

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2020.06.014

大孔 ZIF-67 及其超薄衍生生物的光催化 CO₂ 还原研究

林生凤^{1,2}

(1. 福建省建筑科学研究院有限责任公司 福建 福州 350025; 2. 福建省绿色建筑技术重点实验室 福建 福州 350025)

摘 要: 通过调控模板法实现了对大孔 ZIF-67 结晶性和壁厚的可调, 分别制备出单晶、壁厚的大孔 ZIF-67 和弱结晶、超薄二维大孔 ZIF-67 衍生物, 并探究了 Ni²⁺ 负载对光催化还原 CO₂ 的效率及选择性的影响。结果表明, 相比于大孔 ZIF-67 的 CO 产量(3502.5 μmol·h⁻¹·g⁻¹), ZIF-67 衍生的弱结晶、超薄二维大孔 Co 基聚合物有更高的催化活性, CO 产量提高到 5380.0 μmol·h⁻¹·g⁻¹。其高光催化活性可能源于弱结晶性和超薄结构带来的更多暴露晶面和活性位点, 此外, Ni²⁺ 负载并不影响 CO₂ 的还原效率, 在一定范围内负载量的增加可提高其催化选择性。

关键词: 大孔 ZIF-67; 衍生物; 超薄二维结构; 光催化 CO₂ 还原

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)06-0925-10

Photocatalytic CO₂ Reduction Performances of Macroporous ZIF-67 and Its Ultrathin Derivatives

LIN Shengfeng^{1,2}

(1. Fujian Academy of Building Research Co., Ltd, Fuzhou 350025, Fujian, China;

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Green Building Technology, Fuzhou 350025, Fujian, China)

Abstract: The crystallinity and thickness of ZIF-67 can be regulated by controlling the template, resulting in macroporous ZIF-67 single crystals and ultrathin derivatives. The influence of Ni²⁺ on photocatalytic efficiency and selectivity of CO was also studied in the photocatalytic reduction of CO₂. It is found that the microporous ZIF-67 single crystals have a CO productivity of 3502.5 μmol·h⁻¹·g⁻¹, while the ZIF-67-derived ultrathin polymers exhibit largely increased productivity of 5380.0 μmol·h⁻¹·g⁻¹. The high photocatalytic activity of the polymers may be related to their weak crystalline and ultra-thin structure, thus possessing more exposed crystal planes and active sites. In addition, loading of Ni²⁺ has no effect on the efficiency of CO₂ reduction, while an appropriate increase in the content of Ni²⁺ within a certain limit increases the selectivity of CO productivity.

Key words: macroporous ZIF-67; derivative; ultrathin 2D structure; photocatalytic CO₂ reduction

0 引 言

金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)材料是一类通过有机配体和金属之间的配位键自组装形成分子内有孔隙的结晶多孔固体材料^[1-7]。因其独特的多孔性、超高的比表面积等特性,在催化、气体分离与存储、能源转换等领域具有广泛的应用前景。然而,MOFs 本身的孔隙常局限于微孔(< 2 nm),在实际应用中会降低传质效率,也极大地限制了其在大分子反应中的应用。

已有研究表明,在本身微孔结构的基础上设计并制备含有介孔(2-50 nm)或大孔(> 50 nm)的多级孔 MOFs,揭示其孔径大小对材料性能的影响具有重要意义^[8-11]。当前,已研制出大量不同结构的 MOFs 材料,除了保留其自身的微孔结构,还可以通过不同的制备方法得到中空、介孔、大孔等多级孔结构^[12-15]。这样,微孔提供有效密集的吸附、催化位点,介孔或大孔则提供快速的传质路径,使得表面和内部的原子都能参与化学反应。

超薄二维材料与其它常规材料相比,其结构

收稿日期: 2020-07-31。

修订日期: 2020-08-20。

基金项目: 国家自然科学基金(U1905215, 51672046)。

通信联系人: 林生凤(1981-),女,硕士,高级工程师。

Received date: 2020-07-31.

Revised date: 2020-08-20.

Correspondent author: LIN Shengfeng(1981-), Female, Master, Senior engineer.

E-mail: 18098528@qq.com

更具优势,拥有更大的比表面积、更多的暴露晶面以及活性位点,还存在大量不饱和悬挂键,具有高的表面能,这些都赋予了其更为高效的光催化活性^[16-18]。如果能以 MOF 材料作为前驱体,构建分级多孔的大孔二维纳米材料,一方面,孔道结构可打开阻塞的活性表面,充分暴露出活性位点,促进催化底物在孔道里的储存以及扩散,加快催化过程的反应速率、物质传输和电子迁移速率,最终提升材料的催化性能;另一方面,孔道有助于构建自支撑的三维网络结构,从根本上改善甚至解决二维纳米材料自发且不可逆的团聚所导致性能下降问题,实现高效催化^[19-22]。

沸石咪唑酯框架结构材料(Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIFs)是常见的 MOFs 材料,它是一种以 Zn(II)或 Co(II)为金属中心,与咪唑或咪唑衍生物为有机配体构建而成的 MOFs 材料^[23]。其化学稳定性好、且具有多孔性及孔道可调控性。2018 年, Li 课题组^[24]首次提出了一种以构筑聚苯乙烯小球(PS)三维结构为模板的合成策略,同时,辅助以甲醇和氨水为双溶剂,通过硬模板法和可控晶化的制备策略,研制出世界第一个大孔有序阵列的 ZIF-8 单晶多级孔材料。鉴于钴基催化剂在光催化还原 CO₂ 应用中具有适中的 CO₂ 吸附强度、高配位数、不饱和电子轨道和合金特性,表现出优异的催化活性和稳定性而被大量使用^[25,26]。本工作选用了以 Co 为金属中心的 ZIF-67,通过调控模板实现对大孔 ZIF-67 孔结构、结晶性和样品薄厚的可调,制备了两种分级多孔结构即单晶大孔 ZIF-67 和 ZIF-67 衍生的超薄二维大孔 Co 基聚合物。在此基础上,还实现了在光催化性能更好的 Co 基聚合物上掺杂 Ni²⁺,得到 Co、Ni 协同双金属催化剂,在有效提高光催化 CO₂ 还原效率的基础上,进一步提高光催化选择性。

1 实验

1.1 聚苯乙烯(Polystyrene, PS)纳米小球的制备

通过聚合反应制备单分散胶体 PS 小球。首先,在分液漏斗中用 10wt.%NaOH 溶液洗涤 70 mL 苯乙烯后,反复加入去离子水洗涤以除去聚合抑制剂。然后,将苯乙烯加入到装有 500 mL PVP 水溶液的 1 L 三颈圆底烧瓶中,用氮气鼓泡 15 min 后,以 400 rpm 的速率搅拌混合物,并在 90 °C 温度下加热 30 min。随后,将 50 mL K₂S₂O₈ 水溶液快速加入烧瓶中以引发苯乙烯的聚合反应。在该温度

和搅拌速率下保持 24 h 后,得到乳液状产物即为单分散的胶体 PS 小球。

将 PS 小球的乳液状液体倒在预先铺好有机滤膜的抽滤漏斗上,抽滤 12-24 h 后得到饼状产物,用去离子水进一步洗涤后,在 60 °C 下干燥过夜,最后收集到呈 3D 阵列排列的 PS 小球模板。

1.2 单晶有序大孔 ZIF-67 的制备

首先,将 8.15 g Co(NO₃)₂·6H₂O 和 6.75 g 2-甲基咪唑溶解于 45 mL 甲醇溶液中磁力搅拌 15 min,再将单片 3D 阵列 PS 模板浸入上述溶液中 1 h,并真空脱气 10 min,以确保 3D 序阵列 PS 小球之间的所有空间都填充有 ZIF-67 前体溶液。随后,将浸满前体溶液模板在 50 °C 下干燥 4 h 后,置于甲醇/氢氧化胺比例为 1:1 的溶液中浸泡后真空脱气 3 min,将混合溶液在室温下放置 24 h 后收集所得样品并在室温下干燥 6 h。最后,用四氢呋喃(THF)或二甲基甲酰胺(DMF)浸泡 5 d 以除去 PS 小球,期间 THF 或 DMF 12 h 更换一次,并将得到的白色粉末在 110 °C 下干燥过夜,所得粉末为单晶大孔 ZIF-67。

1.3 ZIF-67 衍生的超薄二维大孔 Co 基聚合物的制备

首先,将 8.15 g Co(NO₃)₂·6H₂O 和 6.75 g 2-甲基咪唑分别溶解于 50 mL 甲醇溶液中,磁力搅拌 15 min。然后,取 PS 小球的乳液状溶液 15 mL 于烧杯内进行磁力搅拌,再使用蠕动泵将 ZIF-67 的前驱体溶液 Co(NO₃)₂·6H₂O 甲醇溶液和 2-甲基咪唑溶甲醇溶液以 0.6 mL/min 的速度同时滴加进 PS 小球溶液中,滴加结束后,将获得的溶液以 500 rpm 的速度搅拌 1 h,搅拌结束后将溶液静置 24 h,将溶液用甲醇溶液洗涤三遍,并于 60 °C 真空干燥。最后,用 DMF 溶液将其浸泡 24 h 去模板,冷冻干燥得到 ZIF-67 衍生的超薄二维大孔 Co 基聚合物。

1.4 光催化实验

将 4 mg 催化剂和 8 mg 三联吡啶钌加入到光催化反应器里,并注入 3 mL 乙腈、1 mL 水和 1 mL 三乙醇胺后密封。将反应器搅拌 10 min 后再超声 3 min,使光催化剂分散均匀。使用循环水泵抽走光反应器中的空气,再将 CO₂ 通入。反复几次后,保持 CO₂ 通气 30 min。将光反应器固定于被循环水冷却的石英烧杯中,水温定温 30 °C,使用氙灯光照该溶液,并同时以 500 rpm/min 的速度搅拌。在每个固定反应时间点(1 h)之后,使用气密注射器将抽取光反应器内的气体,并通过气相色谱

(Agilent 7890B)检测气体成分。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构及形貌分析

图 1 分别是两种 PS 小球模板的制备示意图、SEM 形貌图和用这两种模板制备的相应的 ZIF-67 及其衍生物的大孔材料。图 1(a)、(b)分别为通过抽滤法得到的 PS 小球示意图和 SEM 图。图 1(a)内插图图为将 PS 的胶状液体抽滤后,用去离子水进一步洗涤干燥,最后收集得到所需饼状产物。从其对应的图 1(b)的 SEM 图中可以看出,PS 小球排列较为整齐有序。图 1(c)为相应的大孔 ZIF-67 产物,可以看出样品晶粒大小约为 $2\text{ }\mu\text{m}$,并且呈现出近球体状的八面体结构;样品表面和内部分布着许多孔洞,孔径大小为 200 nm 左右,孔洞之间的壁厚约为 $80\text{--}90\text{ nm}$ 左右(图 1(d))。图 1(c)的内插图图为原始实心 ZIF-67 的对比样品。可以看出,原始 ZIF-67 为表面光滑的实心多面体结构。与文献中报到的有序大孔 ZIF-8 单晶材料结构有所不同,单晶大孔 ZIF-67 并未呈现出完整的有序结构,这可能是由于在去模板的过程中,部分 PS 小球没有完全溶解导致孔洞没有完全出现造

成的。此外,多面体也出现了一定程度的扭曲,这可能是由于晶体结晶生长过程中生长不完整导致的。

图 1(e)为 ps 小球在胶体溶液中分布的示意图,内插图为其在烧杯中的白色乳液状胶体。这种方法得到的 PS 小球模板在液体中,所以是无序分布的。图 1(f)为其对应的 PS 小球的 SEM 形貌图,从图中可以看到,样品仍为光滑、均匀的球状形貌,但分布较为杂乱。图 1(g)是通过将 ZIF-67 的前驱体溶液($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液和 2-甲基咪唑甲醇溶液)同时缓慢滴加在含有模板 PS 小球的胶体溶液中,搅拌、静置、洗涤、去模板后通过冷冻干燥得到 ZIF-67 衍生的超薄二维大孔 Co 基聚合物样品。因为 PS 小球乳液胶体中还存在苯乙烯、过硫酸钾、氢氧化钠等组分,与 ZIF-67 前驱体溶液可能会发生反应,因此,最终得到的晶体不再是标准 ZIF-67,而是一种 Co 基的大孔聚合物,将其命名为 Co-Macro。从图中可以看出,当腐蚀掉 PS 小球模板后,原来存在 PS 小球的地方因为被腐蚀而出现 200 nm 左右的孔洞,样品呈现出无序的交联网状的二维大孔结构。通过图 1(h)Co-Macro 样品的 TEM 图可以观察到,样品壁非常薄,大约在 5 nm 以下。

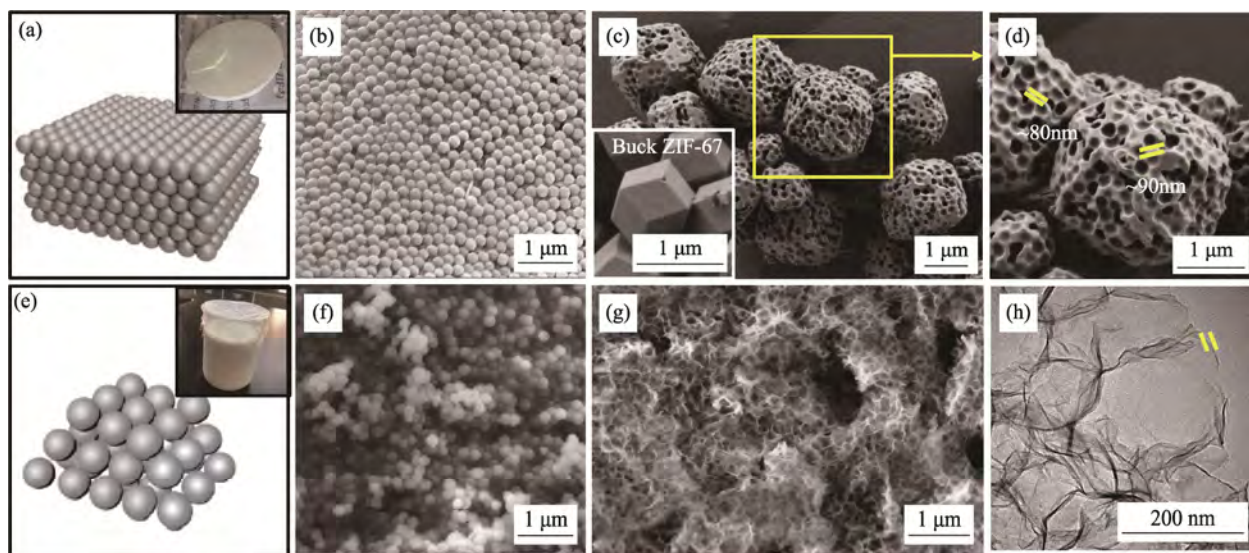


图 1 (a) 通过抽滤法得到的 PS 小球阵列示意图,内插图图为干燥后的饼状 PS 小球, (b) 抽滤后的 PS 小球 SEM 图, (c) 大孔 ZIF-67 的 SEM 图,内插图图为原始实心 ZIF-67 样品, (d) 大孔 ZIF-67 的 SEM 放大图, (e) PS 小球胶体溶液示意图,内插图图为烧杯中的 PS 小球胶体溶液, (f) 胶体溶液中的 PS 小球 SEM 图, (g) 使用 PS 小球胶体溶液为模板制备的 ZIF-67 衍生物, (h) ZIF-67 衍生物的 TEM 图

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the PS template obtained through suction filtration, with the inset showing the cake-like PS template after drying, (b) SEM image of the PS spheres made with suction filtration, (c) SEM image of the macroporous ZIF-67 (with the inset picture showing the buck ZIF-67), (d) Enlarged SEM Image of the macroporous ZIF-67, (e) Schematic diagram of the PS spheres in colloidal solution, (f) SEM image of the PS colloidal solution, (g) SEM and (h) TEM images of the ZIF-67 derivative

图 2(a-c)是样品 Co-Macro 的低倍 TEM 图,从图中可以进一步清晰观察到样品是由卷曲状的超薄二维纳米片联结成的大孔网状结构。这种无序排布的大孔和超薄球壁可能会给样品带来更高的催化活性。图 2(d)是样品的 HRTEM 图,从测量出的晶格条纹间距 0.211 nm 可以确认其对应于 PDF 卡片号 No. 02-0896 的 CoO (200)晶面。值得注意的是,因为样品的超薄性质,CoO 的晶格条纹很有可能是测试 TEM 时样品被高能电子束轰击生成的 CoO,并不是来自样品本身。通过测试 AFM (图 2(e-f))可以分析得到样品的薄厚程度。测试前先将样品强力超声 30 min 后,再测试脱落的碎片部分厚度,得到样品厚度随扫描宽度的趋势图显示表面片层厚度大概在 2-5 nm。由此,本研究实现了样品壁厚从大孔 ZIF-67 的 80-90 nm 左右到超薄样品 Co-Macro 的 2-5 nm 左右的可调。

经过氮气吸附-脱附测试得到的 BET 数据,可以对样品的孔结构进行表征。测得样品 Co-Macro 的比表面积为 68 m²/g,其氮气吸附-脱附测试结果如图 2(g)所示。作为对比,测得其原始 ZIF-67 实心样品的比表面积为 1259 m²/g。这说明原始 ZIF-67 实心样品因含有大量微孔,所以比表面积非常高;但样品 Co-Macro 的大孔结构造成了大量微孔的流失,所以比表面积大幅度下降^[27,28]。图 2(h)为样品的孔径分析图。可以看出,虽然样品因微孔的大量流失导致比表面积大幅度下降,但仍

然存在微孔孔径分布。此外,30-50 nm 左右的孔径分布可能是样品的大量堆叠带来的。

图 3 对两种样品的晶型结构进行分析。如图 3(a)是两种样品的 XRD 图。大孔 ZIF-67 样品峰型尖锐、结晶性好,呈现出标准的 ZIF-67 结晶相,2 θ =7.4°、10.4°、14.8°、16.5°、18.1°、26.8°处,分别与(011)、(002)、(112)、(022)、(222)、(013)晶面对应,由此证实了具有良好结晶性的纯相单晶大孔 ZIF-67 的形成。与此同时,Co-macro 则呈现出弱结晶的物相,这可能是因为 PS 小球溶液里含有苯乙烯、过硫酸钾、氢氧化钠等组分与 ZIF-67 前驱体溶液发生了反应,使最终得到的晶体不再是标准结构的 ZIF-67,而是一种 Co 基聚合物。由此,两种样品的 XRD 测试结果证明了大孔 ZIF-67 和 Co-Macro 的结晶性的不同,实现了对 ZIF-67 结晶性的可调。

图 3(b)是 ZIF-67、Co-Macro 和二甲基咪唑(C₄H₆N₂, ZIF-67 的配体)的 FT-IR 图。从图中可以看出,对比 ZIF-67 和 C₄H₆N₂,Co-Macro 在 692 cm⁻¹和 753 cm⁻¹保留了 ZIF-67 的峰位,对应于咪唑的伸缩震动。此外,也有部分对应的峰位消失,代表 ZIF-67 的部分结构消失。图 3(c)的 XPS 全谱图也证实了这一点。可以看出,ZIF-67 在 781.9 eV、531.6 eV、399.9 eV、284.0 eV 处的四个峰位对应 Co、O、N、C 四个元素,但样品 Co-macro 在 399.9 eV 处的 N 峰消失。这和表 1 中 N 元素在 ZIF-67

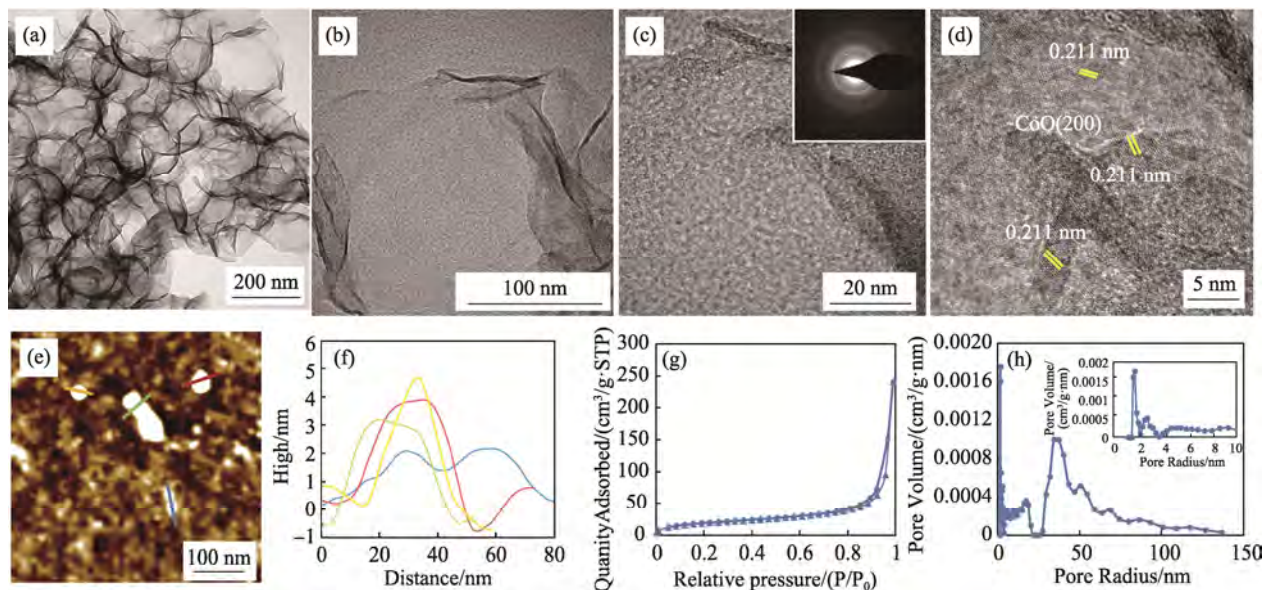


图 2 Co-Macro 的(a-c) TEM 图, (c) 的内插图选区电子衍射图, (d) HRTEM 图, (e) AFM 扫描图; (f) e 图中四个碎片对应的样品厚度曲线, (g) 氮气吸附-脱附等温曲线和(h)孔径分布图(内插图为 0-10 nm 范围内的孔径分布图)

Fig. 2 Properteris of the Co-Macro: (a-c) TEM images, with the inset in panel (c) showing the SAED, (d) HRTEM image, (e) AFM image, (f) the corresponding height profiles, (g) N₂ adsorption-desorption isotherms and (h) pore size distribution (with the inset showing the pore size distribution in the range of 0-10 nm)

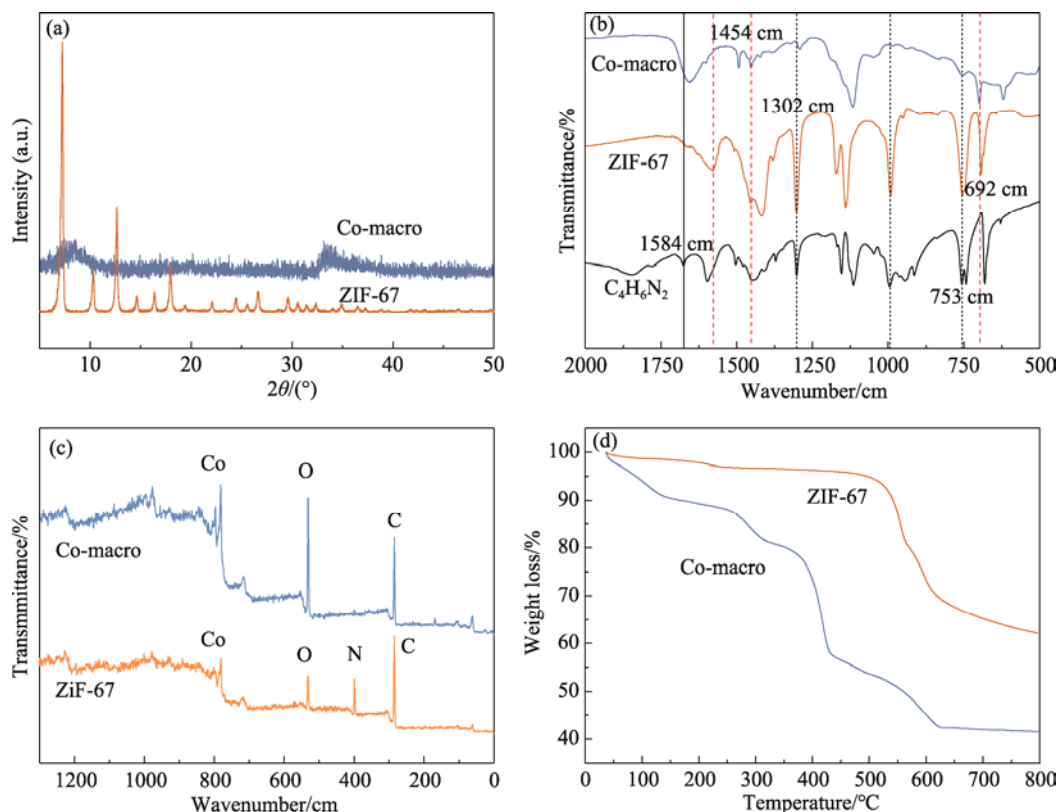


图 3 ZIF-67 和 Co-Macro 的(a) XRD 图, (b) FT-IR 图, (c) XPS 全谱图和(d)热重分析图

Fig. 3 (a) XRD pattern, (b) FT-IR pattern, (c) XPS full spectrum and (d) thermogravimetric curves of ZIF-67 and Co-Macro

表 1 ZIF-67 和 Co-Macro 的 Co% (wt.%), N% (wt.%), O% (wt.%)和 C% (wt.%)元素含量

Tab. 1 Specific data of Co% (wt.%), N% (wt.%), O% (wt.%) and C% (wt.%) of ZIF-67 and Co-Macro

Sample	Co% (wt.%)	N% (wt.%)	O% (wt.%)	C% (wt.%)
ZIF-67	9.32	24.36	10.35	55.97
Co-Macro	27.03	0	20.87	52.10

中含量占 24.36 %, 但在 Co-macro 中含量为 0 相一致。图 3(d)是两个样品的热重分析曲线, 可以看出, 相比单晶大孔 ZIF-67 来说, Co-macro 样品的热稳定性有所下降, 这可能是因为超薄结构的样品更容易在加热条件下崩塌造成的。

2.2 光催化性能测试

为了验证大孔结构的优越性, 使用 [Ru(bpy)₃]Cl₂(bpy = 2,2'-联吡啶)作为光敏剂和三乙醇胺(TEOA)作为电子供体, 分别研究了原始实心 ZIF-67(记为 buck ZIF-67)、单晶大孔 ZIF-67 和 Co-Macro 的光催化 CO₂ 还原活性, 结果如图 4 所示。图中分别显示了 4 mg buck ZIF-67、大孔 ZIF-67 和 Co-Macro 催化剂样品在光催化体系中 1 h 内的 CO 和 H₂ 的产量的比较。其中 buck ZIF-67 光催化还原 CO₂ 得到的 CO 产量为 10.04 μmol, H₂ 产量为 13.38 μmol; 大孔 ZIF-67 样品光催化还原 CO₂

得到的 CO 产量有 14.01 μmol(可换算为 3502.5 μmol·h⁻¹·g⁻¹), H₂ 产量高达 31.35 μmol, 样品对 CO 的选择性为 30.9%; 对于样品 Co-Macro, 光催化还原 CO₂ 性能有所提高, CO 产量提高到 21.52 μmol(可换算为 5380.0 μmol·h⁻¹·g⁻¹), 同时 H₂ 的产量也有所抑制, 降低到 26.96 μmol, 样品对 CO 的选择性提高到 44.4%。由此可得, BuckZIF-67 的 CO₂ 还原性能最低, 大孔样品(ZIF-67)性能有所提高, 大孔超薄样品(Co-Macro)的性能最好。由此证明了大孔样品尤其是大孔超薄样品性能的优越性。

2.3 Ni²⁺负载对光催化性能的影响

以上结论初步验证了具有超薄二维大孔结构的样品 Co-Macro 的 CO₂ 还原性能优于单晶大孔 ZIF-67, 提高了 1.54 倍; 同时选择性也有所提高。这种性能的提高可以归结于超薄二维大孔材料拥

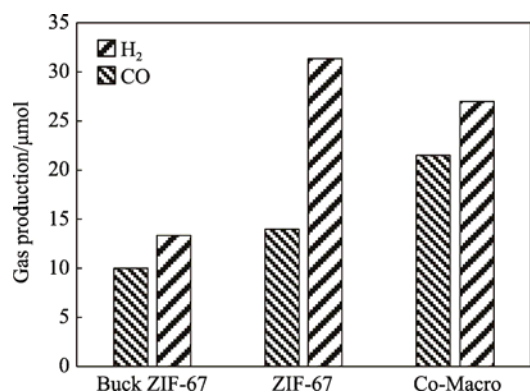


图 4 原始实心 ZIF-67、大孔 ZIF-67 和 Co-Macro 的 CO₂ 还原性能测试

Fig. 4 CO₂ reduction performances of buck ZIF-67, macroporous ZIF-67 and Co-Macro

有更多的暴露晶面、活性位点以及大量不饱和悬挂键，具有高的表面能^[29-31]；从结构来讲，Co-Macro 因为其非晶态结构，催化剂的表面原子配位高度不饱和，有利于反应物的吸附；另一方面，非晶态结构容易产生缺陷位，而这些缺陷大多数都能成为催化反应的活性位点^[32-34]。以上这些原因都赋予了超薄二维大孔材料 Co-Macro 更为高效的光催化活性。

为了进一步提高样品的选择性，将 Co-Macro

样品浸泡在一定浓度的氯化镍溶液中，得到 Ni/Co-Macro 样品。从图 5(a)SEM 图中可以看出，样品仍然保持着二维片状组成的大孔交联网状结构；从图 5(b-d)TEM 中可以看出，样品超薄的形态仍然保持，但选区电子衍射环新出现了对应于 Ni(OH)₂ 的(111)、(100)的晶面。与此对应的是，图 5(e) HRTEM 中晶格条纹除了来自于 CoO 的(200)晶面的晶格间距 0.211 nm 外，还出现了对应于 Ni(OH)₂ 的(011)晶面。此外，XPS 的分析也进一步证实了 Ni(OH)₂ 的存在。图 5(f)可以观察到 Ni²⁺ 的峰，可以排除物相不是 NiOOH；图 5(g)中 O 的峰位分析中，也没有观察到来自于 529 eV 晶格氧的峰，进一步排除了物相不是 NiO 或 Ni₂O₃。由此，可以进一步确认 Ni(OH)₂ 的存在。

图 6(a)是样品 Co-Macro 和样品 Ni/Co-Macro 的光催化效率对比图。两个样品 CO 产量基本保持不变，但 Ni/Co-Macro 样品的产氢量大大减少，对 CO 的选择性由 44.4%再次提高到 76.3%。图 6(b)是光催化反应条件的探索。当反应体系不存在光敏剂 Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O 时，没有 CO 和 H₂ 生成，说明催化反应的顺利进行必须需要光敏剂提供电子；当反应体系中没有催化剂时，反应只有 H₂ 的析出，因为体系中含有光敏剂 Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O

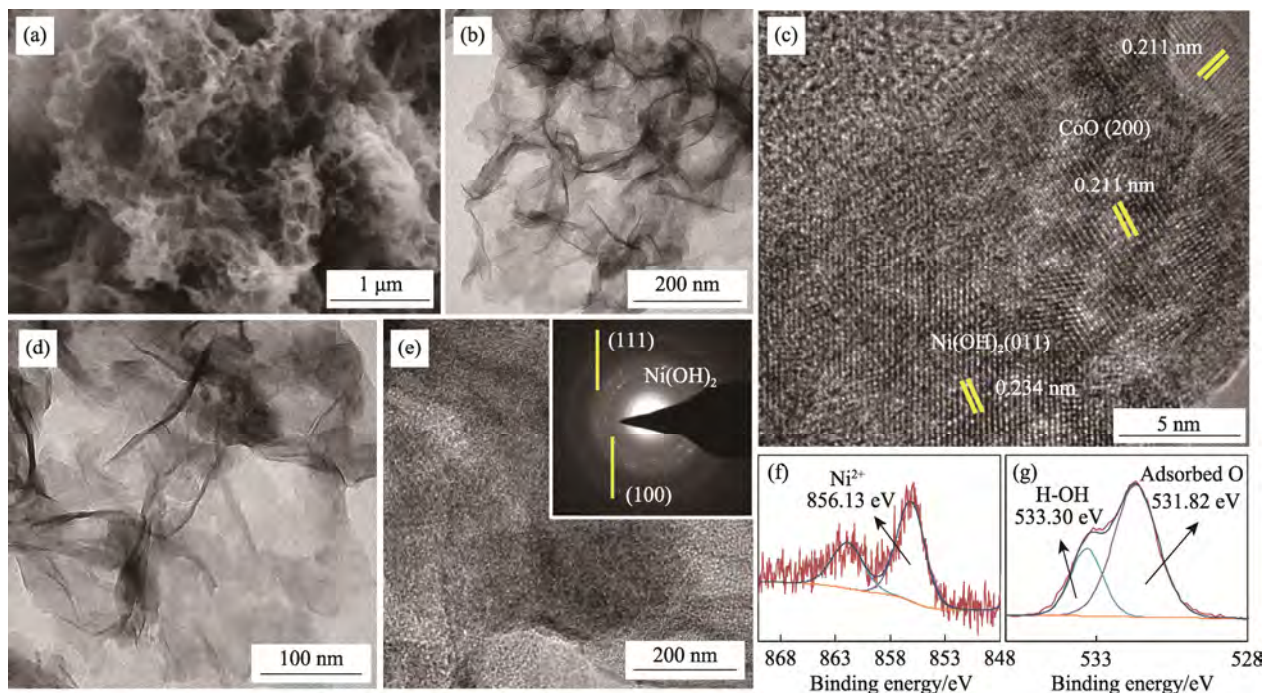


图 5 Ni/Co-Macro 的(a) SEM 图，(b-d) TEM 图，(d) 的内插图选区电子衍射图，(e) HRTEM 图，

(f) Ni 元素 XPS 精细图谱，(g) O 元素 XPS 精细图谱

Fig. 5 Characterization results of the Ni/Co-Macro: (a) SEM image, (b-d) TEM images with the inset in panel (d) showing the selected area electron diffraction, (e) HRTEM, (f) the high-resolution XPS spectrum of Ni and (f) refined XPS spectrum of O

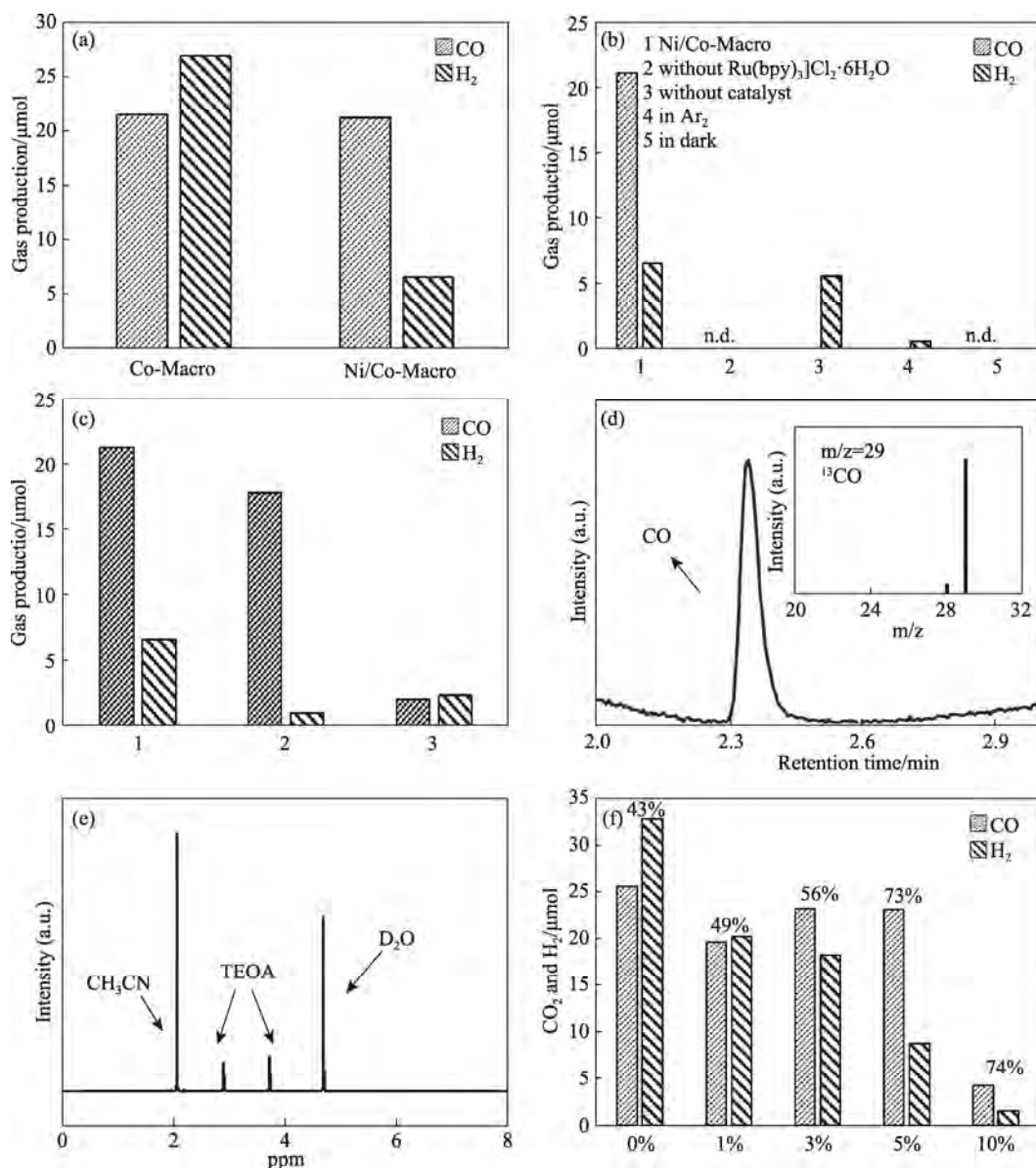


图 6 (a) Co-Macro 和 Ni/Co-Macro 光催化还原 CO_2 性能比较, (b) 光催化反应条件的探索, (c) 光催化还原 CO_2 的循环实验, (d) 催化反应后气体的质谱分析(插图为气质联用谱图), (e) 光催化还原体系中的液相产物测定,

(f) Co-Macro 在不同浓度氯化镍溶液中浸泡的系列样品的 CO_2 还原性能对比

Fig. 6 (a) CO_2 photocatalytic reduction performances of the Co-Macro and Ni/Co-Macro, (b) Exploration of photocatalytic reaction conditions, (c) Cyclic experiments of photocatalytic reduction of CO_2 , (d) Mass spectrometry of the gas after catalytic reaction (with the inset showing the GC/MS spectrum data), (e) ^1H NMR spectrum of the liquid phase from the reaction system, (f) CO_2 reduction performances of a series of samples immersed in different concentrations of nickel chloride solution

所导致光诱导电子只能产生氢气; 通过在相同的反应条件下用 Ar_2 代替 CO_2 来研究 CO_2 在反应中的参与, 反应 2 h 后, 并没有检测到 CO , 但是有些许 H_2 生成, 这是由于反应溶液中含有光敏剂 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 在没有 CO_2 的情况下, 光诱导电子只能促进 H_2 的产生。由此可证明所生成的 CO 的碳来源于 CO_2 , 而不是反应溶液里面的有机物。将反应器放置在没有光照环境下搅拌反应 2 h, 可以检测到, 在没有光照的情况下, 既没有 H_2 的产生,

也没有 CO 的生成, 由此可以说明, 在这个体系里 CO_2 的催化还原是通过光来驱动的。

图 6(c) 的循环实验显示了 Ni/Co-Macro 循环反应 3 次后 CO_2 光催化还原性能。由图可知, 第 2 次循环活性相比第 1 次仅有轻微的降低, 但第 3 次循环性能大大下降, 这可能归因于催化剂崩塌和光敏剂分解的副产物覆盖使催化剂失活。

图 6(d) 是为了确认所产生的 CO 的来源, 通过使用 $^{13}\text{CO}_2$ 作为反应气体碳源进行的同位素标定

实验。 $m/z=29$ 处的峰表明系统产生的气体 ^{13}CO 源自反应气体 CO_2 , 这说明了最终生成的 CO 来自反应物 CO_2 气体, 而不是光催化系统中其它有机物质的分解。

为了进一步确认光催化还原体系中的产物, 可以通过 $^1\text{H-NMR}$ 光谱分析光催化反应后的溶液中的物质, 从图 6(e)中可以看出, 光催化反应以后的液相中只有反应溶液乙腈(CH_3CN)和电子牺牲剂三乙醇胺(TEOA)以及作为 $^1\text{HNMR}$ 测量标准溶液重水(D_2O), 且没有检测到来源于 CO_2 的液态烃产物如 CH_3OH 、 HCHO 和 HCOOH , 由此可说明光催化体系对 CO_2 还原生成 CO 的高度的选择性。

为了探究 Ni 的含量对样品催化性能和选择性的影响, 本文还设计了一系列对比实验, 将样品 Co-Macro 浸泡在含有不同浓度氯化镍的乙醇溶液中, 溶液浓度分别为 1%、3%、5%、10%。图 7(a-c)分别为样品浸泡在 1%、3%、5%氯化镍乙醇溶液

中常温搅拌 8 h 后的 SEM 图, 它们都还保持着超薄的大孔交联网状结构; 但当氯化镍乙醇溶液浓度提高到 10%后, 原始的超薄片表面因为附着 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 而加厚(图 7(d))。图 6(f)是泡在不同浓度的氯化镍乙醇溶液中搅拌 8 h 后所有样品的 CO_2 还原性能对比图。从图中可以看到, 当浓度小于 7%时, 样品的 CO_2 还原性能基本保持一致, 但 H_2 产量从左到右依次降低, 选择性逐步提高。当氯化镍溶液浓度达到 10%后, CO_2 还原活性大幅度降低。原始的超薄 Co-Macro 已经被大量的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 覆盖, 片层变厚, 可能覆盖了活性位点从而导致性能的下降。

表 2 是 5 个对比样品的 EDS 能谱数据(原子百分比)。表中数据可见, 随着溶液氯化镍浓度提高, Ni 的含量也在逐步提高。在 1%、3%、5%、10%氯化镍乙醇溶液中浸泡过 8 h 的样品 Ni 的含量分别是 1.64wt.%、2.12wt.%、4.78wt.%和 13.45wt.%,

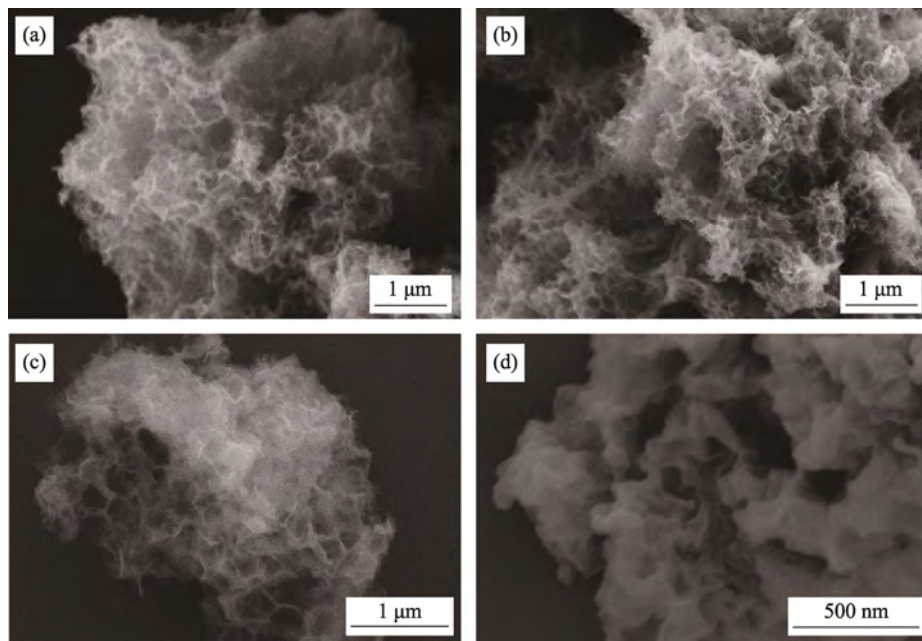


图 7 浸泡在(a) 1% , (b) 3% , (c) 5%和(d) 10%氯化镍溶液中的 Co-Macro

Fig. 7 Co-Macro immersed in nickel chloride solutions with different concentrations: (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% and (d) 10%

表 2 对比样品的 Co% (wt.%), Ni% (wt.%), O% (wt.%)和 C% (wt.%)元素含量

Tab. 2 Specific data of Co% (wt.%), Ni% (wt.%), O% (wt.%) and C% (wt.%) in the samples

Sample	Co% (wt.%)	Ni% (wt.%)	O% (wt.%)	C% (wt.%)
Co-Macro	27.03	0	20.87	52.10
1 %Ni/Co-Macro	10.98	1.64	24.32	61.69
3 %Ni/Co-Macro	10.75	2.12	23.51	59.92
5 %Ni/Co-Macro	11.47	4.78	20.26	60.62
10 %Ni/Co-Macro	3.21	13.45	16.53	60.40

但 Co 的含量却在逐步减少。结合 ICP 的数据(质量百分比), Co-Macro 中 Co 的质量比为 2.459wt.%, 在氯化镍溶液中浸泡后, 5%Ni/Co-Macro 中的 Co 的质量比减少到 1.891wt.%, Ni 质量比为 0.754wt.%. 可能是因为部分 Co 离子和 Ni 离子发生了离子交换。

3 结 论

本文主要研究了通过调控模板实现对大孔 ZIF-67 壁厚和结晶性的可调, 分别制备了单晶大孔 ZIF-67 和 ZIF-67 衍生的超薄二维大孔 Co 基聚合物材料 Co-Macro 样品。光催化 CO₂ 还原性能测试证明, 样品 Co-Macro 光催化还原 CO₂ 性能更好。在此基础上, 通过将其浸泡在不同浓度的氯化镍溶液中得到双金属 Ni/Co-Macro 样品, 探究了 Ni²⁺ 含量对样品光催化还原 CO₂ 催化活性和选择性性能的影响。

(1) 相比于单晶、壁厚的大孔 ZIF-67 的 CO 产量(3502.5 μmol·h⁻¹·g⁻¹), ZIF-67 衍生的弱结晶、超薄二维大孔 Co 基聚合物 Co-Macro 有更高的催化活性, CO 产量提高到 5380.0 μmol·h⁻¹·g⁻¹。因为 Co-Macro 具有超薄结构和无定型结晶相, 可能会带来更多的暴露晶面、活性位点和缺陷位, 这些缺陷大多数都能成为催化反应的活性位点; 另外, 无定型结构的原子配位高度不饱和特性也更有利于反应物的吸附。以上这些原因都赋予了 Co-Macro 有更高效的光催化活性。

(2) 为了进一步提高样品的选择性, 还将 Co-Macro 浸泡在不同浓度的氯化镍溶液中, 得到了 Ni²⁺ 含量不同的 Ni/Co-Macro 样品。经过进一步测试分析可以确定 Ni(OH)₂ 物相的存在。在合适的 Ni²⁺ 浓度下, 样品仍然可以保持超薄二维片状组成的大孔交联网状结构, 且大大提高了 CO₂ 还原的选择性。

(3) 通过对比一系列 Ni²⁺ 含量不同的 Ni/Co-Macro 样品的光催化还原 CO₂ 性能可知, 适当提高 Ni²⁺ 浓度有利于加强样品的选择性, 但浓度太高会导致样品超薄结构表面的活性位点被 Ni(OH)₂ 覆盖, 催化活性降低。

参考文献:

- [1] YAGHI O M, LI G, LI H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1995, 378(6558): 703-706.
- [2] LI H, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1999, 402(6759): 276-279.
- [3] ZHOU H C, LONG J R, YAGHI O M. Introduction to metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 673.
- [4] ROWSELL J L C, YAGHI O M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2004, 73(1): 3-14.
- [5] ZHANG Z, CHEN Y, XU X, et al. Well-defined metal-organic framework hollow nanocages [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(2): 429-433.
- [6] PANG M, CAIRNS A J, LIU Y, et al. Synthesis and integration of Fe-soc-MOF cubes into colloidosomes via a single-step emulsion-based approach [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10234-10237.
- [7] AMELOOT R, VERMOORTELE F, VANHOVE W, et al. Interfacial synthesis of hollow metal-organic framework capsules demonstrating selective permeability [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(5): 382-387.
- [8] YUAN S, ZOU L, QIN J S, et al. Construction of hierarchically porous metal-organic frameworks through linker labilization [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-10.
- [9] DUAN C, LI F, LUO S, et al. Facile synthesis of hierarchical porous metal-organic frameworks with enhanced catalytic activity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334, 1477-1483.
- [10] DUAN C, LI F, ZHANG H, et al. Template synthesis of hierarchical porous metal-organic frameworks with tunable porosity [J]. *RSC advances*, 2017, 7(82): 52245-52251.
- [11] YUE Y, QIAO Z A, FULVIO P F, et al. Template-free synthesis of hierarchical porous metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(26): 9572-9575.
- [12] ABDELHAMID H N, ZOU X. Template-free and room temperature synthesis of hierarchical porous zeolitic imidazolate framework nanoparticles and their dye and CO₂ sorption [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(5): 1074-1084.
- [13] WANG Y, LI L, DAI P, et al. Missing-node directed synthesis of hierarchical pores on a zirconium metal-organic framework with tunable porosity and enhanced surface acidity via a microdroplet flow reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(42): 22372-22379.
- [14] HU Z, PENG Y, TAN K M, et al. Enhanced catalytic

- activity of a hierarchical porous metal-organic framework CuBTC [J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(37): 7124-7129.
- [15] KOO J, HWANG I C, YU X, et al. Hollowing out MOFs: hierarchical micro-and mesoporous MOFs with tailorable porosity via selective acid etching [J]. *Chemical Science*, 2017, 8(10): 6799-6803.
- [16] MENG Z, STOLZ R M, MENDECKI L, et al. Electrically-transduced chemical sensors based on two-dimensional nanomaterials [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(1): 478-598.
- [17] ZHANG X, ZHANG Z, WU D, et al. Computational screening of 2D materials and rational design of heterojunctions for water splitting photocatalysts [J]. *Small Methods*, 2018, 2(5): 1700359-1700368.
- [18] DENG D, NOVOSELOV K S, FU Q, et al. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures [J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(3): 218-230.
- [19] RAN J, GUO W, WANG H, et al. Metal-free 2D/2D phosphorene/g-C₃N₄ van der waals heterojunction for highly enhanced visible-light photocatalytic H₂ production [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(25): 1800128-1800134.
- [20] LU Q, YU Y, MA Q, et al. 2D transition-metal-dichalcogenide-nanosheet-based composites for photocatalytic and electrocatalytic hydrogen evolution reactions [J]. *Advanced Materials*, 2018, 28(10): 1917-1933.
- [21] LIU Q, CHEN T, GUO Y, et al. Ultrathin g-C₃N₄ nanosheets coupled with carbon nanodots as 2D/0D composites for efficient photocatalytic H₂ evolution [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 193(15): 248-258.
- [22] YU Y, PENG Z, GUO L, et al. The design of TiO₂ nanostructures (nanoparticle, nanotube, and nanosheet) and their photocatalytic activity [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(24): 12727-12733.
- [23] WU H, ZHOU W, YILDIRIM T. Hydrogen storage in a prototypical zeolitic imidazolate framework-8 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(17): 5314-5315.
- [24] SHEN K, ZHANG L, CHEN X, et al. Ordered macro-microporous metal-organic framework single crystals [J]. *Science*, 2018, 359(6372): 206-210.
- [25] LI C, TONG X, YU P, et al. Carbon dioxide photo/electroreduction with cobalt [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(28): 16622-16642.
- [26] WANG L, WANG L, ZHANG J, et al. Selective hydrogenation of CO₂ to ethanol over cobalt catalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(21): 6104-6108.
- [27] WEI J, CHENG N, LIANG Z, et al. Heterometallic metal-organic framework nanocages of high crystallinity: an elongated channel structure formed in situ through metal-ion (M = W or Mo) doping [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(46): 23336-23344.
- [28] WEI J, CHEN Y, ZHANG H, et al. Hierarchically porous S-scheme CdS/UiO-66 photocatalyst for efficient 4-nitroaniline reduction [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(1): 78-86.
- [29] GE J, WEI P, WU G, et al. Ultrathin palladium nanomesh for electrocatalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(13): 3435-3438.
- [30] LI X, SUN Y, XU J, et al. Selective visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction to CH₄ mediated by atomically thin CuIn₅S₈ layers [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(8): 690-699.
- [31] ZUO Q, LIU T, CHEN C, et al. Ultrathin metal-organic framework nanosheets with ultrahigh loading of single Pt atoms for efficient visible - light - driven photocatalytic H₂ evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(30): 10198-10203.
- [32] WANG Q, XUE X, LEI Y, et al. Engineering of electronic states on Co₃O₄ ultrathin nanosheets by cation substitution and anion vacancies for oxygen evolution reaction [J]. *Small*, 2020, 16(24): 2001571-2001578.
- [33] DUAN Y, YU Z Y, HU S J, et al. Scaled-up synthesis of amorphous nifemo oxides and their rapid surface reconstruction for superior oxygen evolution catalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(44): 15772-15777.
- [34] GENG Z, KONG X, CHEN W, et al. Oxygen vacancies in ZnO nanosheets enhance CO₂ electrochemical reduction to CO [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(21): 6054-6059.