

Zn-MOF 前驱法制备 ZnO/TiO₂ 及其吸附降解性能

李胜英 郭呈若 李春娴 陈慧文 符永婷 冯建海*

(河池学院化学与生物工程学院, 宜州 546300)

摘 要 以有机金属骨架材料 MOF-5 为前驱体, 一步法将 ZnO 与 TiO₂ 复合制备 ZnO/TiO₂ 材料。通过扫描电镜、红外光谱、X 射线衍射(XRD)、UV-Vis 光等方法对 ZnO/TiO₂ 复合光催化剂的结构和性能进行表征, 并以亚甲基蓝为目标降解物, 评价 ZnO/TiO₂ 复合材料的吸附降解性能及循环效率。结果表明: 所制备的 ZnO/TiO₂ 光催化剂表面较粗糙, XRD 表征有 ZnO 和 TiO₂ 特征峰, ZnO 的加入可提高 TiO₂ 对波长小于 600nm 光的吸收; ZnO/TiO₂ 复合材料在模拟可见光和紫外光下及循环吸附降解性能都优于 TiO₂, 模拟可见光下 5 次重复循环利用 ZnO/TiO₂ 的吸附降解率均能达 97% 以上。

关键词 MOFs, TiO₂, 吸附降解

Preparation of ZnO/TiO₂ by Zn-MOF precursor method and its adsorption-degradation performance

Li Shengying Guo Chengruo Li Chunxian Chen Huiwen Fu Yongting Feng Jianhai

(College of Chemical and Biological Engineering, Hechi University, Yizhou 546300)

Abstract ZnO/TiO₂ composite was synthesized by one-step method using metal-organic framework (MOF-5) as precursor. The structure and performance of ZnO/TiO₂ composite photocatalyst was characterized by SEM, FT-IR, XRD, UV-Vis and methylene blue was used as the target degradation material to evaluate the adsorption-degradation performance and cycling efficiency. The results showed that the surface of the prepared ZnO/TiO₂ was rougher, the ZnO and TiO₂ characteristic peaks were respectively showed in the XRD diagram, and the addition of ZnO could increase the ZnO/TiO₂'s absorption of the light at wavelength smaller than 600nm. The adsorption-degradation performance of ZnO/TiO₂ under simulated white light and ultraviolet light were better than that of TiO₂. The adsorption-degradation rates of ZnO/TiO₂ under simulated white light could reach more than 97% after five repeated cycles.

Key words MOFs, TiO₂, adsorption-degradation

现今环境污染问题已经严重困扰着现代社会的发展, 其中水污染问题已成为全世界关注和迫切需解决的问题。TiO₂ 因其安全、价格低廉, 又具有高的光催化活性和稳定的化学性质等优点, 已成为目前最常用的光催化材料^[1-3]。但是 TiO₂ 光催化剂吸附能力较差、对光利用率低, 因此需要对 TiO₂ 进行金属^[4-6]、非金属^[7-9]或氧化物^[10]掺杂等方式改性以提高光催化活性。而 ZnO 作为一种 n 型半导体, 也因低廉、无毒、且光催化活性高, 使其在光吸

收、催化方面展示出较好的应用前景^[11]。但 ZnO 存在带隙能量高(3.37eV), 光稳定性差, 实际应用中存在光谱响应范围小、光量子效率低等问题^[12-13]。基于 ZnO 与 TiO₂ 具有交错能带位置和相近的禁带宽度, 均能表现出优良的光催化性能^[13], 将二者复合制备特殊结构的复合光催化剂, 优化其物理化学性质, 以期提高获得比单一半导体更好的光催化综合效果, 这在 Cheng^[14]、Li^[15] 和 Yang 等^[16] 的研究中都可以体现。

基金项目: 广西高校中青年教师基础能力提升项目(2018KY0504); 河池学院 2017 年硕士专业学位授予单位立项建设课题(2017HJA003); 2017 年自治区级大学生创新创业计划项目(201710605082)

作者简介: 李胜英(1986-), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为材料制备和环境治理。

联系人: 冯建海(1985-).

本实验通过 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1,4-对苯二甲酸(H_2BDC)合成有机配合物材料 MOF-5, 作为合成 ZnO 的前驱体, 同时加入钛酸丁酯将 TiO_2 负载在 ZnO 上, 制备 ZnO/ TiO_2 复合材料, 以亚甲基蓝作为目标降解物, 研究其光催化性。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

钛酸丁酯、对苯二甲酸、 N,N -二甲基甲酰胺、六水合硝酸锌、亚甲基蓝, 均为分析纯。

循环水真空泵(SHZ-D(Ⅲ)型), 上海予正仪器有限公司; 电子天平(FA1004B型), 上海越平科学仪器有限公司; 数控超声波清洗器(KQ-250DE型), 昆山市超声仪器有限公司; 电热鼓风干燥箱(DHG-9245A型), 上海凯朗越仪器设备厂; 集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S型), 河南省予华仪器有限公司; 氙灯模拟光源(SQ-GX300/300UV型), 北京三洽科技有限公司; 紫外-可见分光光度计(UV-Vis, gilent/8453型), 安捷伦科技有限公司; 傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700型), 美国赛默飞世尔公司; X射线衍射仪(XRD, Mini-Flex600型), 深圳市莱雷科技发展有限公司; 紫外/可见/近红外分光光度计(Agilent Cary 5000型), 美国安捷伦科技有限公司; 场发射环境扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano型), 美国 FEI 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 纯 TiO_2 的制备

准确称取 15mL N,N -二甲基甲酰胺, 再加入 2mL 钛酸丁酯和 1mL H_2O , 超声 15min; 转入 100℃ 油浴磁力搅拌 12h; 过滤, 烘干; 500℃ 煅烧, 保温 4h, 所得样品备用。

1.2.2 ZnO/ TiO_2 复合材料的制备

将 0.844g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.137g 对苯二甲酸, 溶于 15mL N,N -二甲基甲酰胺, 20min 超声振荡溶解; 再加入 2mL 钛酸丁酯和 1mL H_2O 超声 15min; 转入 100℃ 油浴磁力搅拌 12h; 过滤, 烘干; 500℃ 煅烧, 保温 4h, 即得 ZnO/ TiO_2 复合材料, 备用。

1.3 测试与表征

吸附降解方法: 称取 0.10g 材料于烧杯中, 加入 25mL 一定浓度的亚甲基蓝溶液, 分别放置在模拟紫外光源(氙灯光源使用带通 380nm 滤光片)和模拟可见光源(氙灯光源使用截止 400nm 滤光片)照射下进行吸附降解, 并分别探讨材料不同时间的吸

附降解效率, 按式(1)计算降解率。

$$D = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% = [1 - (A_t/A_0)] \times 100\% \quad (1)$$

式中, D 为降解率, %; C_0 为亚甲基蓝溶液的原始浓度, mg/L; C_t 为吸附降解后的浓度, mg/L; A_t 为亚甲基蓝吸附降解后溶液的吸光度; A_0 为亚甲基蓝原始溶液吸光度。

复合材料的循环率测试: 复合材料进行吸附降解实验后, 将其过滤、洗涤、烘干, 氙灯光源下照射后, 进行下一次吸附降解实验。

采用 SEM 观察复合材料的形貌; 采用 FT-IR 测试复合材料的吸收/透过光谱, 溴化钾压片, 扫描范围 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$, 比较 ZnO/ TiO_2 复合材料和纯 TiO_2 的结构变化; 采用 XRD 射线衍射仪对不同成分修饰的 ZnO/ TiO_2 复合材料和纯 TiO_2 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 ZnO/ TiO_2 复合材料的结构形貌表征

2.1.1 SEM 分析

图 1 为纯 TiO_2 和 ZnO/ TiO_2 复合材料的 SEM 图。由图可知, 两种材料都为不规则形貌, 纯 TiO_2 部分放大至 $2\mu\text{m}$ 后部分颗粒存在孔洞分布, 孔洞尺寸较大, 大致在 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 之间; ZnO/ TiO_2 复合材料相对而言分散较为均匀, 部分颗粒表面形成网络状, 网络间距较小, 在 $0.5\mu\text{m}$ 左右。表面的多网络状及分散较均匀, 极大提高 ZnO/ TiO_2 复合材料的比表面积, 材料与外界的接触面积增大, 反应时增大了与有机污染物的接触面积, 从而提高了复合材料的吸附降解效率。

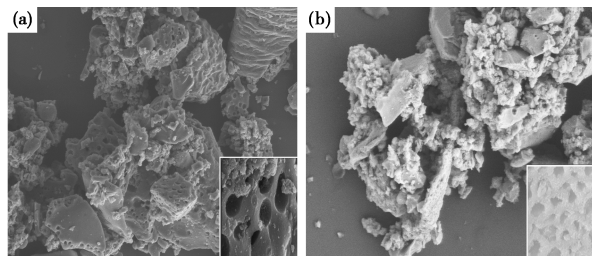


图 1 纯 TiO_2 (a) 和 ZnO/ TiO_2 复合材料(b)的 SEM 图
(5000 倍率, 插图 100000 倍率)

2.1.2 FT-IR 分析

图 2 为纯 TiO_2 和 ZnO/ TiO_2 复合材料的 FT-IR 谱图。由图可知, 两者的出峰位置基本一致, 3425cm^{-1} 处的较宽吸收峰归属于材料表面吸附的水分子或表面羟基 O—H 键的伸缩振动峰,

1629cm^{-1} 处为—OH 的弯曲振动峰,说明复合材料表面都含有大量羟基官能团。 TiO_2 在 510cm^{-1} 处对应着 Ti—O—Ti 的特征伸缩峰; ZnO/TiO_2 在 510cm^{-1} 附近的峰较宽且大幅减弱,可能是 ZnO/TiO_2 复合材料中 ZnO 的特征吸收峰与 TiO_2 特征吸收峰相接近,使其峰强度降低,特征峰变宽^[17-18]。 1386cm^{-1} 处的特征吸收峰是 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 桥联羟基产生的振动峰,是由于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 表面吸附水解离的吸附羟基产物引起的^[19]。

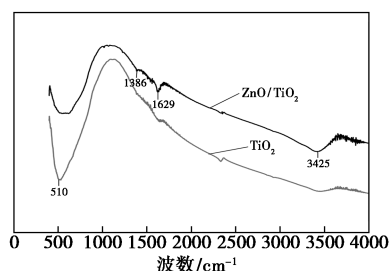


图 2 纯 TiO_2 和 ZnO/TiO_2 复合材料的 FT-IR 谱图

2.1.3 XRD 分析

图 3 为纯 TiO_2 和 ZnO/TiO_2 复合材料的 XRD 谱图。由 PDF # 21-1272 可知, TiO_2 在 $2\theta = 25.31^\circ, 37.75^\circ, 48.06^\circ, 53.94^\circ$ 和 55.01° 等位置出现衍射峰, 对应锐钛矿相 TiO_2 的 (101)、(004)、(200)、(105) 和 (211) 晶面的衍射, 表明得到的主体是 TiO_2 , 其中在 $2\theta = 27.01^\circ$ 处出现 TiO_2 (B) 相的特征峰, 表明介孔 TiO_2 载体具有锐钛矿相与 TiO_2 (B) 相混合晶结构^[20], 但主体晶型为钛矿相 TiO_2 。由 PDF # 36-1451 可知, ZnO 在 $2\theta = 31.77^\circ, 34.42^\circ$ 和 36.25° 处出现其三强特征衍射峰, 而 ZnO/TiO_2 复合材料在 $2\theta = 25 \sim 38^\circ$ 有一个非常大的宽峰, 宽峰的出现可能与 ZnO/TiO_2 复合比例有关^[21], ZnO 为无定型, 且 ZnO/TiO_2 复合材料谱图上也没有出现

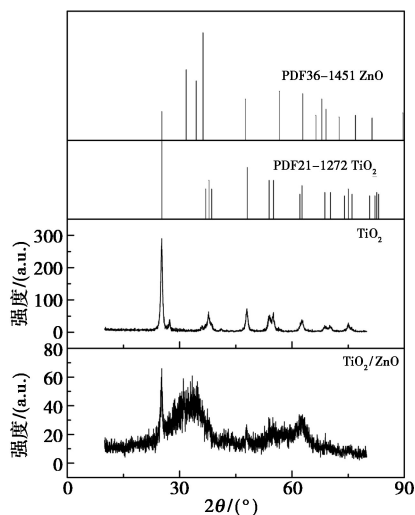


图 3 纯 TiO_2 和 ZnO/TiO_2 复合材料的 XRD 谱图

其他杂峰, 说明 ZnO/TiO_2 复合材料的纯度较高。

2.1.4 复合材料的固体紫外漫反射分析

图 4 为纯 TiO_2 和 ZnO/TiO_2 复合材料的紫外可见-漫反射谱图。由图可见, ZnO/TiO_2 复合材料在光照波长 600nm 之前对光的吸收强度明显高于 TiO_2 , 但到 600nm 之后 ZnO/TiO_2 复合材料对光的吸收强度略低于 TiO_2 对光的吸收强度。

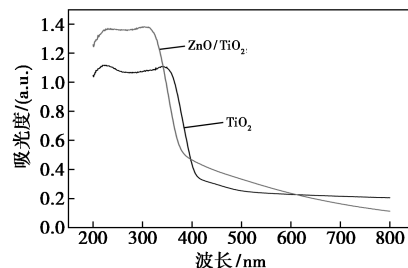


图 4 纯 TiO_2 和 ZnO/TiO_2 复合材料的紫外可见-漫反射谱图

2.2 吸附降解工艺对材料性能的影响

2.2.1 时间

时间对纯 TiO_2 和 ZnO/TiO_2 复合材料吸附降解性能的影响见图 5。由图可知, 暗室中反应 30min 主要进行吸附作用, 在暗室过程中 ZnO/TiO_2 复合材料的吸附性能优于纯 TiO_2 , 其吸附作用比 TiO_2 强约 30% , 而在光降解时二者的降解速率大致保持水平, 同等条件下, ZnO/TiO_2 复合材料的吸附降解效果要优于纯 TiO_2 。在同种材料不同光照下, 模拟可见光的降解效果都优于模拟紫外光。这可能是金属有机材料 ZnO 的掺杂增强了 TiO_2 的吸附效果, 同时保留了 TiO_2 的光降解性能, 因此在模拟可见光照射下材料的吸附降解效果更好。

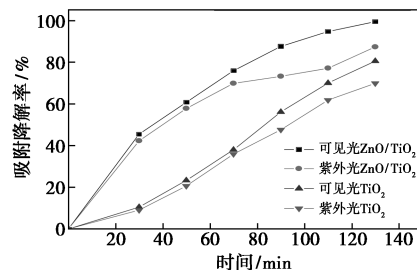


图 5 时间对纯 TiO_2 和 ZnO/TiO_2 复合材料吸附降解性能的影响

2.2.2 复合材料的可重复性

氙灯模拟可见光下纯 TiO_2 和 ZnO/TiO_2 复合材料的循环利用吸附降解柱状图见图 6。

由图可知, 两种材料经过多次对亚甲基蓝溶液的吸附降解, 吸附降解效果基本可以保持不变, 因此

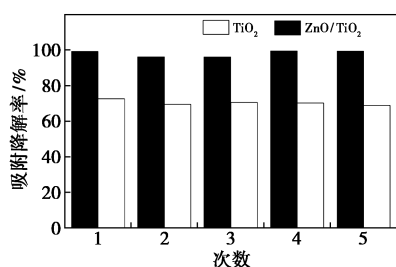


图6 氙灯模拟可见光下纯 TiO₂ 和 ZnO/TiO₂ 复合材料的循环利用吸附降解柱状图

ZnO/TiO₂ 复合材料和 TiO₂ 都具有很好的可重复性,但 ZnO/TiO₂ 复合材料相较于 TiO₂ 具有更好的吸附降解效果,ZnO/TiO₂ 复合材料在暗室 30min 氙灯模拟可见光光照 100min 条件下 5 次重复循环利用均能达到 97% 以上,对亚甲基蓝溶液基本吸附降解完全,而 TiO₂ 的重复循环利用只能在 70% 左右。

3 结语

采用基于 MOF 框架一步法合成了 ZnO/TiO₂ 复合材料,通过 FT-IR 和 XRD 等手段分析材料结构形貌;SEM 结果表明,ZnO/TiO₂ 复合材料相对于 TiO₂ 形貌上部分呈网状,减少了团聚现象,增大了材料的比表面积,提高了吸附降解性能,XRD 谱图中分别出现了锐钛矿最强特征峰($2\theta = 25.31^\circ$),ZnO 三强特征衍射峰。ZnO/TiO₂ 复合材料在光照波长 600nm 之前对光的吸收强度明显高于 TiO₂。ZnO/TiO₂ 复合材料白光和紫外光下及循环吸附降解性能都优于 TiO₂,其中在暗室 30min 氙灯模拟可见光光照 100min 条件下 5 次重复循环利用均能达到 97% 以上。

参考文献

- [1] Qin R, Meng F M, Khan M W, et al. Fabrication and enhanced photocatalytic property of TiO₂-ZnO composite photocatalysts[J]. Materials Letters, 2019, 240: 84-87.
- [2] 刘少友,冯庆革,唐文华,等. S、Al 掺杂 TiO₂ 纳米材料的固相合成及其可见光降解性能[J]. 无机化学学报, 2011, 27(4): 673-681.
- [3] 罗利军,王娟,潘学军,等. 二氧化钛选择性光催化降解有机污染物研究进展[J]. 化学通报, 2013, 76(4): 332-337.
- [4] Ding Q. Enhanced photocatalytic activity of a hollow TiO₂-Au-TiO₂ sandwich structured nanocomposite[J]. Rsc Advances, 2016, 6(23): 18958-18964.
- [5] Doong R A, Liao C Y. Enhanced photocatalytic activity of Cu-deposited N-TiO₂/titanate nanotubes under UV and visible

- light irradiations[J]. Sep Purif Technol, 2017, 179: 403-411.
- [6] Sanzone G, Zimbone M, Cacciato G, et al. Ag/TiO₂ nanocomposite for visible light-driven photocatalysis[J]. Superlattices and Microstructures, 2018, 123: 394-402.
- [7] 王鑫,王学江,王伟,等. 漂浮型 B、N 共掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及柴油降解性能[J]. 中国环境科学, 2016, 36(6): 1757-1762.
- [8] 李翠霞,金海泽,谭高伟,等. rGO/TiO₂ 复合光催化剂的制备及光催化性能[J]. 中国环境科学, 2017, 37(2): 570-576.
- [9] Suphankij S, Mekprasart W, Pecharapa W. Photocatalytic of N-doped TiO₂ nanofibers prepared by electrospinning[J]. Energy Procedia, 2013, 34: 751-756.
- [10] 陈富偲,刘元武,何云飞. SnO₂/TiO₂ 介孔材料的合成及其光催化性能[J]. 武汉大学学报(理学版), 2017, 63(1): 69-74.
- [11] 郭艳蓉,常薇,张雯. MOF 衍生的多孔 ZnO/C、Ag/ZnO/C 复合材料光催化性能研究[J]. 无机材料学报, 2015, 30(12): 1321-1326.
- [12] 李子成,杨涛,陆丽晨,等. 光降解催化剂及其应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(10): 57-62.
- [13] 于艳,姚秉华,杨帆,等. TiO₂-ZnO 复合中空微球的制备及光催化性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(1): 200-206.
- [14] Cheng C, Amini A, Zhu C, et al. Enhanced photocatalytic performance of TiO₂-ZnO hybrid nanostructures[J]. Scientific Reports, 2014, 4(8): 4181-4186.
- [15] Li X J, Wang C, Xia N, et al. Novel ZnO-TiO₂ nanocomposite arrays on Ti fabric for enhanced photocatalytic application[J]. Journal of Molecular Structure, 2017, 1148: 347-355.
- [16] Yang T, Peng J, Zheng Y, et al. Enhanced photocatalytic ozonation degradation of organic pollutants by ZnO modified TiO₂ nanocomposites[J]. Appl Catal B-Environ, 2017, 221: 223-234.
- [17] Manzoli M, Chiorino A, Boccuzzi F. Decomposition and combined reforming of methanol to hydrogen: a FT-IR and QMS study on Cu and Au catalysts supported on ZnO and TiO₂[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2005, 57(3): 201-209.
- [18] 季玉晓,贾瑛,王幸运,等. 锐钛矿型 TiO₂/ZnO 纳米复合颗粒的制备及光学性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(8): 148-150.
- [19] 李惠娟,王家兵,杨绍兵,等. ZnO/TiO₂ 光催化剂的制备及太阳光催化降解苯酚的研究[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(7): 774-779.
- [20] 王萌,徐律,周燕南,等. Cu-MOF 前驱法制备 CuO-TiO₂ 及其光催化产氢性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2016, 38(2): 89-93.
- [21] Mragui A, Daou I, Zegaoui O. Influence of the preparation method and ZnO/(ZnO+TiO₂) weight ratio on the physico-chemical and photocatalytic properties of ZnO-TiO₂ nanomaterials[J]. Catalysis Today, 2019, 321-322: 41-51.