

Ag/AgCl/ZIF-8 复合材料的制备及其对 NO 光催化氧化性能的研究

朱鹏飞* 娄晨思 史雨翰 王传义*

(陕西科技大学环境科学与工程学院 西安 710021)

摘要 采用室温沉淀法合成菱形十二面体晶体结构 ZIF-8(一种 Zn 金属有机框架材料), 然后通过光还原沉积法将 Ag/AgCl 纳米颗粒沉积于 ZIF-8 表面, 得到 Ag/AgCl/ZIF-8 复合光催化剂, 通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、比表面积测试法(BET)、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)等一系列表征手段对其晶体结构、形貌、比表面积及吸光性能等进行了表征. 以低浓度 NO 作为目标去除污染物, 系统研究了 Ag/AgCl/ZIF-8 复合材料对 NO 的可见光催化氧化性能, 并对其反应机理进行了深入分析. 结果表明: (1) Ag/AgCl/ZIF-8 复合材料中 Ag⁰ 表面等离子体共振(SPR)效应增强了可见光的吸收; (2) ZIF-8 具有大的比表面积, 使其能富集更多的氧分子和 NO 分子, 促进生成超氧自由基和 NO 光催化氧化; (3) 复合材料中光生空穴能够转移到 AgCl 的表面氧化 Cl⁻ 为 Cl⁰, Cl⁰ 具有强氧化性, 一方面促进了 NO 光催化氧化, 另一方面有效抑制了光生电子-空穴的复合, 提高了催化剂的稳定性.

关键词 氮氧化物; 光催化氧化; 金属有机框架材料; ZIF-8 复合材料

Study on Preparation of Ag/AgCl/ZIF-8 Composite and Photocatalytic NO Oxidation Performance

Zhu, Pengfei* Lou, Chensi Shi, Yuhuan Wang, Chuanyi*

(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract ZIF-8, a subclass of metal-organic frameworks with Zn²⁺ and 2-methylimidazole, featuring high special surface area and easily adjustable structures have exhibit great application potential in photocatalytic reaction. However, ZIF-8 often suffers from short light harvesting range and rapid recombination of photogenerated carriers, resulting in poorer catalytic activity. Here, ZIF-8 was synthesized by a precipitation method, and then Ag/AgCl nanoparticles were deposited on the surface of ZIF-8 by photo-deposition to obtain Ag/AgCl/ZIF-8 composite. The typical synthesis procedure is as follows: 0.2 g of ZIF-8 powder was dispersed in 50 mL of methanol and sonicated for 30 min to make it uniformly dispersed, then 0.1699 g of AgNO₃ (1 mmol) and 0.045 g ZnCl₂ were added to the above solution, which was placed on a magnetic stirrer and stirred in the dark for 30 min, followed irradiating it under light for 10 min. The obtained sample was washed several times with methanol and dried under a freeze-drying oven for 12 h. The crystal structure, morphology, specific surface area and light absorption properties were characterized by using X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), specific surface area test method (BET) and UV-Vis diffuse reflection absorption spectra (UV-Vis DRS), respectively. Finally, the photocatalytic oxidation performance of Ag/AgCl/ZIF-8 for NO removal under visible light was systematically studied, and its reaction mechanism was further analyzed. Thus, the resulting Ag/AgCl/ZIF-8 composite showed enhanced NO photocatalytic removal performance, reaching the highest NO removal of 43.5% under 35 min visible light irradiation and better stability compared with the parent ZIF-8. The above results show that: (1) Ag⁰ surface plasmon resonance (SPR) effect in Ag/AgCl/ZIF-8 composite enhances the absorption of visible light; (2) ZIF-8 can enrich more oxygen molecules and NO molecules, promoting the formation of superoxide free radicals and NO photocatalytic oxidation performance with a large specific surface area; (3) the photogenerated holes in the composite can be transferred to the surface of AgCl to oxidate Cl⁻ to Cl⁰, which possess more strong oxidation ability for improving the photocatalytic oxidation of NO. On the other hand, it effectively inhibits the recombination of photogenerated electrons and holes, which improves the stability of the catalyst.

Keywords nitrogen oxides; photocatalytic oxidation; metal organic framework materials; ZIF-8 composite

1 引言

空气污染是国家乃至全球面临的主要环境问题之

一, 而氮氧化物(NO_x)作为一类主要的污染物, 其来源主要包括汽车尾气的排放、化工厂化石燃料的燃烧以及农业生产过程中肥料氮肥的过度使用等, 这些 NO_x 的排

* E-mail: zhupengfei@sust.edu.cn; wangchuanyi@sust.edu.cn

Received June 19, 2022; published August 31, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 22006097) and Key Research and Development Program of Shaanxi Province (No. 2022SF-250).

项目受国家自然科学基金(No. 22006097)与陕西省重点研发计划项目(No. 2022SF-250)资助.

放都可能引起一系列大气环境问题, 比如光化学烟雾、酸雨、臭氧以及 PM_{2.5} 等^[1-4]. 传统的去除 NO_x 的方法主要包括选择性催化还原(SCR)、选择性非催化还原(SNCR)和低温等离子法等技术^[5]. 然而, 这些技术主要是对浓度较高的 NO_x 有效, 对于空气中较低浓度的 NO_x 去除效果不理想, 而且这些技术的反应条件比较苛刻(高温、高压^[6-9]). 因此迫切需要开发一种反应条件温和且有效的方法来去除低浓度的 NO_x. 由于 NO 约占 NO_x 浓度的 95% 左右, 对于去除 NO_x 的污染实际上是降低 NO 的浓度. 近几年, 光催化氧化技术因其具有绿色环保、反应条件温和、成本低廉等优点, 且能够利用自然界充足的太阳光作为驱动力来达到去除污染物的效果得到广泛的研究^[10-12]. 因此, 该技术对于大气环境中低浓度的 NO 去除具有巨大的应用前景.

在诸多光催化材料中, ZIF-8 作为典型的金属有机框架材料(MOFs), 是由 Zn²⁺ 和二甲基咪唑配位而成的菱形多面体结构, 具有比表面积大、化学稳定性高和热稳定性好等特点, 使得它在气体吸附和光催化领域受到越来越多的关注. 然而, ZIF-8 的带隙较宽(约 5.13 eV), 在可见光下几乎不能被激发, 可见光利用率低以及较高的光生电子-空穴复合率都大大限制了其在光催化领域的应用^[2]. 因此需对其进行改性提高其对可见光的利用率和光催化反应效率. Ag/AgCl 纳米颗粒作为一类表面等离子体催化剂^[13-15], 由于 Ag⁰ 具有表面等离子体共振效应^[16], 使其对可见光具有强烈的吸收大大提高了可见光的利用率. 在之前的研究中, 研究人员将 Ag/AgCl 与其他催化剂结合, 可以优化催化剂在可见光照射下的光催化性能, 例如 Ag/AgCl/BiVO₄^[17]、Ag/AgCl/LaFeO₃^[18]等, 复合后的催化剂比单一的催化剂光催化性能更好. 此外, 已经有研究人员将 ZIF-8 与 Ag/AgCl 进行复合, 初步考察了催化剂增强可见光催化活性中的作用: 超氧自由基的产生和吸附, 结果表明在 ZIF-8 中掺杂 Ag/AgCl 能够提高其对水中有机污染物的光催化性能^[19-20]. 但是, 关于 Ag/AgCl 与 ZIF-8 材料原位复合的系统研究, 以及在气体污染物的光催化氧化去除的研究较少, 且机理研究不深入. 另外, 对于同类型光催化剂在液相反应和气相反应过程中催化机理存在较大差异.

基于以上分析, 我们拟通过光还原沉积法将 Ag/AgCl 纳米颗粒沉积于 ZIF-8 表面形成复合材料, 将其应用于光催化 NO 氧化去除. 该复合催化剂可以结合金属有机骨架 ZIF-8 和 Ag/AgCl 等离子体共振效应的优点, 克服纯金属有机骨架材料光催化活性低的缺点. 结合一系列表征测试和光催化 NO 氧化结果, 分析讨论其光催化性能提高的原因, 希望通过本工作的研究有利于更好地开发光催化 NO 氧化性能优异的 ZIF-8 复合材料.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构及形貌分析

通过 X 射线衍射(XRD)分析了合成样品的晶体结构. 如图 1(a)所示, ZIF-8 的衍射峰位置与文献^[21]报道的结果一致, 证明成功合成了 ZIF-8. Ag/AgCl 特征衍射峰分别出现在 27.8°, 32.2°, 46.2°, 54.8°和 57.5°, 分别对应于 AgCl 标准卡片(PDF#31-1238-AgCl)的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面; 位于 38.2°的峰归属于金属 Ag(PDF#87-0720-Ag)的(111)晶面. 对于 AgCl/ZIF-8 衍射峰, 同时出现了 AgCl(PDF#31-1238-AgCl)和 ZIF-8 的衍射峰. AACZ8-0.075 样品含有 ZIF-8 和 Ag/AgCl 的所有特征衍射峰. 在图 1(b)中, 可以更加清楚地观察到 Ag/AgCl, Ag/ZIF-8 及 AACZ8-0.075 样品归属于金属 Ag 的(111)晶面. XRD 结果表明, 我们成功制备出了复合材料, 并且复合材料 AACZ8-0.075 的衍射峰强度较 ZIF-8 的衍射峰强度有所降低, 原因是由于 Ag/AgCl 纳米颗粒沉积在 ZIF-8 结构表面, 稍微影响了 ZIF-8 的结晶度.

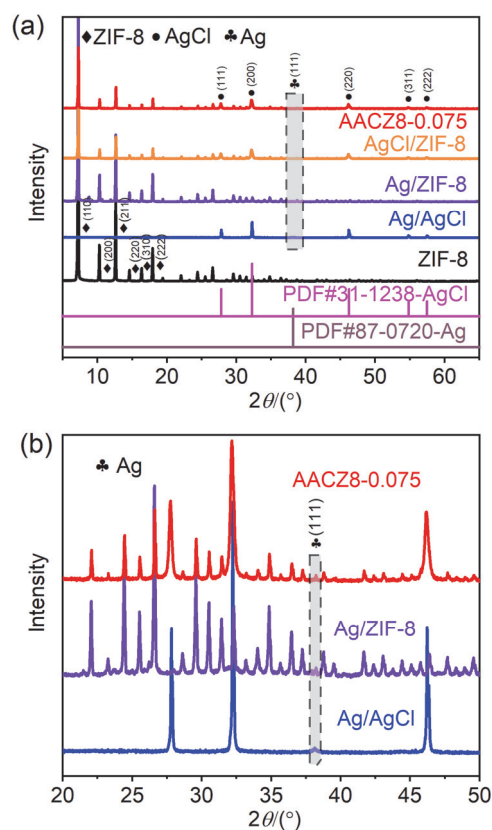


图 1 (a) ZIF-8, Ag/AgCl, Ag/ZIF-8, AgCl/ZIF-8 和 AACZ8-0.075 的 XRD 图谱; (b) Ag/AgCl, Ag/ZIF-8 和 AACZ8-0.075 的局部放大 XRD 图谱

Figure 1 (a) XRD patterns of ZIF-8, Ag/AgCl, Ag/ZIF-8, AgCl/ZIF-8 and AACZ8-0.075; (b) the X-ray diffraction patterns of Ag/AgCl, Ag/ZIF-8 and AACZ8-0.075 were locally amplified

利用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对一系列合成光催化剂的微观结构进行了表征,结果如图2所示.从图中可以看出,ZIF-8样品表现出菱形十二面体的形貌结构,表面光滑(图2(a),2(c)),这与文献中报道的一致^[2].当引入Ag/AgCl纳米颗粒后,如图2(b)所示,观察到ZIF-8表面变得粗糙,但是ZIF-8的基本框架结构没有变化,说明Ag/AgCl纳米颗粒成功沉积在了ZIF-8晶体表面,并且Ag/AgCl基本不改变ZIF-8的骨架;如图2(d)所示,复合材料的TEM图像呈现出表面带有Ag/AgCl纳米颗粒的框架结构,与SEM表征结果一致.

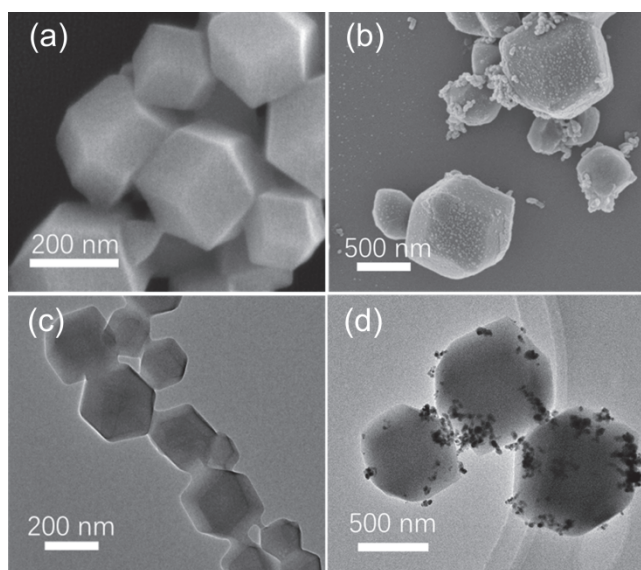


图2 (a, b) ZIF-8与AACZ8-0.075的SEM图像; (c, d) ZIF-8与AACZ8-0.075的TEM图像

Figure 2 (a, b) SEM images of ZIF-8 and AACZ8-0.075; (c, d) TEM images of ZIF-8 and AACZ8-0.075

图3(a)和3(b)是样品AACZ8-0.075的高分辨率的透射电镜(HRTEM)图像,从图中能够清晰地看到约0.235和0.277 nm的晶格条纹间距分别对应于Ag⁰的(111)晶面和AgCl的(200)晶面. HRTEM结果表明AACZ8-0.075中AgCl和Ag⁰的存在.

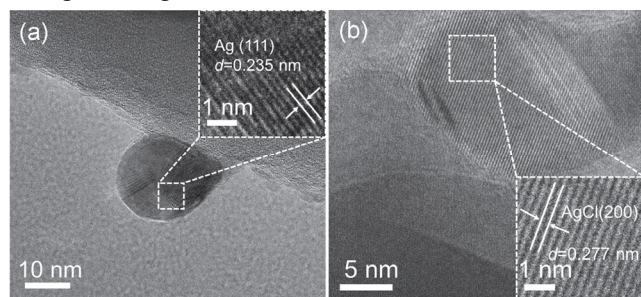


图3 (a, b) AACZ8-0.075的HRTEM图像

Figure 3 (a, b) HRTEM images of AACZ8-0.075

为了研究AACZ8-0.075复合光催化剂的元素分布与组成,对其进行了X射线能量色散光谱(EDS)分析,

结果如图4所示,结果显示AACZ8-0.075复合材料由C、Zn、Ag和Cl元素组成,Ag和Cl元素分散在ZIF-8晶体表面,从图中可以看出Cl元素均匀分散在ZIF-8的表面,Ag元素出现部分团聚现象,可能是由于Ag⁰的等离子效应导致的颗粒部分团聚.

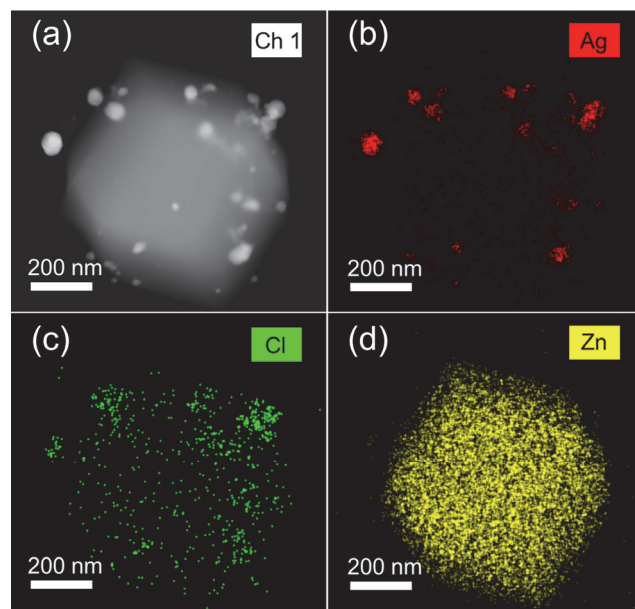


图4 AACZ8-0.075的EDS元素图

Figure 4 EDS element mappings of AACZ8-0.075

通过N₂吸附-脱附实验测试了样品的比表面积和孔径分布.如图5所示,ZIF-8和复合材料AACZ8-0.075都属于典型的I型曲线.说明它们的孔隙都是以微孔为主,相应的BET比表面积和多孔性能见表1.从表1中可以看出ZIF-8的比表面积为1270.4993 m²/g,孔径为0.3633 nm; AACZ8-0.075的比表面积为822.8584 m²/g,孔径为0.3621 nm;说明复合之后,材料的比表面积降低,孔径基本上没有变化.对应的孔径分布图也证实了这一结论(见支持信息,图S1).

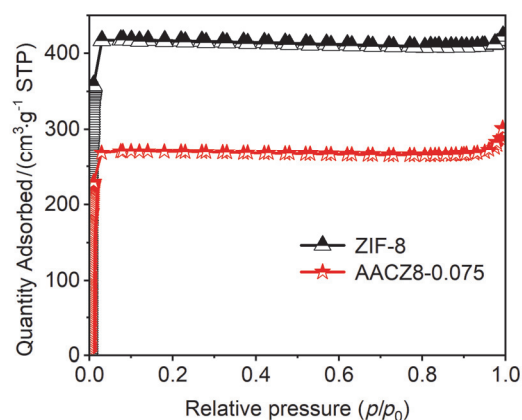


图5 ZIF-8与AACZ8-0.075的N₂吸附-脱附等温曲线

Figure 5 N₂ adsorption-desorption isotherms of ZIF-8 and AACZ8-0.075

表 1 ZIF-8 和 AACZ8-0.075 复合材料的比表面积、孔径和孔体积
Table 1 The specific surface area, pore size and pore volume of ZIF-8 and AACZ8-0.075 composites

样品	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径/nm	孔隙体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
ZIF-8	1270.4993	0.3633	0.551171
AACZ8-0.075	822.8584	0.3621	0.353376

2.2 化学结构分析

为了进一步分析 ZIF-8 和 AACZ8-0.075 复合材料的元素组成以及化学形态, 我们对合成的样品进行了 X 射线光电子(XPS)能谱分析, 结果如图 6 所示. 图 6(a)是 ZIF-8 和 AACZ8-0.075 复合材料的 XPS 全谱图, 发现 AACZ8-0.075 复合材料中主要是 C、N、O、Zn、Ag 和 Cl 的元素峰, 这和 EDS 元素分析的结果一致. 图 6(b)是样品的 C 1s 的高分辨光谱图, 从图中可看出, ZIF-8 中的 C 1s 为 3 个峰, 分别是位于 284.8 eV 的 C—C/C=C 键, 285.91 eV 的 C=N 键及 291.37 eV 的 C—N 键; 相对应 ZIF-8, 复合材料中 C 谱的特征峰向高结合能移动, 电子云密度降低, 表明 Ag/AgCl 的引入, 使得复合材料的电荷分离速度更快, 有利于光生电子-空穴的分离; 从图 6(c)中发现, ZIF-8 中 N 1s 为 3 个峰, 分别是位于 398.96 eV 处的 C—N 键, 400.50 eV 处的 Zn—N 键及 406.98 eV 处的 C=N 键, 复合材料中 N 谱的特征峰向高结合能移动, 电子云密度降低, 表明 ZIF-8 与 Ag/AgCl 产生了相互作用. 相对于 ZIF-8, 复合材料中 Zn 谱的特征峰也发生了移动(图 6(d)), 均向高结合能移动, 电子

云密度降低, 进一步证明 ZIF-8 与 Ag/AgCl 之间产生了相互作用. 图 6(e)为样品的 Cl 2p 高分辨光谱图, 主要出现 2 个峰, 分别为位于 197.97 eV 的 Cl 2p_{1/2} 和 199.52 eV 的 Cl 2p_{3/2}. 复合材料的 Ag 3d XPS 光谱如图 6(f)所示, 有 2 个特征峰, 分别对应于 Ag 3d_{3/2} 和 Ag 3d_{5/2}, 这 2 个特征峰又可以分为 4 个峰, 其中位于 367.73 eV 和 373.75 eV 的强吸收峰属于 AgCl 中的 Ag⁺, 位于 368.53 eV 和 374.63 eV 的 2 个弱吸收峰代表 Ag⁰, 表明对于复合材料, Ag 有两种价态, 说明 Ag/AgCl 成功地沉积在 ZIF-8 上, 同时存在 Ag⁺/Ag⁰.

2.3 光/电学性能表征分析

为了表征材料的光吸收性能, 我们研究了样品在 200~800 nm 波长下的光响应范围. 如图 7(a), ZIF-8 在可见光范围内几乎没有吸收, 而在紫外光范围内, ZIF-8 在约 250 nm 处表现出很强的吸收^[22], Ag/AgCl 对可见光有较强的吸收, 这与 Ag 纳米粒子的表面等离子体共振 (SPR) 效应有关^[23], 从图中可知, 复合材料 AACZ8-0.075 样品在可见光区有很强的吸收, 说明 Ag/AgCl 的引入拓宽了 ZIF-8 材料的可见光吸收. 图 7(b)是样品 ZIF-8 和 AACZ8-0.075 样品的带隙(E_g)图, 能够得出 ZIF-8 和 AACZ8-0.075 样品的带隙分别为 5.13 和 2.58 eV. 综上, Ag/AgCl 纳米粒子的引入会使复合材料的 E_g 值降低, 使 AACZ8-0.075 复合样品更容易被可见光激发, 具有更好的可见光吸收性能.

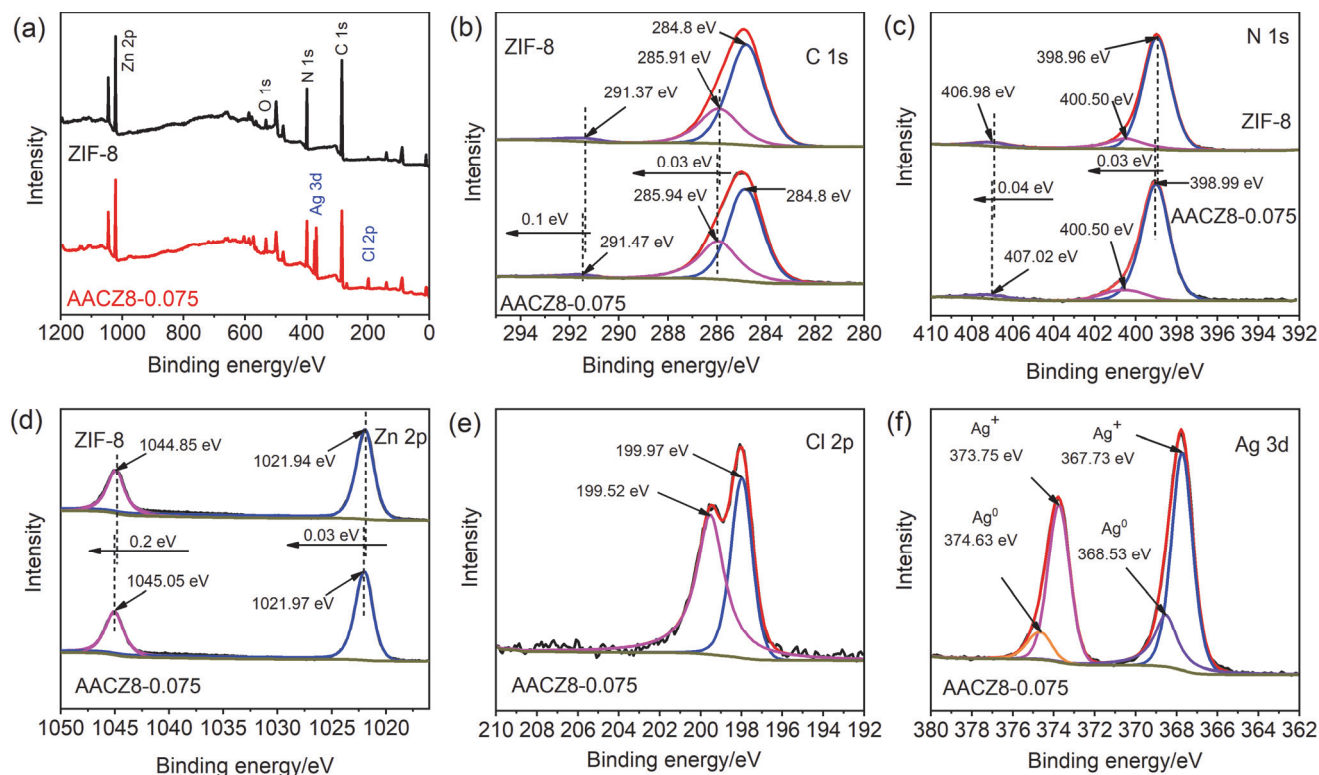


图 6 ZIF-8 和 AACZ8-0.075 的 XPS 全谱图(a); 元素高分辨光谱图: (b) C 1s; (c) N 1s; (d) Zn 2p; (e) Cl 2p; (f) Ag 3d
Figure 6 XPS spectra of ZIF-8 and AACZ8-0.075: (a) full spectra, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) Zn 2p, (e) Cl 2p, (f) Ag 3d

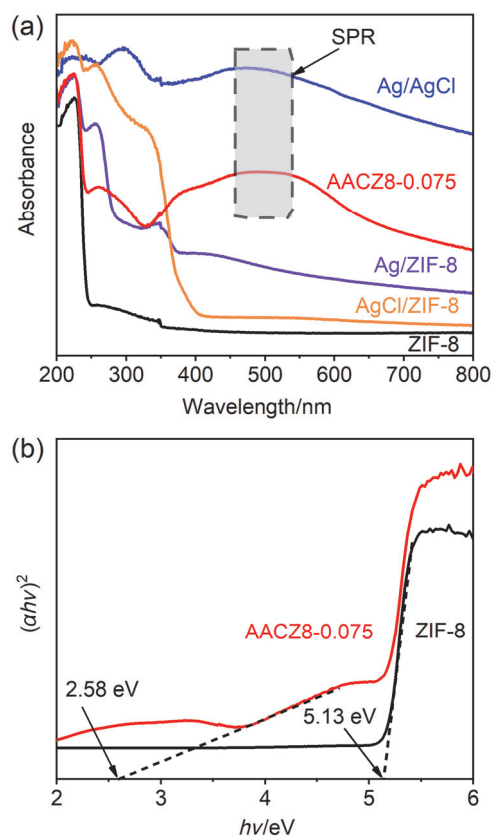


图 7 (a) 样品的紫外-可见吸收光谱图; (b) ZIF-8 和 AACZ8-0.075 的禁带宽度图

Figure 7 (a) UV-Vis absorption spectra of the samples; (b) band gap widths of ZIF-8 and AACZ8-0.075

光电流和电化学阻抗(EIS)是验证光生电子-空穴分离和电子转移效率的两种有效方法^[24-28]. 图 8(a)显示了不同样品在间歇可见光照射下的瞬态光电流响应图, 我们发现 ZIF-8 在可见光下表现出比较弱的瞬态光电流响应, 而复合材料 AACZ8-0.075 表现出较强的瞬态光电流响应, 进一步表明引入 Ag/AgCl 纳米粒子促进了电荷分离, 在可见光照射下使电荷分离效率得到提高, 光生载流子的复合降低. 样品的电化学阻抗图谱也验证了光电流结果, 电化学阻抗如图 8(b)所示. AACZ8-0.075 复合材料的弧半径与 Ag/AgCl 纳米颗粒和 ZIF-8 纳米颗粒的弧半径相比, 弧半径最小, EIS 图中弧半径越小, 电导率和电荷转移性能越好, 表明具有更有效的电子-空穴分离效率^[29-33]. 样品的弧半径大小依次为 ZIF-8 > Ag/AgCl > Ag/ZIF-8 > AgCl/ZIF-8 > AACZ8-0.075. 我们也发现在不同的 ZnCl_2 加入量(0.030, 0.045, 0.075 及 0.090 g)合成的样品中, AACZ8-0.075 的弧半径是最小的. 因此, AACZ8-0.075 复合材料具有最小的电弧半径和最小的电阻, 加快了电子的传输速度. 从而提高了光催化活性.

图 9 显示了在 280 nm 处的激发波长下样品的光致发光光谱(PL)发射光谱图. 从图中可以看出, 纯 ZIF-8

在 450 nm 处的 PL 峰值强度最高, 说明光生载流子的复合率最高. 与 ZIF-8 相比, AACZ8-0.075 复合材料的光致发光强度明显降低, 说明引入 Ag/AgCl 纳米粒子, 可以有效地抑制光生电子和空穴的复合. 研究表明, 光致发光强度越低, 光致载体的分离效率越高, 样品的光催化活性越好^[34-38]. AACZ8-0.075 具有较低的发光强度, 说明其对光生载流子的分离效率较好.

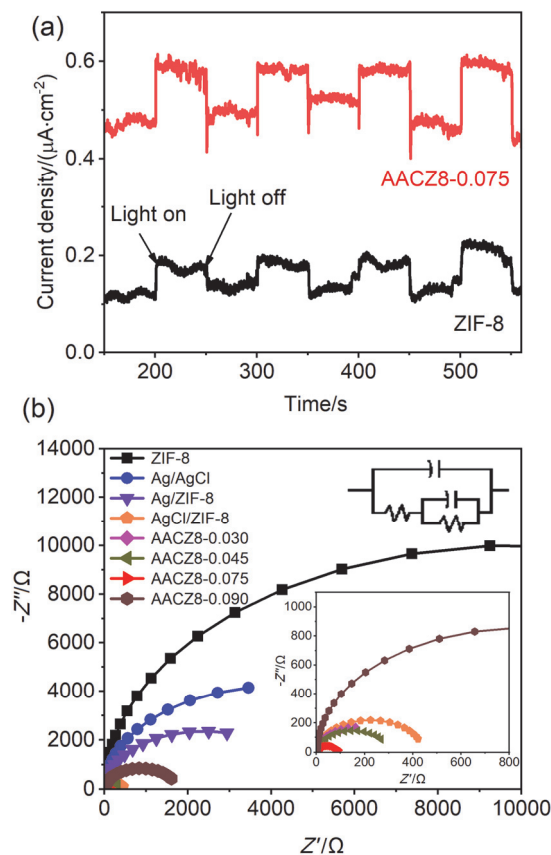


图 8 (a) 样品的光电流曲线图($i-t$); (b) 样品的电化学阻抗图(EIS)

Figure 8 Photocurrent graph of the samples ($i-t$) (a) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the samples

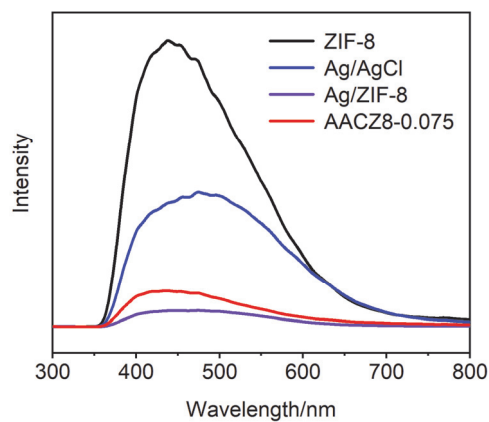


图 9 样品的 PL 发射光谱图

Figure 9 PL spectra of the samples

2.4 光催化 NO 氧化性能

以合成的一系列样品为光催化剂,研究了其在可见光照射下对 NO 光催化氧化去除效果,如图 10 所示. 图 10(a)表明,在黑暗条件下达到吸附-脱附平衡后,打开反应器正上方的光源光催化反应开始,经过 35 min 可见光照射后,纯 ZIF-8 的去除率几乎为 0,纯 Ag/AgCl 的去除率为 5.4%, AgCl/ZIF-8 为 29.4%, Ag/ZIF-8 为 9.0%, 其中在 0.030、0.045、0.090 各个梯度中, AACZ8-0.075 去除 NO 的效果最佳,去除率为 43.5%. 此外,为了考察其稳定性,经过 5 次循环反应后, AACZ8-0.075 的 NO 去除率没有明显降低,如图 10(b)所示,说明 AACZ8-0.075 具有较高的光催化 NO 氧化性能和稳定性.

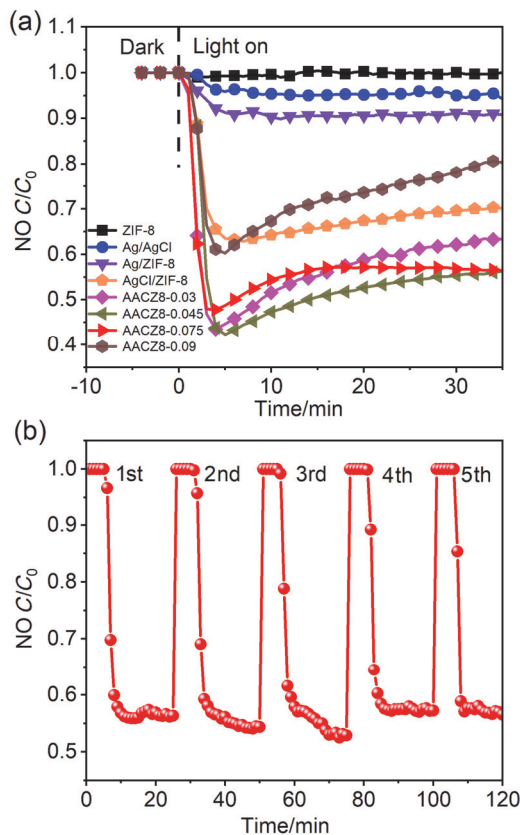


图 10 (a) 光催化 NO 氧化活性图; (b) 样品 AACZ8-0.075 的循环反应图

Figure 10 (a) Photocatalytic activity for the removal of NO; (b) cyclic test for the sample AACZ8-0.075

2.5 光催化机理分析

为了研究光催化 NO 氧化反应过程中的主要活性物种,我们选用活性最好的样品 AACZ8-0.075,分别采用对苯醌(PBQ)、甲醇(CH₃OH)、异丙醇(IPA)和重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)作为对超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、空穴(h^+)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和电子(e^-)的捕获剂进行了捕获实验,如图 11 所示.从图中可以看出,加入 PBQ 和 K₂Cr₂O₇对 NO 的催化去除具有显著的抑制作用,其次是 CH₃OH 的引入,使催化剂的 NO 去除率降到 22.2%,而当加入 IPA 时,催

化剂去除 NO 的去除率为 31.9%,对 NO 的催化去除没有显著影响,抑制效果分别为: PBQ > K₂Cr₂O₇ > CH₃OH > IPA. 以上捕获实验结果表明, $\cdot\text{O}_2^-$ 、 e^- 和 h^+ 是光催化过程中的主要活性物种,且 $\cdot\text{O}_2^-$ 起最主要作用.

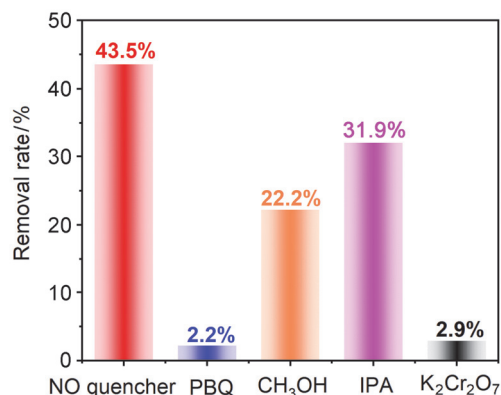


图 11 AACZ8-0.075 光催化 NO 氧化的自由基捕获实验图

Figure 11 Free radical trapping experiment on photocatalytic NO oxidation for the sample AACZ8-0.075

为了进一步验证自由基的形成,我们进行了电子自旋共振(ESR)图谱表征,结果如图 12 所示.以二甲基吡啶 N-氧化物(DMPO)作为捕获剂^[39],测试 AACZ8-0.075 样品的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成,如图 12(a)所示, AACZ8-

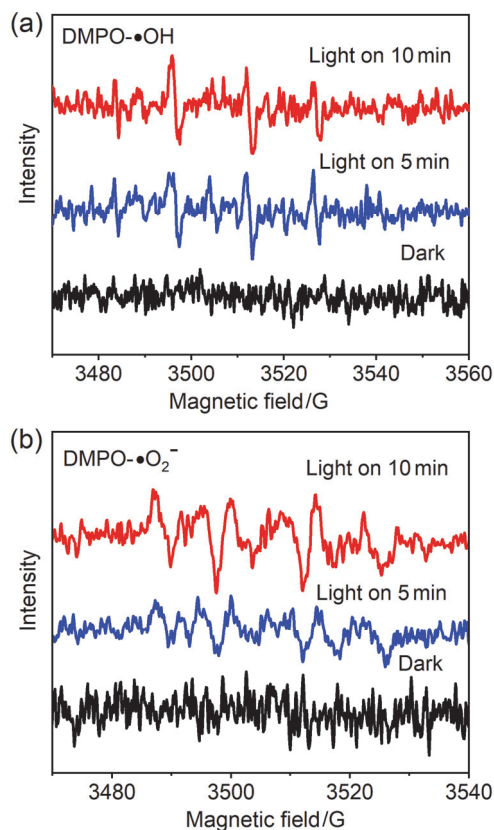


图 12 (a) DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的 ESR 谱图; (b) DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 的 ESR 谱图

Figure 12 (a) The ESR spectra of DMPO- $\cdot\text{OH}$; (b) the ESR spectra of DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$

0.075 在黑暗条件下不产生 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的信号峰, 光照 5 min 后, 可观察到明显的 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的峰, 光照 10 min 后, 信号峰无明显的增强. 对于 $\cdot\text{O}_2^-$, AACZ8-0.075 在黑暗条件下没有 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 的特征峰, 光照条件下出现 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 信号峰, 随着光照时间的增加, 特征峰信号也是越来越强. ESR 结果表明, AACZ8-0.075 复合材料在光照条件下, 有利于捕获 e^- 和 O_2 形成 $\cdot\text{O}_2^-$, 且随着光照时间延长生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 增加, 进而促进光催化 NO 氧化性能, 与捕获实验结果一致.

图 13 是 ZIF-8 在不同频率下的电化学 Mott-Schottky 图, 来研究 ZIF-8 的能带结构. 如图所示, 当切线的斜率为正时, 半导体为 n 型半导体, 通过 Mott-Schottky 结

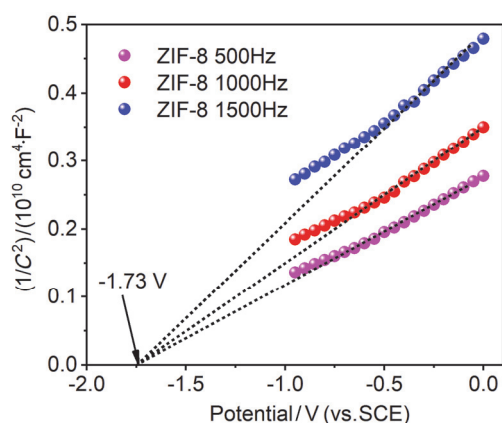


图 13 ZIF-8 的 Mott-Schottky 曲线
Figure 13 The Mott-Schottky plots of ZIF-8

果可知 ZIF-8 为 n 型半导体, 通过计算得出, ZIF-8 的平带电位 -1.73 V (vs. SCE), 一般认为, n 型半导体的导带 (CB) 比平带电位更负 (0.2 V)^[15]. 所以 ZIF-8 的 CB 电位为 -1.93 V (vs. SCE). 换算为标准氢电极级为 -1.69 V , 由图 7(b) 分析得到的 ZIF-8 的能隙为 5.13 eV .

因此, E_{VB} 可以通过下面的公式计算得出:

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{g}}$$

其中: E_{VB} 是价带电位; E_{CB} 是导带电位; E_{g} 是半导体的带隙.

结合对 ZIF-8 紫外-可见光谱的分析, 计算出 ZIF-8 的价带电位为 3.44 eV . 根据文献报道, 我们得出 AgCl 的 VB 电势为 3.19 eV , CB 电势为 -0.06 eV , 禁带宽度为 3.25 eV ^[40]. 根据以上分析结果, 我们可以得出复合材料体系 AACZ8-0.075 光催化氧化 NO 的机理如图 14 所示. 机理如下: (1) 催化剂在可见光照射下由于 Ag 纳米粒子的表面等离子体共振效应吸收可见光并产生光生电子和空穴, 光生电子具有足够的能量, 转移到 ZIF-8 和 AgCl 的表面, 电子能被其表面的氧气捕获并生成超氧自由基, 进一步参与光催化 NO 氧化反应; (2) 由于 ZIF-8 的 CB 位置 (-1.69 V vs. NHE) 比 AgCl 的 CB 位置 (-0.06 V vs. NHE) 更负, 所以氧气 ($E_0\text{ O}_2/\cdot\text{O}_2^-$) (-0.33 V vs. NHE) 在 ZIF-8 上产生的可能性更大, ZIF-8 在反应过程中充当了氧活化剂的作用; (3) ZIF-8 具有比较大的表面积, 能有效地吸附 NO 分子, 有利于催化反应的进行; (4) 一部分光生空穴转移到 AgCl 的表面氧化 Cl^- 为 Cl^0 , Cl^0 具有强氧化性, 可以将 NO 氧化, 同时多余的 Cl^0 被

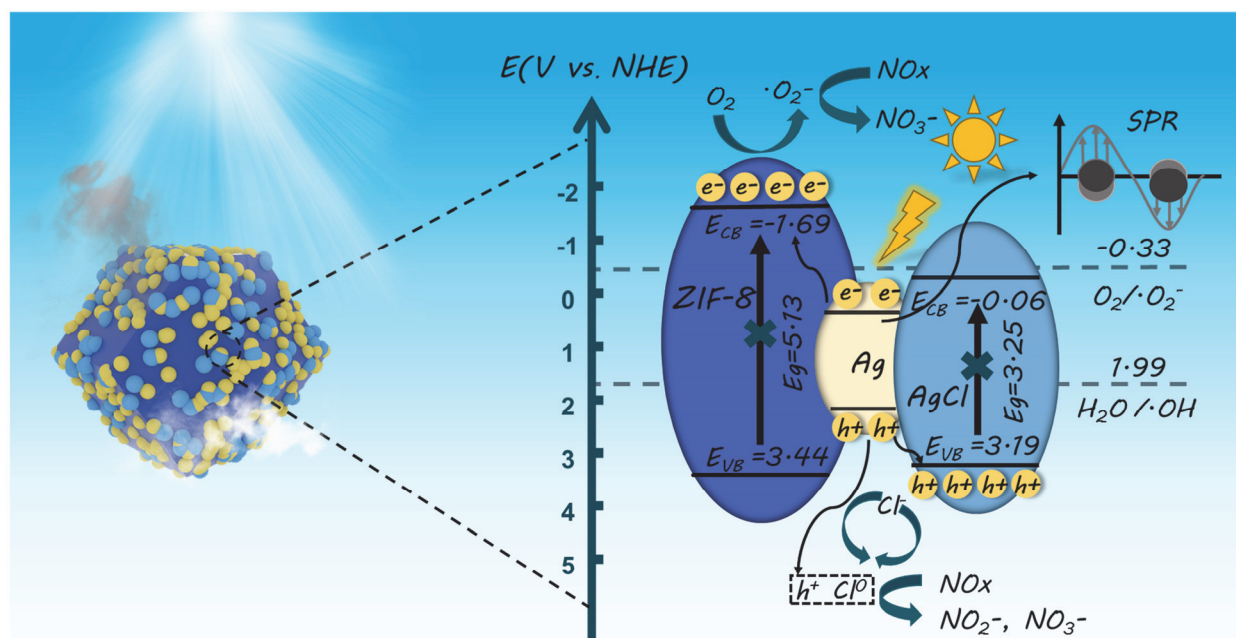
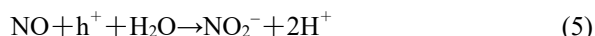


图 14 AACZ8-0.075 光催化去除 NO 的机理图
Figure 14 Mechanism diagram of NO removal by AACZ8-0.075 photocatalysis

e^- 还原为 Cl^- ,可以继续参与反应,从而维持了催化体系的平衡,图S2(见支持信息)为AACZ8-0.075样品在黑暗条件下和光照条件下的 Cl^- 2p高分辨光谱图,进一步证实了复合物AACZ8-0.075中 $AgCl$ 中的 Cl^- 与空穴反应生成 Cl^0 ,能够参与 NO 的光催化反应.在整个反应过程中,超氧自由基是影响 NO 氧化的最重要因素,与捕获实验结果一致. AACZ8-0.075复合材料光催化 NO 氧化去除的推测反应过程如下:



3 结论

本工作通过在ZIF-8晶体上光还原沉积 $Ag/AgCl$ 纳米颗粒,成功合成了一种复合光催化剂($Ag/AgCl/ZIF-8$).复合材料中 Ag^0 的表面等离子体共振效应,使其不仅具有电子介体的性质,而且还具有吸收可见光的能力,提高了催化剂可见光的利用率.同时,由于ZIF-8大的比表面积,使其能吸附更多的氧分子充当氧分子活化剂,与 e^- 生成 $\cdot O_2^-$,抑制了光生电子-空穴的复合,实现了光生电子-空穴的有效分离.光催化 NO 氧化实验结果表明,复合催化剂AACZ8-0.075对 NO 的光催化去除率达43.5%,远高于纯的ZIF-8(0%)和 $Ag/AgCl$ (5.4%),且5次循环实验保持稳定.

4 实验部分

4.1 制备

4.1.1 ZIF-8 的制备

参照之前报道的文献制备^[2].将10 mmol乙酸锌溶解在100 mL甲醇中,记为A溶液,40 mmol 2-甲基咪唑溶解在25 mL甲醇中,记为B溶液,在剧烈搅拌下,将B溶液倒入A溶液中,在室温下搅拌2 h,再老化过夜,离心收集白色粉末,乙醇洗涤6次,60 °C烘箱干燥得到ZIF-8.

4.1.2 $Ag/AgCl/ZIF-8$ 复合材料的制备

将0.2 g ZIF-8粉末分散在50 mL甲醇中,超声30 min使其均匀分散,然后将0.1699 g $AgNO_3$ (1 mmol)加入到上述溶液中,将其放到磁力搅拌器上黑暗中搅拌30 min形成悬浮液A,在搅拌状态下,将0.045 g $ZnCl_2$ 溶解在10 mL甲醇中,将其滴入悬浮液A中,在黑暗中

搅拌50 min,再在光照下照射10 min,形成 $Ag/AgCl$ 复合的ZIF-8.将得到的红棕色样品用甲醇洗涤多次,并在冷冻干燥箱下干燥12 h.制备的复合材料标记为 $Ag/AgCl/ZIF-8-0.045$ (简称为AACZ8-0.045).通过改变 $ZnCl_2$ 的加入量(0.030 g、0.075 g和0.090 g),分别得到具有不同 $AgCl$ 含量的复合材料,所得样品依次记为AACZ8-0.030、AACZ8-0.075和AACZ8-0.090.

4.1.3 $Ag/AgCl$ 、 $AgCl/ZIF-8$ 和 $Ag/ZIF-8$ 的制备

为了进行对照实验,在光照条件和其它实验步骤不变的情况下,依次制备得到 $Ag/AgCl$ 、 $AgCl/ZIF-8$ 和 $Ag/ZIF-8$ 样品.

4.2 光催化 NO 氧化性能测试

本工作利用在线 NO 反应装置进行反应.在可见光照射下,在室温下进行了 NO 的光催化氧化反应.具体如下:将0.05 g催化剂溶解在10 mL乙醇中,并超声分散20 min.然后将悬浮液均匀地涂布在玻璃皿($R=3$ cm)上.然后,将其置于60 °C的烘箱中烘干.将烘干的培养皿用于进一步的光催化 NO 去除试验.在每一组实验过程中,当 NO 反应气体达到吸附-脱附平衡后(NO 初始浓度0.9375 mg/m³),打开光源反应开始.光催化过程中 NO 和 NO_2 的浓度利用氮氧化物分析仪(Thermo Scientific, 42i-DNMSDAA)实时分析, NO 氧化去除效果用 C/C_0 表示(C 是反应器中剩余 NO 的浓度, C_0 是 NO 初始浓度), NO 转化率 $=(1-C/C_0) \times 100\%$.

References

- [1] Huang, Y.; Gao, Y. X.; Zhang, Q.; Zhang, Y. F.; Cao, J. J.; Ho, W. K.; Lee, S. C. *J. Hazard. Mater.* **2018**, 354, 54.
- [2] Zhu, P. F.; Yin, X. H.; Gao, X. H.; Dong, G. H.; Xu, J. K.; Wang, C. Y. *Chinese J. Catal.* **2021**, 42, 175.
- [3] Wang, Y. W.; Hu, X. S.; Song, H. R.; Cai, Y.; Li, Z.; Zu, D. Y.; Zhang, P. X.; Chong, D. T.; Gao, N. B.; Shen, Y. M.; Li, C. P. *Appl. Catal., B* **2021**, 299, 120677.
- [4] Li, N.; Shi, M. L.; Xin, Y.; Zhang, W.; Qin, J. N.; Zhang, K.; Lv, H. Q.; Yuan, M. Z.; Wang, C. Y. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, 10, 107420.
- [5] Zhou, M.; Dong, G. H.; Yu, F. K.; Huang, Y. *Appl. Catal., B* **2019**, 256, 117825.
- [6] Zhao, S. H.; Fu, M.; Li, Y. X.; Hu, X. L.; Yuan, C. X.; Pan, R. *Mol. Catal.* **2021**, 507, 111570.
- [7] Li, G. J.; Lian, Z.; Wan, Z. W.; Liu, Z. N.; Qian, J. W.; Deng, Y.; Zhang, S. L.; Zhong, Q. *Appl. Catal., B* **2022**, 317, 121787.
- [8] Qi, K.; Jing, J.; Dong, G. H.; Li, P. N.; Huang, Y. *Environ. Res.* **2022**, 212, 113405.
- [9] Chen, X. L.; Cai, Y.; Liang, R.; Tao, Y.; Wang, W. C.; Zhao, J. J.; Chen, X. F.; Li, H. X.; Zhang, D. Q. *Appl. Catal. B* **2020**, 267, 118687.
- [10] Qi, Y.; Zhang, F.-X. *Acta Chim. Sinica* **2022**, 80, 827 (in Chinese). (祁育, 章福祥, 化学学报, **2022**, 80, 827.)
- [11] Li, W. X.; Huang, J. H.; Fu, X. H.; Xu, J. G.; Yu, X.; Zhu, Y.; Zhang, Y. M. *Surf. Interfaces* **2021**, 27, 101541.
- [12] Chen, Q.; Kuang, Q.; Xie, Z.-X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 10 (in Chinese). (陈钱, 匡勤, 谢兆雄, 化学学报, **2021**, 79, 10.)
- [13] Xu, Y. G.; Xu, H.; Li, H. M.; Xia, J. X.; Liu, C. T.; Liu, L. J. *Alloys Compd.* **2011**, 509, 3286.
- [14] Zhao, W. Y.; Ding, T.; Wang, Y. T.; Wu, M. Q.; Jin, W. F.; Tian, Y.; Li, X. G. *Chinese J. Catal.* **2019**, 40, 1187.
- [15] Chang, N.; Chen, Y. R.; Xie, F.; Liu, Y. P.; Wang, H. T. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2020**, 307, 110530.

- [16] Mu, F. H.; Liu, C. X.; Xie, Y.; Zhou, S. J.; Dai, B. L.; Xia, D. H.; Huang, H. B.; Zhao, W.; Sun, C.; Kong, Y. Leung, D. Y. C. *Chem. Eng. J.* **2021**, *415*, 129010.
- [17] Dai, Y. X.; Liu, Y.; Kong, J. J.; Yuan, J. L.; Sun, C.; Xian, Q. M.; Yang, S. G.; He, H. *Solid State Sci.* **2019**, *96*, 105946.
- [18] Fan, G. D.; Chen, Z.; Yan, Z. S.; Du, B. H.; Pang, H. L.; Tang, D. S.; Luo, J.; Lin, J. Y. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *409*, 125018.
- [19] Liu, J. X.; Li, R.; Wang, Y. F.; Wang, Y. W.; Zhang, X. C.; Fan, C. M. *J. Alloys Compd.* **2017**, *693*, 543.
- [20] Fan, G. D.; Luo, J.; Guo, L.; Lin, R. J.; Zheng, X. M.; Snyder, S. A. *Chemosphere* **2018**, *209*, 4452.
- [21] Izadpanah Ostad, M.; Niknam Shahrak, M.; Galli, F. *J. CO₂ Util.* **2021**, *43*, 101373.
- [22] He, Y. M.; Zeng, L.; Feng, Z.; Zhang, Q. L.; Zhao, X. Y.; Ge, S. F.; Hu, X.; Lin, H. J. *Adv. Powder Technol.* **2020**, *31*, 439.
- [23] Ning, R. S.; Pang, H. L.; Yan, Z. S.; Lu, Z. Y.; Wang, Q. K.; Wu, Z. L.; Dai, W. X.; Liu, L. S.; Li, Z. S.; Fan, G. D.; Fu, X. Z. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *435*, 129061.
- [24] Qiu, Y. L.; Xing, Z. P.; Guo, M. J.; Zhao, T. Y.; Wang, Y.; Chen, P.; Li, Z. Z.; Pan, K.; Zhou, W. J. *Colloid Interface Sci.* **2021**, *582*, 752.
- [25] He, W.; Liu, L.; Ma, T. T.; Han, H. M.; Zhu, J. J.; Liu, Y. P.; Fang, Z.; Yang, Z.; Guo, K. *Appl. Catal., B* **2022**, *306*, 121107.
- [26] Luo, T.; Hu, X. F.; She, Z. Z.; Wei, J. S.; Feng, X.; Chang, F. *J. Mol. Liq.* **2020**, *324*, 114772.
- [27] Li, X.; He, W. M.; Li, C. H.; Song, B.; Liu, S. W. *Appl. Catal., B* **2021**, *287*, 119934.
- [28] Zhang, C. J.; Jia, M. Y.; Xu, Z. Y.; Xiong, W. P.; Yang, Z. H.; Cao, J.; Peng, H. H.; Xu, H. Y.; Xiang, Y. P.; Jing, Y. *Chem. Eng. J.* **2022**, *430*, 132652.
- [29] Chang, F.; Wang, X. M.; Yang, C.; Li, S. S.; Wang, J. L.; Yang, W. P.; Dong, F.; Hu, X. F.; Liu, D. G.; Kong, Y. *Composites Part B-Eng.* **2022**, *231*, 109600.
- [30] Li, W.; Wang, X.; Ma, Q.; Wang, F.; Chu, X. S.; Wang, X. C.; Wang, C. Y. *Appl. Catal., B* **2021**, *284*, 119688.
- [31] Ye, J.; Yang, D. Y.; Dai, J. D.; Li, C. X.; Yan, Y. S.; Wang, Y. *Chem. Eng. J.* **2022**, *431*, 133972.
- [32] Zhang, C.; Qin, D. Y.; Zhou, Y.; Qin, F. Z.; Wang, H.; Wang, W. J.; Yang, Y.; Zeng, G. M. *Appl. Catal., B* **2022**, *303*, 120904.
- [33] Hu, X. S.; Wang, Y. W.; Ling, Z.; Song, H. R.; Cai, Y.; Li, Z.; Zu, D. Y.; Li, C. P. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *556*, 149817.
- [34] Zhang, Q.; Huang, Y.; Xu, L. F.; Cao, J. J.; Ho, W. K.; Lee, S. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 4165.
- [35] Sun, N.; Zhu, Y. X.; Li, M. W.; Zhang, J.; Qin, J. N.; Li, Y. X.; Wang, C. Y. *Appl. Catal., B* **2021**, *298*, 120565.
- [36] Wang, A. W.; Ni, J. X.; Wang, W.; Wang, X. Y.; Liu, D. M.; Zhu, Q. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *426*, 128106.
- [37] Xiao, Y.; Wang, X. L.; Yu, H.; Yang, Y.; Dong, X. T. *J. Phys. Chem. Solids* **2021**, *149*, 109793.
- [38] Chang, Q. Q.; Cui, Y. W.; Zhang, H. H.; Chang, F.; Zhu, B. H.; Yu, S. Y. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 12689.
- [39] Liu, G. M.; Huang, Y.; Lv, H. Q.; Wang, H.; Zeng, Y. B.; Yuan, M. Z.; Meng, Q. G.; Wang, C. Y. *Appl. Catal., B* **2021**, *284*, 119683.
- [40] Chang, H. Z.; Yi, H.; Ke, Q. Q.; Zhang, J. W. *ACS Omega* **2020**, *5*, 10927.

(Cheng, B.)