

# MOF 衍生的多孔 ZnO/C、Ag/ZnO/C 复合材料 光催化性能研究

郭艳蓉<sup>1</sup>, 常薇<sup>1</sup>, 张雯<sup>2</sup>, 汪辉<sup>3</sup>

(1. 西安工程大学 环境与化学工程学院, 西安 710048; 2. 西安交通大学 理学院, 西安 710049; 3. 西安交通大学 能动学院, 西安 710049)

**摘要:** 以金属有机骨架(MOF-5)为前驱体, 通过高温热处理和湿化学法获得 ZnO/C 和 Ag/ZnO/C 两种光催化复合材料。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能谱(EDS)和紫外-可见分光漫反射(UV-Vis DRS)等方法对所得样品的晶体结构、形貌特征、组成及光谱特性进行了表征。结果显示, 高温热处理保留了 MOF-5 的原始结构。ZnO/C 比表面积为 390 m<sup>2</sup>/g, 载银后比表面积仍达 232 m<sup>2</sup>/g, 负载的银颗粒尺寸约 30 nm。光催化降解实验表明 ZnO/C 和 Ag/ZnO/C 复合材料对亚甲基蓝(MB)都具有很高的降解效率, 均优于商业 TiO<sub>2</sub>。Ag/ZnO/C 的光催化性能更好, 且具有较好的重复利用和稳定性。因此, 适度的高温碳化和掺杂贵金属是获得优良光催化性能的根本原因。

**关键词:** 金属有机骨架; 掺杂; 氧化锌; 改性; 光催化

中图分类号: TQ132 文献标识码: A

## Photocatalytic Properties of MOF-derived ZnO/C, Ag/ZnO/C Porous Composite Materials

GUO Yan-Rong<sup>1</sup>, CHANG Wei<sup>1</sup>, ZHANG Wen<sup>2</sup>, WANG Hui<sup>3</sup>

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 2. School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Two photocatalytic materials, ZnO/C and Ag/ZnO/C, were synthesized by high temperature heat-treatment and wet-chemical methods using a typical metal-organic framework (MOF-5) as precursor. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), and UV-Vis diffuse reflection spectroscopy (UV-Vis DRS), respectively. After heat-treatment under nitrogen, the initial morphology of MOF-5 is mostly retained. As a result, relatively high surface area up to 390 m<sup>2</sup>/g of ZnO/C and 232 m<sup>2</sup>/g of Ag/ZnO/C are realized. The size of Ag particles loaded on Ag/ZnO/C is about 30 nm. The photocatalytic efficiencies of both ZnO/C and Ag/ZnO/C composites on photo-degradation of methylene blue (MB) are higher than that of commercial TiO<sub>2</sub> powder (Degussa P25). Ag/ZnO/C possesses even higher photocatalytic ability, repeatability and stability than does ZnO/C. The results strongly suggest that high temperature heat-treatment of the MOF properly followed by moderate silver doping is a facile way to improve the photocatalytic properties.

**Key words:** metal-organic framework; doping; ZnO; modification; photocatalysis

收稿日期: 2015-04-24; 收到修改稿日期: 2015-06-26

基金项目: 中央高校基本科研业务费(08143053); 西安碑林科技计划项目(JX1419); 西安工程大学研究生创新基金(CX2014022) Fundamental Research Funds for the Central Universities (08143053); Research and Development Program of Beilin District, Xi'an (JX1419); Innovation Funds of Xi'an Polytechnic University for Graduate Student (CX2014022)

作者简介: 郭艳蓉(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1227225213@qq.com

通讯作者: 常薇, 教授. E-mail: changwei@xpu.edu.cn; 张雯, 副教授. E-mail: zhangwen@mail.xjtu.edu.cn

有机金属骨架材料(MOFs)是一类新型的有序多孔有机-无机杂化材料,具有易于制备、结晶度好、比表面积大、孔隙度高、结构可控性强及孔道表面易于修饰等特点,在气体存储、分离、催化、传感以及生物医学等领域具有广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>。

MOF-5是最具有代表性的一种MOFs材料。Yaghi教授课题组<sup>[3]</sup>最早通过六水合硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )和1,4-对苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC}$ )合成了一种稳定的多孔有机配合物材料MOF-5(又名IRMOF-1),其结构单元的直径大约为1.8 nm,比表面积和孔体积分别高达 $2900 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,并且发现MOF-5在77 K、100 kPa条件下的储氢量为1.31wt%<sup>[4]</sup>,表明了该材料具有良好的气体吸附能力。在此之后,对MOF-5及其改性材料的研究成为吸附和催化领域的研究热点之一。Turner等<sup>[5]</sup>通过气相负载金属前驱体钌(Ru)、钯(Pd),使其进入MOF-5骨架中得到催化位点分布更加均匀的材料;Li等<sup>[6]</sup>用溶剂热法制备Ni/MOF-5可以延长氢气储存时间长达4 d。OPETT等<sup>[7]</sup>采用共沉淀法成功制备了Pd@MOF-5作为加氢反应中的催化剂,并发现具有相同Pd含量的Pd@MOF-5在肉桂酸乙酯与氢气的加氢反应中的催化活性是商业Pd/C催化剂的两倍。由此可见,MOF-5可为金属催化剂提供高比表面积和合适尺度的反应环境,能大幅度提高催化活性位点数目,在催化领域有潜在用途。

氧化锌(ZnO)是一种重要的II-VI族直接带隙半导体材料,是最早被研究的半导体光催化材料,在染料敏化太阳能电池阳极材料、场发射显示、白光照明和气敏传感等领域也有广泛应用<sup>[8-11]</sup>。ZnO的载流子迁移率比 $\text{TiO}_2$ 高很多,达到 $205 \sim 300 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ,常用的 $\text{TiO}_2$ 载流子的迁移率只有 $0.1 \sim 4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ <sup>[12]</sup>。Jiang等<sup>[13]</sup>利用石墨态碳与ZnO杂化,有效地提高了其光催化性能,但是获得的杂化材料的比表面积较低,整体光催化性能仍不理想。

本研究综合MOFs和ZnO材料的优势,通过对MOF-5在氮气下进行高温热处理和掺杂银获得一种新型光催化材料Ag/ZnO/C,研究了热处理和载银的先后顺序对光催化性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 材料的制备

#### 1.1.1 MOF-5的制备<sup>[14]</sup>

将六水合硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )7.839 g 和对苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC}$ )1.659 g 溶解于300 mL N,N-二甲

基甲酰胺(DMF)中,在105℃油浴中连续加热回流24 h,得到反应混合物。静置冷却至室温后将混合物移出烧瓶,用DMF和氯仿反复洗涤,并在无水氯仿中浸泡24 h,然后抽滤干燥,得到白色粉末(MOF-5)。

#### 1.1.2 ZnO/C的制备

将制备得到的MOF-5转移到管式炉中,在氮气保护下以5℃/min的速率升高到600℃,再以1℃/min的速率将温度升至700℃,保温1 h后冷却至室温,得到黑色粉末(ZnO/C)。

#### 1.1.3 Ag/MOF-5的制备

将0.2 g制备好的MOF-5加入100 mL 0.001 mol/L  $\text{AgNO}_3$ 溶液中,置于80℃的恒温水浴中加热、搅拌,1 h后取出。将样品抽滤、烘干。得到黄色粉末(Ag/MOF-5)。

#### 1.1.4 Ag/ZnO/C的制备

将制备得到的0.2 g ZnO/C复合材料,加入100 mL 0.001 mol/L  $\text{AgNO}_3$ 溶液中,置于80℃的恒温水浴中加热、搅拌,3 h后取出。将样品抽滤、烘干得到黑色粉末(AZC-1)。

将制备好的Ag/MOF-5转移到管式炉中,以5℃/min的速率升高到600℃,再以1℃/min的速率将温度升至700℃,保温1 h后冷却至室温。得到棕黄色粉末(AZC-2)。

### 1.2 仪器与测试表征

用XRD-6000型X射线衍射分析仪分析物相组成;JEOL JSM-7000型扫描电子显微镜及附带的X射线能谱观察表面形貌并进行元素定性分析;利用Quantachrome Autosorb IQ比表面测试仪通过低温氮气吸附法测材料比表面积;用Hitachi U-4100型紫外-可见分光光谱仪研究热处理及负载银前后紫外漫反射谱的变化;通过BL-GHX-V光化学反应仪测试光催化性能,用UV-2450紫外-可见分光光度计衡量可见光对染料的降解效率;用5B-3C型COD快速测定仪测试降解后溶液的化学需氧量,以衡量降解效果。

### 1.3 光催化实验<sup>[15]</sup>

对实验室制备的四组样品及商业 $\text{TiO}_2$  (Degussa P25, 德国, 比表面为 $(50 \pm 15) \text{ m}^2/\text{g}$ )进行可见光催化实验以衡量其光催化性能。

配制不同浓度的亚甲基蓝标准溶液,测定其吸光度,拟合标准曲线方程如下:

$$A = 0.0411c + 45.662$$

其中,  $c$  为浓度(mmol/L),  $A$  为吸光度, 回归系数为0.9917。以下浓度通过该标准曲线求得。

分别取0.01 g样品,加入10 mL  $2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

的亚甲基蓝溶液, 在暗室中搅拌 1 h 至吸附平衡。然后过滤出样品, 重新加入上述浓度的亚甲基蓝溶液进行光催化性能测试。置于 300 W 氙灯光源下室温搅拌, 光源与试样的距离 8 cm。每隔一定时间取样, 离心后进行吸光度测试。并对催化后清液进行离心, 测定其 COD 值以确定降解效果。

取  $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的亚甲基蓝溶液 10 mL, 如上描述进行周期性光催化实验, 重复 5 个周期。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

从图 1(a)中可知, 实验合成的 MOF-5 样品的 XRD 衍射峰位置与计算模拟获得的 MOF-5 标准图谱主峰基本吻合, 只是在峰强度上存在差异。图 1(b)是各样品在氮气氛下按上述处理方法得到的 MOF-5 衍生多孔材料。结果表明, 经高温处理后的样品都转化为六方晶系纤锌矿型 ZnO(PDF#36-1451), 其特征峰对应(100)、(002)、(101)晶面。在  $2\theta=26^\circ\sim 28^\circ$  并没有出现明显晶态碳的衍射峰, 而高温热处理样品的 EDS 分析显示存在一定量的碳(图 2(b)、(d)插图), 说明样品中的碳以非晶相形式存在, 是在氮气氛下高温处理过程中配体(BDC)热分解产生的。

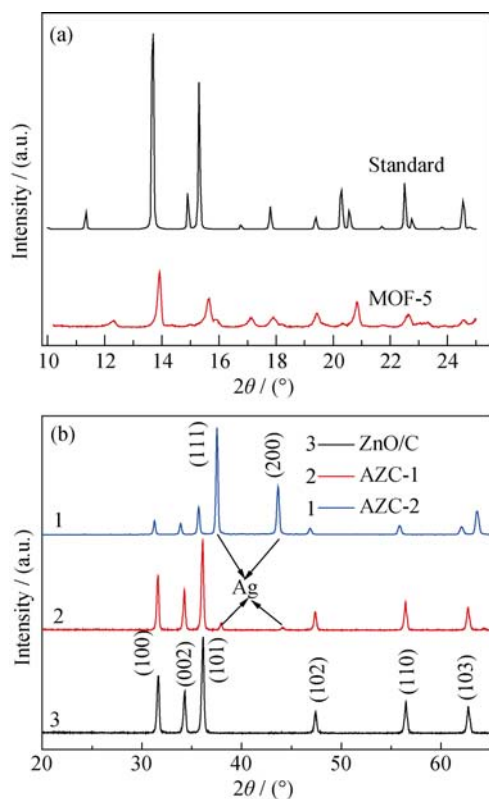


图 1 (a) MOF-5 及其衍生物 MOF-5 (b) 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of (a) MOF-5 and (b) derivatives

通过湿化学法载银得到两组样品的 XRD 图谱中都有明显的 Ag 特征峰, 位于  $2\theta=38.12^\circ$  和  $44.28^\circ$  处, 分别对应银的(111)、(200)晶面<sup>[16]</sup>。利用谢乐公式  $D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$  可以计算出负载的银颗粒尺寸:

$D_{AZC-1}=31.7$  nm 和  $D_{AZC-2}=30.0$  nm, AZC-1 中银纳米颗粒的平均尺寸基本相当, 但 AZC-1 样品中银的衍射峰强度明显低于 AZC-2, 说明载银的先后顺序对载银量影响很大。

### 2.2 SEM 分析

MOF-5 是典型的立方晶型, 图 2(a)为氮气氛下 MOF-5 经高温处理后衍生得到的 ZnO/C 的 SEM 照片, 可见其骨架结构基本保存完整。图 2(b)为 AZC-1 较高放大倍数的照片, EDS 显示白色小颗粒为负载的银纳米晶, 尺寸在 20~60 nm 左右; 图 2(c)为经湿化学方法得到的 Ag/MOF-5, MOF-5 的立方晶清晰可见且有较多的银负载在其表面。图 2(d)为 Ag/MOF-5 在氮气氛中燃烧所得到的样品 AZC-2, 可以看到其表面银的负载量明显多于 AZC-1, 这与 XRD 测试结果一致。EDS 分析显示 AZC-2 表面银含量的原子比是 AZC-1 的 148 倍。由此可见, 热处理和载银的顺序不同会导致载银量的巨大差异。

### 2.3 比表面积测试结果分析

表 1 为采用氮气吸附法测定的各样品的比表面积和孔体积, 由表 1 可知, 纯 MOF-5 有较高的比表面积( $766 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 这是其有较好的吸附性能的主要原因。用 MOF-5 直接载银的样品有很高的银负载量, 载银 MOF-5(Ag/MOF)的比表面积大幅下降到  $21 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 经高温处理后的样品 AZC-2 比表面积基本保持不变。因此, AZC-2 的特点是高载银量低比表面积。

由前面的 XRD 分析可知, 纯 MOF-5 在氮气氛下进行高温热处理, 会产生 ZnO/C 杂化材料。由于原位产生多孔性非晶态碳, 材料有效地保持了相当高的比表面( $390 \text{ m}^2/\text{g}$ )。在此材料基础上的载银样品 (AZC-1)比表面积有一定程度的下降, 但仍能保持在  $232 \text{ m}^2/\text{g}$ 。因此, AZC-1 特点是低载银量高比表面积。

### 2.4 UV-vis 漫反射光谱

图 3(a, b)分别为 MOF-5 衍生的 ZnO、ZnO/C、AZC-1 和 MOF-5、Ag/MOF-5、AZC-2 的 UV-Vis 漫反射光谱。对比可知, 银和碳的存在都会使得样品在可见光区产生吸收, 并且热处理和载银的先后顺序不同会导致吸光强度的明显差别。ZnO 和 MOF-5 在可见光区基本无吸收, ZnO 带边的吸收更加陡峭; Ag/MOF-5 在可见光区大约 450 nm 处出现

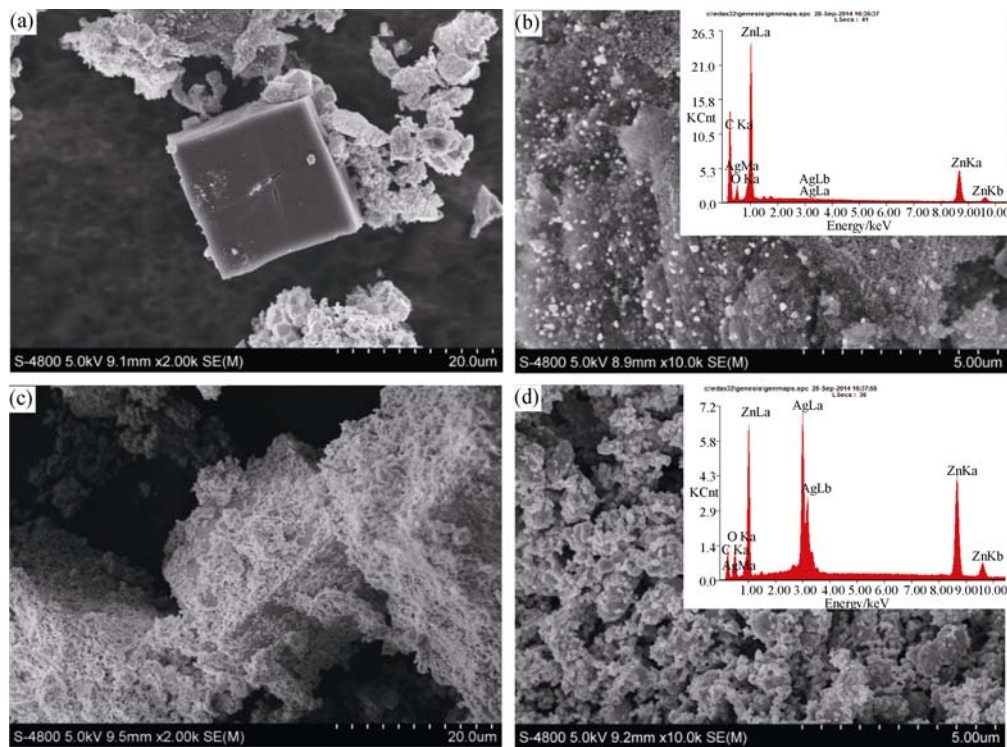


图 2 (a) ZnO/C, (b)AZC-1, (c) Ag/MOF-5 和(d)AZC-2 样品的 SEM 照片及 EDS 分析结果  
Fig. 2 SEM images of samples (a) ZnO/C, (b) AZC-1, (c) Ag/MOF-5, (d) AZC-2, and corresponding EDS patterns for (b) and (d)

表 1 样品的物理特性  
Table 1 Physical property of the samples

Sample	MOF-5	ZnO/C	AZC-1	Ag/MOF-5	AZC-2
BET/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	766	390	232	21	21
Pore volume/(mL·g <sup>-1</sup> )	0.477	0.599	0.568	0.145	0.076

一个明显的吸收峰。后期热处理产生一定量非晶碳使可见区吸收增强；而先期热处理的 ZnO/C 表现出很强的可见区吸收，比 AZC-2 更高。而在 ZnO/C 基础上进行载银的样品在可见区表现出更强的光谱吸收。

2.5 样品的光催化性能测试

对样品分别进行光催化性能测试，发现先载银得到的 Ag/MOF-5 样品和载银后经过高温热处理得到的 AZC-2 样品的光催化性能较差，几乎无光催化效果；而只经高温热处理得到的 ZnO/C 和高温处理后载银得到的 AZC-1 样品具有很好的光催化效果。

经高温热处理的样品由于保留了高的比表面积，所以对染料有明显的吸附。而 P25 的比表面积仅为 50 m<sup>2</sup>/g 左右，因此对染料的吸附极少，结果如图 4 所示。研究表明 ZnO/C 和 AZC-1 两个样品的吸附性能远大于 P25。

对吸附降解完全后的溶液进行离心和干燥，加入原浓度 MB 溶液进行二次光催化降解以排除吸附的影响，结果如图 5 所示。ZnO/C 与 P25 的降解效果相当，而 AZC-1 有更快的降解速率。对降解之后

的溶液进行 COD 测试，测试结果在 20 mg/L 左右。而原液的 COD 值为 167 mg/L，去除率达到 88%以上。

样品重复进行 5 个周期光催化降解实验，结果如图 6 所示。对比可知，AZC-1 的光催化 5 个重复周期中降解率几乎不变，而 ZnO/C 和 P25 降解率在 3 个周期后明显下降，P25 下降程度更大。高温热处理产生非晶态碳对原位生成的 ZnO 有很好的保护，大大减缓了 ZnO 的光腐蚀；Ag 纳米级颗粒的附着又起到一定的固定作用。P25 催化活性的下降主要是因为反应产物或体系中其他杂质吸附占据了活性位所致。同等处理条件下，AZC-1 的重复利用性最好。

2.6 光催化机理分析

经高温热处理的 MOF-5 获得的 ZnO/C 具有一定的光催化性能，而在其上负载适量银得到的样品 AZC-1 的光催化性能进一步提高。综合考虑结构和组成等各方面因素，样品获得优良光催化性能的原因可归于下述几点：第一，高温热处理产生的非晶态碳有效地保留了 MOF-5 自身立方晶结构，并提供了很大的比表面积；其次，转化生成的 ZnO 与碳不



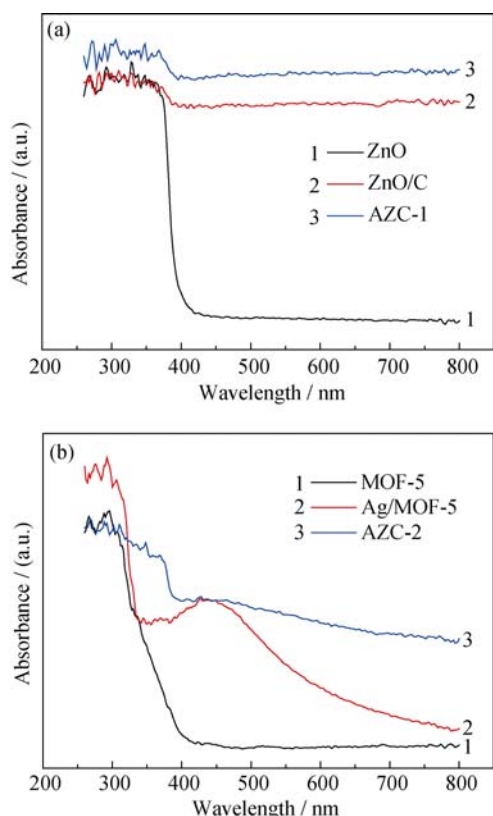


图 3 复合材料的紫外可见漫反射谱曲线

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflection spectra of composite materials

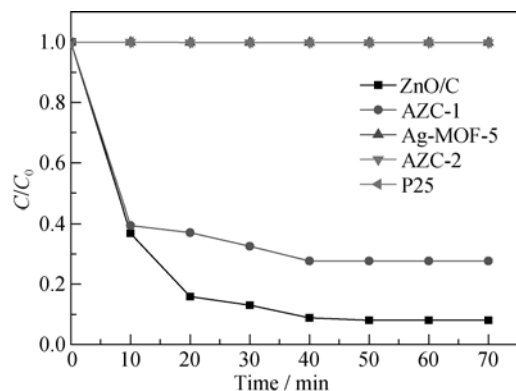


图 4 样品对亚甲基蓝(MB)的吸附曲线

Fig. 4 Absorption curves for different samples of methylene blue

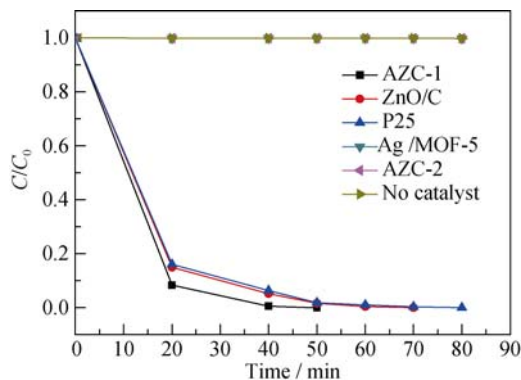


图 5 样品对亚甲基蓝(MB)的光催化降解曲线

Fig. 5 Photo-degradation curves of methylene blue for different samples

但颗粒很小且均匀分布, 非晶态碳提供了很多的电子陷阱, 使氧化锌经光照产生的光生电子更易流向非晶态碳表面, 从而在一定程度上抑制了电子和空穴的复合; 第三, 载银提供了更丰富的电子陷阱, 使光生电子更易流向费米能级较低的银颗粒表面, 从而进一步抑制了电子和空穴的复合。ZnO/C 具有前两点, AZC-1 则综合了三点优势。银和碳构成双重抑制效应, 有效地分离了光生电子和空穴。同时, MOF-5 衍生的大比表面能高效吸附有机染料分子, 使光生空穴能快速地与吸附在多孔结构表面的染料分子发生作用使其降解, 从而获得优良的光催化性能。但样品载银量过高会造成新的电子空穴复合中心, 反而使催化性能下降, 因此银的负载量并非越高越好。AZC-1 的光催化降解机理如图 7 所示。

### 3 结论

实验成功地合成了 ZnO/C 和 Ag/ZnO/C 两种复合光催化材料。实验证明, 氮气氛下高温热处理保留 MOF-5 高比表面和多孔结构, 衍生得到的 ZnO/C 比表面积达到  $390 \text{ m}^2/\text{g}$ , 载银后 Ag/ZnO/C 的比表面积仍达  $232 \text{ m}^2/\text{g}$ , 负载的银颗粒平均尺寸约 30 nm。ZnO/C、Ag/ZnO/C 复合材料都表现出很高的降解效率, Ag/ZnO/C 的光催化性能更好, 且具有较好的重

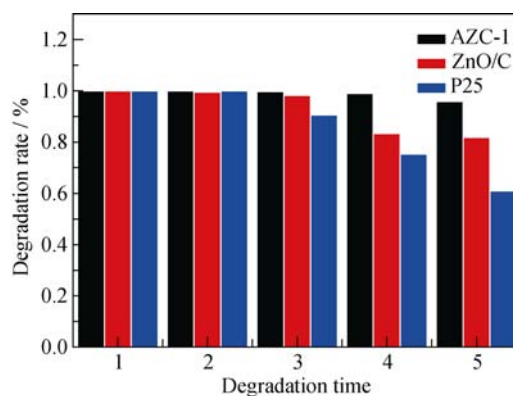
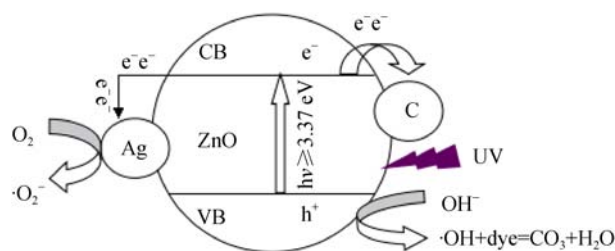


图 6 样品重复使用光催化降解亚甲基蓝(MB)

Fig. 6 Recycling uses of the samples for Methylene Blue (MB)

图 7 AZC-1 光催化降解实验机理示意图<sup>[17]</sup>Fig. 7 Scheme diagram of photodegradation mechanism of AZC-1<sup>[17]</sup>

复利用和稳定性。纳米银颗粒的负载和原位生成的非晶态碳提供了双重电子-空穴复合陷阱,有效抑制了光生电子和空穴的复合,提高了光催化效率。因此适度的高温碳化和掺杂贵金属是获得优良光催化性能的根本原因。

## 参考文献:

- [1] ROWSELL J L C, YAGHI O M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **73**(1): 3–14.
- [2] LI J R, KUPPLER R J, ZHOU H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**(5): 1477–1504.
- [3] LI H, EDDAOUDI M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 1999, **402**(6759): 276–279.
- [4] ROSI N L, ECKERT J, EDDAOUDI M. Hydrogen storage in microporous metal-organic framework. *Science*, 2003, **300**(5622): 1127–1129.
- [5] TURNER S, LEBEDEV O I. Direct imaging of loaded metal-organic framework materials. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(17): 5622–5627.
- [6] LI H H, SHI W, ZHAO K N. Enhance hydro stability in Ni-doped MOF-5. *Inorg. Chem.*, 2012, **51**(17): 9200–9207.
- [7] OPETT S, TURK S, DIETZSCH E. Preparation of palladium supported on MOF-5 and its use as hydrogenation catalyst. *Catalysis Communications*, 2008, **9**(6): 1286–1290.
- [8] LIN L Y, YE H M H. Enhanced performance of a flexible dye-sensitized solar cell with a composite semiconductor film of ZnO nanorods and ZnO nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 2012, **62**: 341–347.
- [9] KAUSHIK V, SHUKLA A K, VANKAR V D. Carbon-ZnO nanocomposite thin films for enhanced electron field emission characteristics prepared by continuous wave CO<sub>2</sub> laser ablation. *Vacuum*, 2014, **106**: 21–26.
- [10] SUN M M, CHEN Z Y, BU Y Y. Effect of ZnO on the corrosion of zinc, Q235 carbon steel and 304 stainless steel under white light illumination. *Corrosion Science*, 2014, **82**: 77–84.
- [11] TANG Y L, LI Z J, MA J Y. Ammonia gas sensors based on ZnO/SiO<sub>2</sub> bi-layer nanofilms on ST-cut quartz surface acoustic wave devices. *Sensors and Actuators B*, 2014, **201**: 114–121.
- [12] ZHANG Q F, DANDENEAU C S, ZHOU X Y. ZnO Nanostructures for dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(41): 4087–4108.
- [13] JIANG B J, WANG P F, HOU Z W. In situ Growth of zinc oxide within expanded graphite and enhanced photocatalytic performance. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, **30**(11): 2544–2548.
- [14] YANG S J, IM J H, KIM T. MOF-derived ZnO and ZnO@C composites with high photocatalytic activity and adsorption capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(1): 376–382.
- [15] YOO D H, CUONG T V, LUAN V H. Photo-catalytic performance of a Ag/ZnO/CCG multi-dimensional heterostructure prepared by a solution-based method. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**(12): 7180–7184.
- [16] AGUIRRE M E, RODRIGUE H B, ROMAN E S. Ag@ZnO core-shell nanoparticles formed by the timely reduction of Ag<sup>+</sup> ions and zinc acetate hydrolysis in N,N-Dimethylformamide: mechanism of growth and photocatalytic properties. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(50): 24967–24974.
- [17] ZHENG Y H, CHEN C Q. Photocatalytic activity of Ag/ZnO heterostructure nanocatalyst: correlation between structure and property. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(29): 10773–10777.