

MIL-101/P25 复合材料的制备及光催化性能

陈 琪 费 霞 何琴琴 吕盟盟 武其亮 刘雪霆* 何 兵

(合肥工业大学化学工程学院, 可控化学与材料化工安徽省重点实验室, 合肥 230009)

摘要: 采用水热法, 将 MIL-101 负载到预处理过的 P25 表面, 制得 MIL-101/P25 复合光催化材料, 通过 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)、低温 N_2 物理吸附-脱附(BET)、热重(TG)、场发射透射电镜(FETEM)和光致发光光谱(PL)等对催化剂进行结构表征, 同时考察 MIL-101 及复合材料的稳定性, 并且提出协同因子指标来定量评价复合带来的协同效应。结果表明 MIL-101 呈片状, 与 P25 部分结合。复合后, MIL-101 的稳定性得到提高。在适当的配比下, 复合具有协同效应, 当 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 与 P25 的物质的量之比为 1:1 时, 复合材料对罗丹明 B 的可见光催化活性最高, 协同因子达到 1.64。复合材料对无色有机污染物水杨酸同样表现出良好的光催化效果。

关键词: MIL-101; 光催化; P25; 复合; 协同效应

中图分类号: O614.41*1; O614.61*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)05-0993-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.175

Preparation and Photocatalytic Properties of MIL-101/P25 Composites

CHEN Qi FEI Xia HE Qin-Qin LÜ Meng-Meng WU Qi-Liang LIU Xue-Ting* HE Bing

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Anhui Key Laboratory of Controllable Chemical Reaction & Material Chemical Engineering, Hefei 230009, China)

Abstract: Via hydrothermal method, MIL-101 was loaded on to the pretreated P25 to obtain MIL-101/P25 composites that were structurally characterized using X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N_2 adsorption-desorption (BET), thermogravimetry (TG), field emission transmission electron microscopy (FETEM) and photoluminescence (PL), meanwhile, the stability of MIL-101 and the composites was investigated, and the synergistic effect induced by compounding was quantitatively evaluated by the proposed synergistic factor. The results show that MIL-101 has sheet-like morphology, and a portion of it combined with P25. After compounding, the stability of MIL-101 is promoted. Compounding can bring the synergistic effect at the appropriate ratio, and when the molar ratio of $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ to P25 is 1:1, the composite exhibits the highest activity for the visible light photocatalytic degradation of rhodamine B, and the synergistic factor is 1.64. The composite also exhibits high photocatalytic activity for the degradation of colorless organic pollutant salicylic acid.

Key words: MIL-101; photocatalysis; P25; compounding; synergistic effect

0 引言

如今, 由于日益严重的环境污染, 开发安全、高效、廉价的催化剂变得越来越重要。二氧化钛因具有

高的催化活性、良好的化学稳定性、低毒性和低成本的实用性等优点而引起国内外研究者的广泛关注^[1-2]。然而, 带隙高和光生载流子易复合等缺点在一定程度上限制了其广泛应用。

收稿日期: 2013-12-18。收修改稿日期: 2013-12-18。

安徽高校省级自然科学研究重点资助项目(No.KJ2010A271)。

*通讯联系人。E-mail: wmlxt@163.com; Tel: 13956002486

金属有机框架化合物(MOFs)是由金属离子(或簇合物)与含有氧、氮等配位原子的多齿有机配体组装成的具有孔洞结构的材料,它在催化、气体存储、吸附等方面有着良好的应用前景^[3-5]。在众多已报道的 MOFs 中, MIL-101 被广泛地研究^[6-7], 其中心离子是 Cr^{3+} , 连接器是对苯二甲酸(bdc)。MIL-101 具有孔隙率大, 物理和化学性质稳定等优点, 在多个领域得到广泛应用^[8-10]。鉴于 MOFs 材料具有大的比表面积及优异的吸附性能, 因此将其负载到其他材料表面形成复合材料, 在协同提高材料的吸附、催化(包括光催化)性能方面应具有很好的效果。国内外研究者在涉及 MOFs 的复合材料方面开展了一些工作, 如 Tsuruoka 等^[11]采用多步自组装法, 合成了 Au 纳米粒子/ $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]_n$ 复合材料, 其中 $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]_n$ 是由 Cu^{2+} 和均苯三羧酸(btc)反应形成的 MOF(HKUST-1)。这种纳米复合材料合成的关键是 Au 纳米粒子的表面预处理和控制纳米粒子与前驱体($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$)的浓度, 该方法也为其他纳米粒子/MOFs 复合材料的合成提供了新思路。Sun 等^[12]通过尿素的沉积-沉淀过程制得 Au 纳米粒子/MIL-101 复合材料, 以环己醇的选择性氧化反应来考察复合材料的催化活性。Xiang 等^[13]合成了 $\text{CNT}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 以及一系列典型的 MOFs, CNT 的加入显著提高了 MOFs 材料对 CO_2/CH_4 混合物的选择性吸附。

P25 是一种典型的商品级 TiO_2 , 其锐钛矿相与金红石相之比约为 80:20, 比表面积较小(约 $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 对水中有机物的吸附能力有限, 因而制约了其光催化性能的提高。为此我们尝试将 P25 的表面进行预处理, 然后采用水热法在其表面自组装生长 MIL-101, 以合成光催化性能优良的 MIL-101/P25 复合材料。

虽然涉及复合材料的协同效应研究文献^[14-17]很多, 但基本上都是对协同效应进行定性分析, 鲜见涉及定量评价的, 鉴于光催化反应是一个表面过程, 我们将影响光催化性能的比表面积和母体材料的配比考虑进去, 以物理混合物为比较基准, 提出了协同因子指标来定量评价协同效应。发现只有在适当的配比下, 复合材料才表现出优于物理混合物的协同效应。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (九水合硝酸铬); H_2bdc (对苯二甲

酸); HF (氢氟酸); DMF (N,N -二甲基甲酰胺); NaOH (氢氧化钠) 等药品均来自国药集团化学试剂公司。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (草酸)和 P25 分别购自上海苏懿化学试剂有限公司和德固萨公司。以上均为分析纯试剂, 未经进一步提纯, 实验用水为去离子水。

样品表征所用仪器有: XRD 通过 DHG-9075A 型日本理学制造 X 射线衍射仪测试, FTIR 分析在 Nicolet 67 型美国 Thermo Nicolet 制造的傅里叶红外光谱仪上进行, 采用 JEM-2100F 型日本电子制造的场发射透射电子显微镜测试 FETEM, 使用 DTG-60H 型日本 Shimadzu 公司制造的热分析仪进行 TG 分析, 低温 N_2 吸附-脱附采用美国 Micromeritics 公司的 Tristar II 3020M 型全自动比表面积和孔径分析仪测试, UV-Vis 固体漫反射光谱通过日本岛津公司的 DUV-3700 型紫外-可见-近红外分光光度计检测, XPS 价带能谱在美国 Thermo 制造的 ESCALAB250 型高性能电子能谱仪上测试, PL 光谱通过 FLUOROLOG-3-TAU 型法国 Jobin Yvon 制造的稳态寿命荧光光谱仪(激发波长: 320 nm)测试。

1.2 MIL-101/P25 复合材料的制备

1.2.1 P25 的预处理

1.200 g P25 样品加入到 100 mL NaOH 水溶液($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中, 搅拌 2 h, 超声 1 h 后, 过滤、洗涤、干燥。然后将干燥的粉末加入到 100 mL $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液($0.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中, 搅拌 2 h, 超声 1 h 后, 过滤、洗涤、干燥。研磨后, 得到预处理的样品。

1.2.2 MIL-101/P25 复合材料的制备

2.000 g (5 mmol) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 12 mL 水中, 然后将溶液加入到 12 mL 含有预处理 P25 的悬浮液中, 搅拌 2 h 后, 加入 0.820 g (5 mmol) 对苯二甲酸和 7 滴氢氟酸(40%), 0.5 h 后, 将上述溶液转移至水热釜中, 180°C 反应 24 h。取出样品, 过滤、洗涤、干燥。研磨后得到 MIL-101/P25 复合材料。

为了除去复合材料中未反应的原料, 将制得的复合材料分散在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)中, 80°C 恒温水浴加热 3 h。过滤、洗涤、干燥。将所得样品浸泡于氯仿中 24 h 以置换材料中吸附的 DMF, 即为最终样品。

为便于比较, 采用同样方法合成了 MIL-101。同时为了考察 MIL-101 和 MIL-101/P25 复合材料的稳定性, 将样品分别浸泡于酸、碱、水中 24 h 或者光催化 7 h, 然后测试 XRD。

MIL-101/P25 复合材料记为 MIL-101/P25(x:y)。

其中, $x:y$ 为 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 P25 的物质的量之比。

1.3 光催化活性的评价

光催化实验在自制的反应器中进行, 以加有 380 nm 滤光片的 12 W 节能灯(日天色)为光源, 罗丹明 B(RhB) 和水杨酸为模拟有机降解物, 体积为 100 mL 初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂用量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。先在暗处吸附一夜达到平衡, 然后开启光源进行可见光光催化实验。其间, 通过搅拌与鼓气使催化剂和溶液混合均匀, 借助循环冷却水使反应器温度恒定。定时取样, 催化剂通过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤除去, 使用 Shimadzu UV 2550 型紫外可见分光光度计测定滤液的吸光度, 并对光催化数据进行拟合, 符合一级动力学方程。

同时, 我们用提出的协同因子(synergistic factor, 简称为 SF)指标(式(1))来定量评价协同效应:

$$\text{SF} = \frac{K_{\text{MIL-101/P25}(x:y)}}{K_{\text{P25}}X + K_{\text{MIL-101}}(1-X)} \quad (1)$$

$$X = \frac{S_{\text{P25}}Y}{S_{\text{P25}}Y + K_{\text{MIL-101}}(1-Y)} \quad (2)$$

其中, K_{P25} : P25 的光催化降解速率常数;

$K_{\text{MIL-101}}$: MIL-101 的光催化降解速率常数;

$K_{\text{MIL-101/P25}(x:y)}$: 复合材料的光催化降解速率常数;

X : P25 表面积占总表面积的分;

Y : 复合材料中 P25 所占的质量分;

S_{P25} : P25 的比表面积;

$S_{\text{MIL-101}}$: MIL-101 的比表面积。

SF 表达式中分母表示母体材料物理混合物光催化降解速率常数的均值, SF 表示与母体材料物理混合物相比复合材料光催化性能的增强效果。若 $\text{SF} > 1$, 表明母体材料之间具有显著的协同效应, 其比值为较佳值。若 $\text{SF} < 1$, 表明协同作用不明显。由此可以确定合适的配比。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的表征

图 1(a) 为原 MIL-101、不同 pH 下浸泡 24 h 以及吸附光催化 7 h 后(图 1(a)中 F)MIL-101 样品的 XRD 图。由图所示, 合成的 MIL-101 的 XRD 图和文献报道一致^[18]。MIL-101 经水浸泡 24 h 后, XRD 图(图 1(a)中 D)基本不变; 而经酸碱浸泡 24 h 或吸附光催化 7 h 后, 3.92° , 5.16° , 5.56° , 5.8° 和 8.44° 等处的强度发生了微弱变化, 峰的数量和位置基本保持不变, 说明 MIL-101 具有一定的稳定性。

图 1(b) 为 P25 和不同比例 MIL-101/P25 复合材

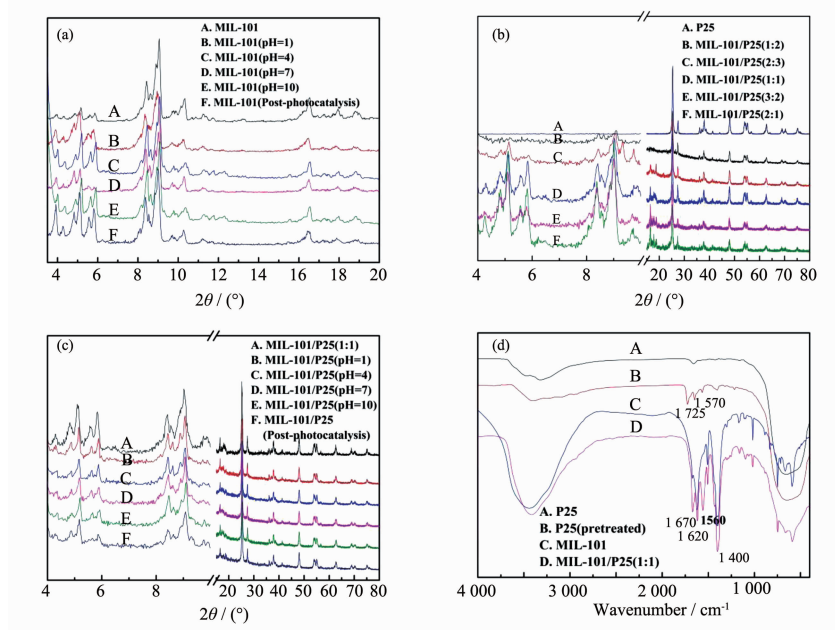


图 1 不同条件下的 MIL-101, 不同配比的 MIL-101/P25 复合材料以及不同条件下 MIL-101/P25(1:1)复合材料的 XRD 图 (分别为(a), (b), (c)); (d) MIL-101、P25、预处理 P25 和 MIL-101/P25(1:1)的 FTIR 图

Fig.1 XRD patterns of MIL-101 at various conditions (a), MIL-101/P25 composites with different molar ratios (b) and MIL-101/P25 (1:1) at various conditions (c); (d) FTIR spectra of MIL-101, P25, P25(pretreated) and MIL-101/P25 (1:1)

料的 XRD 图。结合图 1(a)可见,复合材料的 XRD 图同时显示了 MIL-101 和 P25 的特征峰,而且 9.08° (MIL-101), 25.33° (P25) 处峰的强度随着复合材料中 MIL-101 与 P25 的比例的变化而发生相应改变,其中 P25 变化较小,但是 MIL-101 变化很大。随着 MIL-101 比例的增加,其衍射峰变得越来越强和尖锐,表明结晶趋于完整。反之比例减小时,其结晶度降低直至难以形成晶相(见图 1(b)中 B)。

图 1(c)为原 MIL-101/P25(1:1)复合材料、不同 pH 下浸泡 24 h 和吸附光催化 7 h 后该复合材料的 XRD 图。由图所示,MIL-101/P25(1:1)经酸、碱、水浸泡或吸附光催化后,对应于 P25 的特征峰的位置和强度没什么变化,MIL-101 的特征峰变化也明显小于单独的 MIL-101,表明复合有利于提高 MIL-101 组分的稳定性。

图 1(d)是 P25、预处理 P25、MIL-101 和 MIL-101/P25(1:1)复合材料的 IR 图。对比 A、B,可看出,草酸处理后, $1\,725$ 和 $1\,570\text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰,分别归属于 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动和 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的不对称伸缩振

动。说明,预处理后,P25 表面吸附了部分草酸分子。C 显示,羧酸基团的特征振动 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 分别位于 $1\,620$ 和 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 。IR 显示,P25 在 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 以下有一个强的宽峰,归属于 TiO_2 中 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 的伸缩振动。对应于复合材料,在 $1\,300\sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 区域出现了 MIL-101 的特征峰, $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 以下 MIL-101 的峰被 P25 的宽峰覆盖了,同时, $1\,670$ 和 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰,分别对应于草酸中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动和 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的不对称伸缩振动。综上可见,P25 表面先粘附上草酸分子,然后 MIL-101 在草酸上自组装成核,生长形成复合材料。

图 2 为 MIL-101/P25(1:1)复合材料的 FETEM 图像。为了考察复合材料中元素的分布情况,同时测定了样品的能谱(EDS)(载体为铜网)。由图所示,存在两种特定形貌的微粒:球形和片状微粒。由图 2(a)、(b)可看出,片状区域内金属全部为铬(Cr);图 2(c)、(d)所示,球形区域金属全部为钛(Ti)。在交界区域(图 2(e)、(f)),铬和钛都能检测到。即,片状区域为 MIL-101,而球形区域为 P25,MIL-101 和 P25 部分复合

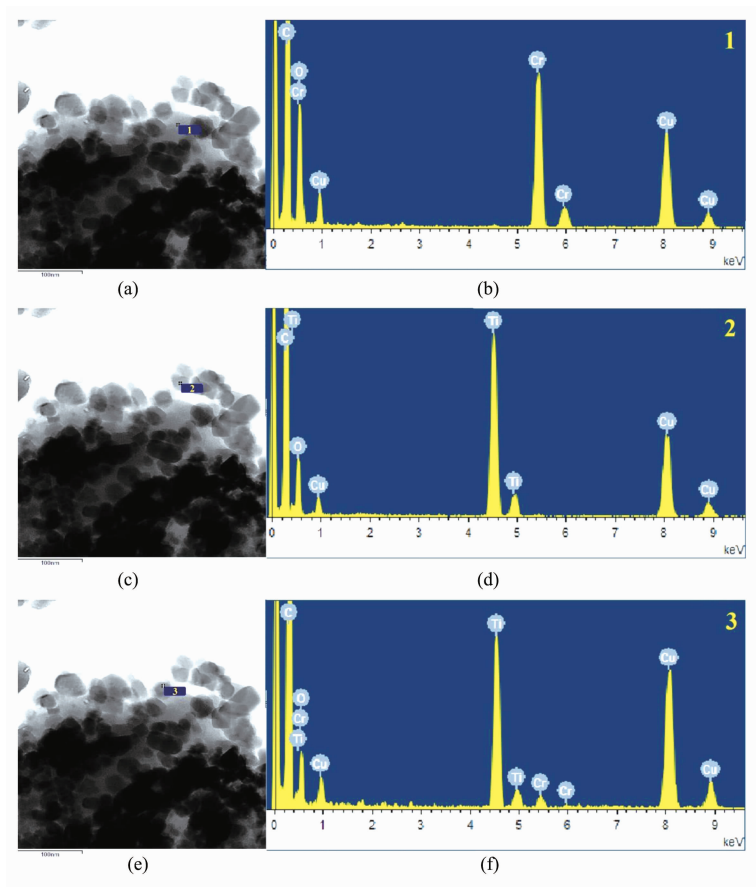


图 2 MIL-101/P25(1:1)的 FETEM(左)和 EDS(右)

Fig.2 FETEM (left) and EDS (right) of MIL-101/P25 (1:1)

在一起。这与 XRD 的测试结果一致。

通过 TG 测试,进一步确认复合材料中 MIL-101 和 P25 的含量。由图 3 所示,MIL-101 在 30~100 °C 范围内有一个明显的质量减少过程,主要为水的损失;100~300 °C 范围内,质量损失较小(8.23%),可能源于 MIL-101 中 OH/F 基团的损失^[19];300~600 °C 范围内,也有一个明显的下降过程,表明 MIL-101 框架结构的塌陷,主要是由于结构中对苯二甲酸的分解引起的。

对于复合材料,以 MIL-101/P25(1:1)为例,由图可以看出,300 °C 之前,有两个阶段的质量减少,分别对应于复合材料中水的损失和 MIL-101 中 OH/F 基团的分解;300~600 °C 范围内,有一个明显的下降过程,显示了复合材料中 MIL-101 框架结构的塌陷,与纯 MIL-101 一致。单独的 P25 在上述测试条件下质量基本不变,所以我们认为在复合材料的热分解过程中 P25 组分的质量也保持不变。根据式(3)和(4):

$$m_{\text{MIL-101/P25}(r)} r_{\text{MIL-101/P25}(r)} = m_{\text{MIL-101}} r_{\text{MIL-101}} + m_{\text{P25}} r_{\text{P25}} \quad (3)$$

表 1 MIL-101/P25 复合材料中 MIL-101 与 P25 的含量

Table 1 Contents of MIL-101 and P25 in MIL-101/P25 composites

Sample	Residual mass	MIL-101(1-Y)	P25(Y)
P25	1	0	1
MIL-101	0.186 2	1	0
MIL-101/P25(1:2)	0.531 3	0.575 9	0.424 1
MIL-101/P25(2:3)	0.510 0	0.602 1	0.397 9
MIL-101/P25(1:1)	0.452 2	0.673 1	0.326 9
MIL-101/P25(3:2)	0.376 2	0.766 5	0.233 5
MIL-101/P25(2:1)	0.311 2	0.846 4	0.153 6

MIL-101 样品的 BET 比表面积使用 BJH 方法计算,为 1 808.35 m²·g⁻¹,比文献报道 MIL-101 的 2 663.70 m²·g⁻¹^[20]小,原因可能为样品内部吸附的 DMF 没有完全脱附出来,导致比表面积偏小。

如图 4(b) 所示,P25 对 400 nm 以下的紫外光有很强的吸收,但对 400 nm 以上的可见光吸收较少,所不同的是 MIL-101 不仅对紫外光有良好的吸收,而且对 470 nm 和 620 nm 处的可见光也有较好的吸收。所以将 MIL-101 和 P25 复合,可以提高对可见光的利用率。计算得出 P25 和 MIL-101 的带隙能分别为 3.10 和 3.43 eV^[21]。

通过 UPS 价带谱图确定 P25 和 MIL-101 的价带位置分别在 2.65、2.09 eV(图 4(c))^[22]。再结合 UV-

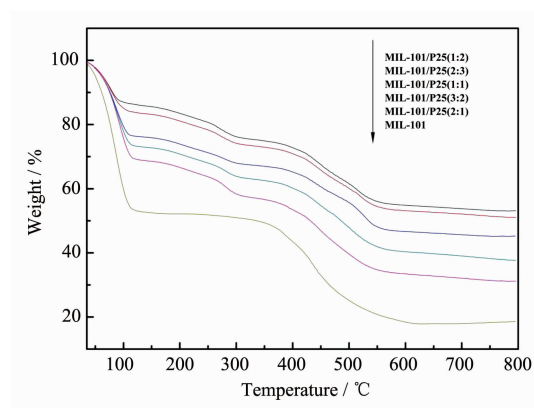


图 3 MIL-101 和 MIL-101/P25 复合材料的 TG 图

Fig.3 TG curves of MIL-101 and MIL-101/P25 composites

$$m_{\text{MIL-101/P25}(r)} = m_{\text{MIL-101}} + m_{\text{P25}} \quad (4)$$

其中, r 为残留量(residual mass); m 为质量。可以算出复合材料中两种母体材料 MIL-101 和 P25 的质量分数(分别为 $1-Y$ 和 Y),如表 1 所示:

图 4 (a) 为 MIL-101 的氮吸附等温线。制备的

Vis 固体漫反射测得带隙能即可确定 P25 和 MIL-101 的导带分别在 -0.45 和 -1.34 eV。

图 4(d) 中 A 和 D 分别为 MIL-101 和 P25 的 PL 光谱,C 为 MIL-101/P25(1:1)复合材料的 PL 光谱。通过 TG 测试我们得出 MIL-101/P25 (1:1) 中 MIL-101 和 P25 的含量分别为 67.31%和 32.69%。我们将 0.673 1 g MIL-101 和 0.326 9 g P25 物理混合后并测试其 PL 光谱(图 4d 中 B)。由图可见,MIL-101 的荧光强度最大,P25 的最小,MIL-101/P25(1:1)复合材料的荧光强度略高于 P25,但远低于对应的物理混合物,表明 MIL-101 和 P25 的结合可以有效地抑制光生电子和空穴的复合。但是 MIL-101 的比例越大,复合材料的荧光强度将越高,不利于光生电荷的分

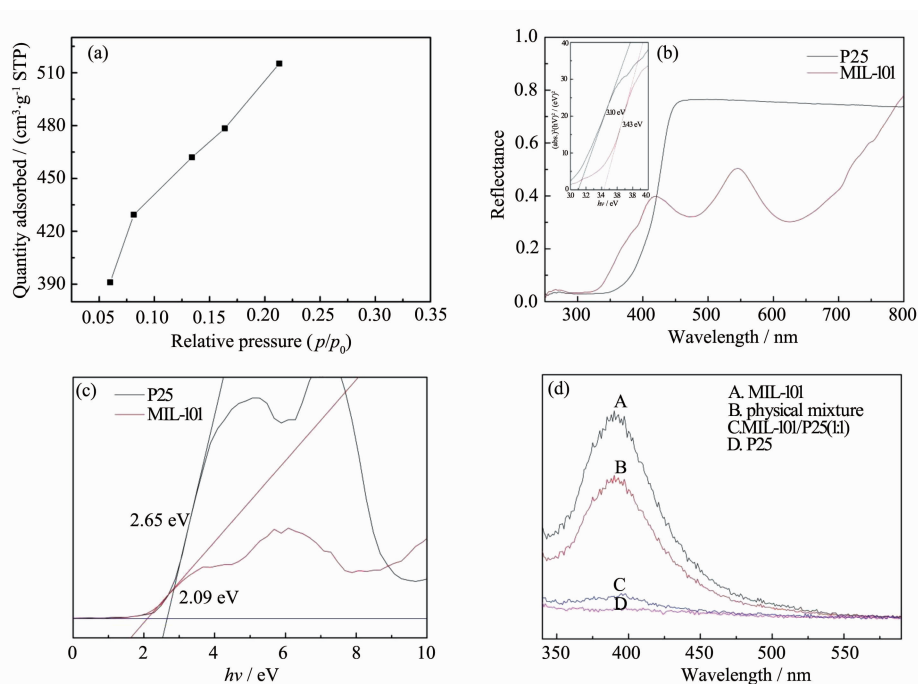


图 4 (a)77 K 时 MIL-101 的氮吸附等温线;(b)P25 和 MIL-101 的 UV-Vis 固体漫反射光谱图和带隙能图;(c)P25 和 MIL-101 的 UPS 价带谱图;(d)MIL-101、P25、MIL-101/P25(1:1)和对应的物理混合物的 PL 光谱图

Fig.4 (a)Nitrogen sorption isotherm of MIL-101 at 77 K; (b) The UV-Vis diffuse reflectance spectra and band-gaps of P25 and MIL-101; (c) The UPS valence bands of P25 and MIL-101; (d) The PL spectra of MIL-101, P25, MIL-101/P25(1:1) and the corresponding physical mixture

离。

2.2 光催化活性分析

综合图 5(a)和图 5(b)可以看出,除 MIL-101/P25 (2:1)之外,复合材料的光催化降解率均高于 P25,而且有 3 个样品还高于 MIL-101,尤其是 MIL-101/P25 (1:1)。MIL-101 大的比表面积和复合诱导的光生载流子分离是协同增强光催化性能的两个有利因素。将前面计算的对应于 MIL-101/P25(*x*:*y*)复合材料中 MIL-101 和 P25 的质量分数、MIL-101 的比表面积, P25 的比表面积(50 m²·g⁻¹)带入式(2),再将式(2)结果、两个母体材料和复合材料的光催化降解速率常数带入式(1),可计算得出协同因子(各样品的 K_{app} 、半衰期 $t_{1/2}$ 以及协同因子的计算结果见表 2)。MIL-101/P25(2:3)、MIL-101/P25(1:1)、MIL-101/P25(3:2)等复合材料的协同因子均大于 1,尤其是 MIL-101/P25(1:1)的协同因子达到了 1.64。说明,在合适的比例下,复合具有协同增强光催化效率的作用。

为了排除 RhB 的光敏化,我们还做了有可见光但没有催化剂条件下 RhB 的降解实验,结果显示吸光度基本没有变化(图 5b)。这说明,没有光催化剂时,单有可见光不能降解 RhB。同样,在没有光照下

MIL-101/P25(1:1)对 RhB 的降解实验也没有任何效果(图 5c)。这说明,RhB 溶液吸光度的降低(图 5e)不是源于光照下 RhB 的自降解或光催化剂的单纯吸附作用,而是复合材料的光催化降解作用。

同时,为了进一步证实 RhB 的降解并非其光敏化作用,我们还做了针对无色有机污染物(水杨酸)的光催化实验(图 5d)。与降解 RhB 不同的是,P25 对水杨酸的降解效率略高于 MIL-101 对水杨酸的降解效率。但是,MIL-101/P25(1:1)复合材料还是展现出对水杨酸良好的降解效果,其协同因子为 1.96。说明我们制备的复合光催化剂不仅能很好地降解有色有机染料,还能降解无色有机污染物。

2.3 光催化机理分析

如图 6 所示,P25 首先被激发,价带上产生的空穴跃迁到 MIL-101 的价带上。同时,由于 RhB 的光敏作用,RhB 在可见光照下被激发,产生的电子迁移到 P25 的导带上。这样将促进光生电子-空穴的分离。跃迁到 MIL-101 上的空穴将直接参与其上被大量吸附的 RhB 的降解,或者与吸附 H₂O 反应生成的·OH 参与 RhB 降解。同时,P25 导带上激发的电子与 O₂ 反应生成 O₂·⁻,再经过加质子生成 HOO·,

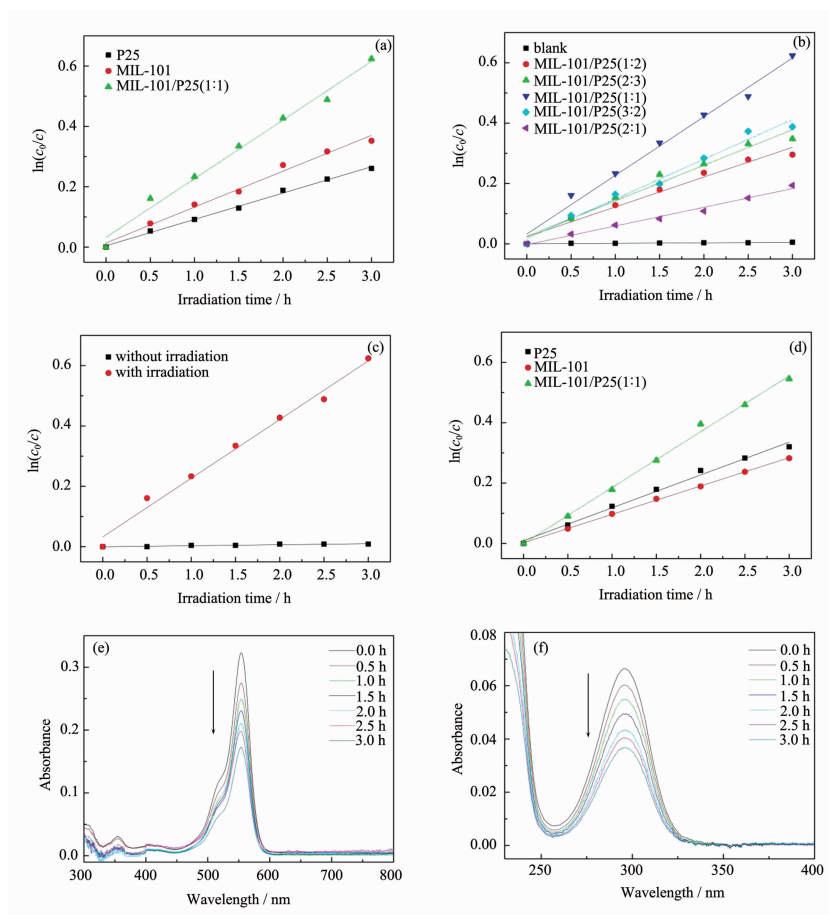


图 5 (a)MIL-101、P25 和 MIL-101/P25(1:1)对罗丹明 B 光催化降解:一级动力学;(b)空白条件(有光、无光催化剂)和不同比例的 MIL-101/P25 复合材料对罗丹明 B 光催化降解:一级动力学;(c)MIL-101/P25(1:1)在无光照或有光照下对罗丹明 B 光催化降解:一级动力学;(d)MIL-101、P25 和 MIL-101/P25(1:1)对水杨酸光催化降解:一级动力学;(e)罗丹明 B 溶液和(f)水杨酸溶液的吸光度随光催化时间的变化曲线

Fig.5 (a) First-order kinetics for the RhB photocatalytic degradation by MIL-101, P25 and MIL-101/P25(1:1); (b) First-order kinetics for the RhB photocatalytic degradation under blank (with irradiation but without photocatalyst) or by MIL-101/P25 composites with the different ratios; (c) First-order kinetics for the RhB photocatalytic degradation by MIL-101/P25(1:1) with or without irradiation; (d) First-order kinetics for the salicylic acid photocatalytic degradation by MIL-101, P25 and MIL-101/P25(1:1); Dependence of absorbance of (e) RhB aqueous solution and (f) salicylic acid aqueous solution on photocatalytic degradation time

表 2 RhB(或水杨酸)光催化降解动力学值

Table 2 Photocatalytic degradation kinetic values for RhB (or salicylic acid)

Organic pollutants	Sample	K_{app} / h^{-1}	$t_{1/2} / h$	Synergistic Factor
RhB	P25	0.087	7.94	/
	MIL-101	0.119	5.83	/
	MIL-101/P25(1:2)	0.099	7.01	0.84
	MIL-101/P25(2:3)	0.128	5.42	1.08
	MIL-101/P25(1:1)	0.194	3.57	1.64
	MIL-101/P25(3:2)	0.132	5.26	1.11
	MIL-101/P25(2:1)	0.062	11.2	0.52
Salicylic acid	P25	0.109	6.36	/
	MIL-101	0.094	7.37	/
	MIL-101/P25(1:1)	0.185	3.74	1.96

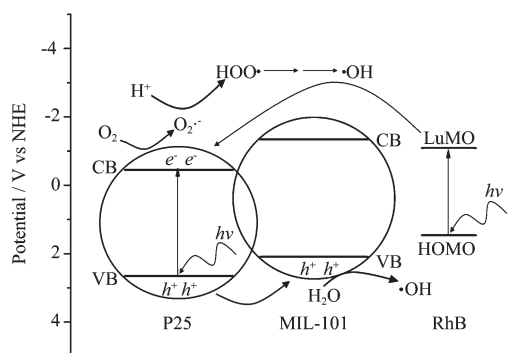


图 6 光降解 RhB 的机理图

Fig.6 Mechanism diagram of the RhB photodegradation

从而进一步反应生成 $\cdot\text{OH}$, 参与 RhB 降解^[23]。而且 MIL-101 巨大的比表面积有利于 RhB 吸附到光催化剂表面, 将显著提高此类非均相的光催化反应。

但是当 MIL-101 在复合材料中的比例过高或过低时都不利于光催化反应。这是由于过高时, 虽然复合材料的比表面积大, 但是球形 P25 与片状 MIL-101 的接触界面少, 多数光生载流子来不及通过界面分离到两个材料的表面就被复合了; 而比例过低时, MIL-101 的结晶不完整, 造成复合材料的比表面积下降, RhB 不能被有效地吸附到光催化剂表面, 从而抑制了光催化反应。所以只有比例合适时, 复合才能带来协同效应。

3 结 论

(1) 以 P25 为原料, 采用水热法合成了 MIL-101/P25 复合材料。MIL-101 呈片状, 部分与 P25 复合在一起。复合后 MIL-101 的稳定性得到提高。

(2) 当 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 P25 的物质的量之比为 1:1 时, 制备的 MIL-101/P25 复合材料对罗丹明 B 的可见光光催化降解活性最高, 光催化协同因子达 1.64。复合材料对无色有机污染物水杨酸同样表现出良好的光催化效果。

(3) 在适当的配比下, 复合具有协同效应。

(4) MOFs 材料大的比表面积以及复合诱导的光生载流子分离作用协同提高了光催化活性。

参考文献:

[1] WU Jun-Min(吴俊明), WANG Ya-Ping(王亚平), YANG

Han-Pei(杨汉培), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**, **26**(2):203-210

- [2] LIU Su-Qin(刘素芹), DAI Gao-Peng(戴高鹏), LIANG Ying(梁英), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2013**, **29**(3):585-589
- [3] Bux H, Liang F Y, Li Y S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(44):16000-16001
- [4] Du J J, Yuan Y P, Sun J X, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, **190**(1/2/3):945-951
- [5] Yu H, Takashi T, Masakazu S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**(39):20848-20853
- [6] Vallet-Regi M, Balas F, Arcos D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**(40):7548-7558
- [7] Wu F, Qiu L G, Ke F, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, **32**:5-8
- [8] Murray L J, Dinc M, Long J R. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**(5):1294-1314
- [9] Hong D Y, Hwang Y K, Serre C, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, **19**(10):1537-1552
- [10] Vallet-Regi M, Balas F, Arcos D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**(40):7548-7558
- [11] Tsuruoka T, Kawasaki H, Nawafune H, et al. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2011**, **3**(10):3788-3791
- [12] Sun Z G, Li G, Liu L P, et al. *Catal. Comm.*, **2012**, **27**:200-205
- [13] Xiang Z, Peng X, Cheng X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(40):19864-19871
- [14] Lim D W, Yoon J W, Ryu K Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, **51**(39):9814-9817
- [15] Zhou G M, Wang D W, Yin L C, et al. *ACS Nano*, **2012**, **6**(4):3214-3223
- [16] Zhong R Q, Zou R Q, Nakagawa T, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**(5):2728-2730
- [17] Glover T G, Sabo D, Vaughan L A, et al. *Langmuir*, **2012**, **28**(13):5695-5702
- [18] Ferey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. *Science*, **2005**, **309**:2040-2042
- [19] Prasanth K P, Rallapalli P, Raj M C, et al. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2011**, **36**(13):7594-7601
- [20] Chen C, Zhang M, Guan Q X, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**, **183**:60-67
- [21] Butler M A. *J. Appl. Phys.*, **1977**, **48**:1914-1920
- [22] Chen X B, Liu L, Yu P Y, et al. *Science*, **2011**, **331**:746-749
- [23] Wu T X, Liu G M, Zhao J C. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**(30):5845-5851