

文章编号: 1006-3080(2026)03-0368-09

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20251015002

MOF 气凝胶负载零价铁/TiO₂ 光芬顿降解三氯乙酸

刘振远¹, 王磊¹, 王赓胤², 杨宇翔¹

(1. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 扬州大学化学化工学院, 江苏扬州 225002)

摘要:为突破传统修复方法的局限并充分发挥高级氧化工艺(AOPs)的协同潜力, 本研究开发了一种光催化体系 TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0), 该复合结构整合了 SiO₂ 气凝胶的高比表面积与结构稳定性、MOF-808 的吸附多孔性、TiO₂ 的光催化效率以及零价铁的还原能力, 用于在紫外光照射下高效降解三氯乙酸(TCA)。实验结果表明, 在 pH=6、45 °C 条件下, 该体系对 50 mL、质量浓度为 10 mg/L 的 TCA 实现约 94.2% 的 TCA 降解, 这是由于 Fe²⁺、Fe(0) 与 TiO₂ 之间的协同作用大幅提升了 TCA 去除效率, 为水处理应用中难降解的有机氯化物去除提供了技术平台。

关键词:芬顿反应; 三氯乙酸降解; 高级氧化工艺; 二氧化钛; MOF 气凝胶

中图分类号:O614.81

文献标志码:A

全球范围内, 约 21 亿人面临安全饮用水短缺, 水污染及恶劣卫生条件导致大量五岁以下儿童死于相关传染病^[1]。尽管氯消毒成本低、操作简便, 却产生有害的消毒副产物(DBPs)^[2-3], 其中三氯乙酸(TCA)的致癌性远超三卤甲烷(THMs)和二氯乙酸(DCA)^[4]。针对卤代乙酸的吸附、膜过滤、生物修复及催化等技术存在局限性^[5-6]。

高级氧化工艺(AOPs)因其能产生活性氧物种(ROS), 实现污染物彻底矿化而独具优势。二氧化钛(TiO₂)光催化技术具有无毒、化学惰性 & 紫外光响应特性(带隙 3.0~3.2 eV)等优点, 它通过光照产生电子-空穴对^[7]驱动氧化还原反应, 生成超氧自由基(•O₂⁻)和羟基自由基(•OH)降解污染物^[8]。

然而, 光生电荷复合快、可见光利用率低等缺陷制约了纯 TiO₂ 材料的光催化性能。解决这一问题的核心是促进光生载流子的有效分离。Deng 等^[9]采用热还原法在 TiO₂ 表面沉积 Pd 纳米颗粒, 显著增强了材料在可见光区的吸收能力, 并有效抑制了光生电子与空穴的复合。实验结果表明, 负载 Pd 后的 TiO₂ 对盐酸四环素的降解速率常数达到未负载样品的

3.6 倍。然而, 尽管贵金属沉积能够在一定程度上改善 TiO₂ 的光吸收与载流子分离性能, 其实际应用仍受限于贵金属的稀缺性与高昂成本。除贵金属修饰外, 通过杂原子或金属原子掺杂构建缺陷结构也被视为提升 TiO₂ 光催化效率的重要策略。Zhang 等^[10]研究了 Cu²⁺掺杂对 TiO₂ 光降解性能的影响, 发现 Cu 3d 能级的引入使价带位置上移, 带隙由 2.90 eV 减小至 2.67 eV, 从而增强了对光的捕获能力。瞬态光电流测试进一步证实, 掺杂后光生电子-空穴对的复合行为得到明显抑制。

芬顿反应是一种经典的高级氧化技术, 由 H. J. H. Fenton 于 1894 年发现^[11]。该技术以亚铁离子催化过氧化氢分解为核心, 反应过程中可生成具有强氧化性的•OH, 从而构成一个催化循环。得益于•OH 的高氧化电位, 芬顿反应能够降解绝大多数有机污染物, 并最终将其矿化为 CO₂ 和 H₂O。Xu 等^[12]采用芬顿工艺处理含铈-乙二胺四乙酸(EDTA)络合物的废水, 实现了 EDTA 的降解, 并同步将 Ti(I) 氧化为易沉淀的 Ti(III), 结合后续混凝沉淀作用, 实现了铈与总有机碳的高效同步去除, 在最优条件下铈与

收稿日期: 2025-10-15

作者简介: 刘振远(2001—), 男, 福建宁德人, 硕士生, 主要研究方向为光催化降解有机污染物。E-mail: 1477512385@qq.com

通信联系人: 杨宇翔, E-mail: yxyang@ecust.edu.cn

引用本文: 刘振远, 王磊, 王赓胤, 等. MOF 气凝胶负载零价铁/TiO₂ 光芬顿降解三氯乙酸[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2026, 52(3): 368-376.

Citation: LIU Zhenyuan, WANG Lei, WANG Chengyin, *et al.* Zero-Valent Iron/TiO₂ Supported on MOF Aerogel for Photo-Fenton Degradation of Trichloroacetic Acid[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2026, 52(3): 368-376.

总有机碳去除率分别达到 96.54% 与 70.42%。然而,传统芬顿技术仍存在一定局限性,尤其是其最佳反应 pH 范围较窄,且在运行过程中易产生大量含铁污泥影响降解效率。为克服上述不足,近年来发展了如光芬顿、电芬顿及异相芬顿等多种改进工艺,旨在提高反应效率并拓宽其在实际水处理中的应用范围。

为此,本研究构建了新型多功能复合体系 TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0)。该体系以具有超高比表面积^[13]和多级孔结构的 SiO₂ 气凝胶为骨架,稳定负载金属有机框架材料 MOF-808,同时引入 TiO₂ 和 Fe(0)。该复合结构整合了 SiO₂ 气凝胶的高比表面积与结构稳定性、MOF-808 的吸附多孔性^[14]、TiO₂ 的光催化效率以及 Fe(0) 的还原能力;Fe(0) 在光活化下发生的氧化反应可与芬顿反应形成循环,Fe(0) 的光活化 Fe²⁺/Fe³⁺ 循环过程与 TiO₂ 的光生电荷转移过程产生协同效应,显著提升体系内·OH 的产率,从而极大加速了难降解污染物 TCA 的有效分解。该复合催化剂设计为解决卤代乙酸污染提供了高效协同降解新途径。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

所用试剂均为分析纯。硅溶胶、氨水、异丙醇、正己烷、去离子水、六甲基二硅氮烷(HMDZ)、四氯化锆(ZrCl₄)、1,3,5-均苯三甲酸(H₃BTC)、乙醇、正硅酸乙酯(TEOS)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、甲酸(FA)、丁二酸酐、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、二氧化钛(P25)、硫酸亚铁(FeSO₄)、硼氢化钠(NaBH₄)、TCA、氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)、吡啶、甲苯及硫酸均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 测试与表征

使用扫描电子显微镜(SEM,德国 Carl Zeiss AG 公司 ZEISS 型)和透射电子显微镜(TEM,日本 JEM-1400 Plus 120 kV 型)。X 射线光电子能谱仪(EDS,美国 ESCALAB 250Xi 型)。傅里叶变换红外光谱仪(FI-IR,美国 Nicolet iS20 型)。X 射线衍射仪(XRD,日本 JEOL 公司 D/max 2550 VB/PC 型)。X 射线光电子能谱仪(XPS,美国 Thermo Fisher Scientific 公司 K-Alpha+型)。利用 N₂ 吸附-脱附实验测定材料的比表面积、孔体积和平均孔径。使用 UV-vis 分光光度计(美国 UNICO 公司 UV-2102 型)测定催化活性。

1.3 实验步骤

1.3.1 SiO₂ 气凝胶的制备 参照 Cai 等^[15] 制备 SiO₂ 气凝胶并进行改性。

(1) 氨基化改性:将 0.5 g SiO₂ 气凝胶分散于 50 mL 无水乙醇中,加入 400 μL APTES,80 °C 回流反应 3 h。所得 SiO₂-NH₂ 经离心分离、乙醇洗涤 3 次后真空干燥。

(2) 羧基化改性:取 100 mg SiO₂-NH₂ 分散于 15 mL DMF 中,加入溶解于 5 mL DMF 的 1 g 丁二酸酐,磁力搅拌反应 12 h。所得 SiO₂-COOH 经乙醇、水多次洗涤后,冷冻干燥 24 h。

1.3.2 MOF-808@SiO₂ 的制备 将 46.6 mg ZrCl₄ 超声分散在 12 mL DMF 中 30 min;加入 100 mg SiO₂-COOH,于 30 °C 恒温搅拌 1 h 形成均匀分散溶液。向该分散体中加入含有 14 mg H₃BTC 的 8 mL FA 混合物,继续搅拌 30 min。随后,将混合液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,120 °C 下反应 24 h。反应结束后,收集的复合材料用 DMF 彻底清洗 5 次,再于 100 °C 真空干燥 2 h,最终得到 MOF-808@SiO₂。

1.3.3 TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0) 的制备 将 0.1 g MOF-808@SiO₂ 与 0.1 g TiO₂ 混合研磨 1 h,制得 TiO₂/MOF-808@SiO₂ 基底粉末。随后,在 N₂ 保护下,取 0.10 g 该基底粉末与 0.0050 g FeSO₄ 置于三口烧瓶中。通入 N₂ 30 min 后,加入乙醇/水(体积比 3:2)混合溶液,机械强力搅拌 30 min。在搅拌状态下,逐滴加入 0.026 mol/L 的 NaBH₄ 水溶液,反应 1 h,使 Fe(0) 沉积于基底表面。对生成的沉淀物进行离心分离,并用无水乙醇洗涤 3~5 次。将所得固体置于 60 °C 真空干燥箱中过夜干燥,最终获得了 TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0) 粉末。

1.4 降解实验

催化性能在压汞灯(60 W,254 nm,14.5 μW/cm²)照射下的石英光反应器中进行评估。将含催化剂(20 mg)、FeSO₄(15 mg)和 TCA(50 mL)的混合液在持续冷却条件下进行磁力搅拌。在本文新型多功能复合体系的基础上,将添加了 FeSO₄ 的体系缩写为 Fe²⁺体系,进行压汞灯照射的体系缩写为 UV 体系,命名如 TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0)/Fe²⁺/UV。每隔 30 min 取 1 mL 反应液样品,经 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜过滤后,采用吡啶-巴比妥酸分光光度法(λ=530 nm)进行测定。通过空白对照实验和 3 次平行实验确保数据的有效性。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

由图 1(a)、1(c)可得, SiO₂ 气凝胶具有均匀的三

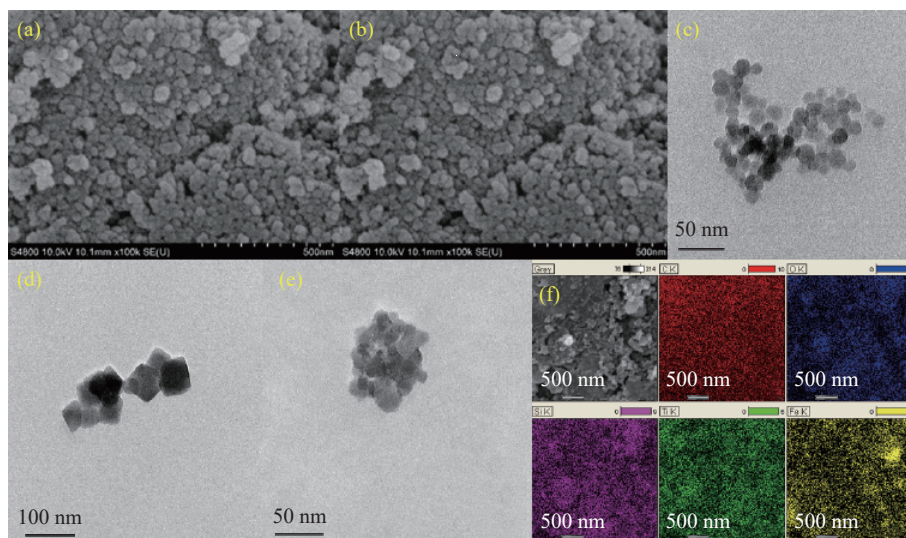


图 1 (a) SiO_2 气凝胶 SEM 图; (b) MOF-808 的 SEM 图; (c) SiO_2 气凝胶的 TEM 图; (d) MOF-808 的 TEM 图; (e) MOF-808@ SiO_2 的 TEM 图像; (f) $\text{TiO}_2/\text{MOF-808@SiO}_2/\text{Fe(0)}$ 的 SEM 图像及 EDS 分析

Fig. 1 (a) SEM of SiO_2 aerogel; (b) SEM of MOF-808; (c) TEM of SiO_2 aerogel; (d) TEM of MOF-808; (e) TEM of MOF-808@ SiO_2 ; (f) SEM of $\text{TiO}_2/\text{MOF-808@SiO}_2/\text{Fe(0)}$; and EDS analysis of corresponding elements

维网络结构,由球形纳米颗粒构成且呈典型介孔构造^[16]。图 1(b)和 1(d)表明,MOF-808 由粒径均匀(30~60 nm)的单分散八面体纳米晶组成,该尺寸形貌与文献报道值吻合^[17]。透射电镜图像(图 1(e))证实 MOF-808@ SiO_2 成功复合,八面体 MOF-808 框架包裹了球形 SiO_2 纳米颗粒。通过 EDS 对 $\text{TiO}_2/\text{MOF-808@SiO}_2/\text{Fe(0)}$ 进行表面元素分析(图 1(f)),观察到 Ti、Fe 元素在气凝胶表面均匀分布,证实了 TiO_2 与 Fe(0) 的成功负载。未检测到 Zr 元素信号,推测因其位于 MOF 结构内部未被探测。

2.2 XRD 与 FT-IR 表征

由图 2(a)可得,MOF-808 在 8.63° 和 9.95° 处呈现特征 XRD 衍射峰,符合文献报道^[18]。 $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ 在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 间的弥散峰表明其非晶态结构^[19]。复合物 MOF-808@ SiO_2 同时保留了 MOF-808 特征峰和 SiO_2 的弥散峰,证实 MOF-808 在 SiO_2 表面成功生长形成复合结构。由图 2(b)可得, TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{MOF-808@SiO}_2/\text{Fe(0)}$ 在 25.4° 、 37.9° 、 48.2° 、 54.3° 及 62.8° 处均显示锐钛矿 TiO_2 的特征峰,与 JCPDS 卡片(No. 21-1272)相符^[20]。复合物中可见 MOF-808 在 8.3° 的特征峰,但未检测到 Fe(0) 的衍射峰,可能是 Fe(0) 颗粒高度分散,且说明 Fe(0) 负载未显著改变 TiO_2 相结构。

由图 2(c)可得, SiO_2 气凝胶在 3425 cm^{-1} (O—H 伸缩)、 1116 cm^{-1} (Si—O—Si 不对称伸缩)、 800 cm^{-1} (Si—O 对称伸缩)和 477 cm^{-1} (Si—O 弯曲)处存在特征峰^[21]。羧基功能化后($\text{SiO}_2\text{-COOH}$)在 $1800\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 区间显著出现 1666 cm^{-1} (羧酸 C=O 伸缩)和 1643 cm^{-1} (酰胺 C=O 伸缩)新吸收峰,证实成功胺基化与羧

基化^[22]。

由图 2(d)可得, $2500\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 处羧基宽峰的消失伴随苯环振动峰(1620 、 1436 cm^{-1})的存在,表明均苯三甲酸的羧基已完全反应消耗^[23]。 650 cm^{-1} 处出现的 Zr—O 振动峰证实了 Zr^{4+} 与 $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ 羧基形成配位键^[24]。图 2(e)表明材料兼具 C—H 伸缩振动(2956 cm^{-1})、MOF-808 芳香环振动(1598 、 1436 cm^{-1})及 SiO_2 气凝胶特征峰(1115 、 775 、 477 cm^{-1})。值得注意的是,含 TiO_2 复合材料中 Si—O—Si 峰(1115 、 477 cm^{-1})的减弱与 Ti—O—Ti 振动峰^[25]($450\sim 480$ 、 $900\sim 1300\text{ cm}^{-1}$)的出现相吻合,证实了 TiO_2 的成功引入。

2.3 XPS 表征

图 3 所示证实了 $\text{TiO}_2/\text{MOF-808@SiO}_2/\text{Fe(0)}$ 表面存在 Fe、O、C、Ti、Si 和 Zr 元素,与 EDS 结果一致。高分辨率 XPS 谱图(图 3(a)~3(d))揭示了关键化学态: Zr^{4+} ($3d_{5/2}$ 结合能 182.46 eV , $3d_{3/2}$ 结合能 184.90 eV)、 Ti^{4+} ($2p_{3/2}$ 结合能 458.55 eV , $2p_{1/2}$ 结合能 464.28 eV)、Si—O—Si(结合能 103.00 eV)以及 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(0)}$ (结合能 710 eV)、 Fe^{3+} (结合能 725 eV)。结合能 711.01 、 713.2 、 719.9 eV 和 725.51 eV 的特征峰表明铁纳米颗粒表面覆盖氧化铁层(可能为 FeO 、 FeOOH 、 Fe_3O_4)^[26-27]。此外, 707.01 eV 附近的肩峰对应 Fe(0) 纳米颗粒的 $2p_{3/2}$ 特征^[28]。

2.4 N_2 吸附-脱附测试

由图 4 可得,所有合成材料的 N_2 吸附-脱附等温线均为 IV 型,证实其介孔结构特征^[29]。其中 SiO_2 和 MOF-808@ SiO_2 (图 4(a))在低压区出现微孔单层吸附,相对压力 p/p_0 (p 为实际分压, p_0 为实验温度下的

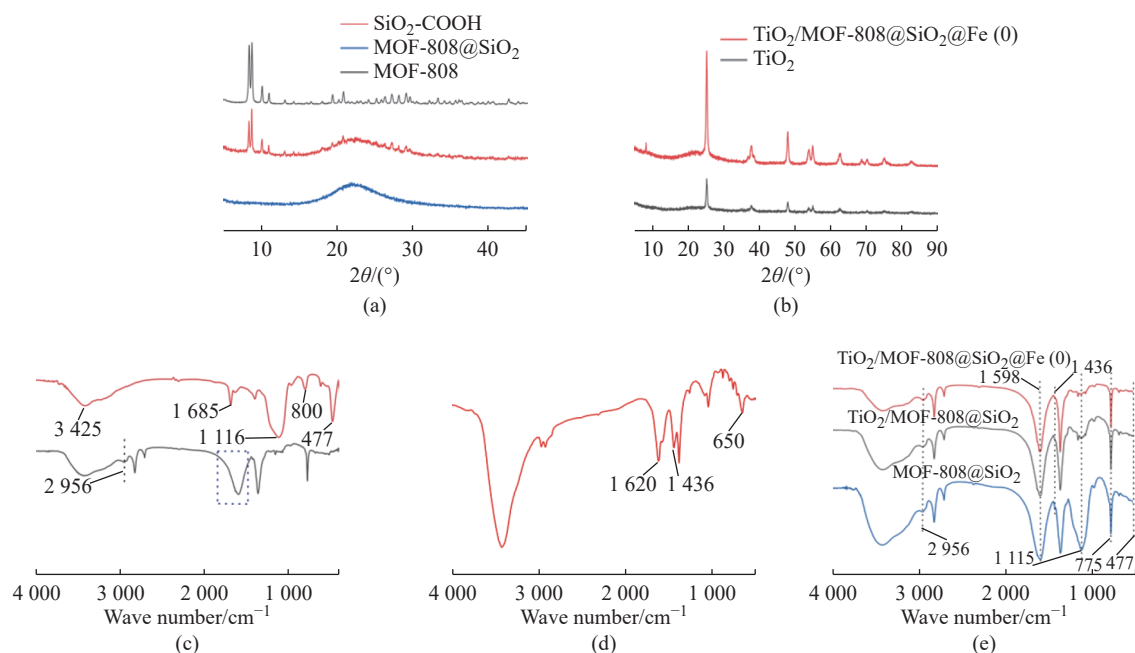


图2 (a) SiO₂-COOH、MOF-808 和 MOF-808@SiO₂ 的 XRD 图谱; (b) TiO₂ 和 TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0) 的 XRD 图谱; SiO₂-COOH (c)、MOF-808 (d)、MOF-808@SiO₂、TiO₂/MOF-808@SiO₂ 及 TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0) (e) 的 FT-IR 图谱

Fig. 2 (a) XRD patterns of SiO₂-COOH, MOF-808 and MOF-808@SiO₂; (b) XRD patterns TiO₂ and TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0); FT-IR images of SiO₂-COOH (c), MOF-808 (d), MOF-808@SiO₂, TiO₂/MOF-808@SiO₂ and TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0) (e)

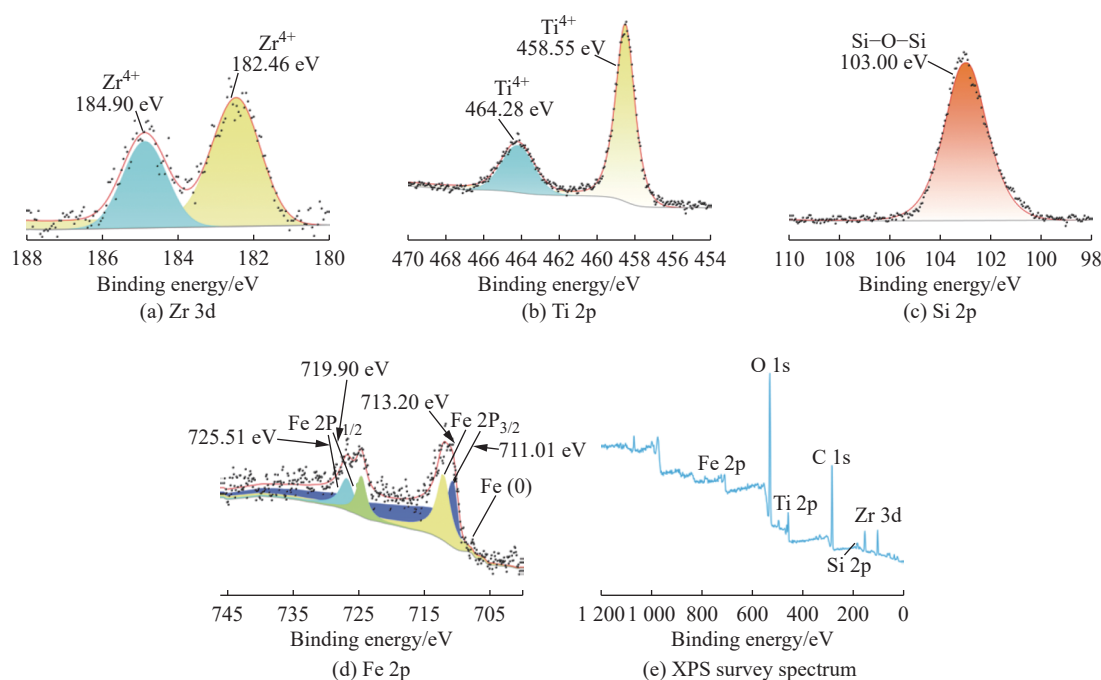


图3 TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0) 的 XPS 谱图

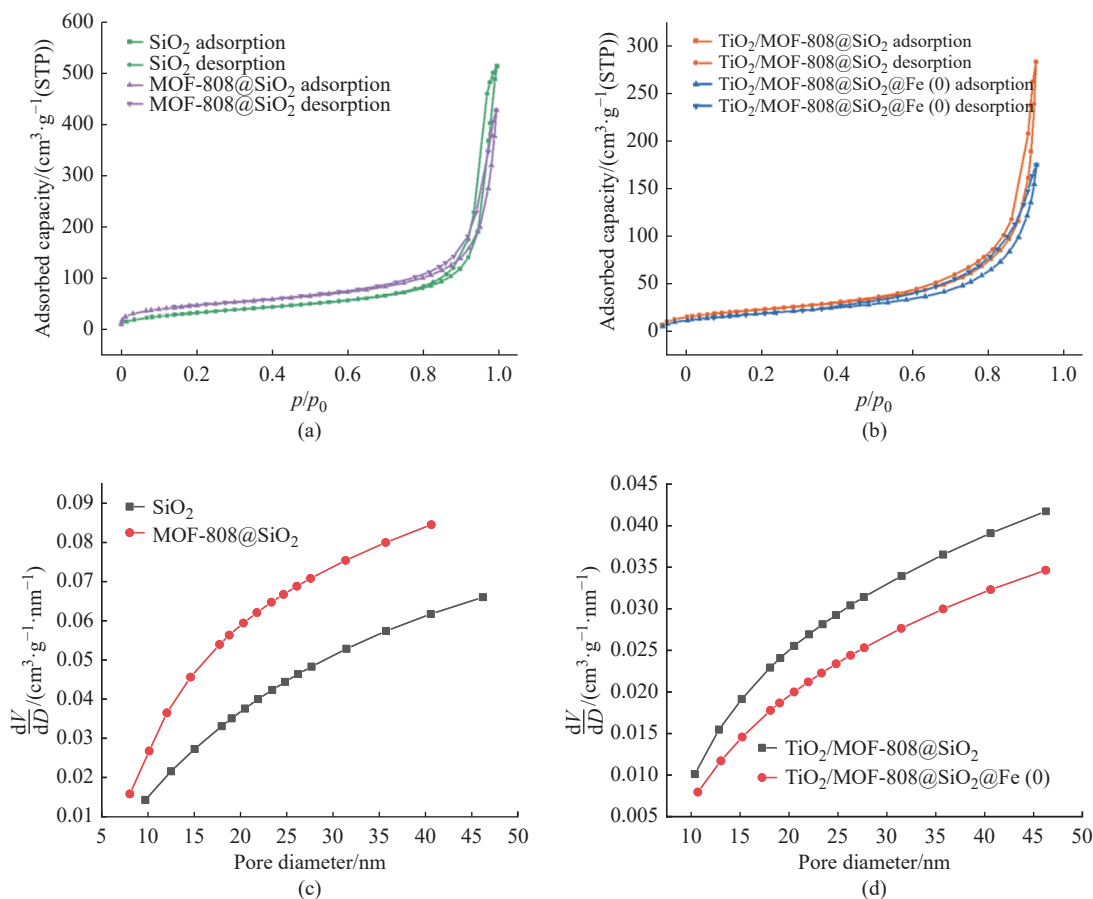
Fig. 3 XPS image of TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0)

饱和蒸汽压) ≈ 0.7 附近存在多层吸附平台^[30],当 p/p_0 大于0.7时,滞后回环体现了狭缝形介孔毛细凝聚现象,这是由于固-液分子间强大的相互作用和形成的弯月面液体的拉普拉斯压力效应,使得液体在低于其正常饱和蒸汽压的条件下,在狭缝内发生凝结并瞬间填满整个孔道。同样,TiO₂/MOF-808@SiO₂和TiO₂/MOF-

808@SiO₂@Fe(0)(图4(b))在 $p/p_0 > 0.5$ 时均出现滞后回环,表明它们也具有多级孔结构。

2.5 不同光催化剂体系对TCA去除效率的影响

图5示出了不同光催化剂对TCA去除效率随时间的变化。其中,TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0)/Fe²⁺/UV体系展现出最优性能,光照150 min后TCA



STP—Standard temperature and pressure; V —Pore volume; D —Pore diameter

图 4 (a) SiO_2 与 $MOF-808@SiO_2$ 的 N_2 吸附-脱附曲线; (b) $TiO_2/MOF-808@SiO_2$ 与 $TiO_2/MOF-808@SiO_2@Fe(0)$ 的 N_2 吸附-脱附曲线; (c) SiO_2 与 $MOF-808@SiO_2$ 的孔径分布曲线; (d) $TiO_2/MOF-808@SiO_2$ 与 $TiO_2/MOF-808@SiO_2@Fe(0)$ 的孔径分布曲线

Fig. 4 N_2 adsorption and desorption curves of SiO_2 and $MOF-808@SiO_2$ (a), $TiO_2/MOF-808@SiO_2$ and $TiO_2/MOF-808@SiO_2@Fe(0)$ (b); Pore size distribution curve of SiO_2 and $MOF-808@SiO_2$ (c), $TiO_2/MOF-808@SiO_2$ and $TiO_2/MOF-808@SiO_2@Fe(0)$ (d)

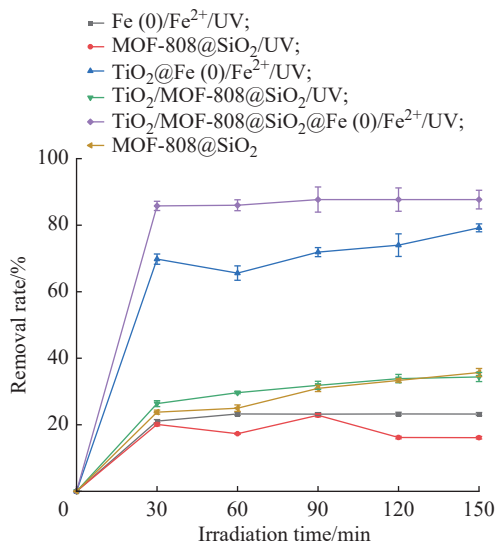


图 5 不同光催化剂体系对 TCA 去除效率的影响

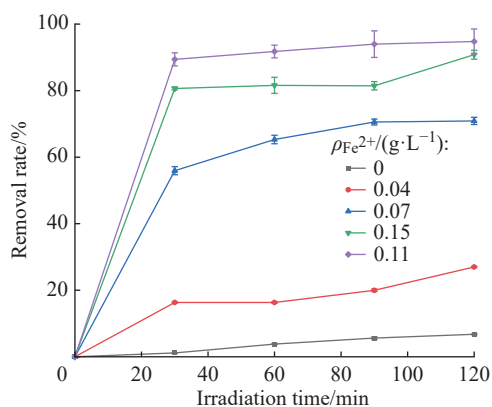
Fig. 5 Effects of different photocatalyst systems on TCA removal rate

降解率高达 87.7%, 显著优于 $TiO_2@Fe(0)/Fe^{2+}/UV$ 体系的 79.2%。性能提升的关键在于 MOF-808 的多级

孔结构, 它极大地促进了 TCA 分子的传质与吸附过程^[31]。相比之下, 其他对照催化剂在相同条件下的去除效率均低于 35%。这种显著差异源于体系内 $Fe(0)$ 、 Fe^{2+} 与 TiO_2 的协同作用: 紫外光激发 TiO_2 产生电子-空穴对, $Fe(0)$ 作为电子捕获剂, Fe^{2+} 则参与类芬顿反应。这种双重机制有效抑制了载流子复合, 提升了量子效率和光催化活性^[32-33]。实验观察到反应在 120 min 后趋于平衡, 基于效率考虑, 后续实验统一采用 120 min 反应时长。

2.6 Fe^{2+} 质量浓度对 TCA 去除效率的影响

不同 Fe^{2+} 质量浓度对 TCA 去除效率的影响如图 6 所示。当 Fe^{2+} 质量浓度为 0.11 g/L 时, TCA 去除效率达到最大值 90.0%, 此时 $Fe(0)$ 与 Fe^{2+} 的最佳物质的量之比约为 1 : 1。值得注意的是, 当 Fe^{2+} 质量浓度增至 0.15 g/L 时, 去除效率出现小幅下降至 89.39%。该现象可能是因为 Fe^{2+} 的中间价态特性使其能同时捕获空穴和电子, 但当其质量浓度过高时, 会增强电子-空穴复合概率, 降低 TCA 的光催化降解效率^[34]。

图6 Fe²⁺质量浓度对TCA去除效率的影响Fig. 6 Effect of Fe²⁺ mass concentration on TCA removal rate

2.7 pH对TCA去除效率的影响

图7示出了不同pH条件下TCA去除效率随时间的变化规律。由结果可得,TCA降解效率呈现明显的pH相关性趋势,在pH=6时去除效率达到峰值(94.2%),而在pH=8时出现最低值(16.20%)。

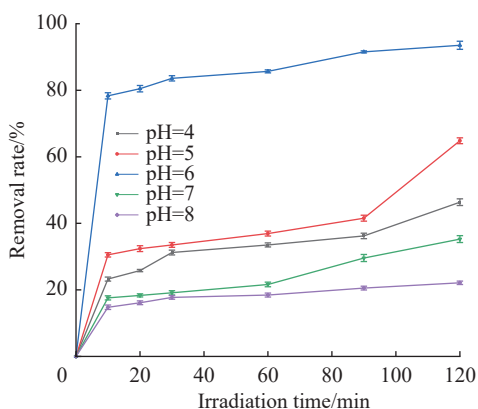


图7 pH对TCA去除效率的影响

Fig. 7 Effect of pH on TCA removal rate

TiO₂的等电点约为pH 6.5^[35],当溶液pH低于6.5时,TiO₂表面带正电荷;而当pH高于6.5时则带负电荷。本研究中,TCA在常规条件下通常会解离为Cl₃CCOO⁻和H⁺从而形成酸性溶液。但当溶液pH降至5.8以下时,TCA解离受到抑制,导致Cl₃CCOO⁻生成量减少,仅有少量Cl₃CCOO⁻阴离子能吸附在TiO₂表面参与降解反应。反之,当溶液pH升高至5.8以上时,TCA解离度显著增强,产生的Cl₃CCOO⁻增多并更多参与降解过程。值得注意的是,当溶液pH大幅超过6.5时,尽管存在大量Cl₃CCOO⁻阴离子,但带负电的TiO₂表面会产生静电排斥效应,阻碍阴离子吸附,从而降低去除效率^[36]。因此本体系在pH=6时呈现出最佳降解性能。

2.8 TCA降解途径探究

如图8所示,本研究通过对比降解实验阐明了

TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0)/Fe²⁺/UV体系的光催化路径。在pH=6、45℃,对50 mL、质量浓度为10 mg/L的TCA溶液,本文设立了3种实验构型:(1)TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0)/Fe²⁺/UV体系;(2)TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0)/Fe²⁺体系;(3)TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0)体系。所有体系催化剂投加量均保持15 mg,含Fe²⁺体系额外补加15 mg FeSO₄,结果如下:(1)TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0)/Fe²⁺/UV实现了94.2%的TCA去除效率,证明了Fe²⁺与紫外光照对整体降解效率的协同促进作用;(2)TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0)/Fe²⁺在无紫外条件下去除效率为74.5%;(3)TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0)在同时缺失Fe²⁺和紫外照射时去除效率仅为57.4%。这些发现表明了Fe²⁺与紫外照射对提升光催化性能的关键作用。

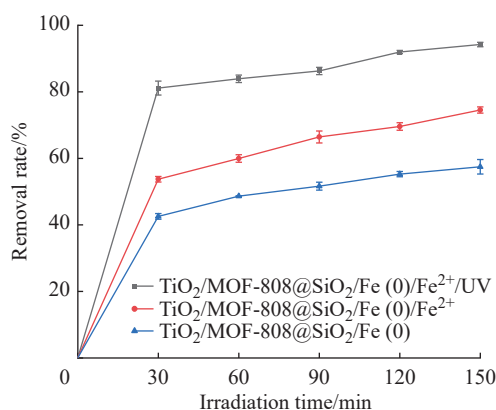
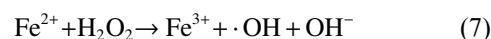
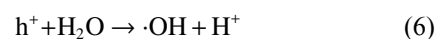
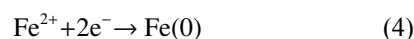
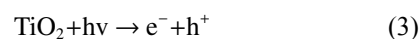
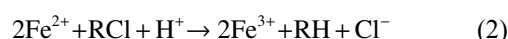
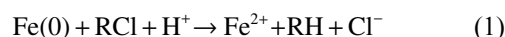


图8 3种光催化剂体系对TCA去除效率的影响

Fig. 8 Effects of three photocatalyst systems on TCA removal rate

本文对在TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0)光降解TCA的降解途径作出以下设想,如式(1)~式(8)所示。



如式(1)所示,Fe(0)具有还原TCA并脱氯的能力^[26,37]。Fe²⁺的引入不仅增强了Fe(0)的直接还原脱氯能力(式(2)),还通过协同机制促进TCA降解。在紫外照射下,TiO₂通过产生电子-空穴对将Fe³⁺还原为Fe(0)(式(4)),该过程有效抑制了Fe(0)表面氧化

层的形成,从而确保 Fe(0) 的持续利用。同时, TiO₂ 半导体产生的光生电子可还原多相芬顿催化剂中的 Fe³⁺(式(5)),进而提升芬顿反应活性与 TiO₂ 降解效率^[38]。此外,电子-空穴复合仍是 TiO₂ 光催化过程中的主要问题,因此采用芬顿试剂(Fe³⁺与 H₂O₂ 均可接受导带电子)以抑制电子-空穴复合^[39],从而提高有机污染物去除效率。

在 TiO₂/MOF-808@SiO₂@Fe(0)/Fe²⁺/UV 体系中, •OH 的生成存在两条路径:一是 TiO₂ 通过光激发产生电子-空穴对^[40],空穴氧化吸附的 H₂O 生成 •OH(式(3)、(6));二是 Fe²⁺通过芬顿反应催化 H₂O₂ 分解^[41]产生 •OH(式(7))。如式(8)所示,产生的 •OH 进一步将 TCA 氧化为小分子化合物。这两类降解机制相互协同,实现了对 TCA 的高效去除。

3 结束语

本文采用水热合成法、在 SiO₂ 气凝胶上制备了 MOF-808,成功构建了 MOF-808@SiO₂ 复合材料,进而将 TiO₂ 与 Fe(0) 整合到催化体系中。在 pH=6、45 °C 下,50 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 TCA 去除效率约为 94.2% 的降解。通过机理探究发现存在两种协同降解路径:(1)Fe(0) 与 Fe²⁺ 协同介导的还原脱氯作用;(2)TiO₂/Fe²⁺/H₂O₂ 体系生成 •OH 自由基,通过光催化氧化将 TCA 转化为小分子化合物,这两种机制的相互作用显著提升了整体降解效率。此外,将 TiO₂ 引入芬顿反应体系可促进 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺,实现催化循环;同时,芬顿体系中的 Fe³⁺ 和 H₂O₂ 能够捕获导带电子,从而抑制电子-空穴复合,显著提升光芬顿过程中有机污染物的去除效率。本研究为饮用水体系中 TCA 的去除提供了有效策略,但催化剂的规模化应用及多污染物协同处理仍面临挑战。

参考文献:

- [1] DUBEY S, GUSAIN D, SHARMA Y C, *et al.* The occurrence of various types of disinfectant by-products (trihalomethanes, haloacetic acids, haloacetonitrile) in drinking water[M]//PRASAD M N V. Disinfection By-Products in Drinking Water. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 2020: 371-391.
- [2] QIU T, SHI W, CHEN J, *et al.* Haloketones: A class of unregulated priority DBPs with high contribution to drinking water cytotoxicity[J]. Water Research, 2024, 259: 121866.
- [3] LI J, CHEN J, ZHANG Z, *et al.* Impact of prevalent chlorine quenchers on phenolic disinfection byproducts in drinking water and potential reaction mechanisms[J]. Science of the Total Environment, 2023, 871: 161971.
- [4] MELO A, FERREIRA C, FERREIRA I M, *et al.* Acute and chronic toxicity assessment of haloacetic acids using *Daphnia magna*[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 2019, 82(18): 977-989.
- [5] LIFONGO L L, BOWDEN D J, BRIMBLECOMBE P. Photodegradation of haloacetic acids in water[J]. Chemosphere, 2004, 55(3): 467-476.
- [6] FU J, WANG X, CHEN B, *et al.* Optimising decolourization and nitrogen component properties of corn protein hydrolysate: Impact of activated carbon dosage and pH[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2024, 59(5): 2917-2926.
- [7] 董海军, 陈爱平, 何洪波, 等. 溶剂热法制备 TiO₂/g-C₃N₄ 及其光催化性能 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2013(5): 536-541.
- [8] ZHU T, YE X, ZHANG Q, *et al.* Efficient utilization of photogenerated electrons and holes for photocatalytic redox reactions using visible light-driven Au/ZnIn₂S₄ hybrid[J]. Journal of hazardous materials, 2019, 367: 277-285.
- [9] DENG C, LI S, KHATTAK K N, *et al.* Photocatalytic degradation performance and mechanism of tetracycline by Pd-loaded titanium dioxide[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 110433.
- [10] ZHANG J, FU D, WANG S, *et al.* Photocatalytic removal of chromium (VI) and sulfite using transition metal (Cu, Fe, Zn) doped TiO₂ driven by visible light: Feasibility, mechanism and kinetics[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 80: 23-32.
- [11] FENTON H J H. LXXIII. —Oxidation of tartaric acid in presence of iron[J]. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1894, 65: 899-910.
- [12] XU R, HUANG X, LI H, *et al.* Simultaneous removal of thallium and EDTA by Fenton process[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Bristol, UK: IOP Publishing, 2018, 111(1): 012034.
- [13] WANG T, LI Y, WU J, *et al.* Pivotal role of pH value in the preparation of mesoporous silica with high surface area for toluene adsorption[J]. Materials Letters, 2024, 364: 136381.
- [14] 徐田, 刘艺军, 何颖, 等. CoNi-MOF/RGO 复合物纳米片的制备及其储锂性能 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2020, 46(4): 502-509.
- [15] CAI H, JIANG Y, FENG J, *et al.* Preparation of silica aerogels with high temperature resistance and low thermal conductivity by monodispersed silica sol[J]. Materials & Design, 2020, 191: 108640.
- [16] LEE K J, CHOE Y J, KIM Y H, *et al.* Fabrication of silica aerogel composite blankets from an aqueous silica aerogel

- slurry[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(2): 2204-2208.
- [17] VALADI F M, SHAHSAVARI S, AKBARZADEH E, *et al.* Preparation of new MOF-808/chitosan composite for Cr (VI) adsorption from aqueous solution: Experimental and DFT study[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 288: 119383.
- [18] XU J, LIU J, LI Z, *et al.* Optimized synthesis of Zr (IV) metal organic frameworks (MOFs-808) for efficient hydrogen storage[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(10): 4092-4099.
- [19] QU L Y, LIU J L, LIU Y Y, *et al.* Anchoring silver nanoparticles using catechol-derived resins: An efficient and versatile approach for producing durable antimicrobial fabrics[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 176: 107397.
- [20] HADDAD F A, MOUSSAVI G, MORADI M. Advanced oxidation of formaldehyde in aqueous solution using the chemical-less UVC/VUV process: Kinetics and mechanism evaluation[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 27: 120-125.
- [21] LUO Y, WANG S, DU X, *et al.* Durable flame retardant and water repellent cotton fabric based on synergistic effect of ferrocene and DOPO[J]. *Cellulose*, 2021, 28(3): 1809-1826.
- [22] POPOVA M D, SZEGEDI Á, KOLEV I N, *et al.* Carboxylic modified spherical mesoporous silicas as drug delivery carriers[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2012, 436(1/2): 778-785.
- [23] ZHANG X, LI Y, ZHANG L. Designed Eu³⁺ functionalized Zr-MOF-808 probe for highly sensitive monitoring multiple dyes[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 251: 119464.
- [24] ALILOU S, AMIRZEHNI M, ESLAMI P A. A simple fluorometric method for rapid screening of aflatoxins after their extraction by magnetic MOF-808/graphene oxide composite and their discrimination by HPLC[J]. *Talanta*, 2021, 235: 122709.
- [25] CHENG P, ZHENG M. Preparation and characterization of silica-doped titania photocatalyst through sol-gel method[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(20): 2989-2994.
- [26] SUN Y P, LI X, CAO J, *et al.* Characterization of zero-valent iron nanoparticles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 120(1/3): 47-56.
- [27] NURMI J T, TRATNYEK P G, SARATHY V, *et al.* Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(5): 1221-1230.
- [28] BHAUMIK M, MCCRINDLE R I, MAITY A. Enhanced adsorptive degradation of Congo red in aqueous solutions using polyaniline/FeO composite nanofibers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 716-729.
- [29] SHAO Z D, CHENG X, ZHENG Y M. Facile co-precursor sol-gel synthesis of a novel amine-modified silica aerogel for high efficiency carbon dioxide capture[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 530: 412-423.
- [30] FERNANDES S C, LEO P, SANTOS VIEIRA I, *et al.* Improving oxidative catalytic efficiency for fuels desulfurization using hybrid materials based in MOF-808@ SBA-15[J]. *ChemCatChem*, 2024, 16(16): e202400355.
- [31] DING M, FLAIG R W, JIANG H L, *et al.* Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(10): 2783-2828.
- [32] ARANA J, DIAZ O G, SARACHO M M, *et al.* Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/TiO₂ catalysts: The role of Fe³⁺/Fe²⁺ ions in the degradation mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 32(1/2): 49-61.
- [33] HUANG C, HSIEH W P, PAN J R, *et al.* Characteristic of an innovative TiO₂/Fe⁰ composite for treatment of azo dye[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58(1): 152-158.
- [34] ATHIKAPHAN P, WONGSANGA K, KLANGHIRAN S, *et al.* Degradation of formaldehyde by photo-Fenton process over n-ZVI/TiO₂ catalyst[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(39): 90397-90409.
- [35] GUMY D, MORAIS C, BOWEN P, *et al.* Catalytic activity of commercial of TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63(1/2): 76-84.
- [36] ZHAO B, LI X, LI W, *et al.* Degradation of trichloroacetic acid by an efficient Fenton/UV/TiO₂ hybrid process and investigation of synergetic effect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 527-533.
- [37] CHENG R, WANG J L, ZHANG W X. Reductive dechlorination of 2, 4-dichlorophenol using nanoscale Fe⁰: Influencing factors and possible mechanism[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2007, 50(4): 574-579.
- [38] FATIMA R, AFRIDI M N, KUMAR V, *et al.* Photocatalytic degradation performance of various types of modified TiO₂ against nitrophenols in aqueous systems[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 231: 899-912.
- [39] ANUSHA B, ANBUCHIZHIYAN M, SRIBALAN R. An efficient photocatalytic degradation of nitrophenols using TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2021, 134(1): 501-515.
- [40] MALATO S, BLANCO J, VIDAL A, *et al.* Applied studies in solar photocatalytic detoxification: An overview[J]. *Solar Energy*, 2003, 75(4): 329-336.
- [41] XIE Y, CHEN F, HE J, *et al.* Photoassisted degradation of

dyes in the presence of Fe^{3+} and H_2O_2 under visible irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A:

Chemistry, 2000, 136(3): 235-240.

Zero-Valent Iron/ TiO_2 Supported on MOF Aerogel for Photo-Fenton Degradation of Trichloroacetic Acid

LIU Zhenyuan¹, WANG Lei¹, WANG Chengyin², YANG Yuxiang¹

(1. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu, China)

Abstract: To address the limitations of conventional remediation techniques and fully harness the synergistic potential of advanced oxidation processes (AOPs), this study developed a novel photocatalytic system, $\text{TiO}_2/\text{MOF-808}@\text{SiO}_2@\text{Fe}(0)$, for the efficient degradation of trichloroacetic acid (TCA) under UV irradiation. The composite catalyst was synthesized via a multi-step procedure: first, a hierarchically porous SiO_2 aerogel support was prepared by the sol-gel method; next, MOF-808 nanocrystals were grown in situ within the aerogel matrix; then, UV-responsive TiO_2 nanoparticles were deposited; and finally, zero-valent iron ($\text{Fe}(0)$) was immobilized to activate the photo-Fenton pathway. This composite architecture combines the high specific surface area and structural stability of the SiO_2 aerogel, the adsorptive porosity of MOF-808, the photocatalytic efficiency of TiO_2 , and the reductive capacity of zero-valent iron. Experimental results show that at pH 6 and 45 °C, using 50 mL of 10 mg/L TCA solution, the system achieved a high TCA degradation rate of approximately 94.2%. This high performance is attributed to synergistic interactions among Fe^{2+} , $\text{Fe}(0)$, and TiO_2 , which together enable efficient TCA mineralization. The system thus represents a novel and promising technological platform for the removal of recalcitrant organochlorine compounds in water treatment.

Key words: Fenton reaction; TCA degradation; advanced oxidation–reduction process; TiO_2 ; MOF-aerogel

(责任编辑: 王晓丽)