

## 光催化剂 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 的制备及其催化去除 $\text{NO}_x$ 性能影响研究

杨哲涵<sup>1,2</sup>, 张贤明<sup>1</sup>, 杨镇嘉<sup>2</sup>, 雷心<sup>2</sup>

1. 重庆工商大学 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067
2. 重庆工商大学 环境与资源学院, 重庆 400067

**摘要:**光催化作为一种绿色、可持续、低耗费的催化技术,在有效净化大气中低浓度  $\text{NO}_x$  (ppb级),保证空气质量、区域和全球气候方面具有极大的应用潜力;针对现有的无机半导体光催化剂存在的吸附容量小、对低浓度的  $\text{NO}_x$  的吸附速率低和光生电子-空穴易复合导致光催化效率低等问题,提出合成具有超高比表面积及孔隙率的金属有机框架材料(MOF)作为光催化剂去除大气中低浓度  $\text{NO}_x$ ,采用溶剂热法合成不同反应时间的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$  晶体,探究制备时间对催化剂的光催化性能影响;采用 XRD、SEM、FTIR、PL、EPR 和 BET 等对不同  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$  晶体结构、形貌及光催化性能进行分析,并进一步探究其对  $\text{NO}_x$  催化性能与催化制备时间的关系;研究结果表明,制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$  的结晶度、表观形貌、光生电子-空穴复合效率、表面超氧自由基产生量都有一定的影响,对表面官能团种类、光吸收范围、晶格晶面没有影响。制备时间为 24 h、48 h、72 h 的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$  对  $\text{NO}_x$  的净化效率分别为 38.22%、42.24%、32.04%,得出结论:当制备时间为 48 小时  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$  对  $\text{NO}_x$  的催化性能最好,净化效率最优。

**关键词:** $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$  晶体;制备时间;光催化; $\text{NO}_x$  降解

中图分类号:O643 文献标识码:A doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2023.0001.001

### Research on the Preparation of Photocatalyst $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ and Its Performance of Photocatalytic Removal of $\text{NO}_x$

YANG Zhehan<sup>1,2</sup>, ZHANG Xianming<sup>1</sup>, YANG Zhenjia<sup>2</sup>, LEI Xin<sup>2</sup>

1. Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400076, China
2. School of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400076, China

**Abstract:** As a green, sustainable, and low-cost catalytic technology, photocatalysis has great application potential in effectively purifying the atmosphere at low concentrations of  $\text{NO}_x$  (ppb level), ensuring air quality, regional and global climate. The inorganic semiconductor-based photocatalysts have several disadvantages, such as small adsorption capacity, low adsorption rate for low concentration  $\text{NO}_x$ , and easy recombination of photogenerated electrons and holes, resulting in low photocatalytic efficiency. Therefore, this study proposed to synthesize metal-organic frameworks(MOF) material with ultra-high specific surface area and porosity as photocatalysts to remove low-concentration  $\text{NO}_x$  in the atmosphere.  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$  crystals were synthesized by the solvothermal method with different reaction time, and the effect of preparation time on the photocatalytic performance of the catalyst was explored. XRD, SEM, FTIR, PL, EPR, and BET were used to analyze the structure, morphology and photocatalytic performance of different  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$  crystals. The relationship between the  $\text{NO}_x$  catalytic performance and the catalytic preparation time was further explored. The results showed that the preparation time has a certain influence on the crystallinity, apparent morphology, photogenerated electron-hole recombination efficiency, and surface superoxide radical production of  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ . But it has no

收稿日期:2021-03-05 修回日期:2021-05-18 文章编号:1672-058X(2023)01-0001-07

基金项目:重庆工商大学市级科研平台开放基金(KFJJ2019083).

作者简介:杨哲涵(1988—),女,四川巴中人,博士,从事纳米材料及催化应用研究. Email:yzhn89@ctbu.edu.cn.

引用格式:杨哲涵,张贤明,杨镇嘉,等.光催化剂  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$  的制备及其催化去除  $\text{NO}_x$  性能影响研究[J].重庆工商大学学报(自然科学版),2023,40(1):1—7.

YANG Zhehan, ZHANG Xianming, YANG Zhenjia, et al. Research on the preparation of photocatalyst  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$  and its performance of photocatalytic removal of  $\text{NO}_x$  [J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2023, 40(1): 1—7.

effect on the surface functional group type, light absorption range, and lattice crystal plane. The purification efficiencies of  $\text{NH}_2\text{-MIL-125 (Ti)}$  on  $\text{NO}_x$  were 38.22%, 42.24% and 32.04%, respectively, corresponding to the preparation time of 24 hours, 48 hours, and 72 hours. As a result,  $\text{NH}_2\text{-MIL-125 (Ti)}$  prepared under 48 hours showed optimal catalytic performance and purification efficiency.

**Keywords:**  $\text{NH}_2\text{-MIL-125 (Ti)}$  crystal; preparation time; photocatalysis;  $\text{NO}_x$  degradation

## 1 引言

生活生产所产生和排放的氮氧化物( $\text{NO}_x$ ) (包括一氧化氮( $\text{NO}$ )和二氧化氮( $\text{NO}_2$ )),是空气污染的主要成分之一。长时间地吸入  $\text{NO}_x$  超标的空气会导致严重的呼吸系统疾病,严重威胁人类的生命健康,因此有效净化大气中低浓度  $\text{NO}_x$  (ppb级)技术对保证空气质量、区域和全球气候以及人类健康至关重要<sup>[1-4]</sup>。光催化作为一种绿色环保、可以直接通过阳光照射来驱动的技术,在去除 ppb级  $\text{NO}_x$  应用方面具有极大的潜力<sup>[5-7]</sup>。因此,光催化剂作为光催化去除污染物工艺中最重要的物质,引起了研究者的高度关注。随之研究开发了各种各样无机、有机的光催化剂,其中,以  $\text{TiO}_2$  最具有代表性。但是,作为半导体光催化剂, $\text{TiO}_2$  带隙较宽(约为 3.2 eV),太阳能利用率低,且催化活性、稳定性都不尽如人意。为了克服这些缺点,研究者们又花费大量精力对  $\text{TiO}_2$  进行改性,其手段包括元素的掺杂进行能带调控、与其他金属或半导体复合形成异质结增加电荷分离效率、与其他光敏剂进行复合扩宽光吸收范围增强光敏感性等<sup>[9]</sup>。同时,一些传统半导体(如: $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ 等)在光催化中的应用也得到研究<sup>[10]</sup>。此外,无金属半导体光催化剂石墨型碳化氮在 2009 年被报道了,随后研究者将其作为环境友好、价格低廉的新型光催化剂做了深入的研究<sup>[11-13]</sup>。除此之外,利用光敏化和构建异质结的方式,将绝缘体材料改性为光催化剂,其最大的优点是绝缘体材料成本低且储量丰富<sup>[14-16]</sup>。即使目前有众多的光催化剂,但是,这些催化剂的光催化反应依然存在两个主要问题:吸附容量小且对于低浓度的  $\text{NO}_x$  的吸附速率低;光生电子与空穴极其不稳定,在极短的时间里就能复合,使得有效电子或空穴大大减少,导致光催化效率低。研究者需对催化剂本身继续改性或合成制备新型、高效、理想的光催化剂。

金属有机框架(MOFs)是一种将有机配体和含金属节点的次级结构单元构筑成的新型多孔材料<sup>[17-18]</sup>。结构和功能的可设计性及可调控性使得 MOFs 在化学研究领域快速发展,广泛应用在能源、催化、分析等多个领域<sup>[17]</sup>。MOFs 具有超高比表面积及孔隙率,对许多气体具有极大的吸附容量,且孔道形状及尺寸高度可调,在清洁能源储存及污染物吸附脱除等领域具有良好的应用前景<sup>[18-19]</sup>。Yaghi 团队<sup>[20]</sup>合成的 MOF-5

材料,在 295 K 温度下对 VOCs 的饱和吸附量远远大于传统吸附材料(如活性炭、分子筛等)。Ferey<sup>[21]</sup>团队研制的 MIL-101 材料在 303 K 对  $\text{C}_6\text{H}_6$  和  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  的饱和吸附量分别为 936 mg/g、1 462 mg/g,远高于传统吸附材料,且在很低的浓度条件下就能迅速吸附,对于富集环境中低浓度的  $\text{NO}_x$  非常有利。在催化领域,基于 MOFs 特殊构成和功能的可设计性,MOFs 即可作为优良的载体组装功能材料,也可直接作为催化剂参与氧化还原反应,更重要的是在光催化中,通过对 MOFs 官能团的修饰和功能化,能够调控材料对可见光的响应范围。Wang 等<sup>[22]</sup>将 UiO-66 与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  进行复合,合成了核壳结构的催化剂,在可见光下具有优良的产氢效率。Li 等<sup>[23]</sup>通过对  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2@ \text{TiO}_2$  核壳结构催化剂的研究,提出 MOFs 和无机半导体之间的电荷转移能够有效抑制光生电子和空穴的复合。如向 UiO-66 或 MIL-101 材料的配体引入一个氨基,可将其禁带宽度有效地拓展至可见光区。根据理论计,如果引入两个氨基, MIL-101 材料的禁带宽度将由 2.4 eV 进一步减小至 1.3 eV。通过对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$  后合成修饰,引入特定分子碎片,禁带宽度将减小约 0.53 eV,可见光区域的吸收将提高近一倍<sup>[24]</sup>。在此基础之上,还可以通过调控 MOFs 的晶面和形貌来促进光生电子的快速转移和分离<sup>[25-27]</sup>。Hu S 等<sup>[28]</sup>研究不同比例溶剂对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$  形貌影响,光催化降解有机染料发现圆形片状  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$  有更强的降解能力。Sun W 等<sup>[29]</sup>通过控制溶剂比例调控  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$  晶面暴露,制备了 5 种不同形貌和晶面暴露比例的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ ,发现只有(111)暴露的八面体催化还原  $\text{CO}_2$  性能最好。除此之外,大量的文献表明,晶体生长时间对 MOF 催化性能也有一定影响。比如, Li W 等<sup>[30]</sup>将制备时间为 72 小时的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$  应用在胺类物质的光催化氧化中。张英等<sup>[31]</sup>将制备时间为 24 h 的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$  地应用在光催化  $\text{CO}_2$  还原中。可以看出,针对同一种的 MOFs:  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ ,其合成的时间在不同的报道中都不同。而催化剂的制备条件影响了催化剂的晶体结构、形貌、表面官能团等,进而可能会对其催化性能产生影响,而关于制备 MOFs 时晶体生长时间对晶体结构、电子结构的影响的系统研究还未被报道。

基于以上论述,通过合成制备时间为 24 h、48 h、72 h 的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体作为光催化剂,采用 X 射线衍射、扫描电镜、傅里叶红外、光电流测试、电子顺磁共振

和 N<sub>2</sub>等温吸附等手段研究不同 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)晶体的晶型结构、形貌、官能团、电荷分离情况、活性基团的产量以及比表面之间的差异性。同时,利用在不同制备时间的 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)光催化去除 NO<sub>x</sub> 性能测试,探究制备时间对 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)光催化去除 NO<sub>x</sub> 性能的影响。

## 2 实验

### 2.1 实验试剂与仪器

2-氨基对苯二甲酸(AR,质量分数≥98%)购买于阿拉丁试剂公司。钛酸四乙酯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水甲醇、环己烷购买于成都市科龙化工试剂厂。NO<sub>x</sub> 标准气体(100 ppm)购于重庆瑞信气体有限公司。

为了确认不同制备时间催化剂的结晶程度,晶格间距与晶面信息,采用了 X 射线衍射(XRD,日本,Rigaku, D/max RA 型)对样品晶相进行了分析。以 BaSO<sub>4</sub> 为反射标准,采用紫外-可见漫反射(UV-vis DRS, UV2550PC, Shimadzu)分析 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)的光吸收范围。采用氮吸附装置(ASAP 2020,美国)测定所制备的催化剂表面积。采用电子扫描电镜(SEM, JEOL model JSM-6490,日本)表征样品形貌以及样品的尺寸大小。利用荧光分光光度计(FS-2500,日本)测样品荧光性能(PL)。采用传统的三电极(铂丝对电极, Ag/AgCl 参比电极和 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)修饰的 ITO 作为工作电极)在电化学工作站(CHI660E,上海晨华仪器有限公司,中国)上进行光电测试(PL)。采用电子自旋共振仪(EPR: FLS-920,英国)测定活性自由基类型。

### 2.2 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)的制备

在文献报道方法基础上进行修改合成了 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)<sup>[32-33]</sup>。具体步骤如下:将 1.6 g 2-氨基对苯二甲酸和 2 ml Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 添加到含有 DMF(12 ml)和无水 MeOH(3 ml)溶液中。平行制得上述样品三份,分别标记为 S1、S2、S3,室温下磁力搅拌 60 min 后将转移到 3 个 50 ml 高压反应釜中在 150 °C 加热,加热时间分别为 24 h、48 h 和 72 h。待 S1、S2、S3 样品冷却至室温后,将样品转入 10 mL 的离心管中,在 8 000 转速的条件下离心,去除上清液得到 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)。然后将离心管中 DMF 和 MeOH 混合液体,超声分散,再离心洗涤。重复离心洗涤操作 3 次。然后在鼓风干燥箱中温度设置为 60 °C 保持 24 h,干燥后得到亮黄色固体产物。

### 2.3 光催化去除 NO<sub>x</sub> 性能评价

通过监测连续流反应器中 ppb 级 NO(1 ppb = 1 μg/m<sup>3</sup>)不同浓度来对比研究 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)光催化性能。模拟空气成分包括标准 NO、饱和水蒸气和高纯度空气。模拟 NO 的浓度范围为 400 ppb ~ 1 000 ppb,相对湿度为 30% ~ 80%。通过控制不同气路的流量来调节湿度和污染物 NO 浓度。钨灯(150 W)作为

光源。实验操作如下:将 0.2 g NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)超声水分散成均匀的溶液,然后将样品溶液均匀地分散在玻璃圆盘(直径 12 cm)上,再将圆盘放置于恒温干燥箱中,在 60 °C 下使溶剂挥发。将制备好的样品盘放置于矩形连续流反应器中,盖 1 层石英玻璃,使其仅留有进气口和出气口,其中进气口和 NO 气体连通,出气口与碱液尾气处理装置连通。将模拟空气和模拟 NO 分别通入三通阀充分混合,然后将充分混合后的稀 NO 通入反应器中,当吸附和脱附达到动态平衡后开灯。用 NO<sub>x</sub> 分析仪取样,取样间隔时间为 1 分/次,检测并记录 NO<sub>x</sub> 的浓度。NO<sub>x</sub> 的去除率(η)计算公式如下:

$$\eta(\%) = (1 - C/C_0) \times 100\%$$

其中, C<sub>0</sub> 和 C 分别代表开灯前达到动态平衡时的 NO<sub>x</sub> 浓度和开灯后反应器出口处 NO<sub>x</sub> 浓度。

## 3 结果分析

### 3.1 不同制备时间的 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)晶相分析

不同的制备时间可能影响 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)晶体生长,因此,为了研究制备时间对 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)晶体结构的影响,利用 X 射线衍射表征制备时间分别为 24 h(S1)、48 h(S2)、72 h(S3)的 3 种样品的晶体结构。结果如图 1 所示。3 个样品在 6.5 °、9.5 °、11.2 °、13.5 °、16.2 °、17.3 ° 位置都有特征衍射峰,分别对应了(101)、(002)、(211)、(202)、(222)、(312)晶面,该结果和参考文献表述一致<sup>[34]</sup>,表明 3 个制备时间都能够成功地制备出 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)材料晶体。但是,从 3 种晶体的衍射峰的强度可以看出,随着晶体的制备时间增加,所有衍射峰峰值都出现下降趋势,表明制备时间对 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)的结晶度是存在一定的影响。同时可以看出随着制备时间增加,晶面(400)/(004)丰度比和晶面(222)/(221)丰度比有变化,分别呈现出下降和升高的趋势,结果表明制备时间对不同的晶面暴露的比例存些轻微的影响,这也可能导致催化性能的差异。

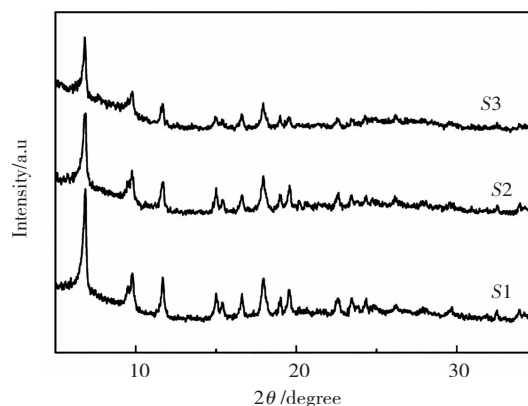


图 1 不同制备时间的 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)晶体的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) crystals prepared at different time

### 3.2 不同制备时间的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的形貌分析

不同的制备时间会影响晶体的生长趋势,从而影响了  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  的形貌。为了研究晶体制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  的形貌的影响,采用了扫描电镜考察不同制备时间下的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体的形貌。实验结果如图 2 所示,图 2(a)、图 2(b) 为不同放大倍数下的制备时间为 24 h 的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  S1 晶体。从图中可以看出,所制备的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体表明粗糙,形状极为不规则,主要是以多边形和球形为主。同时晶体的尺寸不均一,大小差异较大且有团聚现象;图 2(c)、图 2(d) 为制备时间为 48 h 的晶体形貌,从图可看出, S2 表面同样较为粗糙,但是其形状趋于规整,基本都为球型,且尺寸差异较 S1 减小,均匀性较 S1 有改善;图 2(e)、图 2(f) 为制备时间为 72 h 的晶体形貌,从图可看出, S3 的表面依然较为粗糙,保持了晶体的球型结构,但是其尺寸差异较 S2 增加,均一性较 S2 变差。对比 3 种制备时间的形貌图可知,制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体的形状、尺寸、均一性均有影响。

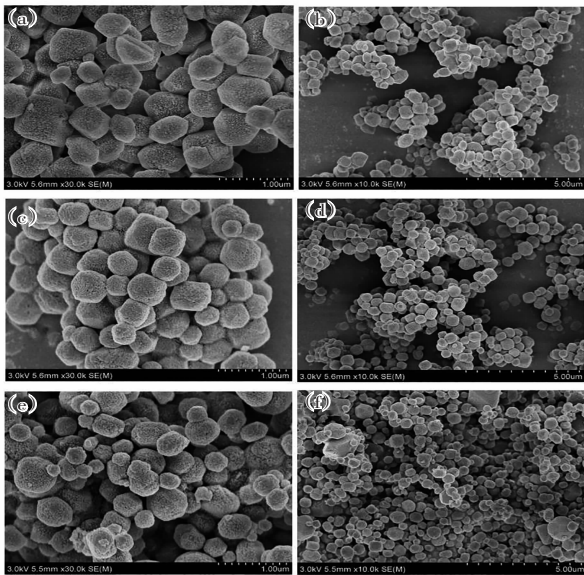


图 2 不同制备时间的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  SEM 图谱:(a-b) 24 h;(c-d) 48 h;(e-f) 72 h  
Fig. 2 SEM patterns of  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  at different preparation time (a-b) 24 h;(c-d) 48 h;(e-f) 72 h

### 3.3 不同制备时间的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的紫外可见吸收光谱分析和红外光谱分析

催化剂对光的吸收范围和禁带宽度是评价催化剂性能的重要指标之一。为了研究不同制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  的吸光范围和禁带宽度的影响,采用了紫外漫反射表征不同制备时间下的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  样品对光的吸收情况。结果如图 3(a) 所示,3 个制备时间的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体主要吸光范围为 200 nm ~ 495 nm,最大吸收波长为 395,并且在 200 nm ~ 325 nm 内

有较强的吸收。对比 S1、S2、S3 吸收曲线,3 个样品的吸收范围和最大吸收波长基本都一致,表明制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  光吸收和价带与导带之间的禁带宽度几乎没有影响。

为了进一步研究制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  的影响,采用了红外光谱分析了 3 种制备时间下的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体的表面官能团。结论如图 3(b) 所示, $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$  是有机配体和金属纳米簇配位而成的框架结构聚合物,因此,在  $3429\text{ cm}^{-1}$  和  $1683\text{ cm}^{-1}$  ~  $1322\text{ cm}^{-1}$  分别出现了  $-\text{OH}$  的伸缩振动峰和苯环上的  $-\text{C}=\text{C}$  及与苯环相连的羧基中含有的  $-\text{C}=\text{O}$  吸收峰,表明在  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体结构中确实含有对苯二甲酸配体。同时,在  $1544\text{ cm}^{-1}$  和  $1411\text{ cm}^{-1}$  出现了红外谱带,该区域是典型的 Ti 配位结构  $-\text{COOH}$  的不对称和对称伸缩振动区的谱带。而在  $748\text{ cm}^{-1}$  处是 MOFs 材料中  $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$  配位键的吸收峰。3 种样品的红外吸收光谱曲线基本一致,表明制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$  表面官能团没有影响。

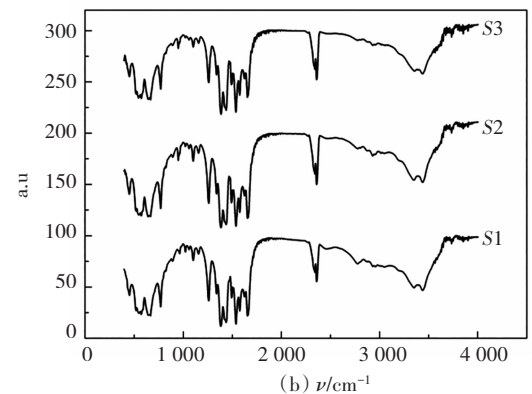
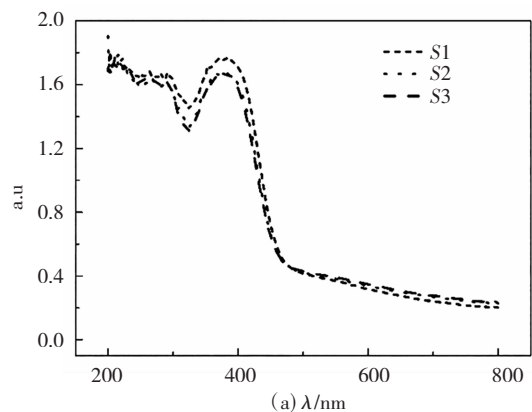


图 3 不同制备时间的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  紫外漫反射图谱 (a) 和 FT-IR (b) 表征

Fig. 3 Ultraviolet diffuse reflection pattern (a) and FT-IR (b) features of  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  at different preparation time

### 3.4 不同制备时间的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的 PL 和光电响应

催化剂的光生电荷分离效率直接决定了  $\text{NO}_x$  的净

化效率。为了研究不同制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  的光生电荷分离效率的影响。采用紫外-可见荧光光谱考察了三种催化剂光生电荷分离情况,结果如图 4(a)所示,因为  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  的光生空穴和电子很容易发生复合,在 470 nm 左右所有样品都出现荧光发射峰。制备时间为 24 h 表出现了最强荧光发射峰(样品 S1),其主要原因是由于 S1 为结晶度最好,高结晶度会促进快速的光生空穴和电子的复合。样品 S2 和 S3(制备时间 48 h 和 72 h)的荧光强度无明显差异,但较 S1 相比有所降低。由此可知,制备时间对光生电子-空穴的复合是有轻微影响,制备时间的增加,样品内部光生空穴和电子的复合率会下降。

为了进一步证实制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  有影响,考察了不同制备时间下的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  的光电流响应。结果如图 4(b)所示,制备时间不同的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  存在轻微的差异,其中制备时间为 48 h 的 S2 样品的光电流较其他两个样品的光电流强,说明 S2 样品的光生电子的复合效率最低,该结果与荧光表征结论一致。

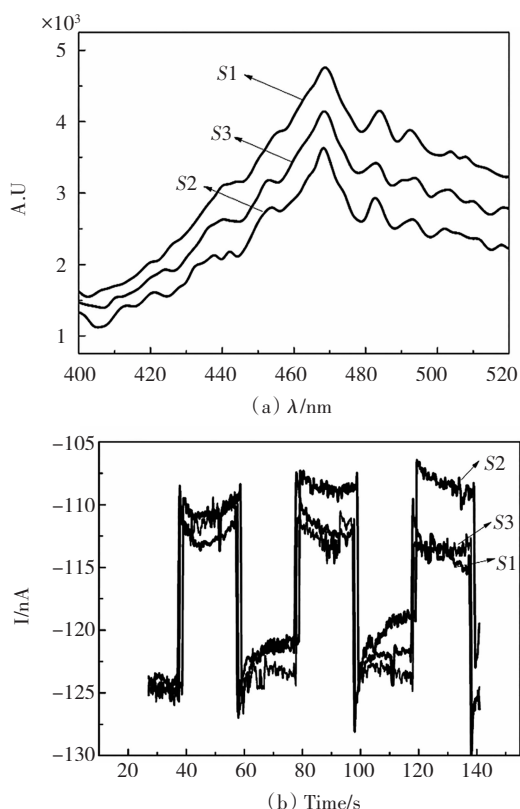


图 4 不同制备时间的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  荧光图谱 (a) 和光电流相应图 (b)

Fig. 4 UV-Vis DRS (a) and PL (b) of

$\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  at different preparation time

### 3.5 不同制备时间的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的 BET 表征

光催化剂的比表面积和孔径结构对催化效率和

$\text{NO}_x$  去除效率都至关重要。为了探究不同制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  的比表面积和孔径结构的影响,采用了  $\text{N}_2$  等温吸附实验考察了 3 种样品的比表面积和孔径结构。结果如图 5 所示,3 种样品的 BET 等温曲线形状均为 IV 型等温线,表明不同制备时间下的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  孔组织结构相似。当相对压力大于 0.9 时,样品 S1、S2、S3 都出现滞后环。在相对压力较低时,S1、S2、S3 样品均主要发生单分子层吸附,随着相对压力的增加,S1、S2、S3 样品均由单分子层吸附逐渐变为多层吸附,而当相对压力大到足以发生毛细管凝聚时,S1、S2、S3 样品的吸附等温线呈现出一个突跃。同时,样品 S1、S2、S3 的平均孔径分别为 19.938 4 nm、19.252 9 nm 和 19.272 5 nm,孔容分别为  $0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.46 \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,说明 3 种制备时间下的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  均为介孔材料。而样品 S1、S2、S3 的比表面积分别为  $898 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $965 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $548 \text{ cm}^2/\text{g}$ ,表明制备时间会影响  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  的比表面积,时间太短和太长都会降低晶体的比表面积。该结果与形貌表征结果一致,随着制备时间增加, $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体从多面体变为球型,其比表面积下降,见图 5。

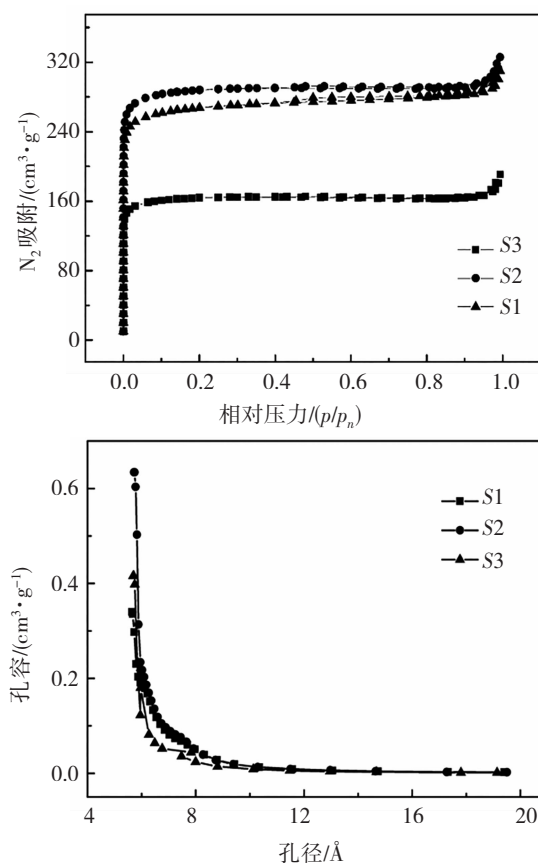


图 5 不同制备时间的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  BET 表征

Fig. 5 BET features of  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  at different preparation time

### 3.6 不同制备时间的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的 ESR 分析

通常,由于自由基在光催化中的关键作用,光催化去除  $\text{NO}_x$  机理主要是在光照后催化剂表面产生具有强氧化作用的超氧自由基或羟基自由基。为了探究制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  光照产生的自由基的量的影响,采用了电子自旋共振捕获技术来检测光照下样品 S1、S2、S3 表面产生活性物种。由图 6 可见,当没有光照时,3 种样品没有 EPR 信号,说明无光照时,催化剂表面不产生超氧自由基。而当将样品置于光照条件下,出现了很强的超氧自由基峰值,这主要是在催化剂表明,光生电子与氧气结合,将氧气还原生成  $\cdot\text{O}_2^-$  ( $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$ )。更重要的是,对比 3 个样品的 EPR 曲线发现,制备时间为 48 h 的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体的超氧自由基的信号比 24 和 72 的信号高,表明制备时间为 48 h 的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体的表明能够产生更多的活性基团。该结果进一步表明催化剂表面活性物质的量与样品制备时间相关。

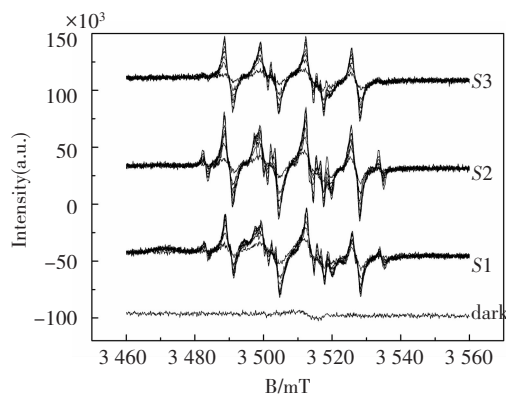


图 6 不同制备时间的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  EPR 表征

Fig. 6 EPR features of  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  at different preparation time

### 3.7 不同制备时间的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的光催化去除 $\text{NO}_x$ 的性能评价

为了进一步探究不同制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  的光催化性能的影响,将 3 种制备时间的样品分别用于光催化去除  $\text{NO}$ 。图 7 是模拟光照射下光催化去除  $\text{NO}$  的性能,从图中看出  $\text{NO}$  的转化率产率前 5-10 分钟内上升非常迅速,且不同制备时间的样品表现出不同的去除效率。制备时间为 24 h 的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  在光照 7 min 后去除效率趋于平稳,其去除率为 38.22%。当延长  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  制备时间为 48 h 后,催化剂对清除  $\text{NO}_x$  效率随之升高到 42.24%。其平衡时间也增加到 10 min。当进一步延长  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  制备时间至 72 h,其催化去除  $\text{NO}$  的效率反而降低至 32.04%,且其催化效率在一段时间后有一定的回升。实验结果表明:在制备 48 h  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  高于催化剂 S1 和 S3(24 h、72 h),EPR 结果可以很好地

解释该活性实验的结果。进一步说明催化剂的制备时间对催化性能有重要的影响。

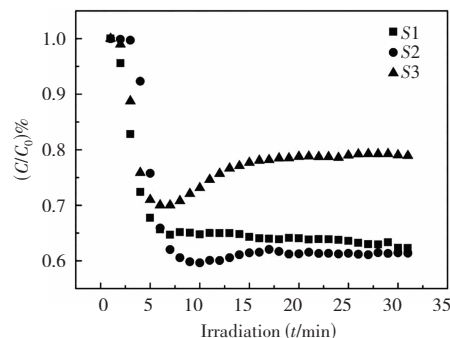


图 7 不同制备时间的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  光催化  $\text{NO}_x$  净化效率

Fig. 7 The efficiency of photocatalytic removal of  $\text{NO}_x$   $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  at different preparation time

## 4 结论

通过调整不同制备时间,合成不同的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体,探究了催化剂制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  光催化去除低浓度的  $\text{NO}_x$  性能的影响。研究表明制备时间越长, $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体结晶度反而越低,晶面丰度的比例也受影响。同时,制备时间会影响  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  的形貌的均一性,制备时间过短和过长都不利于制备形貌均一的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 。此外,制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体光生电子-空穴复合效率和表面超氧自由基产生量都有影响,制备时间为 48 h 的  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  表现出最低的电子-空穴复合效率和最大的材料表面超氧自由基产生量。但是,制备时间对  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  晶体表面官能团种类、光吸收范围、主要的晶面的类型类几乎没有影响。光催化去除  $\text{NO}_x$  的实验表明:制备时间为 48 h  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  对  $\text{NO}_x$  的净化效率为 42.24%,催化性能最好。研究结果表明制备时间对催化剂的物性和催化效率都存在一定的影响。

## 参考文献(References):

- [1] HUANG R, ZHANG Y, BOZZETTI C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, 514(7521): 218—222.
- [2] MISRA C, RUEHL C, COLLINS J, et al. In-use  $\text{NO}_x$  emissions from diesel and liquefied natural gas refuse trucks equipped with SCR and TWC respectively[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(12): 6981—6989.
- [3] SENEQUE M, CAN F, DUPREZ D, et al.  $\text{NO}_x$  selective catalytic reduction ( $\text{NO}_x\text{-SCR}$ ) by urea: evidence of the reactivity of  $\text{HNCO}$ , including a specific reaction pathway for  $\text{NO}_x$  reduction involving  $\text{NO}+\text{NO}_2$ [J]. ACS Catalysis, 2016, 6(7): 4064—4067.
- [4] DONG G, YANG L, WANG F, et al. Removal of nitric oxide through visible light photocatalysis by  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  modified with perylene imides[J]. ACS Catalysis, 2017, 6(10): 6511—6519.

- [5] KATSUMATA H, HIGASHI F, KOBAYASHI Y, et al. Dual-defect-modified graphitic carbon nitride with boosted photocatalytic activity under visible light[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 14873—14882.
- [6] JIANG G, LI X, LAN M, et al. Monodisperse bismuth nanoparticles decorated graphitic carbon nitride: enhanced visible-light-response photocatalytic NO removal and reaction pathway[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 205: 532—540.
- [7] CUI E T, HOU G H, CHEN X H, et al. Selective bonding effect of heterologous oxygen vacancies in Z-scheme Cu<sub>2</sub>O/SrFe<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> heterojunctions for constructing efficient interfacial charge-transfer channels and enhancing photocatalytic NO removal performances[J]. *Langmuir*, 2021, 2(37): 894—907.
- [8] SAJAN C P, WAGEH S, AL-GHAMDI A A, et al. TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed {001} facets for photocatalytic applications[J]. *Nano Research*, 2016, 9: 3—27.
- [9] LIU J, LI Y, KE J, et al. Black Ni O-Ti O<sub>2</sub> nanorods for solar photocatalysis: recognition of electronic structure and reaction mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 705—714.
- [10] YU K, ZHANG C, CHANG Y, et al. Novel three-dimensionally ordered macroporous SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts with remarkably enhanced hydrogen production performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 514—520.
- [11] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8: 76—80.
- [12] XIONG T, CEN W, ZHANG Y, et al. Bridging the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interlayers for enhanced photocatalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(4): 2462—2472.
- [13] YANG S, GONG Y, ZHANG J, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(17): 2452—2456.
- [14] LIU Y, DAI C, MA J, Research progress of vanadate photocatalysts[J]. *Silicate Bulletin*, 2009, 28: 1220—1224.
- [15] MA Y, JIA Y L, JIAO Z B, et al. Hierarchical Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanosheet-built frameworks with excellent photocatalytic properties[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(30): 6655—6658.
- [16] DONG F, XIONG T, SUN Y J, et al. Semimetal bismuth element as a direct plasmonic photocatalyst[J]. *Chemical Communication*, 2014, 50: 10386—10389.
- [17] ZHAO L, ZHAO Z, LI Y, et al. The synthesis of interface-modulated ultrathin Ni(II) MOF/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions as efficient photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Nanoscale*, 2020, 12: 10010—10018.
- [18] FENG X, PI Y, SONG Y, et al. Metal-organic frameworks significantly enhance photocatalytic hydrogen evolution and CO<sub>2</sub> reduction with earth-abundant copper photosensitizers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020 142(2): 690—695.
- [19] DENG X, YANG L, HUANG H, et al. Shape-defined hollow structural Co-MOF-74 and metal nanoparticles@ Co-MOF-74 composite through a transformation strategy for enhanced photocatalysis performance[J]. *Small*, 2019, 15(35): 1902287—1902294.
- [20] EDDAOUDI M, LI H, YAGHI O M. Highly porous and stable metal-organic frameworks: structure design and sorption properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(7): 1391—1397.
- [21] JHUNG S H, LEE J H, YOON J W, et al. Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(1): 121—124.
- [22] WANG R, GU L, ZHOU J, et al. Quasi-polymeric metal-organic framework uio-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(10): 1500037.
- [23] SHAN G, CEN W, QIAN L, et al. A mild one-step method for enhancing optical absorption of amine-functionalized metal-organic frameworks[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 227: 190—197.
- [24] NASALEVICH M A, GOESTEN M G, SAVENIJE T J, et al. Enhancing optical absorption of metal-organic frameworks for improved visible light photocatalysis[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(90): 10575—10577.
- [25] LI R, HU J, DENG M, et al. Integration of an inorganic semiconductor with a metal-organic framework: a platform for enhanced gaseous photocatalytic reactions[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(28): 4783—4788.
- [26] REMIRO-BUENAMANANA S, CABRERO-ANTONINO M, MARTINEZ-GUANTER M, et al. Influence of cocatalysts on the photocatalytic activity of MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> in the overall water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 677—684.
- [27] CHAMBERS M B, WANG X, EIEZAM L, et al. Maximizing the photocatalytic activity of metal-organic frameworks with aminated-functionalized linkers: substoichiometric effects in MIL-125-NH<sub>2</sub> [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(24): 8222—8228.
- [28] HU S, LIU M, GUO X, et al. Effect of titanium ester on synthesizing NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti): morphology changes from circular plate to octahedron and rhombic dodecahedron [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 262: 237—243.
- [29] CHENG X, DAO X, WANG S. Enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity over NH<sub>2</sub> MIL-125(Ti) by facet regulation [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(2): 650—658.
- [30] SUN D, YE L, LI Z. Visible-light-assisted aerobic photocatalytic oxidation of amines to imines over NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164: 428—432.
- [31] MA R, MA D, ZHAO X, et al. Preparation and photocatalytic performance of NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) with different crystal morphologies[J]. *Fine Chemical Engineering*, 2019, 36: 481—486.
- [32] GUO F, GUO J-H, WANG P, et al. Facet-dependent photocatalytic hydrogen production of metal-organic framework NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) [J]. *Chemical Science*, 2019, 10(18): 4834—4838.
- [33] LIU H, ZHANG J, AO D. Construction of heterostructured ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) nanocomposites for visible-light-driven H<sub>2</sub> production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 433—442.
- [34] KHALETSKAYA K, POUGIN A, MEDISHETTY R, et al. Fabrication of gold/titania photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction based on pyrolytic conversion of the metal-organic framework NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) loaded with gold nanoparticles[J]. *Chemical Materials*, 2015, 27(21): 7248—7257.