MIL-100(Fe), BiOI and BiOI/MIL-100(Fe) composites with different weight ratios

羟基自由基来提高铁基 MOFs 材料的光催化性能^[27]。因此,在 TC 降解试验中,在反应溶液中加入 5 mL H₂O₂。在 H₂O₂ 存在的条件下,羟基自由基形成: H₂O₂+可见光→·OH+OH⁻,照射 120 min 后,约有 20.8% 的 TC 被分解。在 TC 溶液中分别加入 BiOI 和 MIL-100(Fe),在可见光照射 120 min 后,TC 的去

除率分别为 65.5%和 43.6%。BiOI/MIL-100(Fe)异质结材料相比于 MIL-100(Fe)和 BiOI, 均具有更高的催化效率。BiOI/MIL-100(Fe)-2 的效率最高, TC 去除率为 90.0%。结果表明: 适量的添加 MIL-100(Fe)可以有效地提高 BiOI/MIL-100(Fe)复合催化剂的光 Fenton 催化效率。

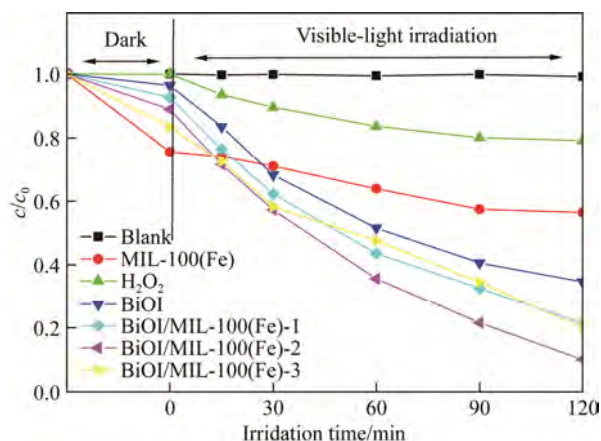


图 4 可见光照射下不同催化剂光 Fenton 降解 TC

Fig. 4 Photo-Fenton degradation of TC using different catalysts under visible-light irradiation

2.6 稳定性分析

催化剂的稳定性也是衡量催化剂性能的重要指标, 图 5 为 BiOI/MIL-100(Fe)-2 在可见光照射下, 光 Fenton 降解 TC 的 5 次循环实验曲线。在其他条件相同的情况下, 每次实验中催化剂经去离子水洗涤后重复使用。由图 5 可见, 经过 5 次循环后, 光催化效率没有明显下降, 说明 BiOI/MIL-100(Fe)在可见光照射下没有发生光腐蚀, 具有优异的长期稳定性。

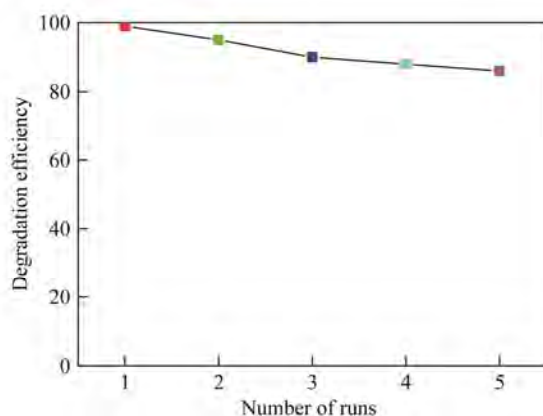


图 5 BiOI/MIL-100(Fe)-2 复合材料光降解 TC 的循环实验

Fig. 5 Recycling test on BiOI/MIL-100(Fe)-2 composites for the degradation of TC

2.7 机理分析

为研究 BiOI/MIL-100(Fe)复合材料光 Fenton 降

解污染物的机理, 对样品进行电子自旋共振(EPR)光谱测试。以 TEMPOL 为自由基捕获剂, 通过 ESR 测试确定光 Fenton 反应过程中空穴(h^+)的形成。以 DMPO 为自由基捕获剂, 通过 ESR 测试确定光催化反应过程中 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 的形成。结果如图 6 所示。DMPO- $\cdot OH$ 和 DMPO- $\cdot O_2^-$ 的特征峰强度相对较弱, 而 TEMPOL- h^+ 的特征峰强度较强, 证实光 Fenton 反应过程中产生了大量的光生电子和空穴。

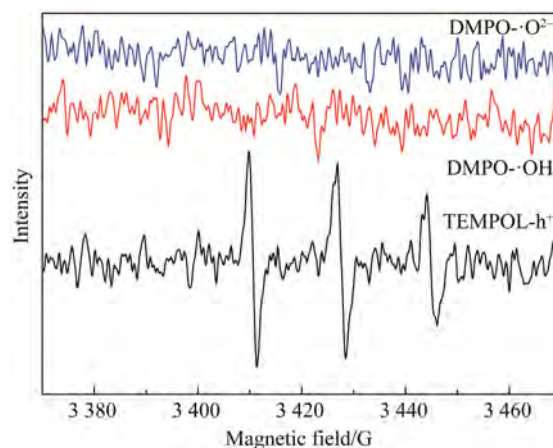


图 6 BiOI/MIL-100(Fe)-2 的 EPR 谱

Fig. 6 EPR spectra of BiOI/MIL-100(Fe)-2

BiOI/MIL-100(Fe)优异的光 Fenton 性能归因于: 首先, 反应物的初步吸附对降解过程非常重要。MIL-100(Fe)优异的吸附特性增强了 BiOI/MIL-100(Fe)复合催化剂对 TC 的吸附, 使更多的 TC 分子富集在 BiOI/MIL-100(Fe)的表面, 从而加快了催化反应的速率; 其次, BiOI 与 MIL-100(Fe)形成的异质结有效促进了光生电子空穴的分离转移和选择性氧化, 从而提高了 TC 的光 Fenton 降解效率。据此, 提出了 BiOI/MIL-100(Fe)复合催化剂光 Fenton 降解四环素的机理(图 7)。MIL-100(Fe)和 BiOI 的导带(CB)分别位于 -0.45 eV 和 0.58 eV 。相应的, MIL-100(Fe)和 BiOI 的价带(VB)分别位于 1.35 eV 和 2.30 eV ^[38-39]。BiOI 的 CB 介于 MIL-100(Fe)的 VB 和 CB 之间, 并且 BiOI 的 VB 低于 MIL-100(Fe), 因此 BiOI/MIL-100(Fe)复合材料属于“b 型异质结”^[40]。MIL-100(Fe)和 BiOI 的带隙能分别为 1.8 eV 和 1.72 eV 。当 BiOI 和 MIL-100(Fe)复合并在可见光下照射下, 两者都能被激活, VB 中的电子被激发到 CB 中, 光生电子从 MIL-100(Fe)的 CB 迁移到 BiOI 的 CB 上, 同时光生空穴会从 BiOI 的 VB 转移到 MIL-100(Fe)的 VB 上。这样可以有效地抑制电子-空穴对的复合。同时产生的光生电子会加速 Fe^{2+}/Fe^{3+} 循环, 促使 H_2O_2

发生还原反应。光生空穴直接氧化有机污染物分子。因此, MIL-100(Fe)/BiOI 降解性能的提高归因于光催化与 Fenton 反应的协同作用^[35]。

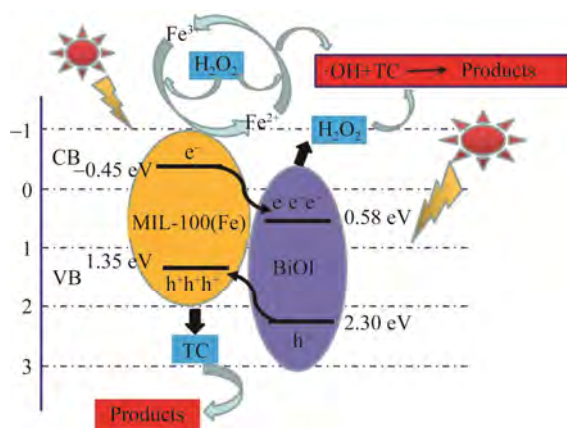


图7 可见光照射下 BiOI/MIL-100(Fe)异质结间光生电荷分离机制

Fig. 7 Mechanism for the possible charge separation process over BiOI/MIL-100(Fe) heterojunction under visible light irradiation

3 结论

采用简单的水热共沉淀法制备了一系列不同质量分数 MIL-100(Fe)的 BiOI/MIL-100(Fe)异质结复合催化剂, 其在可见光下对 TC 的光 Fenton 降解能力高于纯 BiOI 和 MIL-100(Fe)。当 MIL-100(Fe)的质量分数为 5.2% 时, 得到的 BiOI/MIL-100(Fe)复合材料的光 Fenton 性能最佳。在循环使用性能实验中, BiOI/MIL-100(Fe)复合材料表现出较高的稳定性。MIL-100(Fe)与 BiOI 之间的异质结有效促进了光生电子空穴对的分离, 同时产生的光生电子会加速 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环, 这是 BiOI/MIL-100(Fe)光 Fenton 活性增强的原因。结果表明, BiOI/MIL-100(Fe)复合催化剂在污水处理领域有着潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] RODRIGUEZ-MOAZAZ S, CHAMORRO S, MARTI E, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river[J]. Water Res, 2015, 69: 234–242.
- [2] KÜMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment: A review: part II[J]. Chemosphere, 2009, 75(4): 435–441.
- [3] BOXALL J B, SAUL A J, GUNSTEAD J D, et al. Regeneration of discolouration in distribution systems[C]//World Water & Environmental Resources Congress 2003. Philadelphia, Pennsylvania, USA. Reston, VA: American Society of Civil Engineers, 2003: 434–442.
- [4] 刘瑞来, 丁晓红, 赵璿云, 等. 超疏水光催化聚二甲基硅氧烷/纳米 TiO_2 自清洁涂层的制备和性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5): 1275–1282.
LIU Ruilai, DING Xiaohong, ZHAO Jinyun, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(5): 1275–1282.
- [5] INGERSLEV F, TORÅNG L, LOKE M L, et al. Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems[J]. Chemosphere, 2001, 44(4): 865–872.
- [6] CHAN S H S, WU T Y, JUAN J C, et al. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2011, 86(9): 1130–1158.
- [7] LI Y X, HAN Y C, WANG C C. Fabrication strategies and Cr(VI) elimination activities of the MOF-derivatives and their composites[J]. Chem Eng J, 2021, 405: 126648.
- [8] SHI W, DU D, SHEN B, et al. Synthesis of yolk-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{void}/\text{CdS}$ nanoparticles: A general and effective structure design for photo-Fenton reaction[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(32): 20831–20838.
- [9] 张佳钰, 闫明伟, 孙广超, 等. 高纯铁铝尖晶石制备及其光芬顿催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1669–1676.
ZHANG Jiayu, YAN Mingwei, SUN Guangchao, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1669–1676.
- [10] CARRA I, MALATO S, JIMÉNEZ M, et al. Microcontaminant removal by solar photo-Fenton at natural pH Run with sequential and continuous iron additions[J]. Chem Eng J, 2014, 235: 132–140.
- [11] GUO T, WANG K, ZHANG G K, et al. A novel $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst: Synthesis derived from Fe-based MOF and its superior photo-Fenton performance[J]. Appl Surf Sci, 2019, 469: 331–339.
- [12] HANG J, YI X H, WANG C C, et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation toward sulfonamide matrix over magnetic Fe_3S_4 derived from MIL-100(Fe)[J]. J Hazard Mater, 2022, 424: 127415–127426.
- [13] GONG Q J, LIU Y, DANG Z. Core-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4@[\text{email protected}]\text{Fe}$ magnetic nanoparticles as heterogeneous photo-Fenton catalyst for 2, 4-dichlorophenol degradation under visible light[J]. J Hazard Mater, 2019, 371: 677–686.
- [14] QIU J H, ZHANG X G, FENG Y, et al. Modified metal-organic frameworks as photocatalysts[J]. Appl Catal B Environ, 2018, 231: 317–342.
- [15] 魏磊, 刘洪燕, 王东升, 等. ZIF-67 及其母液衍生 Co_3O_4 催化氨硼烷水解制氢[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(3): 455–462.
WEI Lei, LIU Hongyan, WANG Dongsheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(3): 455–462.
- [16] ZHANG X W, WANG F, WANG C C, et al. Photocatalysis activation of peroxodisulfate over the supported Fe_3O_4 catalyst derived from MIL-88A(Fe) for efficient tetracycline hydrochloride degradation[J]. Chem Eng J, 2021, 426: 131927.
- [17] ZHANG J W, ZHANG H T, DU Z Y, et al. Water-stable metal-organic frameworks with intrinsic peroxidase-like catalytic activity as a colorimetric biosensing platform[J]. Chem Commun, 2014, 50(9): 1092–1094.
- [18] MA J H, SONG W J, CHEN C C, et al. Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(15): 5810–5815.
- [19] ZHANG C F, QIU L G, KE F, et al. A novel magnetic recyclable photocatalyst based on a core-shell metal-organic framework

- Fe₃O₄@MIL-100(Fe) for the decolorization of methylene blue dye[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(45): 14329–14334.
- [20] XU J, XU J M, JIANG S Q, et al. Facile synthesis of a novel Ag₃PO₄/MIL-100(Fe) Z-scheme photocatalyst for enhancing tetracycline degradation under visible light[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2020, 27(30): 37839–37851.
- [21] WANG Y X, ZHONG Z, MUHAMMAD Y, et al. Defect engineering of NH₂-MIL-88B(Fe) using different monodentate ligands for enhancement of photo-Fenton catalytic performance of acetamiprid degradation[J]. *Chem Eng J*, 2020, 398: 125684.
- [22] KE F, WANG L H, ZHU J F. Facile fabrication of CdS-metal-organic framework nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity for organic transformation[J]. *Nano Res*, 2015, 8(6): 1834–1846.
- [23] SHI L, WANG T, ZHANG H B, et al. An amine-functionalized iron(III) metal-organic framework as efficient visible-light photocatalyst for Cr(VI) reduction[J]. *Adv Sci*, 2015, 2(3): 1500006.
- [24] WANG D K, LI Z H. Coupling MOF-based photocatalysis with Pd catalysis over[*email protected*](Fe) for efficient N-alkylation of amines with alcohols under visible light[J]. *J Catal*, 2016, 342: 151–157.
- [25] WANG D K, PAN Y T, XU L Z, et al. Email *protected*](Fe) cooperatively catalyze tandem reactions between amines and alcohols for efficient N-alkyl amines syntheses under visible light[J]. *J Catal*, 2018, 361: 248–254.
- [26] LIANG R W, SHEN L J, JING F F, et al. Preparation of MIL-53(Fe)-reduced graphene oxide nanocomposites by a simple self-assembly strategy for increasing interfacial contact: Efficient visible-light photocatalysts[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(18): 9507–9515.
- [27] ZHANG C H, AI L H, JIANG J. Graphene hybridized photoactive iron terephthalate with enhanced photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B under visible light[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(1): 153–163.
- [28] ASLAM S, ZENG J B, SUBHAN F, et al. *In situ* one-step synthesis of Fe₃O₄@MIL-100(Fe) core-shells for adsorption of methylene blue from water[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 505: 186–195.
- [29] WANG Y T, HE L Y, DANG G Y, et al. Preparation of Fe-MIL(100)-encapsulated magnetic g-C₃N₄ for adsorption of PPCPs from aqueous solution[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2021, 28(29): 39769–39786.
- [30] ZHAO C, WANG J S, CHEN X, et al. Bifunctional Bi₁₂O₁₇Cl₂/MIL-100(Fe) composites toward photocatalytic Cr(VI) sequestration and activation of persulfate for bisphenol A degradation[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 752: 141901.
- [31] WANG D D, LI H J, HAN Q, et al. Optimized design of BiVO₄/NH₂-MIL-53(Fe) heterostructure for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and ciprofloxacin under visible light[J]. *J Phys Chem Solids*, 2021, 154: 110027.
- [32] HE R A, XU D F, CHENG B, et al. Review on nanoscale Bi-based photocatalysts[J]. *Nanoscale Horiz*, 2018, 3(5): 464–504.
- [33] XIAO J, DENG K Q, LIU Z, et al. A photocathode based on BiOI-Bi/CNTs for microRNA detection coupling with target recycling strand displacement amplification[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2021, 348: 130691.
- [35] MA Y H, LI M Y, JIANG J J, et al. *In-situ* prepared MIL-53(Fe)/BiOI photocatalyst for efficient degradation of tetracycline under visible-light driven photo-Fenton system: Investigation of performance and mechanism[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 870: 159524.
- [36] WANG X, ZHU J Q, FU X H, et al. Boosted visible-light photocatalytic performance of Au/BiOCl/BiOI by high-speed spatial electron transfer channel[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 890: 161736.
- [37] YOON J W, SEO Y K, HWANG Y K, et al. Controlled reducibility of a metal-organic framework with coordinatively unsaturated sites for preferential gas sorption[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2010, 49(34): 5949–5952.
- [38] ZHENG J J, JIAO Z B. Magnetic recyclable bismuth oxyiodide/polyacrylic anion exchange resin composites with enhanced photocatalytic activity under visible light[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 504: 620–625.
- [39] ZHENG J J, JIAO Z B. Modified Bi₂WO₆ with metal-organic frameworks for enhanced photocatalytic activity under visible light[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 488: 234–239.
- [40] SHAMAILA S, SAJJAD A K L, CHEN F, et al. WO₃/BiOCl, a novel heterojunction as visible light photocatalyst[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 356(2): 465–472.