

HKUST-1固载1-丁基-3-甲基咪唑氯盐及其光催化性能研究

金文锴*, 吴建英, 李曼诗, 林嘉熙, 梁悦婷, 黄仁昆[#]

宁德师范学院新能源与材料学院, 福建 宁德

收稿日期: 2026年1月4日; 录用日期: 2026年1月27日; 发布日期: 2026年2月9日

摘 要

本文通过溶剂热法合成了HKUST-1, 并以此为基底, 固载制备不同比例1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM]Cl), 合成HKUST-1:[BMIM]Cl复合材料。通过SEM、XRD、FT-IR、XPS、PL等表征手段分析复合材料的形貌、结构及光物理性能。探究其可见光下模拟燃油(100 $\mu\text{g/g}$ 吡啶/正辛烷)脱氮和染料(20 mg/L亚甲基蓝、罗丹明B)催化降解性能。实验结果表明: 可见光照射4 h, 1:2HKUST-1:[BMIM]Cl复合材料兼具优良的光催化燃油脱氮及染料降解活性, 燃油脱氮率可达80.2%, 亚甲基蓝、罗丹明B光降解率分别达到45.1%和47.1%。

关键词

HKUST-1, 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐, 光催化, 燃油脱氮, 染料降解

Photocatalytic Performance over 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Supported on HKUST-1

Wenkai Jin*, Jianying Wu, Manshi Li, Jiaxi Lin, Yueting Liang, Renkun Huang[#]

College of New Energy and Materials, Ningde Normal University, Ningde Fujian

Received: January 4, 2026; accepted: January 27, 2026; published: February 9, 2026

Abstract

In this study, HKUST-1 was synthesized via solvothermal method. Using HKUST-1 as the substrate,

*第一作者。

[#]通讯作者。

文章引用: 金文锴, 吴建英, 李曼诗, 林嘉熙, 梁悦婷, 黄仁昆. HKUST-1 固载 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐及其光催化性能研究[J]. 材料科学, 2026, 16(2): 145-152. DOI: 10.12677/ms.2026.162033

1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) composites with different mass ratios were prepared by immobilization, resulting in the successful synthesis of HKUST-1:[BMIM]Cl composites. The morphology, structure and photophysical properties of the HKUST-1:[BMIM]Cl composites were systematically analyzed over SEM, XRD, FT-IR, XPS and PL spectroscopy. The denitrification performance of simulated fuel oil (100 µg/g pyridine/n-octane) and the photocatalytic degradation activity for dyes (20 mg/L methylene blue and 20 mg/L rhodamine B) under visible light irradiation were investigated. The experimental results showed that under 4 hours of visible light irradiation, the HKUST-1:[BMIM]Cl composite with a mass ratio of 1:2 exhibited the optimal comprehensive photocatalytic performance, possessing both excellent fuel denitrification effect and good dye degradation activity. Its fuel denitrification rate could reach 80.2%, and the photodegradation rates for methylene blue and rhodamine B were 45.1% and 47.1%, respectively.

Keywords

HKUST-1, 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride, Photocatalytic, Fuel Oil Denitrification, Dye Degradation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

工业化和现代化的发展,消耗大量的燃油,产生大量工业废水、空气环境污染问题,严重威胁水生生物的生存以及人类食用受污染的水产品而引起的多种疾病。在工业排放物中以溶剂、杀虫剂和染料等有机化合物为主要的污染物[1]。开发从废水中生产清洁水的技术至关重要。因光催化在光能转化、环境净化等领域表现出的巨大应用潜力,而成为研究的热点方向。光催化是指在光照条件下,利用催化剂促进化学反应的一种新兴技术,能够有效降解有机污染物[2]。在众多光催化剂中,MOFs 作为一类新型多孔晶体材料,具有比表面积大、结构可调、金属位点丰富等特点,在光催化领域展现出独特优势[3]。其中, HKUST-1 (Cu-BTC)作为典型的孔笼-孔道骨架材料[4],因孔径可控、稳定性良好、原料廉价且易于制备,被广泛应用于光降解等领域[5],但仍存在带隙过宽、可见光利用率低等问题[6]。离子液体作为绿色溶剂和催化剂,具有化学稳定性高、可重复利用等特性,在光催化中表现出优异性能[7]。研究表明, [BMIM]Cl 在同类离子液体中光催化降解速率最快[8]。

本论文将聚焦于[BMIM]Cl 固载于 HKUST-1 构建复合光催化材料,旨在结合 HKUST-1 的多孔结构优势与[BMIM]Cl 的光催化活性,提升材料对可见光的利用效率和污染物降解性能。

2. 实验部分

2.1. 催化剂的合成

称取 2.00 g 三水合硝酸铜、0.96 g 1,3,5-苯三甲酸分别溶于 30 mL 体积比 1:1:1 的去离子水:DMF:乙醇混合溶剂[9],然后转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬水热反应釜,100℃反应 20 h。冷却至室温后,产物以 10,000 r/min 离心、乙醇洗涤,各 3 次。在 100℃真空干燥 24 h 下可得 HKUST-1。

称取 0.30 g HKUST-1 和 0.30 g [BMIM]Cl 置于 50 mL 乙醇中,搅拌 24 h。产物以 10,000 r/min 离心、乙醇洗涤,各 3 次;100℃真空干燥 24 h,得蓝色固体,即可得复合物 1:1HKUST-1:[BMIM]Cl。改变 HKUST-1 和[BMIM]Cl 质量比,可得不同比例样品。

2.2. 催化剂的表征

X 射线粉末衍射(XRD): 样品 XRD 测试在德国 Bruke-D8 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu K α 为辐射源, $\lambda = 0.1540$ nm, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ 。

场发射扫描电子显微镜(SEM): 采用德国 Bruker 公司 Helios G4 CX 型场发射扫描电子显微镜进行样品形貌的测定。

紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS): 采用日本津岛公司 UV-2700 紫外 - 可见漫反射光谱仪进行探究表征的测定, 使用小积分球或大积分球固体粉末漫反射附件, 并且以标准 BaSO₄ 为参比, 扫描范围一般 200~800 nm。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR): 用 Is50 傅立叶红外光谱仪进行测试, 测试范围为 400~4000 cm⁻¹, 仪器的分辨率是 4 cm⁻¹, 扫描次数为 64 次。

X 射线电子能谱(XPS): 借助美国赛默飞世尔 Thermo Kalpha 型 X 射线光电子能谱仪, 对材料进行表面元素成分及元素化学态分析。选用 Al K α 射线(光子能量 $h\nu = 1486.6$ eV)作为激发源, 并以 C1s = 284.80 eV 为结合能作为能量基准进行校准。

荧光光谱表征(PL): 在英国 Edinburgh Instrument FL/FS900 型荧光光谱仪下, 通过光致发光特性表征光催化剂的电子 - 空穴对迁移效率, 本实验选择 410 nm 作为激发波长。

紫外 - 可见分光光度计: 在安捷伦科技有限公司 Cary-60 型紫外 - 可见分光光度计下对样品进行定性、定量分析, 并将扫描区间设置为 800~200 nm。

2.3. 催化性能评价

选用初始质量浓度为 100 $\mu\text{g/g}$ 吡啶/正辛烷溶液(模拟燃油), 或浓度为 20 mg/L 的有机染料(亚甲基蓝、罗丹明 B)作为模拟污染物。

称取 0.0500 g 催化剂、80 mL 的模拟污染物置于光催化反应杯中。暗反应 0.5 h 后, 用移液枪移取 1.5 mL 模拟污染物至离心管中, 标记为 1。打开氙灯, 每隔 0.5 h 取样一次, 每次取样 1.5 mL 溶液, 装入离心管中, 依次标记样品为 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9。后将 9 支离心管离心, 取上层清液后使用紫外分光光度计检测其降解率。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂的表征

3.1.1. X 射线衍射(XRD)分析

由图 1 可见, HKUST-1 的特征峰大致出现在: 11.67°、13.46°、14.76°、16.54°、17.52°、19.12°、20.26°、24.19°、26.03°、29.44° [10]等处。制备得到的 HKUST-1 其特征峰位置和理论计算谱图吻合, 说明成功合成了 HKUST-1。并且可以看出, 在固载[BMIM]Cl 离子液后, 不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 的 XRD 谱图上保留了 HKUST-1 峰, 说明固载[BMIM]Cl 并不会改变 HKUST-1 原有的骨架结构。

3.1.2. 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

HKUST-1 和不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 的红外谱图如图 2 所示。从中可以看出, 在 HKUST-1 的红外光谱中, 在 1373、1447 和 1643 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别代表了 BTC 中羧酸基团的不对称和对称拉伸振动[11], 在 730 cm⁻¹ 的位置观察到的吸收峰与 Cu-O 的拉伸振动相对应, 1110 cm⁻¹ 和 1045 cm⁻¹ 附近的吸收峰与 Cu-O-Cu 的拉伸振动有关[12]。从图中可以看出, 不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 复合材料的红外光谱图与 HKUST-1 的峰位置大致一致, 由此可表明: [BMIM]Cl 的固载, 并没有使 HKUST-1 中的官

能团发生变化, 也没有破坏样品的 HKUST-1 的结构, 同 XRD 测试的结果相一致。

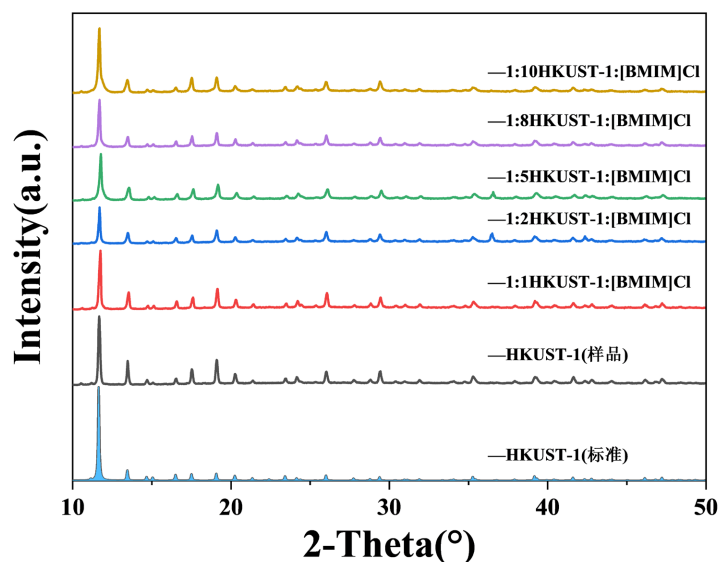


Figure 1. XRD comparison patterns of HKUST-1, HKUST-1:[BMIM]Cl with different ratios, and HKUST-1 standard pattern

图 1. HKUST-1、不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 样品和 HKUST-1 标准谱图的 XRD 对比图

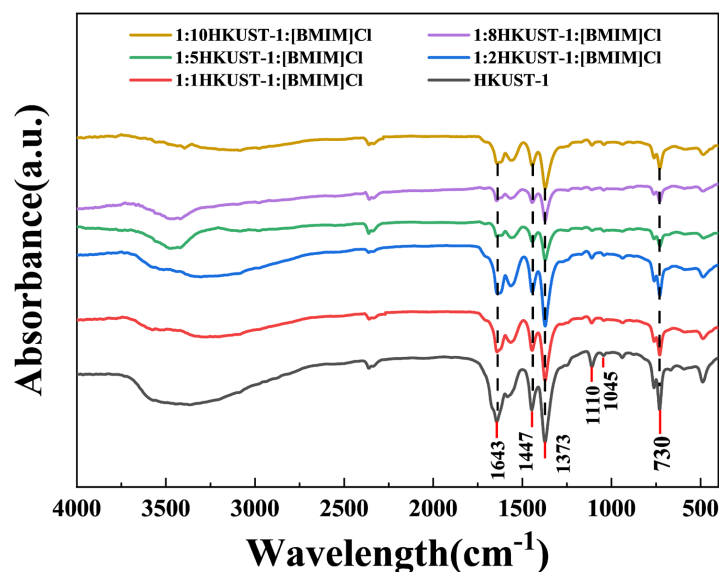


Figure 2. FT-IR spectra of HKUST-1 and HKUST-1:[BMIM]Cl with different ratios

图 2. HKUST-1 和不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 样品的红外谱图

3.1.3. 扫描电子显微镜(SEM)分析

如图 3 所示, 图 3(a)为实验制备的 HKUST-1 的 SEM 图谱, 从 SEM 图中可得, HKUST-1 呈现正八面体形态[10], 晶体结构比较完整, 表面相对洁净, 体现出 HKUST-1 典型的晶体形貌。1:1HKUST-1:[BMIM]Cl、1:2HKUST-1:[BMIM]Cl(图 3(b)、图 3(c)), 晶体仍保留八面体基本形貌, 但[BMIM]Cl 离子

液的加入, 部分晶体表面开始出现少量附着颗粒。随着[BMIM]Cl 的比例增大, 1:5HKUST-1:[BMIM]Cl、1:8HKUST-1:[BMIM]Cl、1:10HKUST-1:[BMIM]Cl (图 3(d)、图 3(e)、图 3(f)), 固体表面附着颗粒明显增多, 可能是负载的大量[BMIM]Cl 离子液, 同时晶体仍保留八面体结构。

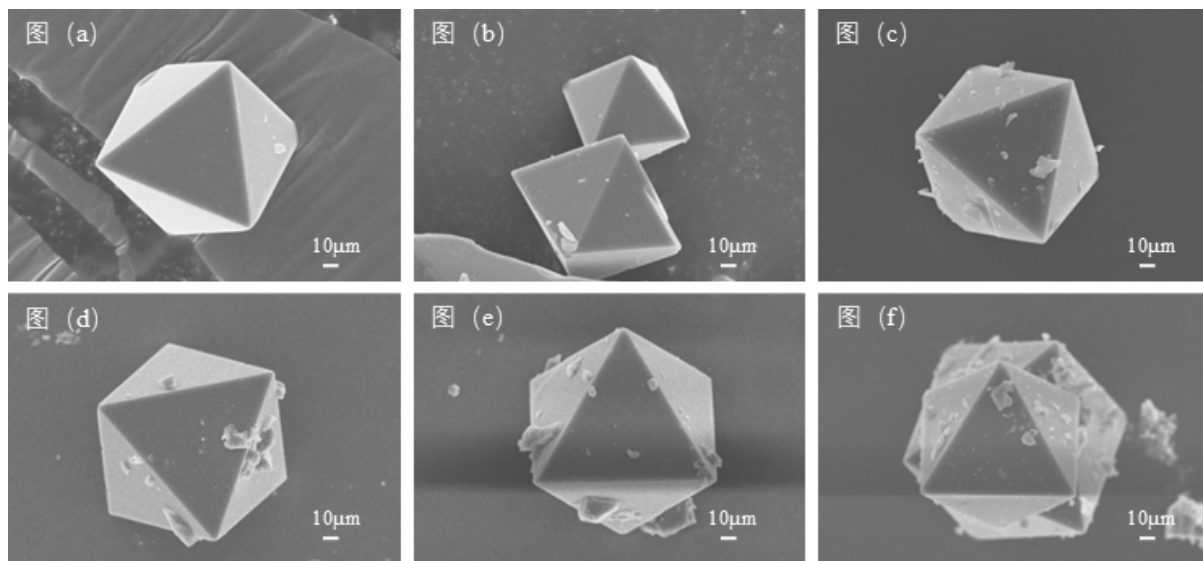


Figure 3. SEM images of (a) HKUST-1, HKUST-1:[BMIM]Cl with ratios of (b) 1:1, (c) 1:2, (d) 1:5, (e) 1:8, and (f) 1:10
图 3. (a) HKUST-1 和不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 样品((b) 1:1, (c) 1:2, (d) 1:5, (e) 1:8, and (f) 1:10)的 SEM 图谱

3.1.4. X 射线电子能谱(XPS)分析

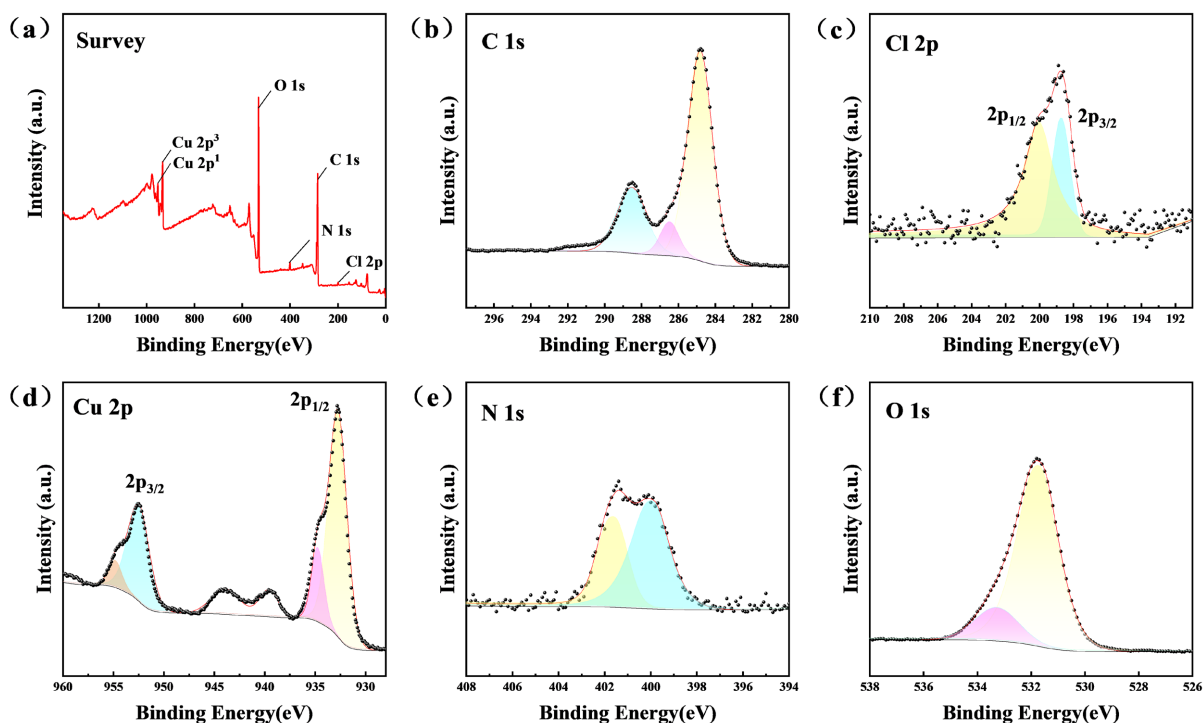


Figure 4. XPS spectra of 1:2 HKUST-1:[BMIM]Cl composite: (a) Survey, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s, (e) Cl 2p, (f) Cu 2p
图 4. 1:2HKUST-1:[BMIM]Cl 样品的 XPS 能谱: (a) Survey, (b) C1s, (c) N1s, (d) O1s, (e) Cl 2p, (f) Cu 2p

利用 XPS 光谱分析研究 1:2HKUST-1:[BMIM]Cl 复合材料,表征结果如图 4 所示。图(a)为 1:2HKUST-1:[BMIM]Cl 复合材料的总谱,证实了在 1:2HKUST-1:[BMIM]Cl 复合材料中有 Cl、Cu、O、N 和 C 元素的存在。图(f)为 Cu 2p 的能谱, Cu 2p 1/2 和 Cu 2p 3/2 峰处所对应的结合能分别为 933.8 eV 和 952.5 eV。这说明 1:2HKUST-1:[BMIM]Cl 中的 Cu 元素主要以 Cu(II)的二价形式存在[13]。图(e)中,结合能为 198.6 eV 和 220.1 eV 处的峰分别对应 Cl 2p 3/2 和 Cl 2p 1/2,从而进一步证实了[BMIM]Cl 离子液的存在。这些结果证明了制备产物的化学成分为 HKUST-1:[BMIM]Cl。值得注意的是复合材料 Cu 2p 和 Cl 2p 谱图同文献中纯的 HKUST-1 和[BMIM]Cl 有轻微的偏移,这可能是由于 HKUST-1 和[BMIM]Cl 形成了化学键,产生了电荷转移所致[7] [12]。

3.1.5. 紫外 - 可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)分析

如图 5 所示, HKUST-1、不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 吸收带边均落在可见区域,这说明它们都可能具有可见光光催化活性。而且从 DRS 图中可知,不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 较 HKUST-1 具有更强的吸收,其中这可能有利于实现不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 复合材料光催化性能的有效提升。

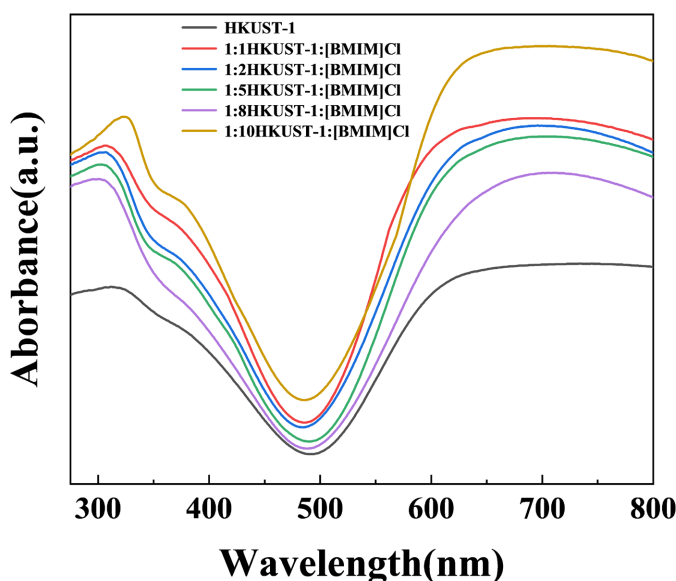


Figure 5. DRS spectra of HKUST-1 and HKUST-1:[BMIM]Cl with different ratios

图 5. HKUST-1 和不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 样品的 DRS 图

3.1.6. 荧光光谱(PL)分析

从图 6 可知, HKUST-1 以及不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 的复合材料均有荧光发射峰。对比可得,不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 复合材料的荧光强度均低于 HKUST-1,其中 1:2HKUST-1:[BMIM]Cl 复合材料的荧光强度达到最低水平。根据荧光光谱表征的一般规律,荧光强度的降低对应着光生载流子的复合概率减小,这有利于更多载流子参与光催化反应过程,所以从图谱可知, HKUST-1:[BMIM]Cl 体系因光生载流子复合减少,具备更优的光催化性能潜力,为光催化反应提供更有利的电荷分离条件。

3.2. 可见光催化性能测试分析

图 7 为 HKUST-1 和不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 对燃油脱氮(图 a)、亚甲基蓝(图 b)、罗丹明 B 图 c)的可见光光催化降解性能测试图,从图中可知, HKUST-1 的可见光催化性能较弱,其在可见光照射 4

h 条件下的模拟燃油脱氮率仅为 50.2%，对亚甲基蓝、罗丹明 B 的降解率分别为 14.8% 和 25.8%。当引入离子液体[BMIM]Cl 制备得到不同配比的 HKUST-1:[BMIM]Cl 复合材料后，其可见光催化活性得到显著提升。在模拟燃油脱氮体系中，不同配比 HKUST-1:[BMIM]Cl 的脱氮率依次为：55% (1:1)、80.2% (1:2)、75% (1:5)、69% (1:8)、62% (1:10)。在亚甲基蓝降解体系中，不同配比 HKUST-1:[BMIM]Cl 的降解率分别为 24% (1:1)、45.1% (1:2)、38% (1:5)、35% (1:8)、31% (1:10)，在罗丹明 B 降解体系中，不同配比 HKUST-1:[BMIM]Cl 的降解率依次为 42% (1:1)、47.1% (1:2)、39% (1:5)、36% (1:8)、33% (1:10)。1:2HKUST-1:[BMIM]Cl 展示出最佳的可见光性能。原因是光催化活性一般发生在 HKUST-1 的金属中心活性位点，而[BMIM]Cl 负载量太高会覆盖 HKUST-1 的活性位点，影响其催化反应进行。

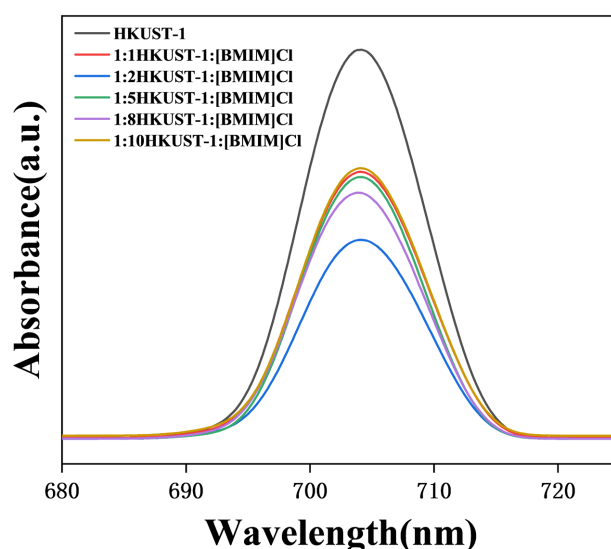


Figure 6. PL spectra of HKUST-1 and HKUST-1:[BMIM]Cl with Different RATIOS

图 6. HKUST-1 和不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 样品的 PL 图

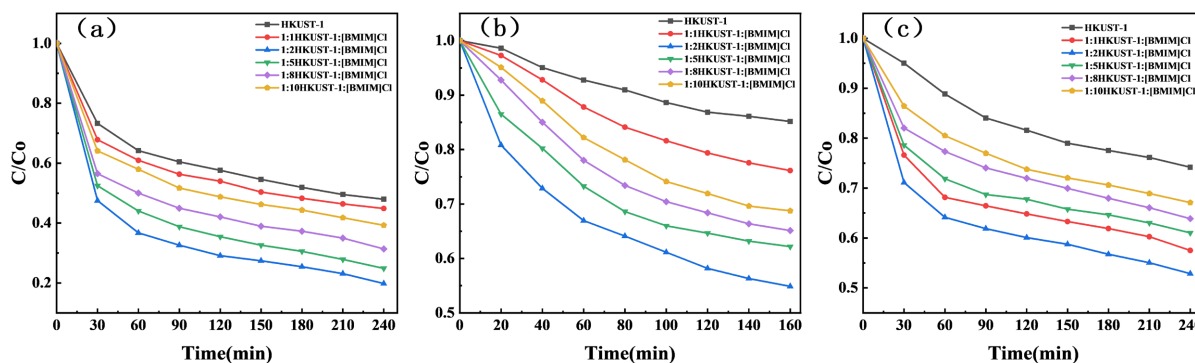


Figure 7. Visible-light degradation profiles of HKUST-1 and HKUST-1:[BMIM]Cl with different ratios: (a) Fuel denitrification; (b) Methylene blue; (c) Rhodamine B

图 7. HKUST-1 和不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 的可见光降解情况图：(a) 燃油脱氮；(b) 亚甲基蓝；(c) 罗丹明 B

4. 结论与展望

通过室温搅拌法可以得到不同比例 HKUST-1:[BMIM]Cl 的复合材料。复合材料的可见光光催化活性优于 HKUST-1。其中 1:2HKUST-1:[BMIM]Cl 具有较好的光催化燃油脱氮和性能，可见光光照 4 h，燃油

脱氮率可以达到 80% 以上, 亚甲基蓝、罗丹明 B 光降解率分别达到 45.1% 和 47.1%。总体而言, HKUST-1:[BMIM]Cl 复合材料是一类具有较好的可见光光催化应用前景的 MOFs 复合材料, 可以深入继续研究。

基金项目

宁德师范学院 2025 年大学生创新创业训练计划项目(S202510398014); 宁德师范学院科研资助项目(2023ZX02)。

参考文献

- [1] 姜珂. SrTiO₃ 基复合材料的制备及光催化降解性能研究[D]: [硕士学位论文]. 大庆: 东北石油大学, 2024.
- [2] Li, J., Huang, R., Chen, L., Xia, Y., Yan, G. and Liang, R. (2023) Mixed Valence Copper Oxide Composites Derived from Metal-Organic Frameworks for Efficient Visible Light Fuel Denitrification. *RSC Advances*, **13**, 36477-36483. <https://doi.org/10.1039/d3ra07532j>
- [3] 王秀艳, 李梓如, 王慧琳, 等. 金属有机框架材料在光催化领域的应用[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2023, 44(1): 104-111.
- [4] 徐涛. 金属有机骨架材料(MOFs)的分子吸附特性及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海应用技术大学, 2017.
- [5] 陈莲芬, 莫伟娴, 刘秋仪, 等. 金属有机骨架 HKUST-1 及其衍生材料在催化中的应用进展[J]. 化学通报, 2023, 86(8): 916-922+907.
- [6] 梁书豪, 张贺, 范逸晴, 等. 金属-有机框架材料热处理及其光催化应用进展[J]. 化工新型材料, 2025, 53(6): 63-69.
- [7] 梁梓晴. 咪唑类离子液体的合成及其作为环氧树脂热潜伏固化剂的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2024.
- [8] 常睿, 李春喜, 孟洪, 等. 光催化法与生物法结合降解咪唑类离子液体[J]. 环境工程学报, 2011, 5(9): 1950-1954.
- [9] 杨洋. 金属有机骨架材料 HKUST-1 的制备及吸附脱硫性能研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 河南大学, 2019.
- [10] 钱程. 氨基功能化的 SBA-15 负载 HKUST-1 复合材料的制备及催化还原性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 长春工业大学, 2023.
- [11] Shi, R., Zhang, Z., Fan, H., Zhen, T., Shanguan, J. and Mi, J. (2017) Cu-Based Metal-Organic Framework/Activated Carbon Composites for Sulfur Compounds Removal. *Applied Surface Science*, **394**, 394-402. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.071>
- [12] Guo, T., Qiu, M. and Qi, X. (2019) Selective Conversion of Biomass-Derived Levulinic Acid to Ethyl Levulinate Catalyzed by Metal Organic Framework (MOF)-Supported Polyoxometalates. *Applied Catalysis A: General*, **572**, 168-175. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.004>
- [13] Alaerts, L., Séguin, E., Poelman, H., Thibault-Starzyk, F., Jacobs, P.A. and De Vos, D.E. (2006) Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal-Organic Framework [Cu₃(BTC)₂] (BTC=benzene-1,3,5-Tricarboxylate). *Chemistry—A European Journal*, **12**, 7353-7363. <https://doi.org/10.1002/chem.200600220>