

金属有机骨架材料 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的制备 及其光催化性能研究

张晓东¹, 董寒¹, 赵迪¹, 崔立峰¹, 王欣²

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院 环境与低碳科学研究中心, 上海 200093; 2. 大连自然博物馆, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 以三水硝酸铜为铜源, 通过调控水热温度合成出高结晶度的金属有机骨架 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 材料。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和热重 (TG) 手段对所制备的样品进行表征, 同时以甲基橙和罗丹明 B 作为目标降解物研究 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 材料的光催化性能。光催化降解结果显示: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 材料对罗丹明 B 有较好的降解效率, 水热温度对 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 材料的结构及光催化效率影响较大, 水热温度为 140℃ 制备的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 样品具有较高的光催化效率。这主要是由于高的结晶度可以产生更多的光生电子空穴对和提供更多的反应活性位, 这将在处理环境污染物方面有着巨大的潜在的应用前景。

关键词: 金属有机骨架; $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$; 光催化; 水处理; 罗丹明 B

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1672-643X(2015)04-0035-03

Study on preparation and photocatalytic property of metal organic framework material $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

ZHANG Xiaodong¹, DONG Han¹, ZHAO Di¹, CUI Lifeng¹, WANG Xin²

(1. Environment and Low - Carbon Research Center, School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Dalian Natural History Museum, Dalian 116023, China)

Abstract: Metal organic framework material $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ was successfully prepared by using $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as copper source by hydrothermal method. The paper used the means such as XRD, SEM, and TG to characterize the synthesized samples and took methyl orange and Rhodamine B as target degradation substance to study the property of photocatalyst of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. The result indicated that there are better degradation effect of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ material on Loudanming B. The hydrothermal temperature has great impact on the structure of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ and photocatalyst effect. The sample $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ has higher photocatalytic efficiency when the hydrothermal temperature is 140℃. Which mainly attributes to that the high crystallinity can produce more photogenerated electron hole pairs and reaction active sites. The experiment has broadened development of photocatalyst technology in control field of environment pollution.

Key words: metal organic framework; $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$; photocatalytic; water treatment; Rhodamine B

1 研究背景

随着工业的发展, 净化废水越来越引起政府和各行业部门的重视^[1]。对于一些难降解的生化废水, 例如造纸和染料污水, 仍缺乏行之有效的技术方法。因此, 水质的净化是人们研究的重点^[2]。目前, 处理废水的方法主要有膜分离法、絮凝法、电化学方法、离子交换法等^[3-4], 但这些方法都存在运

行费用高、产生废物等缺点。相比较而言, 光催化氧化法具有诸多优点: 可将有机物完全分解矿化, 在常温常压下反应, 操作简易, 能耗低^[5]。因此, 科研人员一直寻找在可见光或太阳光下高效进行废水处理的新型材料。

最近, 一类被称为“金属有机骨架 (Metal Organic Frameworks、MOFs) 材料”的有机-无机杂化多孔材料受到了广泛关注, 成为新材料领域的研究热点

收稿日期: 2015-01-19; 修回日期: 2015-03-20

基金项目: 上海市青年科技英才扬帆计划项目 (14YF1409900); 沪江基金研究基地项目 (B14003、D14004)

作者简介: 张晓东 (1986-), 男, 辽宁法库人, 博士, 副教授, 主要从事环境催化材料的制备和性能研究。

与前沿之一^[6]。MOFs 材料主要是由芳香酸或碱的氮、氧多齿有机配体,通过配位键与无机金属中心杂化形成的立体网络结构晶体,其与沸石的孔结构相近,因其骨架具有柔韧性,亦被称为“软沸石”。与传统的多孔材料相比,具有多种优点:MOFs 材料种类多,功能性强;MOFs 材料具有大的比表面积和孔隙率,比表面积通常在 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上,远远大于分子筛及碳基材料^[7];MOFs 材料孔尺寸可调控性强。目前,具有高的比表面积、大孔隙率和功能性孔道的 MOFs 材料在气体储存、吸附分离、光电催化等领域展现出潜在的应用前景^[8-9]。近几年来,研究者利用 MOFs 良好的吸附、分离性能和光催化能力,对水中多种物质的分离进行研究,并显示出良好的处理效果,为废水净化技术提供了新的技术储备^[10-11]。

$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 是一种典型的 MOFs 材料,呈现规整的八面体晶体结构,晶粒大小为 $2 \sim 20 \mu\text{m}$,在其骨架结构中存在大量高度分散的潜在催化活性中心^[12]。本文以三水硝酸铜为铜源,通过调控水热温度合成出高结晶度的金属有机骨架 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 材料。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和热重 (TG) 手段对所制备的样品进行表征,同时以甲基橙和罗丹明 B 作为目标降解物研究 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 材料的光催化性能。

2 实验部分

2.1 金属有机骨架材料 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的制备

实验所用材料为 1,3,5-苯三甲酸 (H_3BTC)、三水硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),其均为分析纯,购于上海国药集团化学试剂有限公司。实验中所用的溶液均由高纯水配制而成。

$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 材料的制备方法如下^[12]:将 1.9664 g H_3BTC 溶于 20 mL 乙醇中混合搅拌至溶解;将 4.48 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 去离子水中搅拌至溶解;上述两者溶液混合搅拌 30 min ,装入高压反应釜中分别在 $100, 120, 140^\circ\text{C}$ 下晶化 24 h ,冷却后用去离子水和乙醇混合溶液洗涤 3 次,样品置于烘箱内 100°C 干燥 12 h ,得到晶体 $\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$ 。

所制备的样品分别标记为 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 - 100$, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 - 120$ 和 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 - 140$,其中数字 $100, 120$ 与 140 分别表示水热温度。

2.2 仪器设备

XRD 表征是在 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪中进行,辐射源为 Cu 靶,测试条件采用:管压 30

kV ,管流 30 mA ,连续扫描,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ 。样品的微观形貌由 Philips 公司的 XL30FEG 场发射扫描电子显微镜获得。采用 Shimadzu 公司的 UV2600 型紫外-可见分光光度计测定催化剂的吸收光谱,波长扫描范围为 $200 \sim 800 \text{ nm}$ 。样品比表面积 (BET) 的测定采用美国康塔有限公司的 Quantachrome Autosorb IQ-2MP 型物理分析仪。样品在 110°C 真空处理 24 h ,吸附介质为氮气。

2.3 光催化降解实验

光催化降解实验在 Phchem III 型光催化仪器 (北京纽比特科技有限公司) 上进行。量取 50 mL , 5 mg/L 的罗丹明 B 或甲基橙溶液于 80 mL 石英试管中,加入一定量的光催化剂,光照之前先在暗反应条件下磁力搅拌 30 min ,使得催化剂达到吸附平衡。模拟太阳光由 500 W 氙灯提供,打开氙灯后每隔 30 min 取样一次,离心去除混合液中的固体颗粒后取上层清液在紫外可见分光光度计上测量吸光度。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 材料的表征

图 1 为不同水热温度条件下 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 材料的 XRD 图。由图 1 可见,随着煅烧温度的增加, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 的晶体衍射峰越来越强,直到温度升到 140°C , $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 - 140$ 的出峰位置和峰型和文献^[12-13]基本相同,这说明高温有利于形成晶体。此外,在图中没有看到明显的 CuO 和 Cu_2O 的特征峰,这说明 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 材料经过洗涤处理后,基本干净,没有 CuO 和 Cu_2O 杂质。 N_2 吸附-脱附等温线分析结果显示, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 - 140$ 的 Langmuir 比表面积高达 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。结果表明,高温下所合成的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 材料是一种典型的金属有机骨架 (MOFs) 材料。

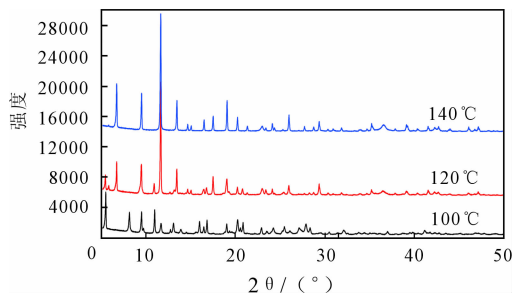


图 1 不同水热温度下 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 材料的 XRD 图

图 2 为 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 - 140$ 样品的 SEM 图,由图 2 可以看出, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 - 140$ 材料晶型比较规整,以正八面体为主,没有发现棕红色颗粒,说明样品中

没有 Cu₂O 颗粒,这和前面的 XRD 结果相一致。

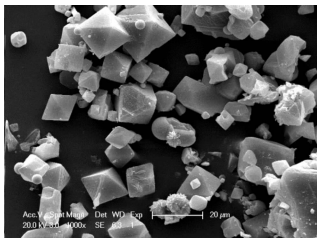


图2 Cu₃(BTC)₂-140 样品的 SEM 图

图3为Cu₃(BTC)₂-140样品的失重曲线,由图3可以看出,在40~150℃范围内出现明显的失重峰,这主要是由于Cu-BTC样品物理吸附的水分子和乙醇的脱除。另外,在150~300℃范围内,有一个持续的重量减少过程,主要是由于Cu₃(BTC)₂晶体中心金属Cu²⁺配位水分子的脱除。当温度继续升高超过300℃,有一个明显的失重峰,这是由于Cu₃(BTC)₂样品骨架结构的破坏导致的。所以制备的Cu₃(BTC)₂-140样品表现出较好的热稳定性,能够应用净化环境中的一些污染物。

3.2 Cu₃(BTC)₂ 材料的光催化性能

图4为所制备的样品在模拟太阳光照射下光催

化降解甲基橙染料的结果。结果显示,在太阳光照射下,空白的甲基橙水溶液基本没有降解,这说明甲基橙染料十分稳定。向溶液中加入Cu₃(BTC)₂材料后,光照时间180 min,甲基橙水溶液浓度有所降低,但3个样品之间的差距非常小。这说明材料几乎无法降解甲基橙。

图5为所制备的样品在模拟太阳光照射下光催化降解罗丹明B染料的结果。和前面的活性结果相一致,在太阳光照射下,空白的罗丹明B水溶液基本没有降解,这说明罗丹明B染料也十分稳定。向溶液中加入Cu₃(BTC)₂材料后,光照时间180 min,罗丹明B降解速度明显加快,而且,随着晶化温度的升高,Cu₃(BTC)₂材料表现出更高的光催化性能,这可能是样品结晶度越高,在相同条件下可以产生更多的光生电子空穴对。另外,Cu₃(BTC)₂-140样品对罗丹明B的吸附量最大,这说明其有较强的吸附能力,也说明高的结晶度可以提供更多的反应活性位,这些活性位点可以参与光催化反应。因此,Cu₃(BTC)₂-140样品表现出高的光催化性能。Cu₃(BTC)₂材料能够降解罗丹明B,甲基橙不容易被降解,这可能和染料的结构有关。

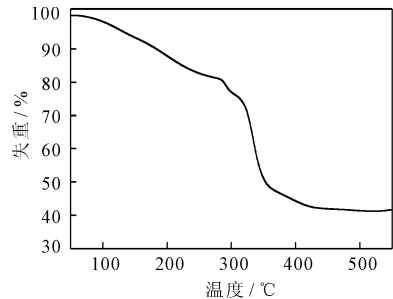


图3 Cu₃(BTC)₂-140 样品热重曲线

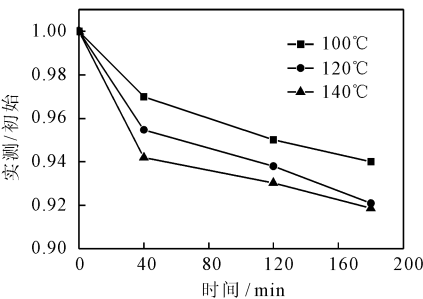


图4 光催化降解甲基橙

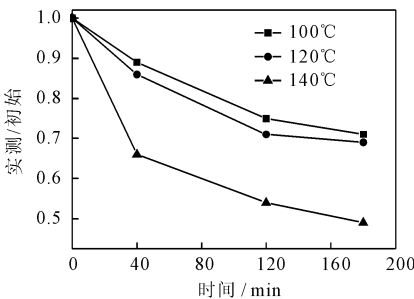


图5 光催化降解罗丹明B

4 结 语

本文以三水硝酸铜为铜源,通过调控水热温度合成了3种Cu₃(BTC)₂材料,表征结果显示,Cu₃(BTC)₂-140样品晶型比较规整,以正八面体为主,表现出较好的热稳定性。光催化降解甲基橙和罗丹明B结果表明,180min太阳光照射后,Cu₃(BTC)₂-140样品表现出高的光催化降解罗丹明B的能力,这主要是由于高的结晶度可以产生更多的光生电子空穴对和提供更多的反应活性位。在后续的研究中,可以采取对金属骨架材料Cu₃(BTC)₂进行修饰等措施,以提高其对染料的吸附性能及光催化活性。

参考文献:

[1] 童敏曼,赵旭东,解丽婷,等. 金属-有机骨架材料用于废水处理[J]. 化学进展,2012,24(9):1646-1655.

[2] 谢运超,常飞,陈娟,等. 水热法制备Bi₃O₄Cl及其光催化降解罗丹明B的研究[J]. 水资源与水工程学报,2013,24(6):95-97+101.

[3] Pophali G R, Hedau S, Gedam N, et al. Treatment of refractory organics from membrane rejects using ozonation [J]. Journal of Hazardous Material, 2011, 189(1-2): 273-277.

[4] Huebra M, Elizalde M P, Almela A. Hg(II) extraction by LIX 34. Mercury removal from sludge[J]. Hydrometallurgy, 2003, 68(1-3): 33-42.

- 13(4):12–18.
- [41] Lehtoranta Jouni, Heiskanen Anna-Stiina, Pitkänen Heikki. Particulate N and P characterizing the fate of nutrients along the estuarine gradient of the River Neva (Baltic Sea) [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2004, 61(2): 275–287.
- [42] 董红霞. 环境废水中硫化物的电化学测定与治理[D]. 西安: 西安理工大学, 2005.
- [43] Calleja Maria Li, Marbà Núria, Duarte Carlos M. The relationship between seagrass (*Posidonia Oceanica*) decline and sulfide porewater concentration in carbonate sediment [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2007, 73(3–4): 583–588.
- [44] 李素珍, 夏星辉, 张菊. 不同河流水体颗粒物对硝化过程的影响[J]. *环境化学*, 2007, 26(4): 419–424.
- [45] Oglesby Ray T. Effects of controlled nutrient dilution on a eutrophic lake [C] // *Advances in Water Pollution Research, Proceeding of the fourth International Conference held, Prague*, 1969: 747–757.
- [46] Welch E B, Barbiero R P, Bouchard D, et al. Lake trophic state change and constant algal composition following dilution and diversion [J]. *Ecological Engineering*, 1992, 1(3): 173–197.
- [47] Welch E B, Patmont C R. Lake restoration by dilution: Moses lake, Washington [J]. *Water Research*, 1980, 14(9): 1317–1325.
- [48] Hu Weiping, Zhai Shuijing, Zhu Zecong, et al. Impacts of the Yangtze River water transfer on the restoration of Lake Taihu [J]. *Ecological Engineering*, 2008, 34(1): 30–49.
- [49] Hosper Harry, Meyer Marie – Louise. Control of phosphorus loading and flushing as restoration methods for Lake Veluwe, The Netherlands [J]. *Hydrobiological Bulletin*, 1986, 20(1–2): 183–194.
- [50] 王小雨. 底泥疏浚和引水工程对小型浅水城市富营养化湖泊的生态效应[D]. 长春: 东北师范大学, 2008.
- [51] Amano Yoshimasa, Sakai Yusuke, Sekiya Takumi, et al. Effect of phosphorus fluctuation caused by river water dilution in eutrophic lake on competition between blue – green alga *Microcystis aeruginosa* and diatom *Cyclotella* sp. [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(11): 1666–1673.
- [52] Zhai Shuijing, Hu Weiping, Zhu Zecong. Ecological impacts of water transfers on Lake Taihu from the Yangtze River, China [J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(4): 406–420.
- [53] Hu Liuming, Hu Weiping, Zhai Shuhua, et al. Effects on water quality following water transfer in Lake Taihu, China [J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(4): 471–481.
- [54] 吴洁, 王锐, 俞剑莹, 等. 西湖引水治理后的底栖动物群落[J]. *环境污染与防治*, 1999, 21(5): 25–29.
- [55] Li Yiping, Acharya Kumud, Yu Zhongbo. Modeling impacts of Yangtze River water transfer on water ages in Lake Taihu, China [J]. *Ecological Engineering*, 2011, 37(2): 325–334.
- [56] Wu Xiaodong, Kong Fanxiang, Chen Yuwei, et al. Horizontal distribution and transport processes of bloom – forming *Microcystis* in a large shallow lake (Taihu, China) [J]. *Limnologia-Ecology and Management of Inland Waters*, 2010, 40(1): 8–15.
- [57] 董娜. 白洋淀湿地生态干旱及两库联通补水分析[D]. 保定: 河北农业大学, 2009.

(上接第37页)

- [5] 洪勇, 王树林, 李来强, 等. Zn 纳米粒子/ZnO 纳米棒的光催化降解特性[J]. *上海理工大学学报*, 2010, 32(2): 159–162 + 173.
- [6] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 673–674.
- [7] Spokoyny A M, Kim D, Sumrein A, et al. Infinite coordination polymer nano – and microparticle structures [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1218–1227.
- [8] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1477–1504.
- [9] Farrusseng D, Aguado S, Pinel C. Metal-organic frameworks: Opportunities for catalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(41): 7502–7513.
- [10] Mahata P, Madras G, Natarajan S. Novel photocatalysts for the decomposition of organic dyes based on metal-organic framework compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(28): 13759–13768.
- [11] Du Jingjing, Yuan Yupeng, Sun Jiaxin, et al. New photocatalysts based on MIL – 53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2011, 190(1–3): 945–951.
- [12] Schlichte K, Kratzke T, Kaskel S. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 73(1–2): 81–88.
- [13] Zhao Yue, Zhong Chongli, Liu Changjun. Enhanced CO oxidation over thermal treated Ag/Cu – BTC [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 38(15): 74–76.