

光催化 CO₂ 静电纺丝 MOF 膜的制备与性能研究

林鹏飞¹, 何欣平¹, 吴东云¹, 董晨曦², 赵磊³, 伊春海¹, 郭佳鑫^{1*}

- (1. 西安交通大学 化学工程与技术学院, 西安 710049;
2. 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 西安 710065;
3. 盐城职业技术学院 纺织服装学院, 盐城 224005)

摘要: 金属有机骨架(MOFs)因其在多相催化中的应用而受到广泛的关注,但是与反应混合物的分离效果差限制了其实际应用. MOFs 薄膜在光催化分解污染物方面有着广泛的应用,但在光催化 CO₂ 领域很少有报道,所以制备适合光催化 CO₂ 高效还原的 MOFs 薄膜十分有必要. 本研究通过静电纺丝将 ZIF-67 混纺在聚丙烯腈(PAN)纳米纤维膜(NFMs)内,再进行热稳定处理,得到 SZIF-67/PAN NFMs,表征了其形貌特征、化学成分、光催化性能以及光电性能等. 结果表明, SZIF-67/PAN NFMs 由于可见光响应的改善、光热转化能力和耐溶剂能力的提高,对 CO₂ 的还原表现出优异的可见光驱动光催化活性,CO 生成速率达到 12 000 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,重复使用 3 次后光催化性能仍保持在 85.4%. 此外,还提出了 CO₂ 全面光还原的可能机理:光敏剂通过可见光激发产生电子注入 SZIF-67/PAN NFMs 中 Co 活性点位,吸附在 Co 活性点位上的电子进一步转移到 CO₂ 上并与质子形成 CO. 最后 CO 从 NFMs 上解吸,实现光催化 CO₂ 到 CO 的转化.

关键词: MOFs; ZIF-67; 热稳定; 静电纺丝; 膜; 光催化; CO₂ 还原

中图分类号: TQ028; X701 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0017-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.003

能源低碳转化和高效利用,是构建“清洁、低碳、安全、高效”的新型能源体系、实现“碳达峰、碳中和”目标的必由之路和根本保障. CO₂ 被认为是温室气体的主要成分,导致了全球变暖的问题,将 CO₂ 还原为各种高附加值的化学产品(如甲烷、甲醇、一氧化碳和甲酸)在化学领域受到了极大的关注和挑战,可以通过光/电化学方法实现并解决上述两个问题,为能源储存提供一种方便的手段^[1-6]. 光催化还原 CO₂ 为清洁能源生产有价值的碳氢化合物燃料提

供了很好的潜力.

金属有机骨架(MOFs)是一类由金属离子或金属簇与有机配体合成的新型多孔材料,具有超高的比表面积、可调节的有序多孔结构、较高的 CO₂ 吸附性、与聚合物的良好相容性和高度的可设计性等优点^[7-9]. 近年来,多种光催化还原 CO₂ 的 MOFs 被开发,其中,由咪唑酸盐配体和过渡金属阳离子组成的沸石咪唑酸盐骨架(ZIFs)具有明确的可调形态和均匀的孔径,由于其在反应过程中具有极高的化

收稿日期: 2023-12-07; 修改稿收到日期: 2023-12-27

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2023-JC-ZD-26)

第一作者简介: 林鹏飞(1992-),男,山东潍坊人,博士研究生,从事静电纺丝先进光催化纳米纤维膜的制备与应用研究.

* 通讯作者, E-mail: jxguo@xjtu.edu.cn

引用本文: 林鹏飞,何欣平,吴东云,等. 光催化 CO₂ 静电纺丝 MOF 膜的制备与性能研究[J]. 膜科学与技术,2024,44(4):17-27.

Citation: Lin P F, He X P, Wu D Y, *et al.* Preparation and performance study of electrospun MOF membrane for photocatalytic CO₂ reduction[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 17-27.

学和热稳定性以及对 CO_2 的高吸附能力,已作为还原 CO_2 的最佳非均相助催化剂之一^[10-11]。但粉末催化剂存在光散射、反应后难以回收等缺点,限制了其实际应用。与粉末催化剂相比,膜材料可以解决反应过程中的光散射和颗粒回收困难相关的问题^[12]。

静电纺丝技术是一种简便制备具有特定化学和物理性能纳米纤维膜(NFMs)的方法。在光催化过程中,三维网状结构膜具有较大的比表面积、高孔隙率、抗聚集性和纤维可修饰等特性^[13],有利于催化剂大面积参与反应。近年来,通过结合 MOFs 晶体和聚合物制备 MOFs NFMs 方法到了越来越多的关注,但是主要集中在气体吸附分离与水中污染物降解等方面^[14-17],目前还未见用于光催化还原 CO_2 的 MOFs NFMs 的报道出现。因为光催化 CO_2 还原体系往往以乙腈为溶剂,这对于许多热稳定性和耐溶剂性差的有机静电纺聚合物纤维支架是不利的。静电纺丝 PAN NFMs 的热稳定性是制备聚丙烯腈基碳纤维过程中极为关键的一步^[18]。在 PAN 的热氧化稳定(TOS)过程中,通过环化、脱氢、氧化摄取等一系列反应,形成由 40%(摩尔分数,下同)吡啶酮环、30%萘啶环和 20%氢萘啶环组成的阶梯状结构^[19-21]。因此,热稳定 PAN (SPAN)纳米纤维的强度大大提高,同时 SPAN 纳米纤维在各种有机溶剂中具有绝对不溶性和耐热性。考虑到乙腈会使 PAN NFMs 溶胀,笔者通过混纺 ZIF-67 和 PAN 再经过热稳定处理的方法设计制备了一种高效强光催化性能的 SZIF-67/PAN NFMs 用于 CO_2 还原。以期能为静电纺丝 MOFs NFMs 材料的设计开发及其应用于 CO_2 还原提供一种新的途径。

1 实验部分

1.1 材料

所有试剂均从商业来源购买,未进一步纯化。聚丙烯腈(PAN, $M_w \sim 150\,000$)购自 Sigma-Aldrich 公司;硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、乙腈、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_4 购自上海麦克林生化科技有限公司;TEOA、2-甲基咪唑(2-MeIM)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和乙醇(EtOH)购自上海阿拉丁生化科技有限公司。

1.2 溶剂热法合成 ZIF-67

首先将 2 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 12 mmol 2-甲基咪唑分别溶于 30 mL 和 10 mL 甲醇中。然后在剧烈搅拌的情况下,将 2-甲基咪唑溶液缓慢加入

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中。2 种溶液完全混合后形成了紫色的沉淀,置于室温下静置 24 h。最后将紫色粉末离心分离,在乙醇中反复洗涤,60 °C 真空干燥过夜。

1.3 ZIF-67/PAN NFMs 的制备

将 1 g PAN 溶解于 10 mL DMF 中,在 60 °C 下磁力搅拌 6 h,直到 PAN 完全分散。然后加入 0.3 g 的 ZIF-67,在 60 °C 下搅拌 4 h,得到静电纺丝前驱体。静电纺丝过程是在 15 cm 的收集距离处施加高正电压(25 kV)进行的。注射速率固定为 1 mL/h。最后将得到的膜在 60 °C 下干燥过夜。

1.4 SZIF-67/PAN 和 SPAN NFMs 的制备

将 ZIF-67/PAN 和 PAN NFMs 置于马弗炉中,室温加热至 280 °C,升温速率 4 °C/min,保温 1 h 后取出室温冷却,记为 SZIF-67/PAN 和 SPAN NFMs。

1.5 表征

采用配备 Cu K α 辐射的岛津衍射仪进行 X 射线粉末衍射(XRD)测试。在 Nicolet IS50 光谱仪上记录傅里叶变换红外光谱。X 射线光电子能谱(XPS)用 Thermo Scientific K-Alpha 光谱仪测试,采用单色化 Al K α 源,通能恒定为 50 eV,结合能的精度在 0.1 eV 以内。利用 TESCAN MAIA3 LMH 扫描电子显微镜(SEM)对制备的膜进行形貌表征。用贝仕德分析仪测定 N_2 吸附-解吸等温线。采用带 150 mm 积分球的 PE Lambda950 分光光度计测量紫外-可见漫反射光谱。用爱丁堡 FLS9 光谱仪记录光致发光(PL)光谱。

1.6 光催化 CO_2 还原

光催化 CO_2 还原反应在 100 mL 石英反应器中进行,反应器顶部有照射窗。反应温度由循环水系统控制在环境温度(25 °C)。光源为 300 W 氙灯,覆盖 400 nm 截止滤光片。反应器中加入 10 mg 膜,10 mg 光敏剂 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 mL 牺牲还原剂(TEOA), 10 mL 乙腈和 5 mL H_2O 。在光照射前,用 50 mL/min 的 CO_2 填充石英反应器 20 min,以去除反应器中的空气。照明后进入反应器的 CO_2 流速设定为 20 mL/min。反应器的出口与气相色谱(GC)相连,每 15 min 进样 1 次,进样时间 30 s。根据式(1)计算 CO 或 H_2 产率 Y (mol)随时间的变化。

$$Y = \int_0^t \frac{C \times 10 \text{ mL}}{22.4 \times 10^3 \text{ mL/mol} \times 30 \text{ s}} \quad (1)$$

式中: $C(\mu\text{L/L})$ 是 CO 或 H₂ 的体积分数, $t(\text{s})$ 是反应时间。

1.7 光电化学测量

在 0.2 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液中,采用 CHI 660E 工作站、三电极体系对 SZIF-67/PAN NFMs 的光电化学性能进行测量。照射光源为氙灯(300 W),Ag/AgCl、Pt 箔和样品分别作为参比电极、对电极和工作电极。使用 SZIF-67/PAN NFMs (1.0 cm × 2.0 cm) 和 ZIF-67 粉末 2 种不同的工作电极分别用于光电流密度和电化学阻抗谱的评估和莫特-肖特基评价。光电流密度数据的采集间隔为 15 s,而电化学阻抗谱(EIS)检查的频谱范围为 10⁻¹~10⁵ Hz。在 500、1 000 和 1 500 Hz 的频率下生成莫特-肖特基图。

2 结果与讨论

为了研究制备的各种样品的形貌和微观结构,

对样品进行了场发射扫描电镜(FESEM)观察。图 1(a)是 ZIF-67 样品的典型 FESEM 图像,该图像显示了直径约 500 nm 的均匀单分散菱形十二面体纳米晶体的形貌。经过 280 °C 热处理后(记为 SZIF-67),样品的形貌如图 1(b),未发生明显变化,证明 ZIF-67 在 280 °C 下性质保持稳定。图 1(c)和 1(d)为 PAN NFMs 不同倍率下的 SEM 图像,可以看到 PAN 纳米纤维表面相对光滑,无二次纳米结构。PAN 纳米纤维的直径在 100~300 nm 之间。然而,将 ZIF-67 纳米颗粒固定在 PAN 纤维上后,可以清晰地观察到 PAN 表面凸出的立方 ZIF-67 纳米颗粒,同时纤维直径变为 400~500 nm[图 1(e),1(f)]。将混纺了 ZIF-67 晶体后的膜经过热稳定处理得到的 SZIF-67/PAN 纳米纤维保持了原有的纤维结构。但纤维间发生轻微弯曲,纤维表面变得更加光滑[图 1(g),1(h)]。为了探究 ZIF-67 的负载是否影响 PAN NFMs 稳定化后的成分,后续进行了红外测试。

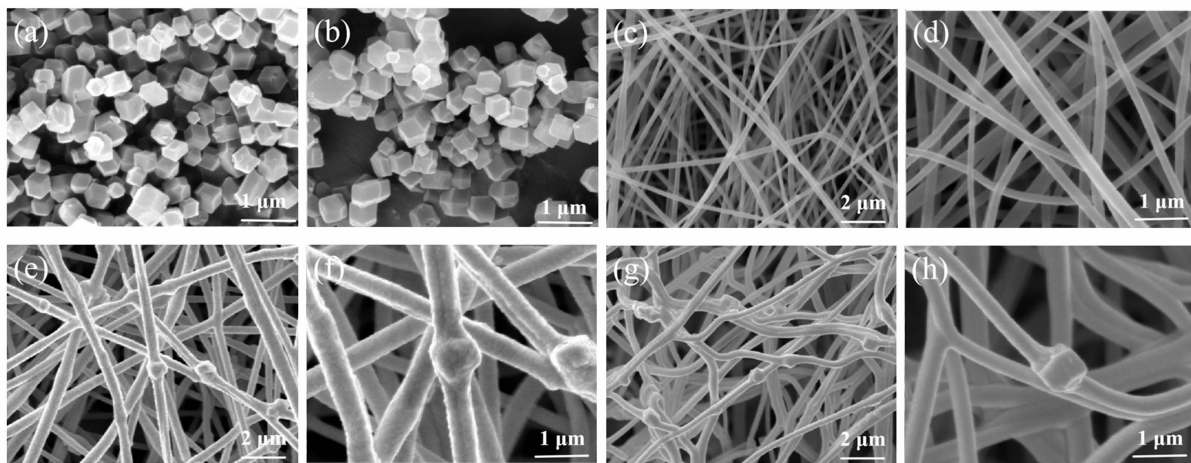


图1 ZIF-67 粉末(a)热处理前和(b)热处理后;(c),(d)不同倍率下的 PAN NFMs;

(e),(f)不同倍率下的 ZIF-67/PAN NFMs;(g),(h)不同倍率下的 SZIF-67/PAN NFMs 的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of the ZIF-67 powder before (a) and after (b) heat treatment; (c), (d) PAN NFMs at different magnifications; (e), (f) ZIF-67/PAN NFMs at different magnifications; (g), (h) SZIF-67/PAN NFMs at different magnifications

利用红外光谱分析样品的化学结构。如图 2(a)所示,在 PAN NFMs 的红外谱图中分别在 2 242 cm⁻¹和 1 731 cm⁻¹处有 2 个明显的特征峰,对应于 C≡N 和酯基中 C=O 的伸缩振动,说明所用的 PAN NFMs 是丙烯腈与甲基丙烯酸酯的共聚物^[22];1 453 cm⁻¹和 2 933 cm⁻¹处的峰对应于 CH、CH₂ 和 CH₃ 中的 C-H 键。当稳定温度升高到 280 °C 以后,将 PAN NFMs 与 SPAN NFMs 进行比较,可以观察到一些明显的变化。2 242 和 2 933 cm⁻¹处的峰值

强度明显降低,810 cm⁻¹(C=C-H)处的峰值强度增加。1 750 至 1 540 cm⁻¹出现的重叠宽吸收峰与碳-氮双键(-C=N-, 1 590 cm⁻¹)、碳-碳双键(-C=C-, 1 620 cm⁻¹)和羰基(-C=O, 1 670 cm⁻¹)的拉伸振动有关^[20-21]。这些现象表明,稳定阶段的脱氢和环化反应发生了 C≡N 基团的还原、-CH₂ 中氢的损失和芳香族结构的形成,导致的线性结构消失。ZIF-67 的 FTIR 光谱表明,在 426 cm⁻¹处钴和 2-甲基咪唑(2-mIM)配体的氮之

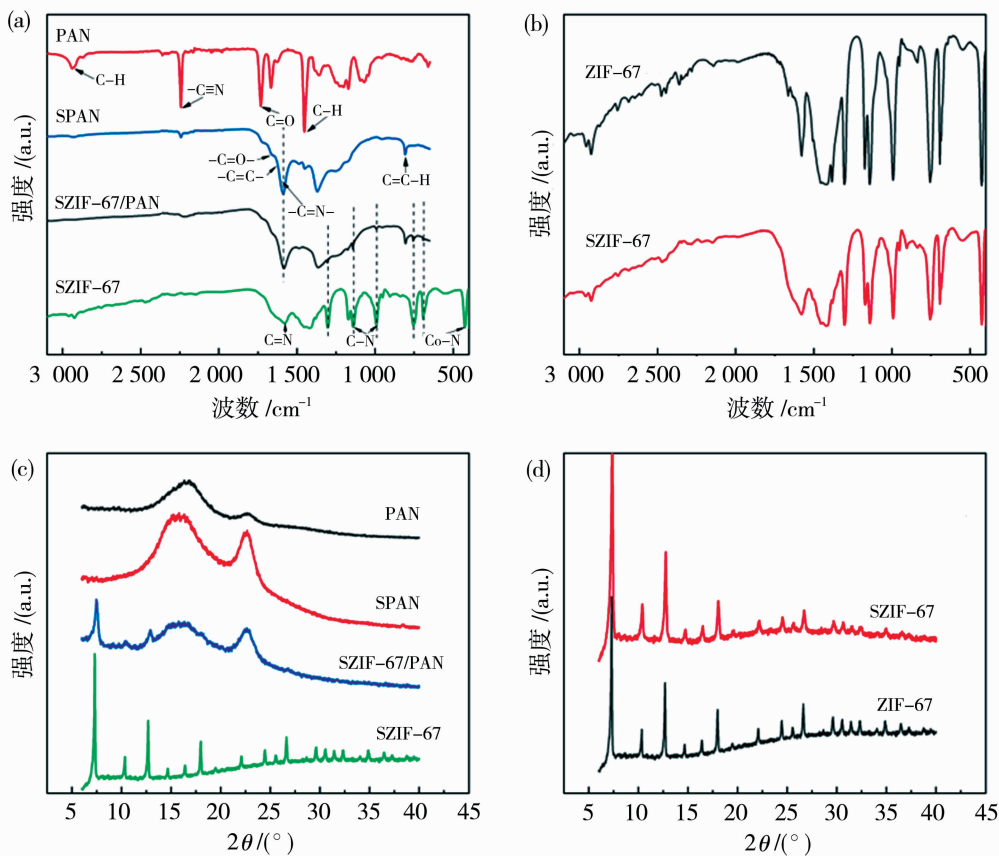


图2 不同样品的(a) FTIR图和(c) XRD图;ZIF-67和SZIF-67的(b) FTIR图和(d) XRD图

Fig.2 (a) The FTIR patterns and (c) the XRD patterns of various samples; (b) the FTIR patterns and (d) The XRD patterns of ZIF-67 and SZIF-67

间存在共价键^[23],证明 ZIF-67 成功合成。995 cm^{-1} 和 1 150 cm^{-1} 处的峰属于 C—N 的拉伸和弯曲振动,1 562 cm^{-1} 处的谱带可归因于咪唑环中 C=N 的拉伸振动。在 3 000 cm^{-1} 和 2 900 cm^{-1} 处观察到的波段表明 ZIF-67 在咪唑环上存在芳香和脂肪族 C—H^[24]。经过热处理的 ZIF-67 的红外谱图与原 ZIF-67 峰的位置未发生变化[图 2(b)],证明 ZIF-67 在 280 $^{\circ}\text{C}$ 下保持稳定未发生分解。在 SZIF-67/PAN NFMs 的光谱上可以清楚地看到 SPAN NFMs 和 ZIF-67 的特征峰,未观察到新的峰,这证实了没有发生新的化学相互作用。为了更好地了解 SZIF-67/PAN NFMs 的结构和组成,进行了 XRD 测试,各样品的 XRD 谱图如图 2(c) 所示。PAN NFMs 具有以 2θ 为 16.7 为中心的强衍射峰和以 22.6 为中心的弱扩散衍射峰。这 2 个峰代表了 PAN NFMs 中(100)和(110)晶体平面的 x 射线反射。在 280 $^{\circ}\text{C}$ 下处理 1 h 后,(110)峰明显变强,这可归因于热处理引起的进一步结晶。ZIF-67 尖锐而强的特征峰表明合成的 ZIF-67 材料具有较高的结晶

度,这与模拟的 XRD 图谱相一致,并且在热处理后峰的位置无变化,证明其在 280 $^{\circ}\text{C}$ 下具有热稳定性[图 2(d)]。当 ZIF-67 与 PAN 溶液混纺并经过热稳定后,在 2θ 为 7.6 和 12.7 处出现了 2 个强烈的特征衍射峰,分别归属于晶体 ZIF-67 的(011)和(112)晶格平面^[25]。结果有效地证明了具有良好结晶性能的 ZIF-67 成功地组装在 PAN NFMs 表面,并且经过热稳定处理后仍然维持了 ZIF-67 的晶体结构。

XPS 测量结果揭示了制备材料的化学成分和状态。图 3(a)显示了 SZIF-67/PAN NFMs 的完整谱图,包括 C 1s、N 1s、O 1s 和 Co 2p 峰。其中 Co 2p 峰值微弱,原因是 XPS 检测深度只有几个纳米,而 ZIF-67 被 SPAN 所包裹难以检测,所以 XPS 主要表征了 SPAN 的化学成分。C1s 谱在结合能为 284.7 eV 处有 1 个主峰,属于 C—C 和 C—H 的碳。结合能分别为 285.8、286.9 和 288.9 eV 的另外 3 个峰,分别为 C—O、C≡N 和 C=O 碳。N 的峰可以

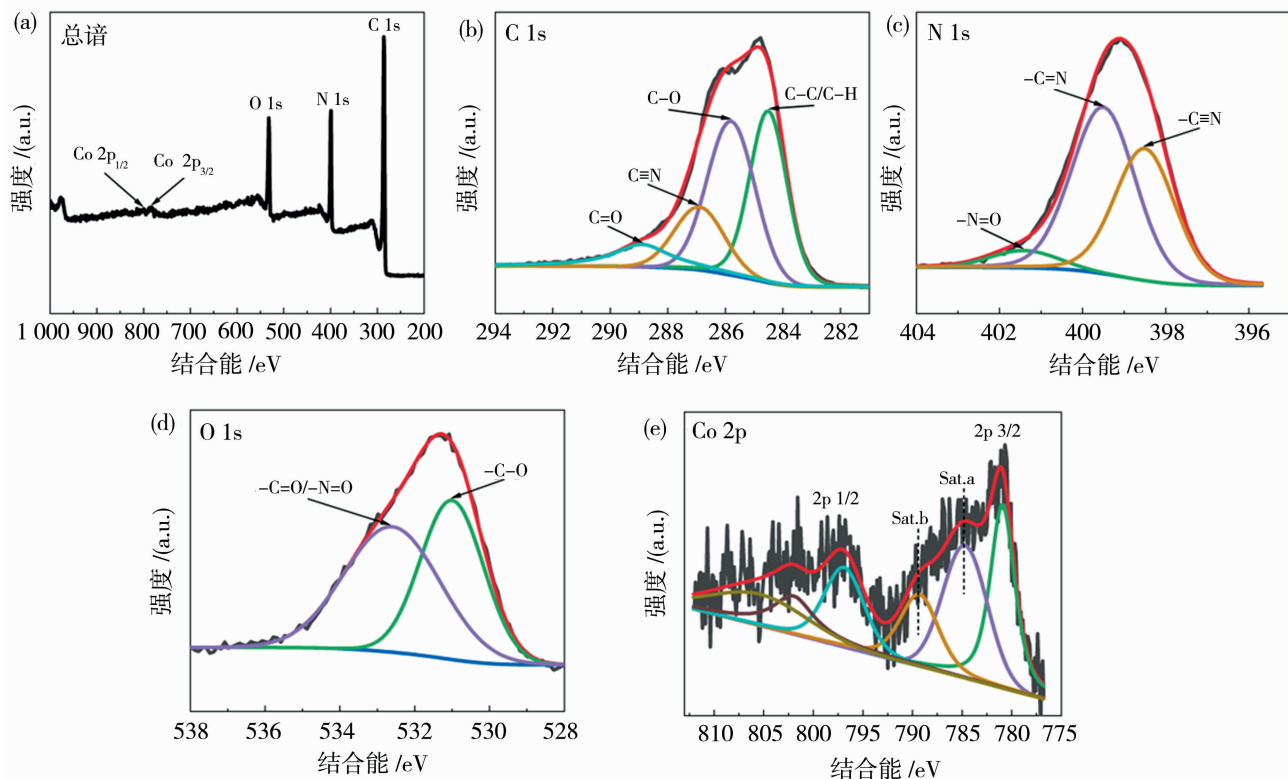


图 3 SZIF-67/PAN 的 XPS 光谱: (a) 总谱; (b) C 1s; (c) N 1s; (d) O 1s 和 (e) Co 2p 的高分辨率光谱

Fig. 3 XPS spectra of SZIF-67/PAN: (a) survey scan; high-resolution spectra of (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s and (e) Co 2p

反卷积成 3 个峰: 401.3 eV (亚硝基: $-\text{N}=\text{O}$) 399.5 eV (吡啶环中的 $-\text{C}=\text{N}$) 和 398.5 eV ($-\text{C}\equiv\text{N}$)。O 1s 峰在 531 eV 和 532.7 eV 处解旋成 2 个峰, 分别对应于 $-\text{C}-\text{O}$ 和 $-\text{C}=\text{O}/-\text{N}=\text{O}$ 。这表明腈基的减少和阶梯状结构的形成, 这与 FTIR 的结果吻合得很好。对于 Co 2p 的微弱的高分辨率光谱, 2 个主峰分别在 781 和 797 eV 处, 相距约 16 eV, 分别分配给 Co $2p_{3/2}$ 和 Co $2p_{1/2}$ ^[26]。Co $2p_{3/2}$ 主峰的 2 个可分辨的卫星峰位于 784.8 eV (Sat. a) 和 789.4 eV (Sat. b) 左右, 且 Sat. a 的强度远高于 Sat. b。一般认为判断 Co 阳离子的氧化态比较困难, Co 2p 主峰与卫星峰之间的能隙可以作为一个重要的标准, 即 Co(II) 阳离子的能隙对应于约 6.0 eV, 而 Co(III) 阳离子的能隙通常为 9~10 eV^[27-28]。就此而言, Co(II) 是在制备的 ZIF-67 材料中存在的主要形式。

在 77.3 K 下通过氮气吸附-解吸等温线分析了样品的孔隙结构。如图 4(a) 中的插图所示, ZIF-67 表现为 I 型等温线, 表明其孔隙主要由微孔组成。图 4(b) 中的插图 Horvath-Kawazoe 差异孔隙

体积曲线进一步揭示了 ZIF-67 样品的微孔性质。SZIF-67/PAN NFM 表现为 IV 型滞后环, 说明了其介孔特性, 其 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔径分布曲线[图 4(b)]也证实了这一观点, 这归因于 MOFs-聚合物界面的形成。SPAN NFM 低的 BET 比表面积 ($S_{\text{BET}}=2.31 \text{ m}^2/\text{g}$; 孔体积 $=0.006 \text{ cm}^3/\text{g}$) 主要是由于孔隙结构源于纤维间的无序排列。当引入 ZIF-67 后 ($S_{\text{BET}}=2.146 \text{ m}^2/\text{g}$; 孔体积 $=0.874 \text{ cm}^3/\text{g}$) 后, 由于 ZIF-67 的多孔结构, SZIF/PAN NFM 的 S_{BET} 和孔体积有了明显的提升, 分别达到 $59.97 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.053 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。ZIF-67 的大表面积可以提供更多的催化活性位点, 同时其规则的孔径有利于吸附 CO_2 和释放 CO , 从而提高 SZIF/PAN NFM 还原 CO_2 的光催化活性^[29]。

为了探究 SZIF-67/PAN NFM 在可见光范围内 ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$) 的光还原行为, 研究了在温和环境条件下的光还原 CO_2 生成 CO 和 H_2 的速率与时间的关系, 只检测到 CO 和 H_2 2 种气相还原产物的存在。如图 5(a) 和 5(b) 所示, CO 的产量几乎随辐照时间的延长线性增加, 最终达到 $55.4 \mu\text{mol}$, 产率高

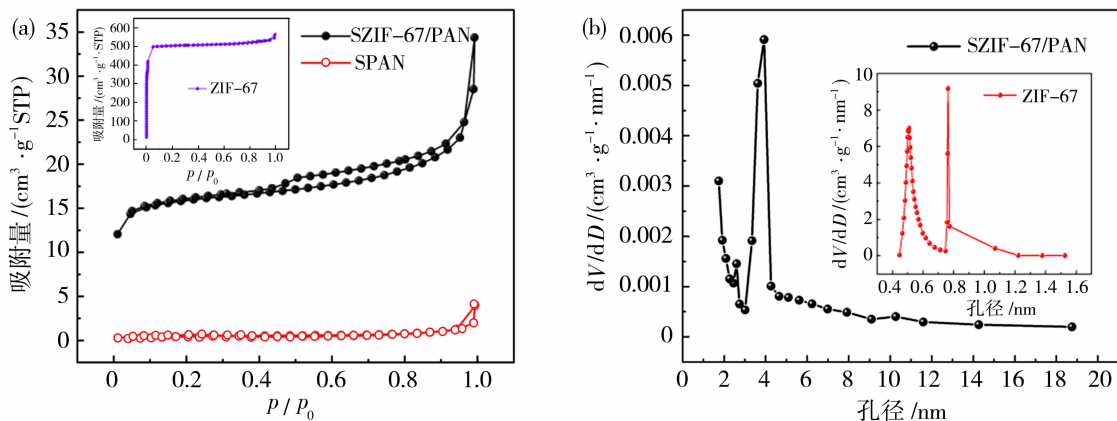


图 4 (a) 77 K 时 SPAN 和 SZIF-67/PAN NFMs 的 N_2 吸附-解吸等温线, (a) 中插图为相应的 ZIF-67 粉末的 N_2 吸附-解吸等温线; (b) SZIF-67/PAN NFMs 的孔径分布曲线, (b) 中插图所示为 ZIF-67 对应的 Horvath-Kawazoe 差异孔体积曲线

Fig. 4 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms of SPAN and SZIF-67/PAN NFMs at 77 K, insets in (a) is corresponding N_2 adsorption-desorption isotherms of ZIF-67 powder; (b) the pore size distribution curve of SZIF-67/PAN NFMs, insets in (b) is corresponding Horvath-Kawazoe differential pore volume curve of ZIF-67

达 $12\,000\ \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$. 而 H_2 的产量在初始的 45 min 内随着照射时间的延长线性增加, 反应 1 h 后, 生成速率逐渐降低, 最终达到 $24.4\ \mu\text{mol}$. 这可能是由于在反应条件下长时间操作后染料耗尽所致^[30-31]. 同时进行了一系列空白实验, 以证明所有组分对 CO_2 还原反应的重要性[图 5(c)]. 当只有 SPAN NFMs 时, CO 和 H_2 的生成被显著抑制($CO\ 2.52\ \mu\text{mol}$, $H_2\ 0.23\ \mu\text{mol}$), 这表明 ZIF-67 固体作为一种非均相催化剂显著促进了光催化 CO_2 还原. 在黑暗中或在没有光敏剂和 TEOA 的情况下均不产生 CO 或 H_2 , 这表明 CO_2 还原反应是由光敏剂的可见光激发驱动的. 在其他相同条件下, 在 N_2 气氛中操作催化体系时, 也未检测到任何 CO , 这表明形成的 CO 来自反应物 CO_2 , 而不是反应体系中的碳源.

为了评价 SZIF-67/PAN NFMs 的重复使用能力, 光催化实验被连续重复 3 次. 每一次光催化结束后, 将纳米纤维直接从反应液中取出, 用去离子水洗涤数次以去除表面的残余杂质, 真空干燥后进行下一次光催化实验. 循环结果表明, 在 3 次循环后, 膜催化剂的光催化产 CO 的活性仍然保持在 85.4% [图 5(d)]. 作为对比将 ZIF-67/PAN NFMs 也进行了 3 次重复实验, 在 3 次循环后, 膜催化剂的光催化产 CO 的活性为 66.1% [图 5(e)]. SZIF-67/PAN NFMs 活性下降的主要原因可能是 ZIF-67 结构的改变和结晶度的丧失, 而 ZIF-67/PAN NFMs 活性

下降的主要原因可能是乙腈对 PAN NFMs 的溶胀导致 ZIF-67 晶体的脱落. 而相同负载量的粉末状 ZIF-67 在初次反应结束后几乎无法回收, 这便突出了膜催化剂相对于粉末催化剂的优势. 总体而言, 在这些光催化剂中, SZIF-67/PAN NFMs 在光催化还原 CO_2 方面表现出一定的竞争力. 特别是其提出了一种易于操作和循环利用的毡状材料, 使其在有机溶剂光催化体系中具有很大的应用潜力.

用紫外-可见-近红外光谱对样品的光学性质进行了表征. 由于在热稳定过程中生成了成色基团, 与 PAN NFMs 相比, SPAN NFMs 表现出从紫外到可见光的广泛的光吸收能力[图 6(a)]^[32]. 而 ZIF-67 主要吸收紫外线和少量长波可见光. 对于 SZIF-67/PAN NFMs, 由于 SPAN 的广谱光吸收特性, 与 ZIF-67 相比, 吸收带在整个可见光范围内都有较高的强度. 同时, 可见光区的吸收强度增强, 表明可见光捕获能力增强. SZIF-67/PAN NFMs 令人满意的光学性质暗示了它作为光热剂的潜力. 它可以有效地吸收光, 并将吸收的部分光能以热的形式释放出来, 导致微环境温度的升高, 从而部分提高光催化性能. 为了证实上述猜想, 进行了光热转换实验来探索样品的光热效应. 将 PAN 前驱体、SPAN NFMs、ZIF-67 粉末和 SZIF-67/PAN NFMs 分别暴露于 1 个太阳光照下 15 min, 利用红外热像仪测量了样品表面温度的变化. 如图 6(b)~6(e) 所示, PAN 前驱体的表面最高温度仅为

47.5 °C,SPAN NFMs 和 ZIF-67 粉末的表面最高温度分别为 61.9 °C 和 62.9 °C,而 SZIF-67/PAN NFMs 的表面最高温度高达 66.5 °C,表明 SZIF-67/PAN NFMs 具有优越捕光性能. 上述结果表明 SZIF-67/PAN NFMs 可以作为具有增强的可见光驱动活性的光催化剂应用.

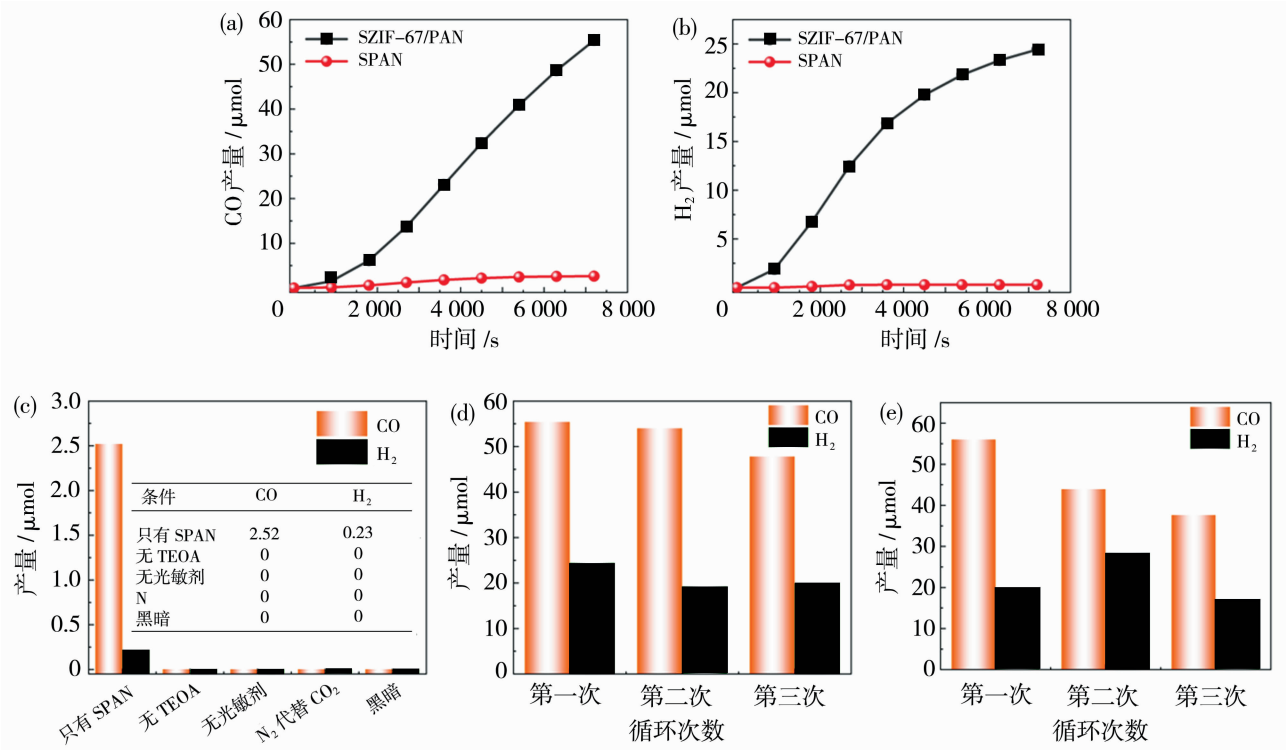


图 5 SZIF-67/PAN,SPAN NFMs 和 ZIF-67 粉末的(a) CO 和(b) H₂ 产量;
(c) SZIF-67/PAN NFMs 在不同反应条件下光催化还原 CO₂ 的对照实验;
(d) SZIF-67/PAN NFMs 和(e) ZIF-67/PAN NFMs 的 3 个反应循环的气体产量

Fig. 5 Production of CO (a) and H₂ (b) by SZIF-67/PAN,SPAN NFMs and ZIF-67 powder;
(c) control experiments of the photocatalytic reduction of CO₂ over SZIF-67/PAN NFMs under different sets of reaction conditions;gas yields of 3 reaction cycles by the (d) SZIF-67/PAN NFMs and (e) ZIF-67/PAN NFMs

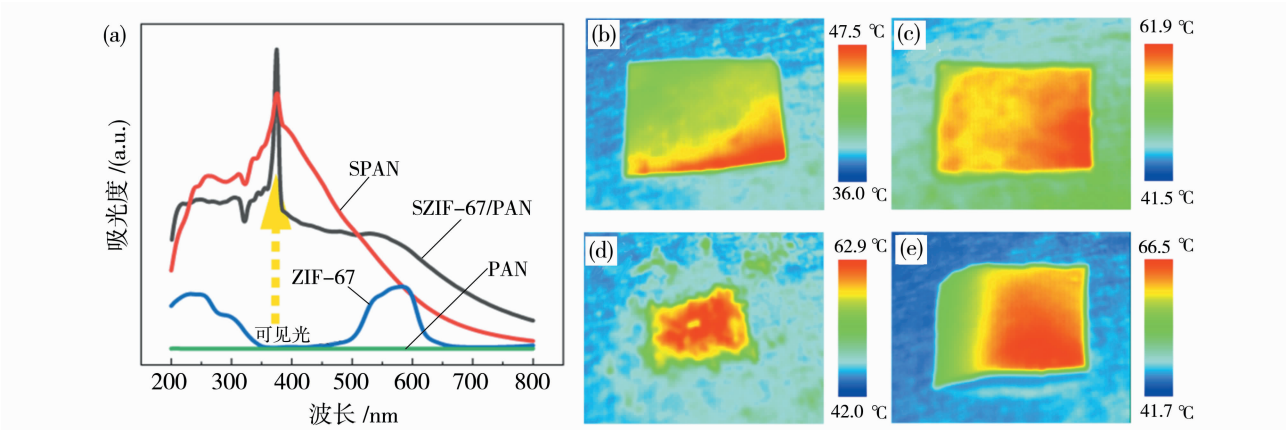


图 6 (a) SPAN NFMs,PAN NFMs,ZIF-67 粉末和 ZIF-67/PAN NFMs 的紫外可见光谱;
(b) PAN, (c) SPAN NFMs, (d) ZIF-67 粉末和(e) ZIF-67/PAN NFMs 在 1 个太阳照射 15 min 下的表面温度

Fig. 6 (a) Ultraviolet-visible (UV-vis) spectra of SPAN NFMs, PAN NFMs,ZIF-67 powder and SZIF-67/PAN NFMs;
the surface temperature of the (b) PAN NFMs, (c) SPAN NFMs, (d) ZIF-67 powder and
(e) SZIF-67/PAN NFMs under 1 sun illumination for 15 min

通过 Tauc 图测得 ZIF-67 粉末的带隙为 2.02 eV[图 7(a)],根据 Mott-Schottky 图[图 7(b)],在不同频率(500、1 000 和 1 500 Hz)下, SZIF-67/PAN NFM 的平带电位(E_{fb})为 -0.93 eV vs Ag/AgCl. 其最低未占据分子轨道(LUMO)位置为 -0.73 eV vs 标准氢电极(NHE). 因此, SZIF-67/PAN NFM 的最高已占据分子轨道(HOMO)可计算为 1.29 eV vs NHE, 适当的带隙结构表明 SZIF-67/PAN NFM 可以在可见光驱动下实现 CO_2 的高效光还原. Mott-Schottky 图还表明, 这种 MOF 基催化剂是典型的 n 型半导体. 为了了解载流子转移和传输效率, 进行了光电化学测试, 包括瞬态光电流响应(TP)、电化学阻抗谱(EIS)和光致发光(PL)光谱. 在 $\lambda \geq 350$ nm 的激发光照射下进行光致发光(PL)光谱[图 7(c)]测量, 一般认为荧光强度越高, 说明电子-空穴对的复合越多, 光催化活性越低.

SZIF-67/PAN NFM 的荧光强度比 SPAN NFM 的小得多, 表明在 SPAN 基材上混合 ZIF-67 颗粒有助于光生载流子的快速分离. 此外, SZIF-67/PAN NFM 中电子转移的加速也可以在光电流测量中得到反映, 当光产生的电子-空穴对有效分离时, 最终获得光电流. 如图 7(d)所示, SZIF-67/PAN NFM 在可见光($\lambda > 400$ nm)照射下表现出高的光电流响应, 表明其具有高的电荷分离效率. 利用 EIS 进一步研究了 SZIF-67/PAN NFM 的光电响应. 一般情况下, 电极表面的反应速率与奈奎斯特曲线的弧半径有关, 电弧半径越小, 界面电荷转移越快. 如图 7(e)所示, SZIF-67/PAN NFM 的 EIS 奈奎斯特图的弧半径小于 SPAN NFM 的弧半径, 表明 SPAN NFM 上负载 ZIF-67 后发生了更快的界面电荷转移, 导致更有效地分离光生电子-空穴对.

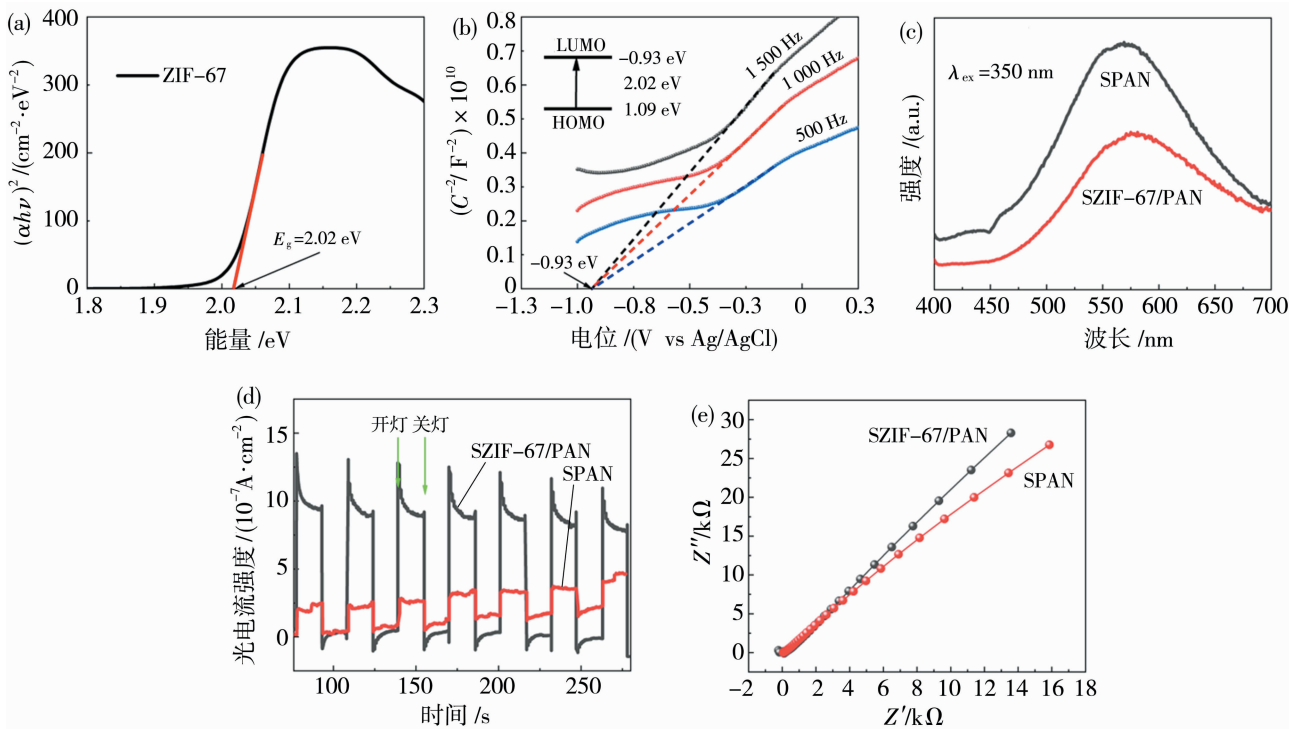


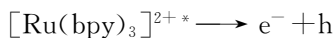
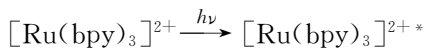
图7 (a) ZIF-67 粉末的 Tauc 图及其带隙; (b) 500 Hz、1 000 Hz 和 1 500 Hz 频率下 ZIF-67 的 Mott-Schottky 图; SPAN 和 SZIF-67/PAN NFM 的 (c) 光致发光光谱, (d) 瞬态光电流和 (e) 电化学阻抗谱(EIS)

Fig. 7 (a) Tauc plot and its bandgap for ZIF-67 powder; (b) Mott-Schottky plots for ZIF-67 at frequencies of 500, 1 000 and 1 500 Hz; (c) photoluminescence spectra; (d) transient photocurrents and (e) electrochemical impedance spectra (EIS) of SPAN and SZIF-67/PAN NFM

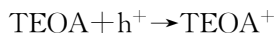
基于上述结果和分析, 提出了 SZIF-67/PAN NFM CO_2 光催化还原体系可能的反应机理. 光敏剂 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 的最低未占据分子轨道(LUMO)和最高已占据分子轨道(HOMO)分别位于

-1.31 和 $+1.36$ eV^[33]. ZIF-67 的 LUMO 位置比 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 的 LUMO 位置更正, 而比将 CO_2 分子还原为 CO 的电位更负 [$E(CO_2/Co) = -0.53$ eV]. 该数据表明, 在从 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 接收光激发电

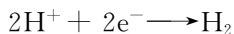
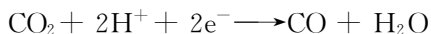
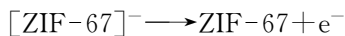
子后, ZIF-67 驱动 CO₂ 还原为 CO 是热力学可行的. [Ru(bpy)₃]²⁺ 在吸收可见光后被激发, 变为激发态的 [Ru(bpy)₃]^{2+*}, 通过系统间跃迁, 在其 LUMO 和 HOMO 上分别产生光生电子和空穴.



随后电子注入 SZIF-67/PAN NFMs 中 Co 的活性点位, 空穴被提供电子的牺牲剂 (TEOA) 消耗掉.



吸附在 Co 的活性点位上的电子进一步转移到 CO₂ 上并与质子形成 CO. 最后 CO 从 NFMs 上解吸, 实现光催化 CO₂ 到 CO 的转化^[34]. 在此过程发生的同时, 反应体系中存在的质子直接吸收电子形成副产物 H₂.



SZIF-67/PAN NFMs 充分利用了整个 CO₂ 光还原系统中的电子和空穴, 进一步提高了电子-空穴对的迁移率. SZIF-67/PAN NFMs 具有优异光催化活性的机理可以推测为以下 2 个方面: 一方面, 包裹在 TSPAN 纳米纤维上的 ZIF-67 纳米晶体分布均匀; 另一方面, SZIF-67/PAN NFMs 由于 SPAN 的广谱光吸收, 增强了可见光捕获能力和更优异的光热转换能力, 有利于加速 CO₂ 的光催化还原.

3 结论

通过混纺的方法将 ZIF-67 负载到静电纺丝制备的 PAN NFMs 上, 并经热处理制备了 SZIF-67/PAN NFMs, 对 SZIF-67/PAN NFMs 光催化还原 CO₂ 进行了详细的研究. 由于 SZIF-67/PAN NFMs 中 ZIF-67 纳米晶体分布均匀, 可见光响应增强, 光热转换能力更优异, 在可见光驱动下对 CO₂ 的还原表现出优异的光催化活性, 产率高达 12 000 μmol/(g·h). 热处理后的膜材料具有良好的耐溶剂性, 重复使用 3 次仍保持 85.4% 的催化效率, 并且克服了粉末状 ZIF-67 易聚集和难回收的缺点. 这一策略为简单合成 MOFs 膜材料将以增强 CO₂

光催化还原反应提供一条很好的途径.

参考文献:

- [1] Oh Y, Hu X. Organic molecules as mediators and catalysts for photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(6):2253–2261.
- [2] Li K, An X, Park K H, *et al.* A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors[J]. Catal Today, 2014, 224:3–12.
- [3] Qiao J, Liu Y, Hong F, *et al.* A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels[J]. Chem Soc Rev, 2014, 45(2):631–675.
- [4] White J L, Baruch M F, Ili J E P, *et al.* Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: Photocatalysts and photoelectrodes[J]. Chem Rev, 2015, 115(23):12888–12935.
- [5] Liu J, Will C. Surface-supported metal-organic framework thin films: Fabrication methods, applications, and challenges[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(19):5730–5770.
- [6] Ye L, Liu J, Gao Y, *et al.* Highly oriented MOF thin film-based electrocatalytic device for the reduction of CO₂ to CO exhibiting high faradaic efficiency[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(40):15320–15326.
- [7] Li Y, Xu H, Ouyang S, *et al.* Metal-organic frameworks for photocatalysis[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18: 7563–7572.
- [8] Fu Y, Sun D, Chen Y, *et al.* An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction[J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 124(14):3420–3423.
- [9] Wang S, Yao W, Lin J, *et al.* Cobalt imidazolate metal-organic frameworks photosplit CO₂ under mild reaction conditions[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(4):1034–1038.
- [10] Banerjee R, Phan A, Wang B, *et al.* High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture[J]. Science, 2008, 319(5865): 939–943.
- [11] Phan A, Doonan C J, Uribe-Romo F J, *et al.* Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks[J]. Acc Chem Res, 2010, 43(1):58–67.
- [12] Sellaro M, Bellardita M, Brunetti A, *et al.* CO₂ conversion in a photocatalytic continuous membrane reactor[J]. RSC Adv, 2016, 6:67418–67427.

- [13] Ge J, Zong D, Jin Q, *et al.* Biomimetic and superwetttable nanofibrous skins for highly efficient separation of oil-in-water emulsions[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(10):1705051. 1—1705051. 10.
- [14] Armstrong M, Sirous P, Shan B, *et al.* Prolonged HKUST-1 functionality under extreme hydrothermal conditions by electrospinning polystyrene fibers as a new coating method[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 270:34—39.
- [15] McCarthy D L, Liu J, Dwyer D B, *et al.* Electrospun metal-organic framework polymer composites for the catalytic degradation of methyl paraoxon[J]. *New J Chem*, 2017, 41(17):8748—8753.
- [16] Yang F, Efome J E, Rana D, *et al.* Metal-organic frameworks supported on nanofiber for desalination by direct contact membrane distillation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(13):11251—11260.
- [17] Ren J, Musyoka N M, Annamalai P, *et al.* Electrospun MOF nanofibers as hydrogen storage media[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40(30):9382—9387.
- [18] Jing M, Wang C G, Zhu B, *et al.* Effects of preoxidation and carbonization technologies on tensile strength of PAN-based carbon fiber[J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108(2):1259—1264.
- [19] Morita K, Murata Y, Ishitani A, *et al.* Characterization of commercially available PAN (polyacrylonitrile)-based carbon fibers[J]. *Pure Appl Chem*, 1986, 58(3):455—468.
- [20] Fu Z, Liu B, Sun L, *et al.* Study on the thermal oxidative stabilization reactions and the formed structures in polyacrylonitrile during thermal treatment[J]. *Polym Degrad Stab*, 2017, 140:104—113.
- [21] Xue Y, Liu J, Liang J. Correlative study of critical reactions in polyacrylonitrile based carbon fiber precursors during thermal-oxidative stabilization[J]. *Polym Degrad Stab*, 2013, 98(1):219—229.
- [22] Neghlani P K, Rafizadeh M, Taromi F A. Preparation of aminated-polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions; Comparison with microfibrers[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186(1):182.
- [23] Kwon H T, Jeong H K, Lee A S, *et al.* Heteroepitaxially grown zeolitic imidazolate framework membranes with unprecedented propylene/propane separation performances[J]. *ACS*, 2015, 137(38):12304—12311.
- [24] Yang H, He X, Wang F, *et al.* Doping copper into ZIF-67 for enhancing gas uptake capacity and visible-light-driven photocatalytic degradation of organic dye[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(41):21849—21851.
- [25] Wang M, Liu J, Guo C, *et al.* Metal-organic frameworks (ZIF-67) as efficient cocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂: The role of the morphology effect[J]. *Mater Chem A*, 2018, 6(11):4768—4775.
- [26] Wei W, Chen W, Ivey G, Rock salt-spinel structural transformation in anodically electrodeposited Mn-Co-O nanocrystals[J], *Chem Mat*, 2008, 20(5):1941—1947.
- [27] Barreca D, Massignan C, Daolio S, *et al.* Composition and microstructure of cobalt oxide thin films obtained from a novel cobalt(II) precursor by chemical vapor deposition[J]. *Chem Mater*, 2001, 13(2):588—593.
- [28] Castner D G, Watson P R, Chan I Y. X-ray absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and analytical electron microscopy studies of cobalt catalysts. 2. Hydrogen reduction properties[J]. *J Phys Chem*, 1990, 94(2):819—828.
- [29] Meng X, Chen X, Sun W, *et al.* Highly efficient photocatalytic CO₂ reduction with an organic dye as photosensitizer [J]. *Inorg Chem Commun*, 2021, 129:108617.
- [30] Lehn J M, Ziessel R. Photochemical reduction of carbon dioxide to formate catalyzed by 2,2'-bipyridine- or 1,10-phenanthroline-ruthenium(II) complexes[J]. *J Organomet Chem*, 1990, 382(1):157—173.
- [31] Wang S, Ding Z, Wang X. A stable ZnCo₂O₄ cocatalyst for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(8):1517—1519.
- [32] Yusof N, Ismail A. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber; A review[J]. *Anal Appl Pyrolysis*, 2012, 93:1—13.
- [33] Wang X, Liu J, Zhang L, *et al.* Monometallic catalytic models hosted in stable metal-organic frameworks for tunable CO₂ photoreduction[J]. *ACS Catal*, 2019, 9:1726? 1732.
- [34] Zheng M, Ding Y, Yu L, *et al.* In situ grown pristine cobalt sulfide as bifunctional photocatalyst for hydrogen and oxygen evolution [J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(11):1605846.

Preparation and performance study of electrospun MOF membrane for photocatalytic CO₂ reduction

LIN Pengfei¹, HE Xinping¹, WU Dongyun¹, DONG Chenxi²,
ZHAO Lei³, YI Chunhai¹, GUO Jiaxin¹

(1. Department of Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Research Institute of Shannxi Yanchang Petroleum (Group) Co. Ltd., Xi'an 710065, China;

3. Textile and Clothing College, Yancheng Polytechnic College, Yancheng 224005, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) have garnered considerable attention for their applications in heterogeneous catalysis. However, their practical utility is hindered by subpar separation efficiency from reaction mixtures. While MOF membranes find widespread application in photocatalytic decomposition of pollutants, their utilization in the photocatalytic CO₂ reduction domain is notably underexplored. Consequently, the preparation of MOF membranes tailored for efficient photocatalytic CO₂ reduction becomes imperative. In this study, ZIF-67 was blended into polyacrylonitrile (PAN) nanofiber membranes (NFMs) by electrospinning, and then heat stabilized to obtain SZIF-67/PAN NFMs. The morphology, chemical composition, photocatalytic properties and photoelectric properties were characterized. The results demonstrate that SZIF-67/PAN NFMs exhibit outstanding visible light-driven photocatalytic activity for CO₂ reduction, attributed to improvements in visible light responsiveness, photothermal conversion capability, and solvent resistance. The CO generation rate reached 12 000 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$, with photocatalytic performance maintaining at 85.4% after three repeated uses. In addition, the possible mechanism of total CO₂ photoreduction is proposed: the photosensitizers generate electrons through visible light excitation into the Co active site in SZIF-67/PAN NFMs, and the electrons adsorbing at the Co active site are further transferred to CO₂ and form CO with protons. Finally, CO is desorbed from NFMs to achieve the photocatalytic conversion of CO₂ to CO.

Key words: MOFs; ZIF-67; thermal stability; electrospinning; membrane; photocatalysis; CO₂ reduction

南京工业大学举办第十四届亚太膜学会大会

7月23日—26日,由南京工业大学与清华大学联合主办,中国膜工业协会、化工学院、材料化学工程国家重点实验室、国家特种分离膜工程技术研究中心、常州大学、淮阴师范学院、盐城工学院、国家“江苏先进生物与化学制造”协同创新中心、江苏省膜材料与膜工艺协同创新中心和江苏未来膜技术创新中心共同承办的“第十四届亚太膜学会大会”在南京举行,来自全球19个国家地区204个机构的727名专家学者参加大会。

开幕式由大会主席、化工学院院长顾学红主持。校长蒋军成对与会代表的到来表示热烈欢迎,并介绍了南京工业大学的办学特色和膜分离优势学科方向。亚太膜学会主席、韩国庆尚大学 Sang Yong Nam 教授,中国科学院邓麦村教授,新加坡南洋理工大学王蓉教授,日本神户大学 Tomohisa Yoshioka 教授,澳大利亚悉尼科技大学 Ho Kyong Shon 教授分别致辞,回顾了亚太膜学会会议的举办历程,指出膜领域正进入一个新的发展时期,此次会议将促进各国专家学者间的交流与合作,为未来膜的应用研究开发奠定基础。

本届大会以“服务全球,绿色低碳”为主题,特邀来自英国、美国及中国的3位专家作大会报告,并设有43场主题报告、247场口头报告以及148个墙报展,共同探讨膜的未来发展和应用前景。会议遴选出3个优秀学生口头报告奖和15个优秀学生墙报奖,确定了下一届亚太膜学会大会在马来西亚举办。会后,参会者前往膜科技产业园参观交流。

南京工业大学化工学院