



## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与ZIF-9复合催化剂的制备及其快速降解亚甲基蓝的研究

何浩波 李海旭 姜天男 徐良 汪龙 王嘉宁 彭培益 高紫赤 覃宇鑫 刘晓光 薛文东

### Preparation of composite catalyst Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9 and its rapid degradation rates toward methylene blue

HE Haobo, LI Haixu, JIANG Tiannan, XU Liang, WANG Long, WANG Jianing, PENG Peiyi, GAO Zichi, QIN Yuxin, LIU Xiaoguang, XUE Wendong

引用本文:

何浩波,李海旭,姜天男,徐良,汪龙,王嘉宁,彭培益,高紫赤,覃宇鑫,刘晓光,薛文东. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与ZIF-9复合催化剂的制备及其快速降解亚甲基蓝的研究[J]. 工程科学学报, 2024, 46(2): 268–278. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.05.11.001

HE Haobo, LI Haixu, JIANG Tiannan, XU Liang, WANG Long, WANG Jianing, PENG Peiyi, GAO Zichi, QIN Yuxin, LIU Xiaoguang, XUE Wendong. Preparation of composite catalyst Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9 and its rapid degradation rates toward methylene blue[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(2): 268–278. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.05.11.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.05.11.001>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 金属有机骨架与相变芯材相互作用的分子动力学

Molecular dynamics study on the interaction between metal–organic frameworks and phase change core materials

工程科学学报. 2020, 42(1): 99 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.26.001>

#### Co掺杂对RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合材料组织结构和吸波性能的影响

Effect of Co-doping on the microstructure and microwave absorbing properties of RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites

工程科学学报. 2018, 40(7): 849 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.07.011>

#### 金属有机骨架 (MOFs) /纤维材料用于电阻式气体传感器的研究进展

Research progress on MOFs/fiber materials for resistive gas sensors

工程科学学报. 2020, 42(9): 1096 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.12.16.006>

#### Cu掺杂对硫化镍精矿制备高效异相类Fenton催化剂(Ni, Mg, Cu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的影响

Copper doping effect on the preparation of efficient heterogeneous Fenton-like catalyst (Ni, Mg, Cu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from nickel sulfide concentrate

工程科学学报. 2021, 43(7): 935 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.06.18.002>

#### 核壳结构Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C粒子在UV-Fenton氧化去除VOCs过程中的吸附–催化作用

Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C core–shell particles and its application in UV–Fenton oxidize removal of VOCs

工程科学学报. 2017, 39(8): 1166 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.08.005>

#### 杨梅状Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SnO<sub>2</sub>核壳材料制备及吸波性能

Fabrication and microwave absorption properties of myrica rubra-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SnO<sub>2</sub> core–shell material

工程科学学报. 2020, 42(5): 635 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.05.05.001>

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 ZIF-9 复合催化剂的制备及其快速降解亚甲基蓝的研究

何浩波, 李海旭, 姜天男, 徐良, 汪龙, 王嘉宁, 彭培益, 高紫赤, 覃宇鑫,  
刘晓光<sup>✉</sup>, 薛文东

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

<sup>✉</sup>通信作者, E-mail: [liuxg@ustb.edu.cn](mailto:liuxg@ustb.edu.cn)

**摘要** 为了提高水中有机染料的降解速率, 采用超声和溶剂热法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9 复合催化剂, 该催化剂为立方状的金属有机骨架 ZIF-9 且表面附着有类球形 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的加入为 ZIF-9 提供了更多的成核位点, 同时 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/钴盐比例的变化也会影响 ZIF-9 的成核与生长。当 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/钴盐摩尔比为 1:1 时, 该催化剂在 30 min 内对亚甲基蓝的降解率达到 95.1%, 催化反应 10 min 的伪一阶动力学常数达到 0.101 min<sup>-1</sup>, 在 pH 为 5~9 范围内保持稳定的高催化性能。X 射线光电子能谱(XPS)结果表明铁和钴位点之间存在电子转移, 并且钴和铁的协同作用可以降低钴的还原电位, 从而加速钴的价态变化, 提升催化速率。电磁共振实验(EPR)结果显示该催化剂可以活化过一硫酸盐生成单线态氧(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)、硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>) 和羟基自由基(-OH), 进一步通过活性因子淬灭实验发现其中单线态氧为主要活性物种。由此可知, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9 通过铁和钴位点的氧化还原循环催化 PMS 不断生成<sup>1</sup>O<sub>2</sub>、-OH 和 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>, 共同将亚甲基蓝分子降解成二氧化碳和水。此外, 磁滞回线测试(VSM)结果显示, 该复合材料饱和磁化强度值为 7.6 A·m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>, 表明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 能赋予复合催化剂良好的铁磁性, 同时该催化剂循环使用 4 次后仍保持较高的降解率, 表明该复合催化剂具有良好的回收性能和重复使用性能。本研究为有机染料等污染物的治理提供了新的技术和材料支撑。

**关键词** 金属有机骨架; 超声; 溶剂热; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ZIF-9; 高催化速率; 磁性可回收

**分类号** TQ;O61

Preparation of composite catalyst Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9 and its rapid degradation rates toward methylene blue

HE Haobo, LI Haixu, JIANG Tiannan, XU Liang, WANG Long, WANG Jianing, PENG Peiyi, GAO Zichi, QIN Yuxin,  
LIU Xiaoguang<sup>✉</sup>, XUE Wendong

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 10083, China

<sup>✉</sup>Corresponding author, E-mail: [liuxg@ustb.edu.cn](mailto:liuxg@ustb.edu.cn)

**ABSTRACT** To enhance the degradation rate of methylene blue (MB) in water, ultrasonication and solvothermal methods were used to prepare Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9 composite catalysts. The morphology of the catalyst revealed the attachment of cubic ZIF-9 particles to spherical-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles. The particle sizes of these ZIF-9s slightly varied, which might be due to the influence of the increased number of nucleation sites originating from the addition of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on the nucleation and growth of ZIF-9s as well as the effects of the variation in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co salt ratio on the nucleation quantity and growth rate of ZIF-9s. Using this catalyst at a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co salt molar ratio of 1:1,

收稿日期: 2023-05-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51602018); 北京市自然科学基金资助项目(2154052); 中央高校基本科研业务资助项目(FRF-MP-20-22)

95.1% of the MB was degraded within 30 min. Its pseudo-first-order kinetic constant for a 10-min catalytic reaction reached  $0.101 \text{ min}^{-1}$ , and it remained stable and had high catalytic performance within the pH range from 5 to 9. X-ray photoelectron spectroscopy results showed that the valence state changes of Fe and Co in  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9$  after MB degradation, verifying the electron transfer between the Fe and Co sites. Meanwhile, the divalent unsaturated Fe and Co sites in the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9$  structure were likely to synergistically transfer electrons based on the fast degradation kinetics mentioned above. Consequently, compared with the pure ZIF-9, the addition of Fe ions can effectively reduce the reduction potential of Co ions and accelerate the valence state changes of Co ions and the corresponding redox cycle. Furthermore, electron paramagnetic resonance results demonstrated that  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9$  can activate peroxyomonosulfate to generate singlet oxygen ( ${}^1\text{O}_2$ ), sulfate radicals( $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ), and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ), with  ${}^1\text{O}_2$  being the primary active species, as further confirmed by the free radical quenching test. Hence, such a redox cycle of Fe and Co sites continuously generated  ${}^1\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ , and  $\cdot\text{OH}$ , which degraded the MB molecules into carbon dioxide and water. Moreover, a saturation magnetization value of  $7.6 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$  was measured using the vibrating sample magnetometer method, indicating that the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  imparts good ferromagnetic properties to the composite catalyst, facilitating its collection and recovery after the catalytic reaction. In addition, after four cycles of use, the catalyst maintained its structure and high degradation rate without significant changes, thereby demonstrating excellent reusability. In conclusion, this study systematically explored the influence of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}$  salt molar ratio on the structure and catalytic performance of the catalyst, qualitatively analyzed the active species during catalysis, and further elucidated the mechanism by which  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9$  improves the catalytic efficiency. This study offers insight into techniques for the organic dye remediation.

**KEY WORDS** metal-organic frameworks; ultrasonic method; solvothermal method;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; ZIF-9; high degradation rates; magnetic recovery

我国水资源相对短缺,且水污染问题严重,对环境造成了不可挽回的伤害。工业生产中排出的有机染料中含有的多环芳烃、环类化合物化学性质稳定且通常不可生物降解,是世界公认的严重污染源<sup>[1]</sup>。目前研究人员通过吸附法<sup>[2]</sup>、电化学氧化法<sup>[3]</sup>、高级氧化法<sup>[4]</sup>及生物降解法<sup>[5]</sup>等方法有效降解废水中的有机污染物。其中高级氧化技术(Advanced oxidation processes, AOPs)因反应迅速、矿化率高、重复性好等优势引起了研究人员广泛关注。AOPs通过生成具有强氧化性能的自由基作为活性物质,将大分子有机物分解并矿化成无毒小分子物质<sup>[6]</sup>。其中基于硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot -}$ )的SR-AOPs,  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的氧化还原电位(2.5~3.1 V)比传统羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )(2.8 V)高,半衰期也相对更长,且对芳香化合物的反应选择性更高<sup>[7]</sup>。该  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 可以通过催化剂、光解、超声、热活化等途径活化过一硫酸盐(PMS,  $\text{HSO}_5^-$ )和过二硫酸盐(PS,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )获得。其中,过渡金属非均相类Fenton催化剂活化因操作简便、催化效率高、pH适用范围广和重复利用性强等特点受到广泛关注<sup>[3-4]</sup>。

研究表明在众多非均相SR-AOPs催化剂中,Co的氧化物催化降解率高<sup>[8]</sup>,性能更稳定且制备方法简单。其中纳米氧化钴更能充分发挥上述优点,但是它在催化过程中仍存在严重的团聚现象,导致分散性不够<sup>[9]</sup>。近年来,研究发现钴基金属有机骨架(Co-MOFs),例如ZIF-9是一种新型多孔晶体材

料,具有高度分散的不饱和钴活性位点和高的孔隙率<sup>[10]</sup>,是优异的非均相SR-AOPs催化剂候选材料。但是该催化剂却面临催化速率较低的挑战<sup>[11]</sup>,因此寻找一种提高其催化速率的方法迫在眉睫。目前解决该问题的主要措施为与具有多元功能的催化活性材料(如金属类、有机类及功能类材料等)复合,形成与ZIF-9的协同作用<sup>[12]</sup>。研究人员发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 具有类Fenton催化活性<sup>[13]</sup>,可通过Fe位点与PMS的电子转移生成自由基,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原电位差( $E_0=0.77 \text{ V}$ )小于 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ( $E_0=1.81 \text{ V}$ ),可以产生协同作用,加快金属位点的变价循环提升催化速率。同时, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 具有良好的磁学性能,能够同时赋予该复合催化剂良好的回收性能。

因此,本文通过超声辅助法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9$ 复合催化剂,以亚甲基蓝(MB)为目标污染物,探究 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /钴盐摩尔比和pH对催化剂结构及催化速率的影响,并通过电子顺磁共振波谱(EPR)对主要催化活性因子进行了定性分析,阐明了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9$ 活化PMS的机理并分析了其催化速率提高的机制。

## 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9$ 的制备和表征

### 1.1 原料

本文所用主要原料及其质量分数主要有乙二醇(98%),N,N-二甲基甲酰胺(99.5%),苯并咪唑(98.5%),乙酸钴四水合物(99.5%),二氢二胺(AR),三氯化铁(AR),氨水(25%~28%),亚甲基蓝(AR),

过氧硫酸氢钾(42%~46% HSO<sub>5</sub>), 正庚烷(98%), 氢氧化钠(AR), 盐酸(AR)等.

## 1.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9 的制备和表征方法

### 1.2.1 制备

采用溶剂热法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[14]</sup>. 采用超声辅助法合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9, 将 0.05 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 分散在 10 mL 甲醇中并加入 0.1025 g 苯并咪唑作为 A 液, 在 10 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中溶解 0.054 g 乙酸钴四水合物作为 B 液. 将 A 液超声 0.5 h 后快速倒入 B 液中, 滴加 0.5 mL 氨水, 再经 0.5 h 超声后用高速离心机(KH19A)离心, 收集固体产物. 将所得产物用乙醇洗涤 3 次, 经 60 ℃ 条件下真空干燥 12 h, 可制得黑紫色固体产物 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9, 将其记为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9-1.

为探究超声合成对于 ZIF-9 结晶的影响, 在制备过程中, 不加入 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 但其他条件保持不变制备 ZIF-9. 同时为探究 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 掺杂量对催化剂的影响, 保持钴盐与配体比例为 1:4, 其他条件不变, 调整 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/钴盐摩尔比为 1:0.5、1:2、1:3 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9. 将制得产物分别记为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9-0.5、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9-2、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9-3.

### 1.2.2 表征

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9 形貌及结构表征: 通过冷场发射扫描电子显微镜(型号 Regulus8100, 日立)获得扫描电镜(SEM)照片, 利用能量色散 X 射线能谱(EDX 型号 OXFORD ULTIM MAX40)表征产物的物相组成; 使用多晶 X 射线衍射仪(型号 powder X-ray diffractometer, PXRD, Ultima VI)确定复合材料的晶体结构, 扫描速率为 5°min<sup>-1</sup>, 扫描范围为 5°~80°; 通过 VSM(磁滞回线测试)测量样品的磁化强度, 仪器型号为 MPMS3, Quantum Design, USA. 测试温度为常温, 磁场强度为 ±7 T, AC 频率范围为 0.1~1 Hz, AC 磁场振幅为 8~800 A·m<sup>-1</sup>; 通过 X 射线光电子能谱(XPS 型号为 ESCALAB 250Xi)分析样品表面元素的组成和化学态, X 射线波长为 532 nm, 采用 XPSPEAK41 软件进行拟合分析.

### 1.2.3 催化降解性能

以质量浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup> 的 MB 为污染物模型进行催化降解实验. 将 5 mg 催化剂(50 mg·L<sup>-1</sup>)加入到 100 mL MB 溶液中搅拌至分散均匀, 持续搅拌并快速加入 15 mg PMS(150 mg·L<sup>-1</sup>), 在 25±2 ℃ 的 250 mL 玻璃瓶中进行降解反应, 在预设时间处利用针式注射器提取 3.0 mL 待测液, 经 0.22 μm 有机滤膜过滤后立即用等体积的甲醇淬灭, 用紫外-可见光光度计检测滤液在 662 nm 处的吸光度,

得出待测液 MB 浓度. 为研究 pH 值对催化体系的影响, 设置 pH 变量组, 在加入催化剂前预先用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 或 HCl 溶液调节溶液 pH 至预定值.

### 1.2.4 活性因子测试

通过电磁共振实验(Electron paramagnetic resonance, EPR)对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9-1+PMS 体系中的活性物种进行定性表征, 以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)或 2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)作为捕获剂, 催化反应 5 min 后取出 1 mL 溶液, 经过滤后快速加入 50 mmol·L<sup>-1</sup> 的 DMPO 或 TEMP, 通过 Bruker A300-10/12 型电子顺磁共振仪进行分析, 与仅加入 PMS 及催化剂的体系进行对比, 明确催化活性因子种类. 由于金属位点的价态是影响催化活性的重要因素, 通过 XPS 表征考察反应前后催化剂中的 Co 和 Fe 价态变化, 以研究 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9-1 活化 PMS 降解 MB 的可能机理.

### 1.2.5 循环性能评估

通过循环试验测试 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9-1 的重复使用性能. 测试循环周期为四次. 分别测出四次催化降解后亚甲基蓝的降解率并对循环使用前后的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9-1 进行 XRD 和 SEM 表征.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9 的显微形貌

XRD 测试得到图 1, 可观察到超声合成的 ZIF-9 在  $2\theta=7.7^\circ, 15.5^\circ, 16.3^\circ$  和  $19.6^\circ$  处出现强衍射峰, 分别对应 ZIF-9 模拟图谱(CCDC 号: 1031565)的 ( $\bar{1}20$ )、( $\bar{2}40$ )、( $\bar{4}41$ ) 和 ( $\bar{4}32$ ) 晶面, 证明通过超声辅助能成功合成高结晶度的 ZIF-9 材料, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9-1 的特征峰除了出现了 ZIF-9 的特征峰, 还在  $2\theta=30.1^\circ, 35.4^\circ, 43.1^\circ, 56.9^\circ$  和  $62.5^\circ$  处出现衍射峰, 分别对应 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(JCPDS: 19-0629) 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面, 证实了样品中存在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

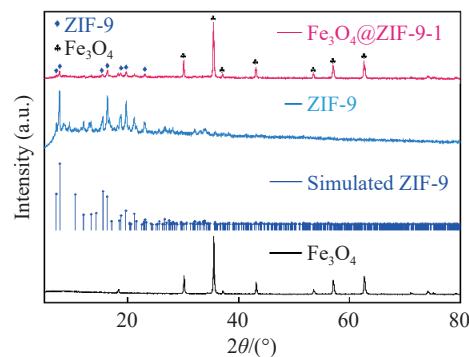


图 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9-1 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-9-1

能量色散 X 射线能谱 (EDX) 结果 (图 2) 显示  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9\text{-}1$  中各元素的空间分布。在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9\text{-}1$  的扫描电镜照片 (图 2(a)) 类球状颗粒位置发现 O 和 Fe 元素分布相对富集, 而其背后的立方体所对应的位置 C、N、Co 元素分布比较均匀 (图 2(b), (c), (f))。结合图 1 和图 2, 可推断出类球状颗粒可能是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 立方体可能是 ZIF-9, 且  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒附着在 ZIF-9 表面。

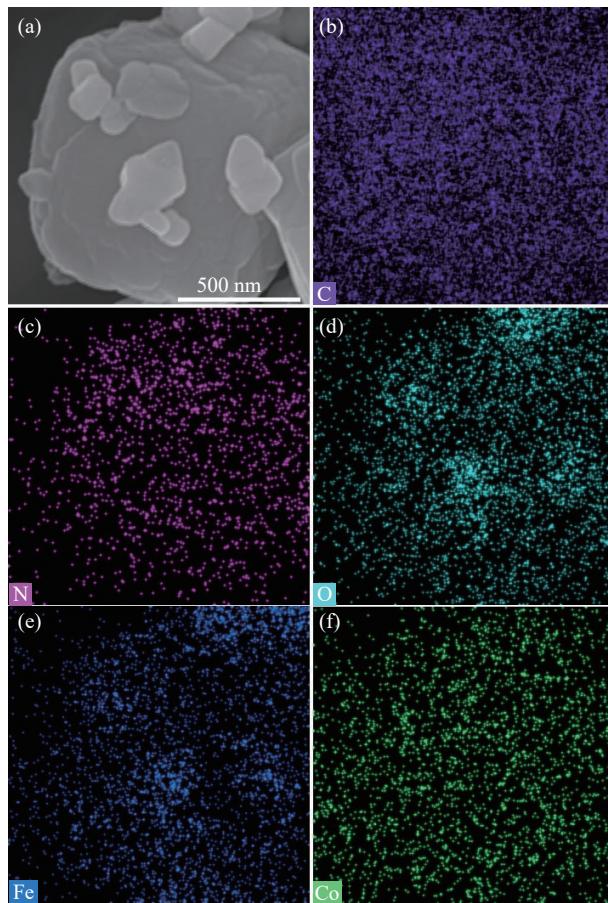


图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9\text{-}1$  EDX 面扫描电镜图 (a) 及各元素分布图 (b)~(f)

图 3 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、ZIF-9、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9\text{-}X(X=0.5, 1, 2, 3)$  扫描电镜图, 由图 3(a) 可观察到制得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为类球形颗粒, 粒径均匀 ( $\sim 100 \text{ nm}$ ), 由图 3(b) 可知超声合成的纯 ZIF-9 呈立方状颗粒, 上述微观结构均与 EDX (图 2) 的结果一致。ZIF-9 的尺寸在 200~300 nm 范围内, 表明超声辅助形核细化了 ZIF-9 晶粒, 该结果与文献中对于超声合成 ZIF 类金属有机骨架材料的影响一致<sup>[15-16]</sup>。当加入  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  后,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9\text{-}X(X=0.5, 1, 2, 3)$  中均存在立方状颗粒以及附着在其表面的类球形颗粒。与纯的 ZIF-9 (图 3(b)) 相比,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9\text{-}X(X=0.5, 1, 2, 3)$  中的

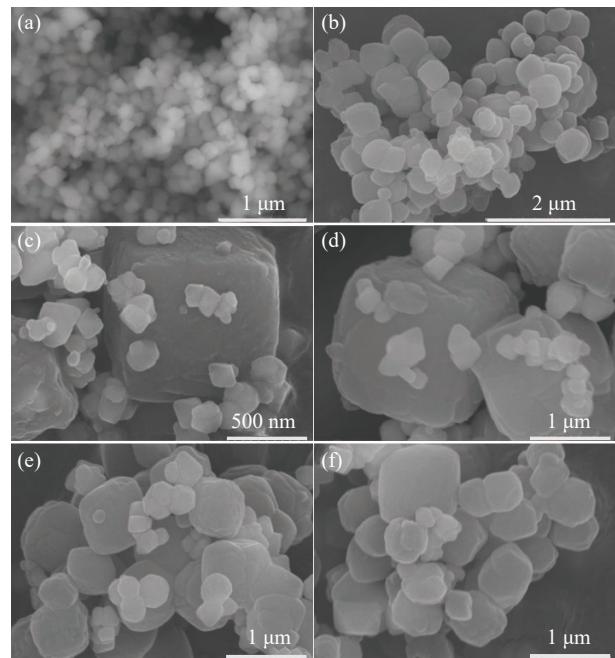


图 3 (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  扫描电镜图; (b) ZIF-9 扫描电镜图; (c)~(f)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9\text{-}X(X=0.5, 1, 2, 3)$  扫描电镜图

Fig.3 (a) SEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; (b) SEM image of ZIF-9; (c)–(f) SEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9\text{-}X(X=0.5, 1, 2, \text{and } 3)$

ZIF-9 尺寸 (图 3(c)~(f)) 均发生了改变, 可能是因为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为 ZIF-9 提供了更多的成核位点, 从而影响了它的成核和长大过程<sup>[17]</sup>。同时, 当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /钴盐的摩尔比从 1:0.5 变化到 1:3 时, ZIF-9 的尺寸也发生了一些变化, 推测钴盐浓度的改变影响了 ZIF-9 合成过程中的成核数量和生长速率, 从而形成晶体尺寸不同的 ZIF-9 颗粒<sup>[18-19]</sup>。

## 2.2 催化降解实验

通过催化降解实验考察不同组分催化性能, 图 4(a) 为不同催化剂的催化降解曲线图。单独加入 PMS 时, 对 MB 在 30 min 内的降解率极低, 仅为 6.7%, 表明 PMS 自分解降解能力很弱。当 PMS 体系中加入催化剂, 催化剂分别为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、ZIF-9、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9\text{-}1$  时, 对 MB 降解率分别为 12.1%、97.2% 和 95.1%, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9\text{-}1$  能够保持 ZIF-9 高的催化降解率。值得注意的是, 在 5 和 10 min 节点,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9\text{-}1$  的 MB 降解率分别是纯 ZIF-9 的 2.4 倍和 1.2 倍, 是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 121 倍和 22 倍, 这表明在催化反应初期  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9\text{-}1$  的催化更迅速。对各样品降解过程进行动力学方程计算, 采用伪一阶方程对催化曲线中的实验数据进行拟合, 图 4(b) 为各样品催化过程  $\ln(C_0/C_t)$ –时间曲线, 经拟合后直线的斜率为 K 值, 如式 (1) 所示:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = Kt \quad (1)$$

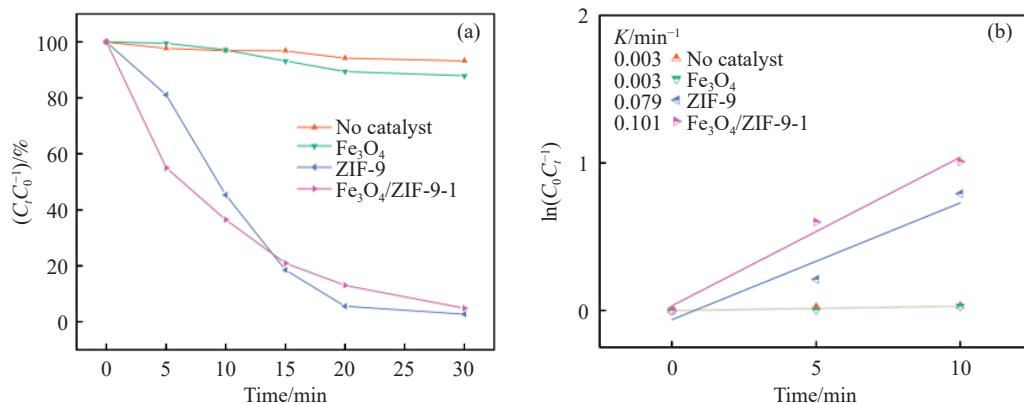


图 4 (a) 不同催化剂的催化曲线图; (b) 不同催化剂的伪一阶动力学拟合

Fig.4 (a) Catalytic curves of different catalysts; (b) corresponding kinetic linear fitting for different catalysts

式中:  $t$  为时间, min;  $C_0$  为初始的 MB 含量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $C_t$  为时间  $t$  处的 MB 含量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K$  为伪一阶反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ .

结果符合准一阶动力学方程, 对前 10 分钟催化降解数据进行伪一阶动力学常数计算可得 PMS、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、ZIF-9、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  的动力学常数分别为 0.003、0.003<sup>1</sup>、0.079 和 0.101  $\text{min}^{-1}$  表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  加入后能够更快地活化 PMS, 因此在催化前 10 分钟表现出更高的催化速率.

图 5(a) 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-X}$  的催化曲线图. 以合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9}$  中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和钴盐的摩尔比作为变量的催化降解实验中, 加入  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-X}$  ( $X=0.5, 1, 2, 3$ ) 对 MB 的降解率分别为 92.4%、95.1%、96.4% 和 96.6%, 可知, 随钴盐摩尔比例增加, PMS 体系对 MB 的降解率有轻微提升, 整体降解性能趋于一致.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-X}$  ( $X=0.5, 1, 2, 3$ ) 的伪一阶动力学拟合结果如图 5(b) 所示  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-X}$  ( $X=0.5, 1, 2, 3$ ) 的  $K$  值分别为 0.102  $\text{min}^{-1}$ 、0.101  $\text{min}^{-1}$ 、0.131  $\text{min}^{-1}$

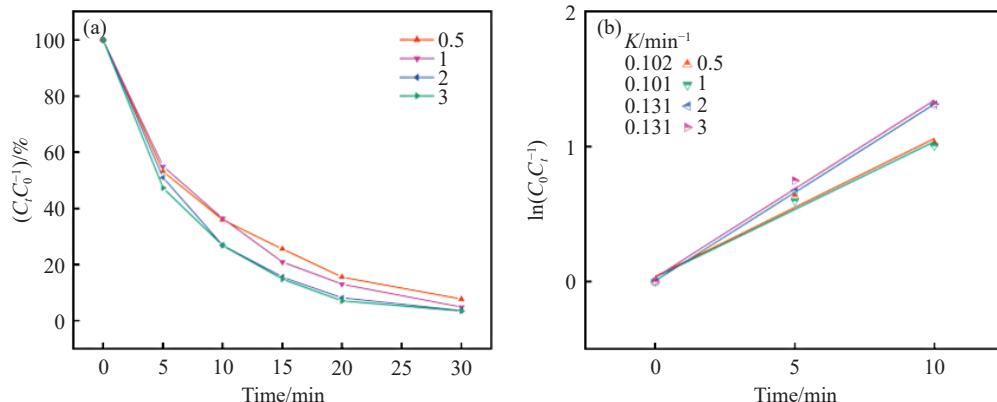


图 5 (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-X}$  ( $X=0.5, 1, 2, 3$ ) 的催化曲线图; (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-X}$  ( $X=0.5, 1, 2, 3$ ) 的伪一阶动力学拟合曲线(催化剂量: 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; MB 质量浓度: 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; PMS 量: 150  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 初始 pH: 5.35±0.05; 温度: 25 °C)

Fig.5 (a) Catalytic curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-X}$  ( $X=0.5, 1, 2, 3$ ); (b) corresponding kinetic linear fitting for  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-X}$  ( $X=0.5, 1, 2, 3$ ) (catalyst concentration: 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; MB concentration: 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; PMS concentration: 150  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH: 5.35±0.05; temperature: 25 °C)

和 0.131  $\text{min}^{-1}$ , 说明增大合成中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /钴盐比例, 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9}$  的催化速率有一定提升, 但继续追加盐浓度对催化速率提升有限. 这可能与  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-X}$  ( $X=0.5, 1, 2, 3$ ) 的尺寸变化(图 3)相关<sup>[20]</sup>. 考虑到增大钴盐比例后所得产物降解率提升不明显, 综合考虑降解速率及降解率, 为节约生产成本, 最佳  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /钴盐摩尔比为 1:1, 本文之后的研究均以 ZIF-9/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1 作为研究对象.

催化降解实验中, 以 pH 作为实验变量, 保持其他条件不变. 各 pH 条件下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  在 PMS 体系中对 MB 的催化降解曲线(图 6(a))中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  在 5~9 的 pH 范围内对 MB 保持较高催化降解性能, 对 MB 降解率均为 96%, 其中 pH 为 9 时平均催化速度最快, 10 min 动力学常数为 0.183  $\text{min}^{-1}$ . 当 pH 为 3 时, 催化降解过程受到明显抑制, 对 MB 降解率仅为 79.4%. 考虑到 PMS 在的  $\text{pK}_2$  约为 9.4, 可以归因于 PMS 在较低 pH 值下存在形式发生变化,  $\text{HSO}_4^-$  结合  $\text{H}^+$ 生成  $\text{H}_2\text{SO}_5$ , 一定程度抑制了

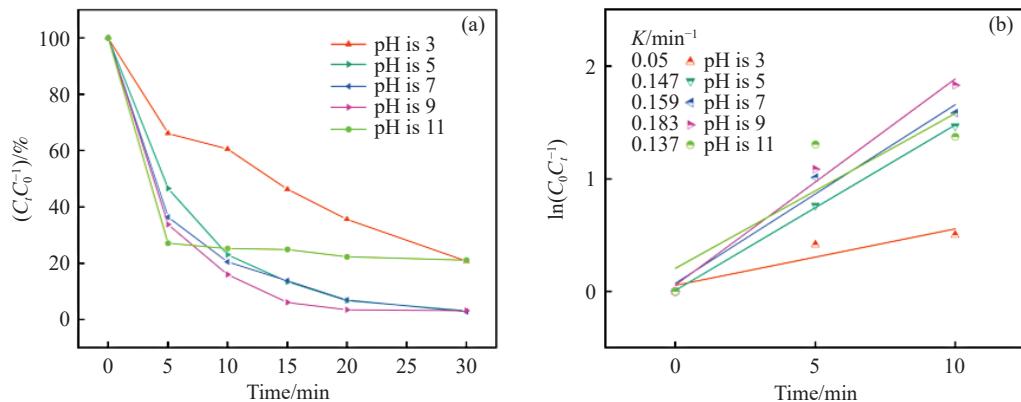
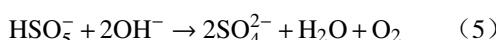
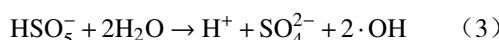
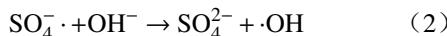


图 6 (a) 不同 pH 下  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  的催化曲线图; (b) pH 组伪一阶动力学拟合图(催化剂量:  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; MB 质量浓度:  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; PMS 量:  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 初始 pH:  $5.35 \pm 0.05$ ; 温度:  $25^\circ\text{C}$ )

**Fig.6** (a) Catalytic curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  at different pH values; (b) corresponding kinetic linear fitting for  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  at different pH values (catalyst concentration:  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; MB concentration:  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; PMS concentration:  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH:  $5.35 \pm 0.05$ ; temperature:  $25^\circ\text{C}$ )

催化速率, 与该条件下较低的动力学常数对应 ( $0.05 \text{ min}^{-1}$ )。在 pH 为 11 时, 降解率较低, 原因可能是 PMS 可被碱催化, 一方面在强碱条件下大量自分解迅速产生  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ , 降解 MB, 造成初期降解率陡降的现象; 另一方面较高 pH 下初期产生  $\text{SO}_4^{2-}$  会被消耗生成氧化能力更弱的  $\cdot\text{OH}$ , PMS 会以二价阴离子形式 ( $\text{SO}_5^{2-}$ ) 存在逐步被碱氧化, 从而抑制活性物种的生成(式 (2)~式 (5))。同时, 图 6(b) 显示 pH 在 5~11 范围内, 10 min 动力学常数无明显变化, 在 pH 为 3 时, 10 min 动力学常数显著下降, 总结上述结果说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  在较宽 pH 范围内具有高效催化性能。



催化性能实验表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  具有良好的催化性能, 对 MB 降解率为 95.1%, 高于纯金属掺杂 ( $\text{Cu}, \text{Zn}$ ) $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对罗丹明 B 的降解率 (90%)<sup>[21]</sup>。比球心型 ZIF-8@ $\text{TiO}_2$  高 5.1%<sup>[22]</sup> (球心型 ZIF-8@ $\text{TiO}_2$  复合材料对初始质量浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 MB 和 RhB 溶液在光照 40 min 后光降解率为 90.0%), 且其 10 min 内催化降解 MB 伪一阶动力学常数为  $0.101 \text{ min}^{-1}$ , 是 10% $\text{TiO}_2$ @ZIF-8 复合材料的 8.78 倍 (10% $\text{TiO}_2$ @ZIF-8 复合材料伪一阶动力学常数为  $0.0115 \text{ min}^{-1}$ )<sup>[23]</sup>, 是 ZC-40 材料的两倍多<sup>[24]</sup> (ZC-40 材料光催化表观速率常数为  $0.0481 \text{ min}^{-1}$ ), 是 ZIF-8/BP 复合材料的 2.25 倍 (ZIF-8/BP 应用于光催化降解 MB 伪一阶动力学常数为  $0.0449 \text{ min}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>。

### 2.3 磁学性能测试

通过 VSM 进一步考察  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  的磁化强度。结果如图 7 所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  均显示出闭合的磁滞回线, 饱和磁化强度值分别为  $17.5 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $7.6 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ , 比磁性三嗪骨架 (CTF/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 其中 CTFs 为三嗪骨架) 复合材料高  $2.3 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /CTF 饱和磁化强度为  $5.3 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[26]</sup>, 表明复合材料具有良好铁磁性, 易于催化反应后的收集和回收。

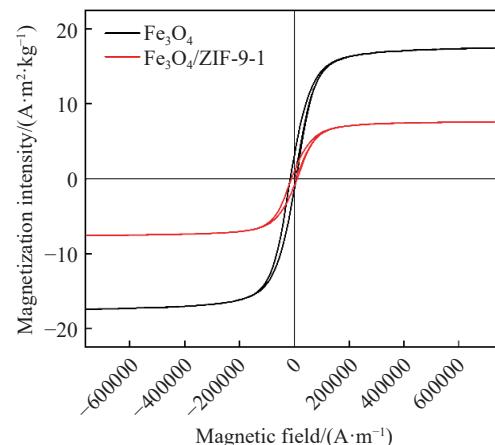


图 7  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  的 VSM 图谱

Fig.7 VSM profile of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$

### 2.4 XPS 测试

对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  及 ZIF-9 进行 XPS 表征以确定催化剂表面元素的化学状态变化, XPS 扫描总谱 (图 8(a)) 显示  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  图谱中出现了 Fe 2p 特征峰, 且 O 1s 的峰相对强度增加; 如图 8(b) 所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-9-1}$  的 Fe 2p 中出现在 710.7 eV 和 712.9 eV 处的峰分别归属于  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ , 原子百分数分别为 39.5% 和 60.5%, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  通过化学

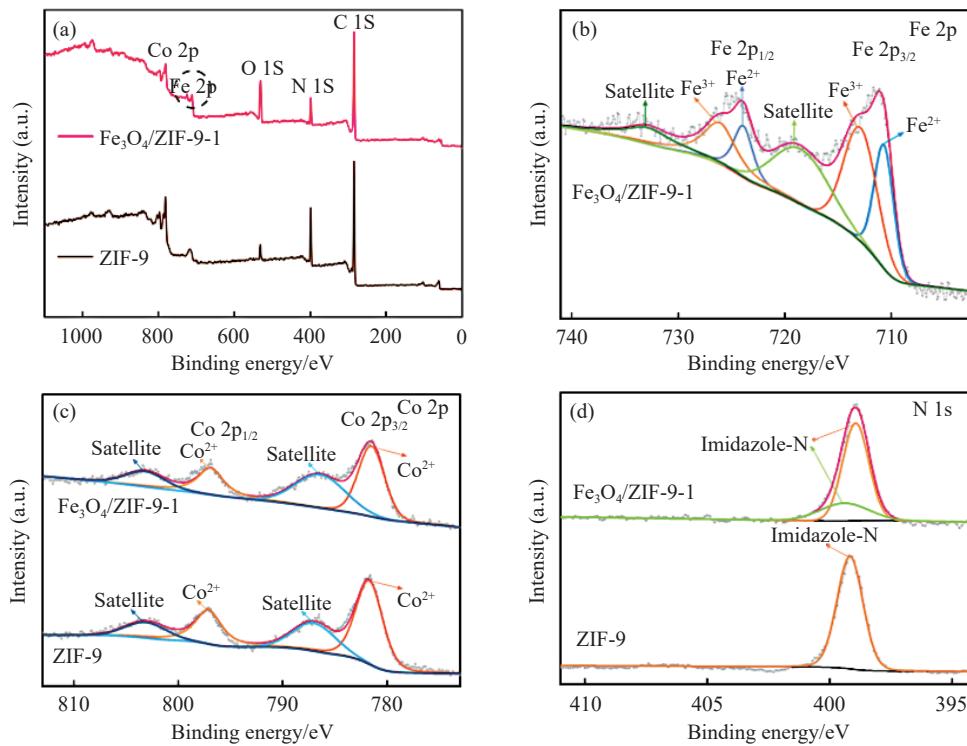


图 8 (a) XPS 扫描总谱;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  的 (b) Fe 2p 图谱;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  和 ZIF-9 的 (c) Co 2p 图谱和 (d) N 1s 图谱

**Fig.8** (a) Full-survey XPS spectra of ZIF-9 and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$ ; high-resolution profiles of (b) Fe 2p in sample  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$ , high-resolution profiles of (c) Co 2p and (d) N 1s in sample  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  and ZIF-9

键的作用与 ZIF-9 连接。两组样品的 Co 2p 图谱如图 8(c) 所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  和 ZIF-9 均在 781.7 eV 出峰, 归属  $\text{Co}^{2+}$  峰, 表明超声合成前后对 Co 化学态没有影响, 均为  $\text{Co}^{2+}$ 。如图 8(d) 所示, 在 N 1s 图谱中, ZIF-9 仅在 399.2 eV 处出峰, 归属于配体中的咪唑 N; 而  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  中拟合出两种咪唑 N, 分别出峰于 399 eV 和 399.4 eV 处, 推测复合材料中可能存在 Fe—N 的配位情况, 导致了咪唑 N 峰位的偏移。同时, 结合  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  材料的 Fe 元素分布图(图 2), Fe 元素除了在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒部分较为密集, 在 ZIF-9 立方体范围内仍有少量且均匀的分布, 由此推测  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  制备过程中, 可能存在少量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  溶于 DMF 中形成 Fe 离子<sup>[27]</sup>, Fe 离子与苯并咪唑之间通过 Fe—N 键配位, 这与 Chen 的研究一致<sup>[28]</sup>。

## 2.5 活化因子测试及催化机理分析

通过 EPR 实验对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1+\text{PMS}$  体系中的活性物种进行定性表征, 以 TEMP 作为自由基捕获剂, 在仅加入 PMS 或催化剂时, 无法在图谱(图 9(a))中观察到单线态氧的特征信号, 而在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1+\text{PMS}$  体系中, TEMP 与单线态氧选择性加和生成的稳定自旋物种 2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMPO), 可观察到 TEMPO- $^1\text{O}_2$  典型的 1:1:1

特征信号峰(线宽  $\alpha_N$  为 0.00169 T,  $g$  因子为 2.0054), 证明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1+\text{PMS}$  体系中生成了  $^1\text{O}_2$ 。如图 9(b) 所示, 以 DMPO 作为自旋捕获剂时, 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1+\text{PMS}$  体系中观察到强度比为 1:2:2:1 和 1:1:1:1:1:1 的自由基特征信号, 分别归属于 DMPO-·OH ( $\alpha_N=0.00149$  T,  $\alpha_H=0.00149$  T) 和 DMPO- $\text{SO}_4^-$  ( $\alpha_N=0.00132$  T,  $\alpha_{\beta-H}=0.00096$  T,  $\alpha_{\gamma-H_2}=0.000148$  T,  $\alpha_{\gamma-H_2}=0.000078$  T); 而单独加入催化剂或 PMS 时, 无该特征信号, 说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  能催化 PMS 分解生成 ·OH 和  $\text{SO}_4^-$ 。综上分析,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  活化 PMS 的过程中生成了  $^1\text{O}_2$ 、·OH 和  $\text{SO}_4^-$  多种活化因子, 与其他文献 [29–32] 报道的情况一致。

通过自由基淬灭实验进一步探究各活性因子对催化性能的贡献, 详见支持文件, 结果表明, PMS 体系中加入  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  作为催化剂降解 MB 的过程,  $^1\text{O}_2$ 、·OH 和  $\text{SO}_4^-$  是催化活性物种, 其中  $^1\text{O}_2$  为主要活性物种。

通过 XPS 考察反应前后催化剂中的 Co、Fe 价态变化。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  的 Co 2p 图谱(图 10(a))中反应前样品仅在 781.7 eV 处出现  $\text{Co}^{2+}$  的特征峰, 而反应后在 780.8 eV 处还发现了  $\text{Co}^{3+}$  的特征峰, 比例为 30.77%, 表明催化过程中部分  $\text{Co}^{2+}$  转变成  $\text{Co}^{3+}$ 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  的 Fe 2p 图谱(图 10(b))中峰均出现

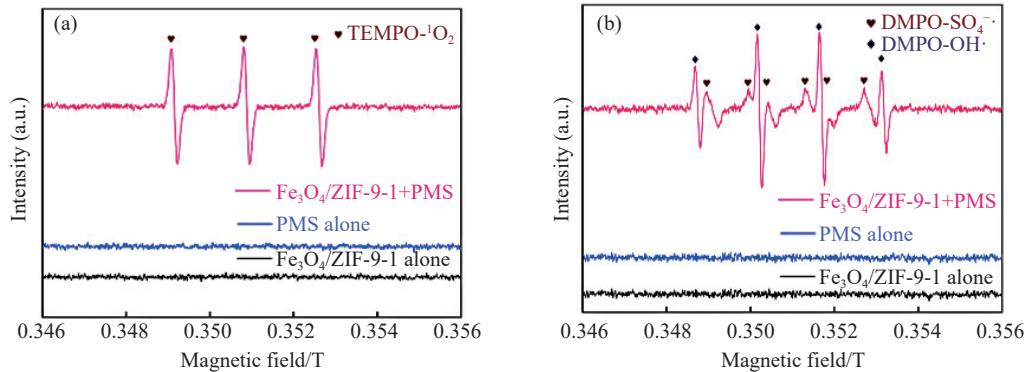
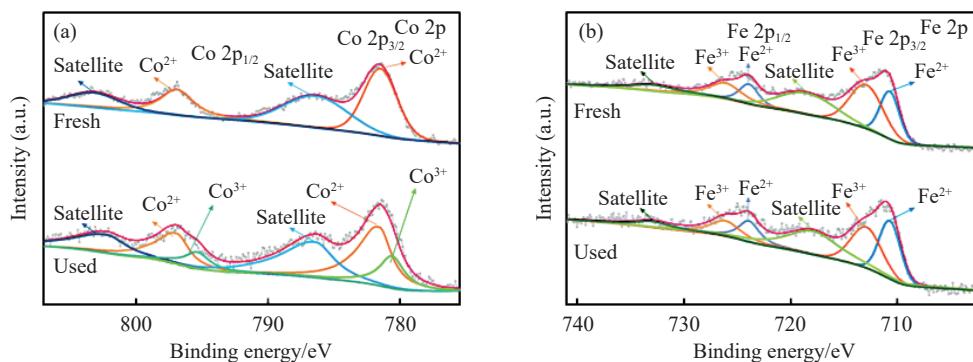


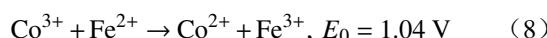
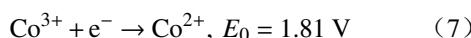
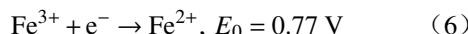
图 9 (a) 反应 5 min 的 TEMP-EPR 图谱量; (b) 反应 5 min 的 DMPO-EPR 图谱量

Fig.9 (a) TEMP-EPR spectra for 5 min; (b) DMPO-EPR spectra for 5 min

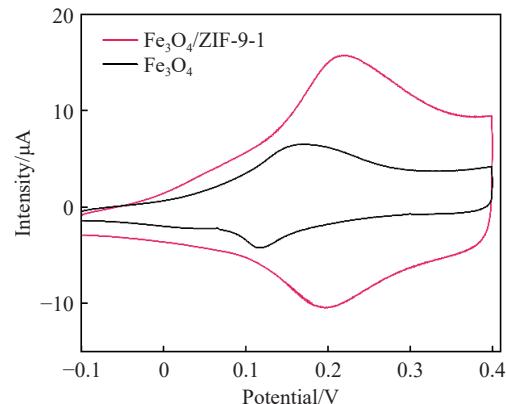
图 10  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  反应前后的 XPS 图谱. (a) Co 2p; (b) Fe 2pFig.10 High-resolution XPS spectra of the fresh and used  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$ : (a) Co 2p; (b) Fe 2p

在 710.7 eV 和 712.9 eV 处, 分别归属于  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ , 反应前后  $\text{Fe}^{2+}$  含量从 39.5 % 上升到 48.6 %, 说明在铁离子和钴离子之间, 存在电子的相互转移.

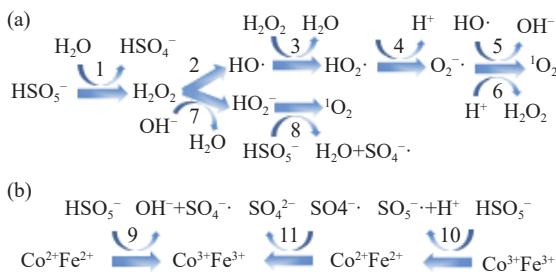
通过线性伏安法考察了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  中金属位点的还原性能. 如图 11 所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在 0.12 V 处出现了还原峰, 归因于  $\text{Fe}^{3+}$  的还原;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  中还原峰移动到 0.2 V 处, 由  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  还原引起.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  的还原峰强度较  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  有明显提高, 是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 2.5 倍, 进一步证明了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  中 Fe 与 Co 位点之间存在协同作用, 加速电子转移, 易于高价态金属位点的还原. 结合相关文献进行分析,  $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{Co}^{3+}$  获得电子还原成  $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{Co}^{2+}$ , 根据标准还原电位分析(式(6)~式(8))<sup>[33]</sup>, 在含  $\text{Co}^{3+}$  体系中引入  $\text{Fe}^{2+}$ , 存在双金属的协同作用, 降低了  $\text{Co}^{3+}$  的还原电位, 使得催化剂内部的电子转移速率加快, 加速了钴离子价态变化, 这就解释了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  材料催化初期速率提升的原因.



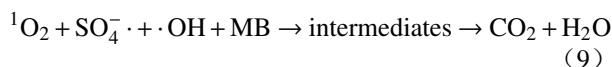
基于上述分析, 提出  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  活化 PMS

图 11  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  的线性伏安曲线图Fig.11 Linear voltammetry curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$ 

降解 MB 的可能机理. 在 PMS 系统中  $\text{HSO}_5^-$  可生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ (图 12(a), 1),  $\text{H}_2\text{O}_2$  中过氧键断裂后生成的  $\text{HO}^\cdot$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成  $\text{HO}_2^\cdot$  并可以进一步分解为  $\text{H}^+$  及  $\text{O}_2^\cdot$ (图 12(a), 2~4),  $\text{O}_2^\cdot$  与  $\cdot\text{OH}$  或  $\text{H}^+$  反应生成  ${}^1\text{O}_2$ (图 12(a), 5~6), 同时  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{OH}^-$  反应生成的  $\text{HO}_2^-$  可进一步被  $\text{HSO}_5^-$  氧化生成  ${}^1\text{O}_2$ (图 12(a), 7~8),  ${}^1\text{O}_2$  作为主要活性因子参与催化降解反应. 另外, 由相关文献可知,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  表面的  $\text{Co}^{2+}$  可能通过生成  $\text{Co}-\text{OH}^+$ 、 $\text{Co}-\text{O}^+$  等中间产物, 最终

图 12 (a)  $\cdot\text{O}_2$  生成路径; (b) 铁、钴离子电价循环路径Fig.12 (a) Reaction pathway to  $\cdot\text{O}_2$ ; (b) transition of the valence states of Fe and Co

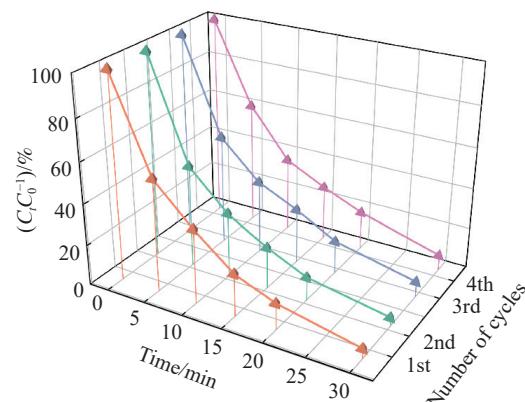
失去电子, 被氧化为  $\text{Co}^{3+}$ <sup>[34]</sup>。同时在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  表面可能生成  $\text{Fe}^{2+}-(\text{HO})\text{OSO}_3^-$ , 该生成物的内部发生电子转移, 上述过程使得  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>[35]</sup> (图 12(b), 9); 之后  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  可被  $\text{HSO}_5^-$  还原成  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  并生成大量  $\text{SO}_4^{2-}$  (图 12(b), 10)<sup>[33-34, 36]</sup>, 以实现其氧化还原循环过程。同时, 溶液中生成的高氧化电位  $\text{SO}_4^{2-}$  还可以氧化溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  成为  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  (图 12(b), 11)。在此过程中, 催化剂表面的  $\text{Fe}^{2+}$  位点还可还原  $\text{Co}^{3+}$  位点, 生成  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ (式(8)), 加速催化剂内金属位点的价态循环。最终, 通过  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  的氧化还原循环不断生成  $\cdot\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ , 共同将 MB 分子氧化最终矿化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ (式(9))。



## 2.6 循环测试实验

通过循环催化实验进一步考察催化剂回收后的催化活性。如图 13 所示, 在四次重复实验中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  催化 PMS 的 MB 降解率分别为 95.1%, 95.8%, 92.4% 和 92.3%, 虽然随着催化循环次数的增加其对 MB 降解率有轻微下降, 但仍保持较高的降解率。将反应前后  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  的 XRD 和 SEM 的表征图进行对比发现, 如图 14 所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-$

9-1 经四次循环后其 XRD 图谱并无明显变化, 而从其 SEM 图可看出, 经过四次循环后,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  的形貌仍与初始保持一致, 说明催化反应过程没有破坏  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  形貌及结构,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  作为 PMS 体系中降解 MB 的催化剂具有较好的循环使用特性。

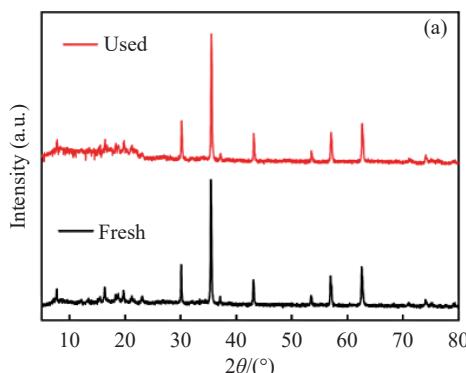
图 13  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  的循环催化曲线图(催化剂量:  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; MB 质量浓度:  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; PMS 量:  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 初始 pH:  $5.35 \pm 0.05$ ; 温度:  $25^\circ\text{C}$ )Fig.13 Diagram of cyclic catalysis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  (catalyst concentration:  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; MB concentration:  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; PMS concentration:  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH:  $5.35 \pm 0.05$ ; temperature:  $25^\circ\text{C}$ )

## 3 结论

(1) 通过超声辅助溶剂热法合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9$  复合催化剂。当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /钴盐摩尔比为 1:1 时, ZIF-9 立方状颗粒表面附着较多类球形颗粒, 磁化强度达  $7.6 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ , 具有良好铁磁性。

(2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  复合催化剂 30 min 内对 MB 降解率达 95.1%, 其 10 min 内催化降解动力学参数为  $0.101 \text{ min}^{-1}$ , 表现出良好的催化性能。其催化性能在 pH 为 5~9 范围内保持稳定的高催化性能, 且经过 4 次循环实验效率基本保持不变。

(3) 通过对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1+\text{PMS}$  体系中的活性

图 14 (a) 四次重复使用后  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  的 XRD 图谱; (b) 四次重复使用后  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  的 SEM 图Fig.14 (a) XRD pattern of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  after four cycles; (b) SEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF}-9-1$  after four cycles

物种和 Fe/Co 间的协同作用的探究,发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZIF-9-1+PMS 体系是以单线态氧 ${}^1\text{O}_2$ 为主导的多自由基反应体系,通过  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\cdot\text{OH}$  协同降解有机污染物。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZIF-9-1 结构中存在大量二价不饱和 Fe/Co 位点,  $\text{Fe}^{2+}$  可降低  $\text{Co}^{3+}$  的还原电位,铁离子的引入加速了钴离子的变价循环,提升了催化速率。

## 参 考 文 献

- [1] Fang Y, Yang Z G, Li H P, et al. MIL-100(Fe) and its derivatives: From synthesis to application for wastewater decontamination. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2020, 27(5): 4703
- [2] Lan X, Liu Q, Zhou X T, et al. Research progress of adsorption method to remove tetracycline from wastewater. *Chin J Process Eng*, 2022, 22(8): 989  
(兰雄, 刘钦, 周新涛, 等. 吸附法脱除废水中四环素的研究进展. 过程工程学报, 2022, 22(8): 989)
- [3] Qiao J, Xiong Y Z. Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants. *J Water Process Eng*, 2021, 44: 102308
- [4] Mueses M A, Castillo-Castellón J V, Colina-Marquez J A, et al. The history and prospective of the AOPs for environmental applications in Colombia. *ChemistrySelect*, 2021, 6(44): 12482
- [5] Mishra S, Swain S, Sahoo M, et al. Microbial colonization and degradation of microplastics in aquatic ecosystem: A review. *Geomicrobiol J*, 2022, 39(3-5): 259
- [6] Zhou R, Mi H W, Wang Y Y, et al. Research progress on advanced oxidation technology for treatment of refractory organic pollutants. *Guangzhou Chem Ind*, 2022, 50(18): 7  
(周锐, 米宏伟, 王艳宜, 等. 高级氧化技术处理难降解有机污染物研究进展. 广州化工, 2022, 50(18): 7)
- [7] Han W L, Dong L Y. Activation methods of advanced oxidation processes based on sulfate radical and their applications in the degradation of organic pollutants. *Prog Chem*, 2021, 33(8): 1426  
(韩文亮, 董林洋. 基于硫酸根自由基的先进氧化活化方法及其在有机污染物降解上的应用. 化学进展, 2021, 33(8): 1426)
- [8] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(13): 3705
- [9] Xu D. *Design, Synthesis and Catalytic Applications of Metal-Organic Frameworks-Derived Nanocomposites* [Dissertation]. Changchun: Jilin University, 2017  
(徐丹. 基于金属有机骨架化合物的纳米复合材料的设计合成及催化性能研究 [学位论文]. 长春: 吉林大学, 2017)
- [10] Zhai Z Y, Zhang X L, Li C J. Research progress on MOFs/fiber materials for resistive gas sensors. *Chin J Eng*, 2020, 42(9): 1096  
(翟振宇, 张秀玲, 李从举. 金属有机骨架(MOFs)/纤维材料用于电阻式气体传感器的研究进展. 工程科学学报, 2020, 42(9): 1096)
- [11] Li X J, Liao F Z, Ye L M, et al. Progress in the applications of metal-organic frameworks and derivatives activate persulfate in water treatment. *Chem Ind Eng Prog*, 2019, 38(10): 4712  
(李小姐, 廖风珍, 叶兰妹, 等. 金属有机骨架及其衍生材料活化过硫酸盐在水处理中的应用进展. 化工进展, 2019, 38(10): 4712)
- [12] Gao Z G, Yang K, Zhao Z H, et al. Design principles in MOF-derived electromagnetic wave absorption materials: Review and perspective. *Int J Miner Metall Mater*, 2023, 30(3): 405
- [13] Zhou T, Zhao L J, Ye J S, et al. Preparation and catalytic performance study of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fenton's reagent. *Shandong Chem Ind*, 2021, 50(24): 18  
(周腾, 赵玲君, 叶纪盛, 等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  类芬顿试剂的制备与催化性能研究. 山东化工, 2021, 50(24): 18)
- [14] Huang Y, Zhang L P, Huan W W, et al. A study on synthesis and properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles by solvothermal method. *Glass Phys Chem*, 2010, 36(3): 325
- [15] Yao B Q, Lua S K, Lim H S, et al. Rapid ultrasound-assisted synthesis of controllable Zn/Co-based zeolitic imidazolate framework nanoparticles for heterogeneous catalysis. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 314: 110777
- [16] Du P D, Hieu N T, Thien T V. Ultrasound-assisted rapid ZIF-8 synthesis, porous ZnO preparation by heating ZIF-8, and their photocatalytic activity. *J Nanomater*, 2021, 2021: 1
- [17] Qu Y, Qin L, Liu X G, et al. Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ZIF-8 composite as an effective and recyclable adsorbent for phenol adsorption from wastewater. *Sep Purif Technol*, 2022, 294: 121169
- [18] Marshall C R, Timmel E E, Staudhammer S A, et al. Experimental evidence for a general model of modulated MOF nanoparticle growth. *Chem Sci*, 2020, 11(42): 11539
- [19] Lee S Y, Jang H W, Lee H R, et al. Size effect of metal-organic frameworks with iron single-atom catalysts on oxygen-reduction reactions. *Carbon Lett*, 2021, 31(6): 1349
- [20] Chen X, Chen X, Yu E Q, et al. *In situ* pyrolysis of Ce-MOF to prepare  $\text{CeO}_2$  catalyst with obviously improved catalytic performance for toluene combustion. *Chem Eng J*, 2018, 344: 469
- [21] Li J W, Han X, Chai R X, et al. Metal-doped ( $\text{Cu}, \text{Zn}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) from integral utilization of toxic Zn-containing electric arc furnace dust: An environment-friendly heterogeneous Fenton-like catalyst. *Int J Miner Metall Mater*, 2020, 27(7): 996
- [22] Song Y, Gao X, Lu X, et al. Research progress in the preparation of ZIF-8@ $\text{TiO}_2$  composite materials and their photocatalytic applications. *J Qilu Univ Technol*, 2022, 36(5): 38  
(宋宇, 高翔, 卢西, 等. ZIF-8@ $\text{TiO}_2$  复合材料制备及其光催化应用研究进展. 齐鲁工业大学学报, 2022, 36(5): 38)
- [23] Xu H, Du H L, Du X, et al. Photocatalytic degradation characteristics of ZIF-8 synergistically enhanced with  $\text{TiO}_2$ . *Bull Chin Ceram Soc*, 2021, 40(3): 1029  
(徐行, 杜慧玲, 杜娴, 等.  $\text{TiO}_2$  协同增强 ZIF-8 光催化降解特性研究. 硅酸盐通报, 2021, 40(3): 1029)
- [24] Liu H T, Ding Y, Xu L H, et al. Photocatalytic degradation of

- methylene blue by ZIF-8/CdS composites. *Environ Chem*, 2023, 42(1): 288  
(刘海涛, 丁颖, 徐丽慧, 等. ZIF-8/CdS 复合材料对亚甲基蓝的光催化降解. 环境化学, 2023, 42(1): 288)
- [25] Wang L. *Synthesis of Hybrid Nanocomposites of ZIF-8 with Few-Layer Black Phosphorus for Photo Degradation of Methylene Blue* [Dissertation]. Xiamen: Xiamen University, 2017  
(王练. ZIF-8/BP 纳米复合材料的制备及光催化降解亚甲基蓝的应用 [学位论文]. 厦门: 厦门大学, 2017)
- [26] Niu L, Wu A M, Wang J Y, et al. Advances in preparation methods of magnetic covalent organic frameworks. *Res Environ Sci*, 2020, 33(9): 2118  
(牛琳, 吴爱明, 王珺瑜, 等. 磁性共价有机框架的制备方法研究. 环境科学与研究, 2020, 33(9): 2118)
- [27] Chalid M, Masrudin, Mustafa J H. Study of nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  addition on magnetic and mechanical properties of HMDI-based polyurethane. *Mater Sci Forum*, 2017, 894: 25
- [28] Chen M T, Wang N, Wang X B, et al. Enhanced degradation of tetrabromobisphenol A by magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF}-67$  composites as a heterogeneous Fenton-like catalyst. *Chem Eng J*, 2021, 413: 127539
- [29] Miao J E, Zhu Y A, Lang J Y, et al. Spin-state-dependent peroxymonosulfate activation of single-atom M–N moieties via a radical-free pathway. *ACS Catal*, 2021, 11(15): 9569
- [30] Qin Q D, Gao X, Wu X, et al. NaBH<sub>4</sub>-treated cobalt-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced activation of peroxymonosulfate. *Mater Lett*, 2019, 256: 126623
- [31] Wu S H, Yang C P, Lin Y, et al. Efficient degradation of tetracycline by singlet oxygen-dominated peroxymonosulfate activation with magnetic nitrogen-doped porous carbon. *J Environ Sci*, 2022, 115: 330
- [32] Li Q Q, Liu J D, Ren Z J, et al. Catalytic degradation of antibiotic by Co nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped nanocarbon derived from Co-MOF for promoted peroxymonosulfate activation. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132269
- [33] Hu P D, Long M C. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Appl Catal B*, 2016, 181: 103
- [34] Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. *Chem Eng J*, 2017, 310: 41
- [35] Khan A, Liao Z W, Liu Y, et al. Synergistic degradation of phenols using peroxymonosulfate activated by CuO- $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  nanocatalyst. *J Hazard Mater*, 2017, 329: 262
- [36] Wu X, Sun D D, Ma H C, et al. Activation of peroxymonosulfate by ZIF-67/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite catalyst for degradation of methylene blue. *J Dalian Polytech Univ*, 2022, 41(4): 275  
(吴璇, 孙德栋, 马红超, 等. ZIF-67/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合催化剂活化过硫酸一氢盐降解亚甲基蓝. 大连工业大学学报, 2022, 41(4): 275)