

文章栏目:水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201808051 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

王婷婷, 张国权, 周玉菲, 等. MIL-101 前体制备多孔铁碳材料构建高效异相电芬顿体系 [J]. 环境工程学报, 2019, 13(1): 20-29.

WANG Tingting, ZHANG Guoquan, ZHOU Yufei, et al. Efficient heterogeneous electro-Fenton cathode based on the porous FeC material derived from a MIL-101 precursor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(1): 20-29.

MIL-101 前体制备多孔铁碳材料构建高效异相电芬顿体系

王婷婷, 张国权*, 周玉菲, 凌威, 杨凤林

大连理工大学环境学院, 大连 116024

第一作者: 王婷婷(1993—), 女, 硕士研究生。研究方向: 环境污染控制工程。E-mail: 1223161681@qq.com

*通信作者: 张国权(1975—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 电化学水处理。E-mail: guoquanz@126.com

摘要 通过水热法合成 MIL-101(Fe) 材料, 并在 N_2 氛围中进行高温碳化制备多孔铁碳(N-MIL-FeC) 电极材料, 探究其电催化氧化还原性能及阴极电芬顿降解模拟染料废水性能。将制备的 N-MIL-FeC 材料进行电催化氧化还原反应(ORR) 性能测试, 结果表明, Fe/H_2BDC 摩尔比为 2:1, 碳化温度为 900 $^{\circ}C$, N-MIL-FeC 材料 CV 扫描所得图形峰电位最小且峰电流最高, 具有最优的 ORR 催化活性。在此基础上, 将最佳条件下制得的 N-MIL-FeC 负载在碳纸上制成催化阴极应用于电芬顿反应催化降解模拟染料废水 RhB。在催化剂负载量为 $1.5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, pH 为 7 条件下, 浓度 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液经过 70 min 降解率达到 99% 以上。通过淬灭实验和电子顺磁共振(EPR) 测试证明羟基自由基($\cdot OH$) 是参与催化降解反应的主要活性中间体。以 MIL-101(Fe) 为前体制备的多孔铁碳材料性能较好, 有一定的应用前景。

关键词 印染废水; MIL-101(Fe); 金属有机骨架材料; 氧化还原反应; 电芬顿

印染废水是难处理的工业废水之一, 其具有组分复杂、有机污染物浓度高、水质变化大等特点, 对环境污染严重, 其中印染废水的脱色一直是废水处理中的一大难题^[1]。传统处理技术如生物法、吸附法和化学混凝法等^[2-3]难以完全降解成分复杂的染料废水。而湿式氧化、臭氧氧化及 Fenton 反应等^[4-6]装置复杂且工艺过程及反应条件较为苛刻, 并且产生铁泥等二次污染, 提高了处理成本。因此, 高级氧化技术得到广泛关注和研究。

电芬顿技术作为一种新型电化学高级氧化技术, 能够高效降解印染废水^[7-8]。在电芬顿氧化降解有机物的过程中, 外界提供的 O_2 在阴极得到 2 个电子被还原为 H_2O_2 , H_2O_2 与催化剂亚铁离子反应生成具有强氧化性的羟基自由基($E^0=1.9\sim 2.8\text{ V}$), 其氧化能力仅次于氟($E^0=2.87\text{ V}$), 可以无选择性地快速高效降解几乎所有污染物, 而 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 后, 在阴极原位被还原为 Fe^{2+} ^[9-12]。电芬顿反应过程中, 有 2 大优点: 首先 H_2O_2 能够原位产生无需外部投加, 节约成本的同时避免了其长距离运输以及存储所带来的危险; 同时, Fe^{2+} 能够在阴极还原再生, 减少了 Fe^{2+} 的投加量, 降低处理成本, 避免铁泥形成, 不产生二次污染^[13-15]。在电芬顿反应中, 阴极材料是影响反应的重要因素, 因此, 探寻合适的阴极材料对应用电芬顿进行水处理具有重要意义。

金属有机骨架(MOF)材料是一种新型多孔材料,是由有机配体做支撑体,稀土金属或过渡金属离子作为连接点,自组装形成的骨架结构^[16]。这些 MOF 材料大都具有化学稳定性良好、孔隙率高和比表面积大的特点,且可以与不饱和的金属配位,使它在许多方面得到广泛应用,如吸附、气体储存、分离、传感和催化等方面^[17-20]。许多研究者成功合成出铁基 MOF-n 系列材料,主要包括对气体分子的吸附、分离能力较强的 MOF-74(Fe)^[21]和热力学较为稳定的 MIL-53(Fe)等^[22]。HORIKE 等^[23]合成出具有独特层状结构的 CID 系列铁基 MOFs 材料,此类材料结构中含有存在氧化还原活性的 Fe(II)中心,且金属中心在 II 和 III 之间能够发生可逆转化,从而增强了材料的导电性。宋国强等^[24]采用水热法合成了热稳定性强、结晶度良好的 MOF(Fe)材料,展现出良好的 ORR 催化活性。在一系列的 MOF 材料中, MILs 材料有超大的比表面积。而在 MILs 系列材料中, FÉREY 等^[25-26]研制出的 MIL-100 和 MIL-101 二者的结构最为典型,都具有多级孔结构。因此, MILs 系列材料是很有前景的电芬顿阴极材料。

在传统铁碳材料的制备中,通过前驱物直接碳化得到的多孔铁碳材料大多具有很宽的孔分布,且多结构无序,极大地限制了材料的应用。因而为了控制多孔铁碳的结构,发展了模板碳化^[27]方法。首先被使用的是硬模版法,通过复制具有规则结构的多孔材料如沸石、分子筛,介孔硅等,能够控制合成材料孔径,但碳化之后需要移除模版剂。继而发展起来的软模板合成法避免了这一问题,但这一过程要求模板剂有极高的热稳定性,在碳化过程之前不分解,因而目前能够使用的软模板剂很少。MOFs 材料由于有机配体丰富而成为非常合适的多孔铁碳合成的碳源,在 MOFs 材料结构中,金属离子排列分散且高度有序,在高温下容易形成纳米结构,并且可由前驱体 MOF 的诱导作用对焙烧后产物形貌进行一定的控制。与其他形成铁碳常用方法相比, MOFs 作为前驱体具有以下几个优点: 1) MOFs 的组成和结构具有可调控性,可利用金属离子和不同有机配体形成不同形态结构的前驱物,进而反应生成相应的纳米材料; 2) 不同合成工艺下, MOFs 材料的形貌多种多样,如空心多面体、纳米立方体和 3D 多孔结构等,且 MOFs 前驱物碳化所得到的碳基纳米复合物通常能够保持前驱体的形貌^[28],有利于后续应用; 3) MOFs 结构中,金属离子与有机配体组成三维框架,有效防止金属离子受热迁移成核,降低生成粒子粒径; 4) 许多 MOFs 具有非常高的内部孔隙体积,非常有利于一些反应的进行。

本研究通过水热法制备出 MIL-101(Fe)金属有机骨架材料,在 N₂ 氛围中进行高温煅烧碳化,制备出多孔铁碳材料(N-MIL-FeC)并通过循环伏安法(CV)考察材料 ORR 催化活性。将制备的 N-MIL-FeC 材料负载在碳纸上制成 N-MIL-FeC 催化阴极应用于电芬顿反应,以罗丹明 B(RhB)作为目标污染物,研究其对 RhB 的催化降解能力,并对反应机理进行探究。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

试剂:六水三氯化铁(FeCl₃·6H₂O),对苯二酸(H₂BDC),N,N-二甲基甲酰胺(DMF),无水乙醇,无水硫酸钠(Na₂SO₄),罗丹明 B(RhB),以上试剂均为分析纯;实验过程中所用水均为超纯水。

仪器:JJ-1 磁力搅拌器,聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜,BT 224S 电热鼓风恒温干燥箱,SGL-1200Z 高温管式炉,QUANYA 450 钨灯丝扫描电镜(SEM),D/Max 2400 X 射线衍射仪(XRD),AS-1-MP-11 全自动物理吸附仪,CHI730D 双通道电化学工作站,DJS-292 双显恒电位仪,T6 新悦可见分光光度计,AU-315 空气泵,PHS-3E 精密 pH 计。

1.2 材料制备

MIL-101(Fe)的制备用热溶剂的方法^[29]并稍作改进。0.675 g FeCl₃·6H₂O(2.45 mmol)和 0.206 g 对苯二甲酸 H₂BDC (1.24 mmol)加入到含有 15 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液的烧杯中,磁力搅拌 15 min,使

之完全溶解。然后将混合溶液转入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在110℃下加热反应20 h。自然降温后,过滤得到棕色固体,再用DMF(室温,3 h,2次)和热乙醇(60℃,3 h,2次)洗涤,再次过滤得到产物,放入真空环境中60℃干燥12 h,即得到Fe/H₂BDC摩尔比为2:1 MIL-101(Fe)。为了探寻最适条件,按上述同样方法制备摩尔比为4:1、6:1的MIL-101(Fe)材料,所得材料分别命名为MIL-101(Fe1)、MIL-101(Fe2)、MIL-101(Fe3)。

MIL-101(Fe)为前驱体的铁基多孔碳材料(N-MIL-FeC)的制备是在N₂氛围下,将上述MIL-101(Fe)材料放入管式炉中,进行高温煅烧。以5℃·min⁻¹的速率升温至设定温度,并保温5 h,降至室温后,即得到铁基多孔碳材料N-MIL-FeC。为确定最佳煅烧温度,分别在600、750、900℃条件下进行煅烧。

1.3 电催化氧化还原性能测试实验方法

工作电极制备:取1 mg N-MIL-FeC材料加入90 μL 萘酚混合溶液(萘酚:异丙醇:去离子水=1:4:8),超声30 min混匀。用移液枪移取3 μL滴涂在直径为3 mm的玻璃碳电极上,自然干燥备用。

三电极体系测试:用CHI730D双通道电化学工作站进行CV扫描测试,对电极为铂片(Pt, 1 cm×1 cm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),工作电极为N-MIL-FeC材料修饰的玻璃碳电极,电解液为0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄溶液。实验前电解液分别曝O₂或N₂ 30 min得到气体饱和溶液。分别在O₂饱和、N₂饱和的Na₂SO₄中进行CV扫描,考察电催化氧化还原(ORR)性能,扫描范围为-0.6~0.2 V,扫描速率50 mV·s⁻¹。

1.4 电芬顿体系降解RhB实验方法

电芬顿阴极电极制备:取一定量N-MIL-FeC材料加入300 μL 萘酚溶液和2 mL去离子水,超声均匀,滴涂在2 cm×5 cm×0.01 cm碳纸上(如无特殊说明,负载量为1 mg·cm⁻²),红外干燥。

在单室电解池中进行实验,以N-MIL-FeC材料作为阴极,铂片作为阳极(阴阳极板之间相距2 cm),加入0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄溶液作为电解质溶液,用NaOH或H₂SO₄溶解进行pH调节。反应时用空气泵持续鼓入空气,曝气量为0.5 L·min⁻¹,使溶液中有充足的氧气进行反应,用恒电位仪持续施加100 mA直流电流。在反应过程中,取100 mL以0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄作为溶剂的RhB进行降解,初始RhB浓度为10 mg·L⁻¹。

1.5 分析方法

RhB浓度的测定采用可见分光光度法^[30],反应中取样间隔为10 min,用可见分光光度计在波长为554 nm处测定其吸光度,根据预先测得的标准曲线中浓度与吸光度换算关系(见式(1))计算RhB浓度及去除率。

$$y = 0.252x + 0.0304 (R^2 = 0.9990) \quad (1)$$

式中: x 为罗丹明B浓度, mol·L⁻¹; y 为波长554 nm处吸光度。

羟基自由基(\cdot OH)的检测采用电子顺磁共振法(EPR)^[31],由于 \cdot OH十分活泼,产生后又会很快消失,难以直接进行测定,故需借助自旋捕捉剂5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉(DMPO)。捕捉剂能够与 \cdot OH反应生成新自由基物质,再利用波谱仪对这一新物质进行检测,继而根据所检测到的信号强度来间接反映 \cdot OH量。

2 结果与讨论

2.1 材料形貌、结构表征

2.1.1 SEM图

采用扫描电镜(SEM)观察MIL-101(Fe1)的形貌和元素,如图1所示。由图1可以看出,所制得的材

料呈八面体结构, 这与研究中的描述^[29]相一致, 表明成功合成出 MIL-101(Fe)材料。在能谱分析中检测到 Fe 的存在, 说明有铁颗粒镶嵌在碳基底上。图 2 所示图谱是 MIL-101(Fe1)在不同温度下煅烧活化后的 SEM 图。由图 2 可知, 煅烧后材料的骨架结构依然存在, 只是体积相对减小, 且碳化温度越高, 形成的颗粒的尺寸越小, 但仍具有孔状结构。煅烧后材料中铁碳含量分别为 4.4% 和 89.3%。

2.1.2 N₂ 吸附-脱附曲线

为了分析所制得材料的比表面积和多孔特性, 对 900 °C 碳化后的 MIL-101(Fe1)材料在 77 K 液氮气氛下进行 N₂ 吸附-脱附测试, 结果如图 3 所示。N₂ 吸附-脱附曲线表明, 它的 BET 比表面积为 694.8 cm³ · g⁻¹, 采用 DFT 模型分析 0~22.0 nm 孔的孔径分布, 结果如图 3(b)所示, 发现孔径主要分布于 1.0~5.0 nm。这些结果进一步证实铁碳材料的多级孔结构, 而这些孔结构的存在有利于电子的转移和传递。

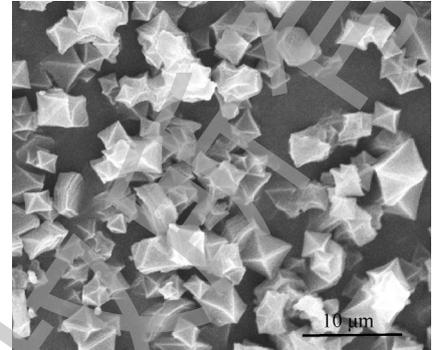


图1 MIL-101(Fe1)的 SEM 图

Fig.1 SEM image of MIL-101 (Fe1)

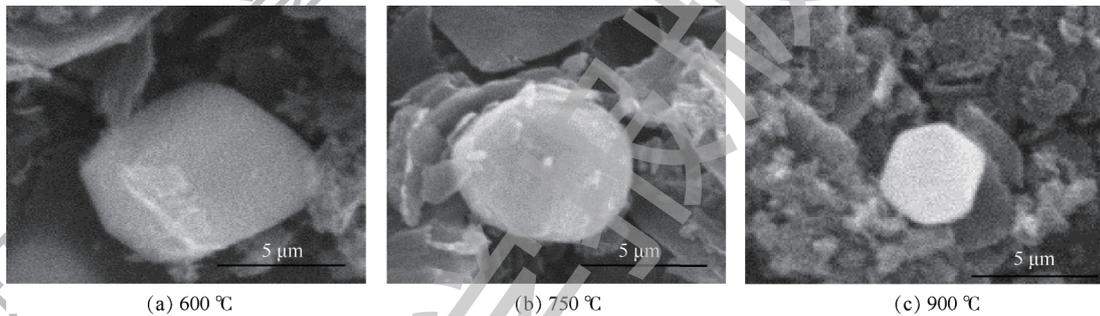


图2 MIL-101(Fe1)在氮气中不同温度下碳化前后的 SEM 图

Fig.2 SEM images of MIL-101 (Fe1) before and after carbonization at different temperatures under nitrogen atmosphere

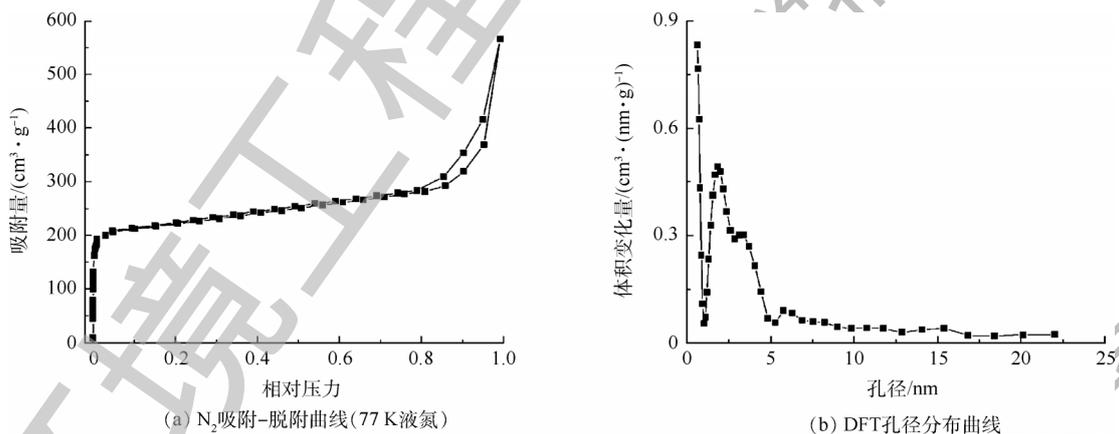


图3 MIL-101(Fe1)在 900 °C 碳化后的 N₂ 吸附-脱附曲线(77 K 液氮)和 DFT 孔径分布曲线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (measured at 77 K) and DFT pore size distribution plots of carbonized MIL-101 (Fe1) at 900 °C

2.1.3 XRD 谱图

图 4(a)为合成的 MIL-101(Fe1)材料的 XRD 图。通过图谱分析可知, 材料在 $2\theta=9.5^\circ$ 、 11.7° 、 19.3° 和

21.7°等处有衍射峰存在,说明所合成的催化剂材料具有晶相结构^[32]。图4(b)是MIL-101(Fe1)在不同温度下焙烧后的XRD谱图。由图4可以看出,在 $2\theta=44.6^\circ$ 、 65.0° 和 82.3° 处有3个衍射峰,与零价铁的特征峰位置一致^[33]。

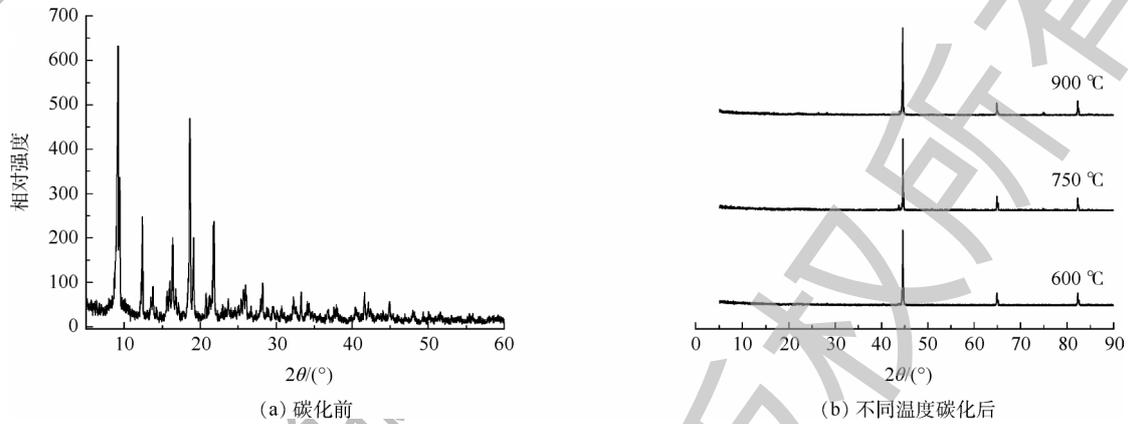


图4 MIL-101(Fe1)碳化前及在氮气中碳化后的XRD图

Fig.4 XRD patterns of MIL-101 (Fe1) before and after carbonization in nitrogen

2.2 N-MIL-FeC 电化学催化氧化还原性能测试

为考察 N-MIL-FeC 材料对 ORR 催化性能,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中,对催化剂样品修饰的电极进行 CV 扫描,结果如图 5 所示。图 5(a)是 MIL-101(Fe2)在不同温度下碳化后修饰的电极测得的 CV 曲线,从图 5 可以看出,在 N_2 中催化剂修饰的电极呈现矩形背景,几乎没有发生氧化还原反应。而在 O_2 中则呈现出与 N_2 氛围中不一致的曲线,在 $-0.3 \sim -0.45 \text{ V}$ 出现一个不可逆的还原峰,说明在 O_2 中,催化剂修饰电极上发生了氧化还原反应。且随着碳化温度的升高,氧还原峰的位置正向移动,而峰电流密度几乎相同,故 900°C 焙烧后得到的材料催化氧化还原反应效果最好,具有更高的氧化还原反应催化性能。这是由于升高温度使材料的碳化程度更完全,孔道内的客体分子以及表面相连的杂质,如未参与反应的金属中心离子和有机配体等被去除,提高了相对比表面积和孔隙率,材料的导电性增强且零价铁相对增多,进而促进了 ORR 反应。

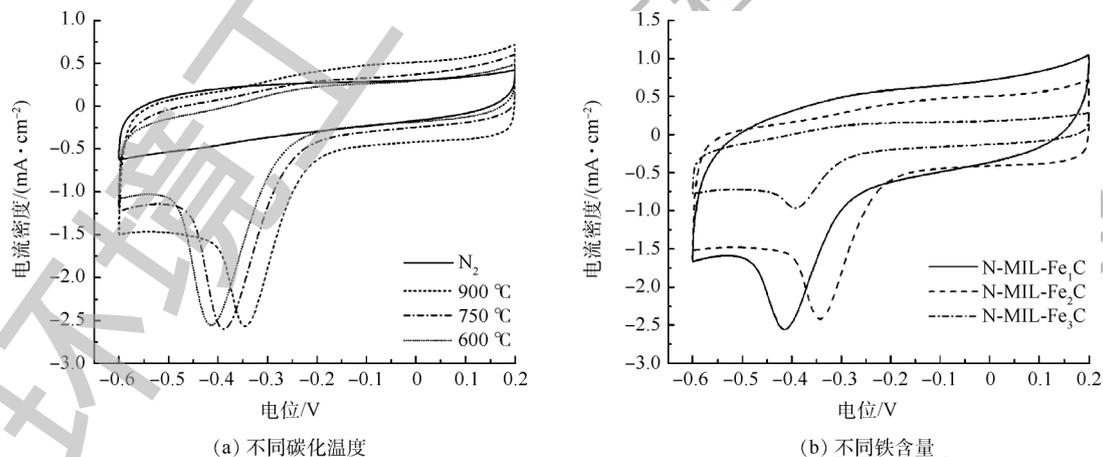


图5 氧饱和的硫酸钠电解液中MIL-101(Fe)在不同碳化温度和铁含量下的CV图

Fig.5 CV diagrams of MIL-101(Fe) at different carbonization temperatures and iron contents in an O_2 -saturated Na_2SO_4 electrolyte

图5(b)是Fe/H₂BDC不同摩尔比的催化剂材料在900℃煅烧后修饰的电极在0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄溶液中发生ORR所测得的CV曲线。由图5可知, N-MIL-Fe₂C出现氧还原峰的峰电位最小且峰电流较大, 催化性能最好。而N-MIL-Fe₃C氧还原峰面积较小, 这是由于铁含量增加, 称取同样重量的材料, 材料体积减少所致。故MIL-101(Fe₂)在900℃煅烧后所制得电极催化ORR性能最佳。

2.3 N-MIL-FeC 电极作为电芬顿阴极降解 RhB

图6是用N-MIL-FeC电极为电芬顿阴极进行RhB脱色实验效果图。由电化学测试结果可知, MIL-101(Fe₂)在900℃下煅烧后所制得电极催化ORR性能最佳, 故选用此材料做成电极降解RhB。在无特殊说明的情况下, N-MIL-FeC的负载量为1.0 mg·cm⁻², RhB初始浓度为10 mg·L⁻¹, 初始溶液pH为7。图6(a)是探索此电极不同降解体系下RhB降解情况, 可以看出, 在不曝气情况下, 以碳化后的MIL-101(Fe₂)为阴极(N-MIL-FeC)或者在曝气且用纯碳纸作为阴极(C-paper+O₂)的条件下, 90 min内RhB降解率都低于40%, 而在以碳化后的MIL-101(Fe₂)材料为阴极且曝气(N-MIL-FeC+O₂)的条件下, 50 min降解率能达到80%以上, 90 min降解率达到98%以上。表明此材料的存在对RhB的降解起到主要作用。

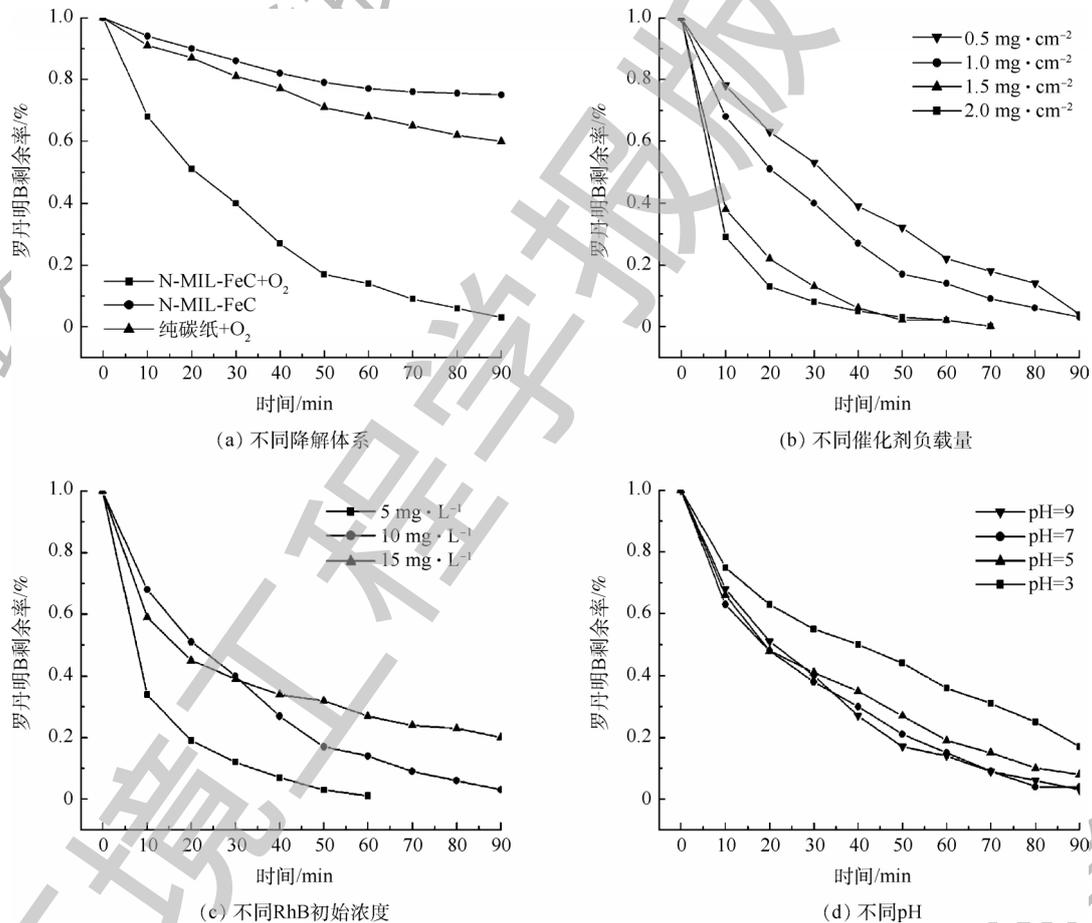


图6 硫酸钠溶液中不同条件下恒电流电芬顿反应降解 RhB

Fig.6 Electro-Fenton degrading RhB in Na₂SO₄ electrolyte through galvanostatic method under different conditions

图6(b)、(c)和(d)用于探索最佳反应条件。从图6(b)可知, 催化剂负载量在0.5~1.5 mg·cm⁻²之间时, 降解速率逐渐加快。而当负载量继续增大, RhB完全降解所需时间并未有大幅减少。这是由于曝气量一定时, 溶液中进行氧还原反应的氧气量一定, 继续增大负载量, 对降解效率的提高不明显, 故催化

剂负载量为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 即可, 在此条件下, RhB 溶液 40 min 的降解率能达到 80% 以上, 70 min 完全降解。由图 6(c) 可知, RhB 初始浓度较小时, 降解速率较快, 而初始浓度越高, 完全降解所需时间越长, 其脱色效果与初始浓度有关。由图 6(d) 不同 pH 体系中的电芬顿反应可以看出, 在 pH 为 3~9 范围内, RhB 均能降解, 但在酸性条件下, 90 min 内 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 只能降解 80% 左右, 而中性条件下几乎完全降解, 故偏碱性或中性条件对此反应更有利。

在传统均相芬顿反应中, 通常 pH 为 3 左右反应效果较好。这是由于 pH 过高, 溶液中的亚铁离子及铁离子会生成铁泥沉淀析出, 影响羟基自由基的生成, 因而在酸性条件下产生的 $\cdot\text{OH}$ 最多, 降解反应效果最好^[34]。而在此异相芬顿反应中, 由于亚铁离子及铁离子未游离于溶液中, 不会生成沉淀, 因此, 反应的 pH 范围扩大^[35], 避免了废水的 pH 调节问题, 从而降低经济成本。饶秋林^[36]以 MIL-101(Fe) 为固体催化剂, 用非均相芬顿反应降解 RhB 染料, 在外加 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 的条件下, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液 50 min 降解率为 80%。石申等^[37]以活性炭纤维(ACF)电极为阴极, 用电芬顿法处理印染废水, 恒电压 9 V, 反应 40 min 时 COD 去除率最大为 73.5%。汝小瑞^[38]制备的纳米结构的铁化合物/碳纤维复合材料($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GF}$)阴极, 在非均相电芬顿体系下, 120 min RhB 的降解率为 $(95.6 \pm 0.7)\%$ 。而本实验中以 N-MIL-FeC 为阴极进行电芬顿反应, 材料的多孔结构能够加快 O_2 的扩散和电子的迁移, 进而增强催化效果, 且材料比表面积大, 增加了催化活性点位, 也有利于反应的进行。故而既能避免 H_2O_2 的外部投加, 同时也能在较低能耗的条件下保持较高的 RhB 降解率。在最佳条件下(N-MIL-FeC 的负载量为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, RhB 初始溶液 pH 为 7), 初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液 70 min 完全降解, 制备电极性能良好, 是一种有前景的电芬顿阴极材料。

2.4 反应机理分析

为验证降解机理, 进行了自由基淬灭实验(图 7(a))和 EPR 测试(图 7(b))。在 RhB 降解实验反应体系中加入 2 mL 羟基自由基的抑制剂乙醇, 降解速率大大降低, 可说明羟基自由基是 RhB 降解的主要因素。为直接验证羟基自由基的存在, 以 DMPO 为捕获剂进行了 EPR 检测, 从图 7(b) 可以看出, 四重特征峰峰强比为 1:2:2:1, 是典型的 DMPO-OH 特征峰。这表明体系中有羟基自由基存在, 在无外加过氧化氢的条件下, 推测是 N-MIL-FeC 催化材料原位与溶液中饱和 O_2 反应, 催化氧气还原产 H_2O_2 , 产生的 H_2O_2 在 N-MIL-FeC 中 Fe 活性组分作用下发生电芬顿反应, 产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 并作用于 RhB 的发色基团上使得其降低脱色。因此, N-MIL-FeC 是良好的电芬顿阴极材料。

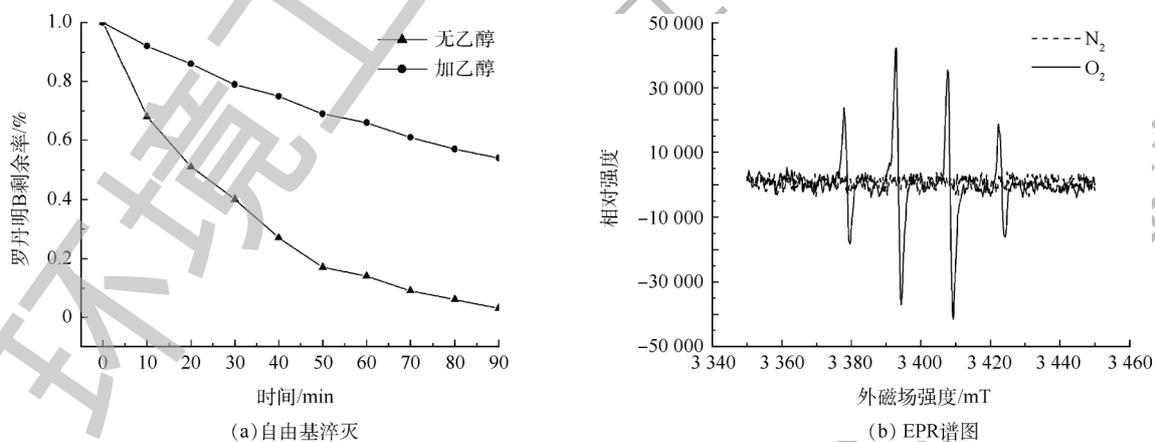


图7 在硫酸钠溶液中恒电流反应进行羟基自由基的检测

Fig.7 Detection of hydroxyl radicals in Na_2SO_4 electrolyte through galvanostatic method

3 结论

1)通过水热法合成 MIL-101(Fe)材料, 改变铁的掺杂量及高温煅烧温度制备出 N-MIL-FeC 异相芬顿催化电极材料并探寻其最佳条件。将所制得的多孔 N-MIL-FeC 材料进行电催化氧化还原性能测试, 表明所得材料能催化氧化还原反应的进行。

2)在电催化氧化还原反应的基础上, 将最佳条件下制得的材料(Fe/H₂BDC 摩尔比为 2:1、碳化温度为 900 °C)负载在碳纸上制成电极, 并作为阴极构建电芬顿体系催化降解模拟染料废水 RhB。在最佳反应条件下, 50 min 内 10 mg · L⁻¹ RhB 降解率达到 99% 以上。

3)自由基淬灭实验和 EPR 测试都证明羟基自由基是参与催化降解反应的主要活性中间体。

参考文献

- [1] 张华春, 熊国臣. 偶氮染料废水处理方法研究进展[J]. 染料与染色, 2016, 53(3): 45-51.
- [2] 梁波, 徐金球, 关杰, 等. 生物法处理印染废水的研究进展[J]. 化工环保, 2015, 35(3): 259-266.
- [3] 周贤波, 李晓. 印染废水物化处理技术研究[J]. 应用化工, 2018, 47(5): 1058-1061.
- [4] 吴志敏, 韦朝海, 吴超飞. H₂O₂湿式氧化处理含酸性红 B 染料模拟废水的研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(5): 809-814.
- [5] 张静, 杜亚威, 茹星瑶, 等. pH 对微气泡臭氧氧化处理染料废水影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(2): 742-748.
- [6] 储金字, 李朋博, 郭海娟, 等. 流化床-Fenton 法降解亚甲基蓝废水[J]. 水处理技术, 2015, 41(12): 102-105.
- [7] 许东伟, 徐畅, 严群. Fe-Mn/ACF 复合电极在生物-电芬顿系统中处理活性艳蓝 KN-R[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 2654-2659.
- [8] GHONEIM M M, EI-DESOKY H S, ZIDAN N M. Electro-Fenton oxidation of sunset yellow FCF azo-dye in aqueous solutions [J]. Desalination, 2011, 274(1/2/3): 22-30.
- [9] LIN H, ZHANG H, WANG X, et al. Electro-Fenton removal of orange II in a divided cell: Reaction mechanism, degradation pathway and toxicity evolution[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 122: 533-540.
- [10] KHATAEE A, VAHID B, BEHJATI B, et al. Kinetic modeling of a triarylmethane dye decolorization by photoelectro-Fenton process in a recirculating system: Nonlinear regression analysis[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2014, 92(2): 362-367.
- [11] GRGUR B N, MIJIN D Z. A kinetics study of the methomyl electrochemical degradation in the chloride containing solutions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 429-438.
- [12] NIDHEESH P V, GANDHIMATHI R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview[J]. Desalination, 2012, 299: 1-15.
- [13] LEDEZMA E A, LI Y, WANG A. Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 227: 41-48.
- [14] 周蕾, 周明华. 电芬顿技术的研究进展[J]. 水处理技术, 2013, 39(10): 6-11.
- [15] 吕杰婵, 窦远明, 孙猛, 等. 感应电芬顿降解二甲苯的效果与机理研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(6): 2152-2157.
- [16] 汤甲. 金属有机骨架材料的催化应用研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- [17] RICCO R, MALFATTI L, TAKAHASHI M, et al. Applications of magnetic metal-organic framework composites[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(42): 13033-13045.

- [18] 吕晓丽, 张春芳, 白云翔, 等. 原位生长法制备 ZIF-8/PAN 超滤膜用于染料废水处理[J]. 水处理技术, 2016, 42(7): 30-34.
- [19] TANG J, SALUNKHER R, LIU J, et al. Thermal conversion of core-shell metal-organic frameworks: A new method for selectively functionalized nanoporous hybrid carbon[J]. American Chemical Society, 2015, 137(4): 1572-1580.
- [20] ZHANG J, HE D, SU H, et al. Porous polyaniline-derived $\text{Fe}_3\text{N}_4/\text{C}$ catalysts with high activity and stability towards oxygen reduction reaction using ferric chloride both as an oxidant and iron source[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(5): 1242-1246.
- [21] BLOCH E D, MURRAY L J, QUEEN W L, et al. Selective binding of O_2 over N_2 in a redox-active metal-organic framework with open iron(II) coordination sites[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(37): 14814-14822.
- [22] TIRUSEW A, MANKE J, YANG J, et al. Resin modified MIL-53 (Fe) MOF for improvement of photocatalytic performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 768-777.
- [23] HORIKE S, SUGIMOTO M, KONGPATPANICH K, et al. Fe^{2+} -based layered porous coordination polymers and soft encapsulation of guests via redox activity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 11(1): 3675-3679.
- [24] 宋国强, 王志清, 王亮, 等. MOF(Fe)的制备及其氧气还原催化性能[J]. 催化学报, 2014, 35(2): 185-195.
- [25] FÉREY G, SERRE C, MELLLOT-DRAZNIÉKS C, et al. A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(46): 6296-6301.
- [26] FÉREY G, MELLLOT-DRAZNIÉKS C, SERRE C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area[J]. Science, 2005, 309(5743): 2040-2043.
- [27] 刘蕾. 石墨烯和多孔碳纳米复合材料的制备及电化学性能研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2018.
- [28] 杨阳. 基于金属有机框架化合物设计制备碳基纳米材料及其在电催化领域的应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [29] MAKSIMCHUK N V, KOVALENKO K A, FEDIN V P, et al. Cyclohexane selective oxidation over metal-organic frameworks of MIL-101 family: Superior catalytic activity and selectivity[J]. Chemical Communications, 2012, 48(54): 6812-6814.
- [30] 李彦芳. 镍铁水滑石/石墨烯复合材料的制备及催化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [31] 程鹏. 通过不同方法产生羟基自由基加速沸石分子筛合成的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [32] SKOBELEV I Y, SOROKIN A B, KOVALENKO K A, et al. Solvent-free allylic oxidation of alkenes with O_2 mediated by Fe- and Cr-MIL-101[J]. Journal of Catalysis, 2013, 298: 61-69.
- [33] 刘晓玉. 基于 Fe/FeO_x /多级孔碳阴极电芬顿降解有机污染物[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [34] 白青青, 吴小宁, 王倩, 等. Fenton 反应中拓展 pH 的研究进展[J]. 化学通报, 2018, 81(3): 217-222.
- [35] ZHAO H Y, QIAN L, GUAN X H, et al. Continuous bulk FeCuC aerogel with ultradispersed metal nanoparticles: An efficient 3D heterogeneous electro-Fenton cathode over a wide range of pH 3-9[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 50(10): 5225-5233.
- [36] 饶秋林. Fe-MIL-101、Fe-MIL-53 及 Fe-MIL-125(Ti)非均相 Fenton 反应降解罗丹明 B 溶液[D]. 昆明: 云南大学, 2015.
- [37] 石申, 刘正伟, 奚吉, 等. 阴极电芬顿法电极材料的选择及处理印染废水的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2014, 37(1): 115-117.
- [38] 汝小瑞. 非均相电 Fenton 催化剂的可控制备与催化性能分析[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.

(本文编辑:金曙光,郑晓梅,张利田)

Efficient heterogeneous electro-Fenton cathode based on the porous FeC material derived from a MIL-101 precursor

WANG Tingting, ZHANG Guoquan*, ZHOU Yufei, LING Wei, YANG Fenglin

School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

* Corresponding author, E-mail: guoquanz@126.com

Abstract In this study, a type of porous FeC material (N-MIL-FeC) was prepared by a carbonation method under N_2 atmosphere when the hydrothermal synthesized MIL-101(Fe) was taken as a precursor. The performances of its electrocatalytic oxygen reduction and the simulated dye wastewater degradation with cathodic electro-Fenton were evaluated. The electrocatalytic oxygen reduction (ORR) tests for this N-MIL-FeC showed that the optimized ORR catalytic activity was obtained at the Fe/ H_2BDC molar ratio of 2:1 and the calcination temperature of 900 °C, and its CV scanning diagram had the lowest peak potential and highest peak current. Based on the above results, a catalytic cathode in the electro-Fenton system was prepared through loading the optimum N-MIL-FeC onto the carbon paper to degrade the simulated dye wastewater of RhB. Then over 99% RhB degradation for the dyeing wastewater with the initial content of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ could be obtained after 70 min catalytic reduction in the electro-Fenton system at catalyst loading of $1.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $\text{pH} = 7$. Additionally, both the quenching experiments and the electron paramagnetic resonance (EPR) test proved that $\cdot\text{OH}$ radicals were the main active intermediates during the catalytic degradation reaction. The porous FeC material prepared by using MIL-101(Fe) as a precursor has a good performance and certain application prospects.

Keywords printing and dyeing wastewater; MIL-101(Fe); metal-organic framework; oxygen reduction reaction; electro-Fenton