

Ag/AgCl/ZnO催化剂的制备及光催化性能的研究

邓磊, 刘艳, 苗永霞, 刘建平, 杨新丽

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州
Email: xlyang@haut.edu.cn

收稿日期: 2021年4月27日; 录用日期: 2021年5月13日; 发布日期: 2021年6月4日

摘要

以沸石咪唑骨架ZIF-8为前驱体, 空气气氛中煅烧制备ZnO, 然后通过沉积沉淀-光还原方法将Ag/AgCl与ZnO复合, 制备出Ag/AgCl/ZnO可见光催化剂。利用FT-IR、XRD、SEM、N₂吸附和XPS测试技术对该催化剂进行了表征。实验结果表明: 将Ag/AgCl引入到ZnO中, 使催化剂在可见光区有强烈的光吸收。SEM和N₂吸附测试结果表明, 不同的煅烧温度, ZnO呈现出不一样的形貌, 且随着煅烧温度的增加, Ag/AgCl/ZnO催化剂的比表面积显著降低, 600℃为最佳煅烧温度。催化剂制备的最佳光照时间是6 h, 最佳Ag负载量是5.3(w)%, 在此条件下, 70 mL 20 mg/L的罗丹明B溶液在60 min内几乎被完全降解, 并且催化剂具有良好的重复使用性。

关键词

金属有机骨架, ZIF-8, Ag/AgCl, ZnO, 可见光, 光催化剂

Preparation of Ag/AgCl/ZnO and Study on Its Photocatalytic Performance

Lei Deng, Yan Liu, Yongxia Miao, Jianping Liu, Xinli Yang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan
Email: xlyang@haut.edu.cn

Received: Apr. 27th, 2021; accepted: May 13th, 2021; published: Jun. 4th, 2021

Abstract

ZnO was prepared by calcining Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-8 at suitable temperature in air, and the plasmonic Ag/AgCl/ZnO catalyst was prepared by the deposition-precipitation-photoreduction method. The photocatalyst was characterized by FT-IR, XRD, SEM, N₂ adsorp-

tion-desorption and XPS techniques. It was found that ZnO exhibits different morphologies at different calcination temperatures, and the specific surface area of Ag/AgCl/ZnO catalyst decreases with increasing calcination temperature. Moreover, Ag/AgCl/ZnO photocatalyst showed strong light absorption in the visible region and 70 mL of 20 mg/L RhB is completely degraded within 60 min under the condition that the optimal illumination time for the preparation of the catalyst is 6 h, the appropriate calcination temperature is 600°C and the optimum silver loading is 5.3(w)%.

Keywords

Metal Organic Framework, ZIF-8, Ag/AgCl, ZnO, Visible Light, Photocatalyst

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着对 MOFs 材料功能性和应用性的不断探索, 研究人员开始将 MOFs 作为前驱体来开发其它功能材料, 即 MOFs 衍生材料。具有高比表面积和多孔结构的金属有机骨架已被证明是制备新型多孔金属氧化物的优良前驱体[1] [2] [3], 与其它前驱体相比, 由于 MOFs 具有各种金属离子, 多功能有机配体以及各种拓扑结构和形态, 因此为设计和构建具有特殊结构的金属氧化物提供了多种选择性[4]。在适宜的温度下煅烧 MOFs, MOFs 中的金属离子可以转化为金属氧化物, C 和其它元素(如 N、H)可被氧化为气体。由于多孔金属氧化物在煅烧过程中的气体释放, 可以很容易地获得互连的孔道[5]。ZIF-8 是一种由金属 Zn^{2+} 离子和咪唑盐通过配位键相互作用而形成的沸石类咪唑骨架(ZIFs)材料[6] [7] [8] [9], 应用广泛。它还是一种具备沸石拓扑结构的多孔材料, 图 1 给出了 ZIF-8 结构示意图[10] [11]。它们具有高比表面积、结晶度和化学稳定性, 目前已报道了很多与 ZIF-8 及其衍生物相关的研究工作[12] [13]。

ZnO 是一种宽带隙(3.2 eV)光催化剂[14], 它不能吸收可见光, 只能在紫外光的照射下工作, 故太阳能利用率较低。同时, 在光催化反应中它的稳定性也不理想。为了克服这个局限性, 已有文献报道来改善 ZnO 的光响应范围, 从而提高其光催化活性。由于贵金属表面的等离激元效应(SPR)可以增强对可见光吸收, 因此贵金属改性已被证明较为有效。最近, Ag/AgCl 因在可见光照射下的优良光催化性能而备受关注。在 AgCl 表面的 Ag 可以延长 AgCl 在可见光的光响应, 并且可以提高 AgCl 在可见光下的稳定性[15]。

本文以 ZIF-8 为前驱体, 在一定温度下空气气氛中煅烧 ZIF-8 制备 ZnO 材料, 然后通过沉积沉淀 - 光致还原方法将 Ag/AgCl 引入到 ZnO 材料中, 以罗丹明 B (RhB)降解作为模型反应, 在可见光照射下探究 Ag/AgCl/ZnO 的光催化活性。

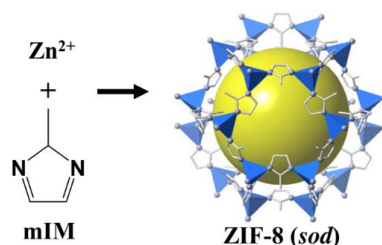


Figure 1. Crystal structure of ZIF-8: Zn (polyhedral), N (sphere), and C (line)

图 1. ZIF-8 的晶体结构图, Zn (多面体), N (球), C (线)

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

无水甲醇、无水乙醇、六水合硝酸锌、2-甲基咪唑(Hmim)、氯化钠、硝酸银和罗丹明 B (RhB)均为 AR 分析纯, 实验过程中均直接使用, 无需纯化处理。

北京中教金源 CEL-HXF300 型氙灯光源; 日本理学公司 Rigaku D/max-rB 型 X 射线粉末衍射仪; 美国珀金埃尔默公司 PHI5000ESCA System 型 X-射线光电子能谱仪; 美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 型 N₂ 吸附仪; 日本岛津公司 UV-2450 型紫外可见分光光度计; 美国热电公司 ICAP6000SERIES 型电感耦合等离子体发射光谱仪; 日本岛津公司 Prestige-21 型红外光谱仪。

2.2. 催化剂制备及活性测试

ZIF-8 的制备: 取 1.174 g 六水合硝酸锌和 80 mL 甲醇加入烧杯中, 搅拌溶解, 记为溶液 A。取 2.596 g 2-甲基咪唑和 80 mL 甲醇加入另一烧杯中, 搅拌溶解, 记为溶液 B。室温下, 边搅拌边将溶液 A 快速加入溶液 B 中, 继续搅拌 2 h, 可以看到混合液变成牛奶状。然后离心、分别采用去离子水 and 无水乙醇洗涤三次、真空干燥(80℃), 所得的白色固体即为 ZIF-8, 研磨后置于干燥器中以备后用。

ZnO 的制备: 将上述合成的 ZIF-8 放在马弗炉中煅烧 5 h, 温度依次为 400℃、600℃和 750℃, 所得产品分别记为 ZnO-400、ZnO-600 和 ZnO-750。

采用沉积沉淀 - 光致还原法合成 Ag/AgCl/ZnO 催化剂: 称取一定量的氯化钠加入烧杯中, 再加入 14 mL 去离子水和 32 mL 无水乙醇, 记为溶液 1。取一定量的硝酸银和 0.2 g ZnO 加入石英玻璃杯中, 再加入 2 mL 去离子水和 52 mL 无水乙醇, 记为溶液 2。将溶液 2 避光搅拌 2.5 h, 然后把溶液 1 逐滴加入到溶液 2 里, 避光继续搅拌 0.5 h。将混合液置于氙灯(带有 420 nm 滤光片)下照射一定时间。离心分离、去离子水洗涤、真空干燥(60℃), 即可得到 Ag/AgCl/ZnO。作为对比, Ag/AgCl 光催化剂的合成除了未加入 ZnO 外, 其它步骤与上述相同。

光催化活性测试: 将 70 mL RhB 溶液(20 mg/L)和 40 mg Ag/AgCl/ZnO 催化剂加入到自制的石英玻璃杯中, 并开通循环冷水, 使温度保持在 25℃ ± 0.5℃。避光搅拌 1 h, 然后打开氙灯开始光催化反应。定时取样, 离心分离, 在紫外可见分光光度计中进行浓度分析。为了对比, 同时进行了空白实验和暗反应实验。

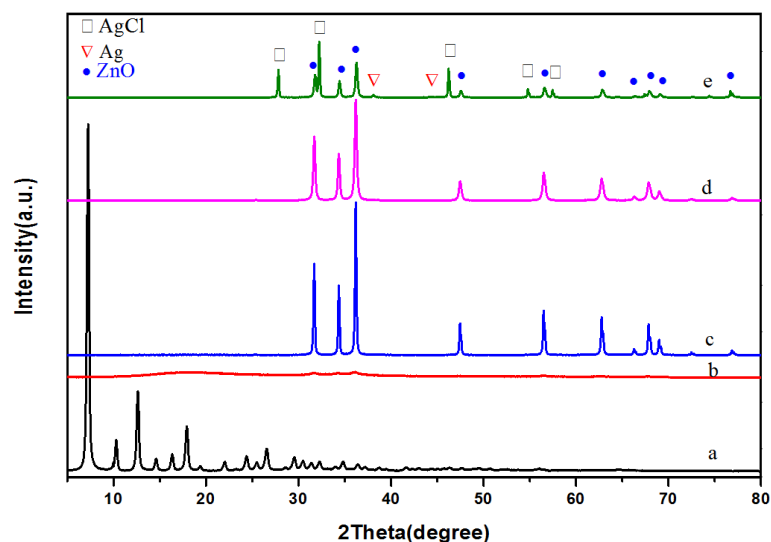
3. 实验结果与讨论

3.1. 催化剂表征

图 2 是 ZIF-8、ZnO 和 Ag/AgCl/ZnO-600 样品的 X 射线衍射图谱(XRD)。ZIF-8 的 XRD 图谱与文献[16]报道的结果一致, 分别在 $2\theta = 7.3^\circ$ 、 10.3° 、 12.7° 、 14.7° 、 16.4° 、 18.0° 、 24.6° 和 26.7° 处出现了其特征衍射峰。400℃下, 将 ZIF-8 煅烧后, 其衍射峰完全消失; 当煅烧温度为 600℃和 750℃时, ZnO 的衍射峰开始显现, 表明 ZIF-8 在高于 600℃时分解为 ZnO。所制备的 ZnO 是六方纤维锌矿(标准卡片号: 36-1451)。

图 2e 是 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600 光催化剂的 XRD 图谱, 其中 $2\theta = 38.2^\circ$ 和 44.3° 依次是 Ag 的(111)和(200)晶面的衍射峰(标准卡片号: 04-0783); $2\theta = 27.9^\circ$ 、 32.2° 、 46.4° 、 54.8° 和 57.5° 依次是 AgCl 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面的衍射峰(标准卡片号: 31-1238)。谱图中出现单质 Ag 的特征衍射峰, 说明我们使用光致还原方法成功地将部分 AgCl 还原为了单质 Ag。

图 3 是 2-甲基咪唑、ZIF-8 和 ZnO 样品的红外表征图谱。对于 ZIF-8 (图 3b), $1350\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 是咪唑环伸缩振动引起的特征红外峰; $600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰则由于其弯曲振动引起的; 423 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 ZIF-8 中 Zn-N 的特征振动, 该峰的出现表明了有机配体 Himm 的 N 原子与金属离子 Zn²⁺



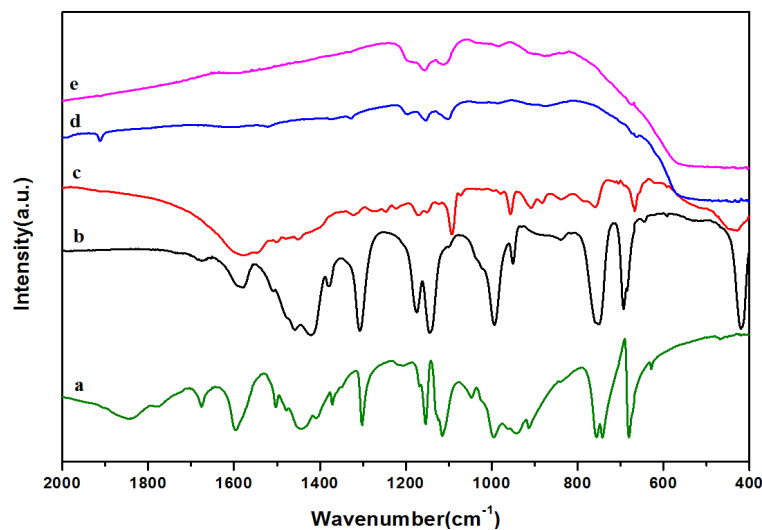
a. ZIF-8; b. ZnO-400; c. ZnO-600; d. ZnO-750; e. 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600.

Figure 2. XRD patterns of ZIF-8, ZnO and Ag/AgCl/ZnO-600

图 2. ZIF-8, ZnO 和 Ag/AgCl/ZnO-600 样品的 XRD 图谱

发生了相互作用, 形成了 Zn-N 键[16] [17]。对于 ZnO-400 样品, 423 cm^{-1} 处显示微弱的 Zn-N 吸收峰, 但是归属于 Hmin 的一些吸收峰仍然可见, 说明 ZnO-400 样品中有机配体仍然存在。随着煅烧温度升高到 600°C 和 750°C , Hmim 的吸收峰消失不见, 说明 ZIF-8 已被完全分解。在 $400\sim 550\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 Zn-O 的伸缩振动峰[18], 验证了 ZnO 的形成, 这与 XRD 的表征结果保持一致。

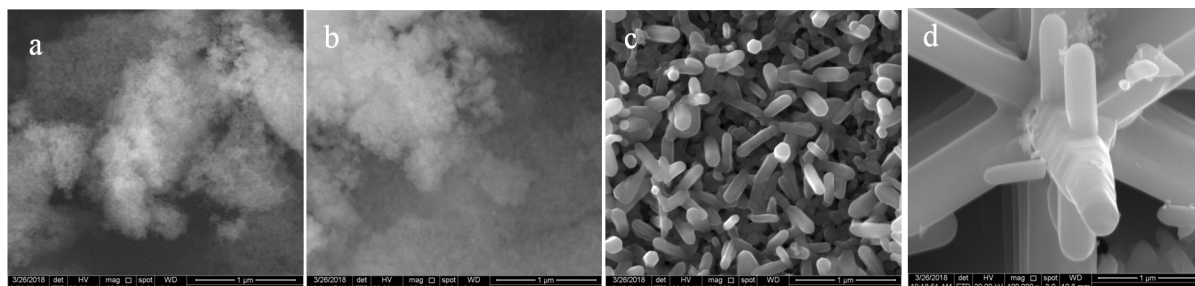
图 4 是 ZIF-8 和 ZnO 的扫描电镜图。室温下合成的 ZIF-8 由不规则的颗粒组成, 值得一提的是 ZnO-400 的形貌和 ZIF-8 大致一样, 400°C 煅烧之后 ZIF-8 颜色由白色变为土红色, 原因可能是有残留的 2-甲基咪唑而引起的。而 ZnO-600 和 ZnO-750 这两个样品形貌发生了变化, ZnO-600 是棒状六角柱结构(图 4c), ZnO-750 是由颗粒堆积的花状结构(图 4d), 这两个样品煅烧后, 颜色变为白色, 这意味着 ZIF-8 的结构完全被破坏, 完全分解为 ZnO。这与 FT-IR、XRD 的分析结果保持一致。



a. Hmim; b. ZIF-8; c. ZnO-400; d. ZnO-600; e. ZnO-750.

Figure 3. FT-IR spectra of Hmim, ZIF-8 and ZnO

图 3. Hmim, ZIF-8 和 ZnO 样品的红外光谱图谱



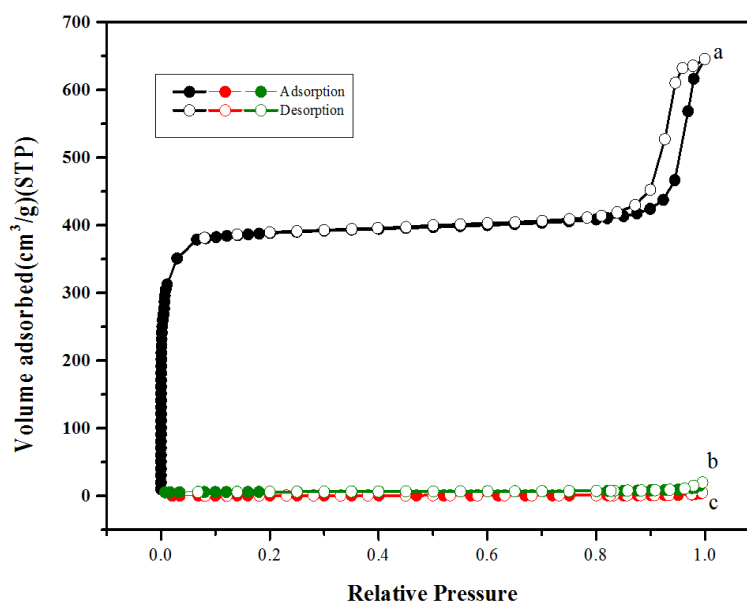
a. ZIF-8; b. ZnO-400; c. ZnO-600; d. ZnO-750.

Figure 4. SEM images of ZIF-8 and ZnO

图 4. ZIF-8 和 ZnO 样品的 SEM 图

图 5 和表 1 是不同样品的 N_2 吸附测试结果。ZIF-8 的 N_2 吸附等温曲线呈现为 I 型。在相对压力较低时, 由于 ZIF-8 中存在大量的微孔, 氮气吸附量增加迅速; 而在相对压力较高时的第二次吸附, 表明材料中存在由微孔堆积形成的介孔或大孔。ZIF-8 的 BET 比表面积和微孔体积分别为 $1574 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$, 与文献[9]报道数值接近。ZIF-8 在 600°C 和 750°C 煅烧下, 比表面积大大降低(表 1), 结合 FT-IR、XRD 和 SEM 分析结果可知, 600°C 之后, ZIF-8 完全分解为 ZnO, 我们选择 ZIF-8 的煅烧温度为 600°C 。

对 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600 进行了 XPS 表征, 结果如图 6 所示, 所有元素均进行了校正(污染碳 C1s = 284.6 eV)。由样品的全谱图可知, 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600 样品中主要含有 Zn、O、Ag 和 Cl 元素(图 6(a))。图 6(b)是 Ag 3d 谱图, 在 372.7 eV 和 366.7 eV 处的峰对应于 AgCl 中的 Ag^+ , 而 373.7 eV 和 367.7 eV 处的两个小峰对应于金属 Ag [19], 该结果表明样品经可见光照射后, 少量的 AgCl 被还原为单质 Ag, 这与 XRD 表征结果一致。 1044.3 eV 和 1021.3 eV 结合能处的特征峰归属为 ZnO 中 Zn^{2+} 的 $2p_{1/2}$ 和 $\text{Zn } 2p_{3/2}$ 。图 6(d)是样品的 O 1s 谱图, 对谱图进行拟合可知样品中存在两种价态的 O, 在 531.7 eV 高结合能处的峰是样品表面吸附的氧或者羟基物种所致; 在 530.1 eV 低结合能处的峰是纤维锌矿结构中 Zn-O 键的 O^{2-} 离子[20]。



a. ZIF-8; b. ZnO-600; c. ZnO-750.

Figure 5. Nitrogen sorption isotherms of ZIF-8, ZnO-600 and ZnO-750

图 5. ZIF-8, ZnO-600 和 ZnO-750 的氮气吸附等温线

Table 1. Textural properties of ZIF-8, ZnO-600 and ZnO-750
表 1. ZIF-8、ZnO-600 和 ZnO-750 样品的结构性质

Samples	S_{BET} (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)
ZIF-8	1574	0.43
ZnO-600	7.5	0.02
ZnO-750	2.9	0.01

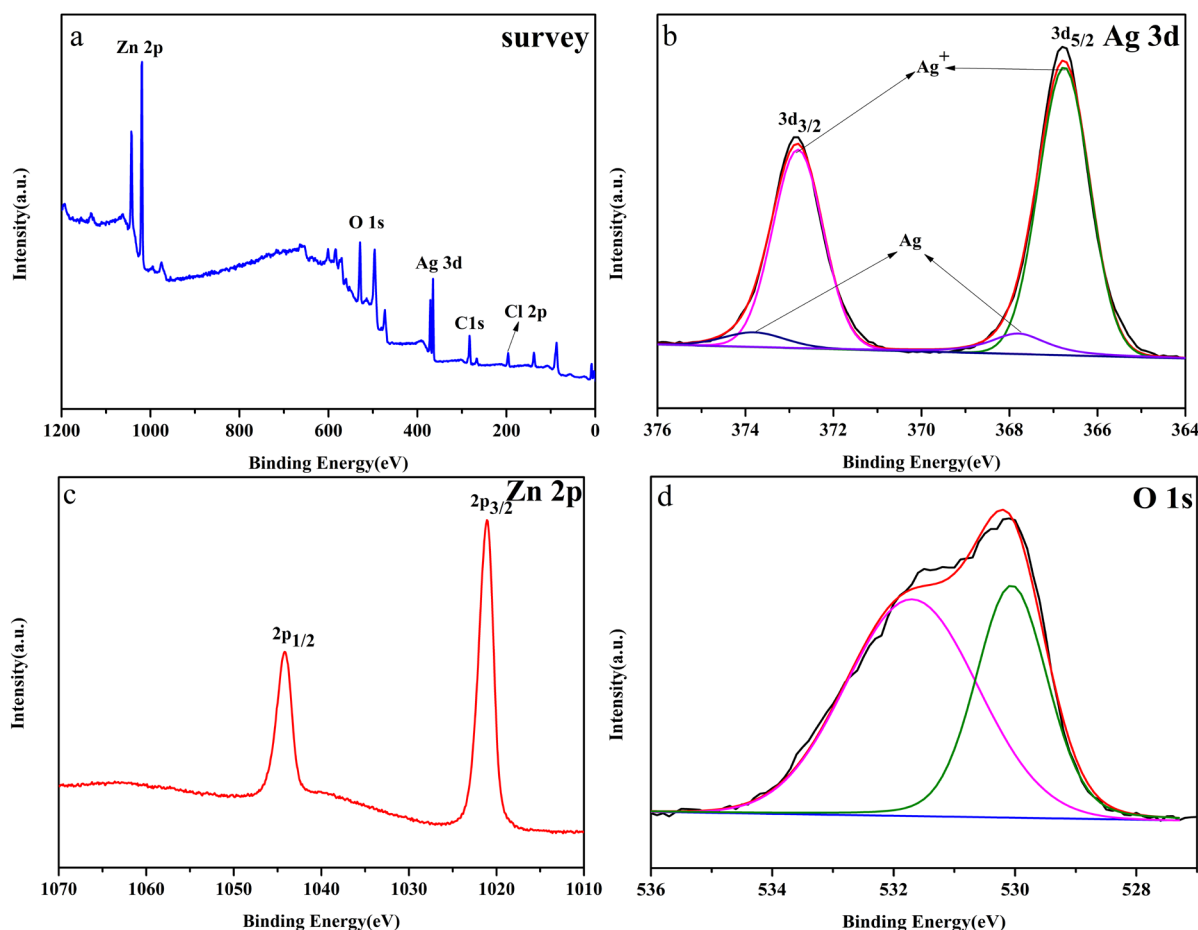


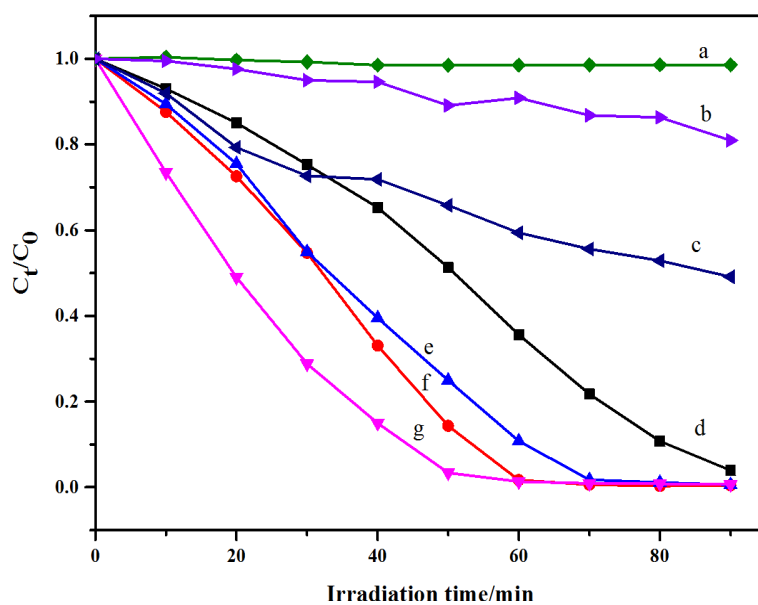
Figure 6. XPS patterns of 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600

图 6. 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600 样品的 XPS 图

3.2. 催化剂的催化性能

由于 Ag 纳米颗粒有很强的 SPR 效应, 将其引入 ZnO 材料中, 拓宽了 Ag/AgCl/ZnO-600 的吸收光谱, 增强其对可见光的吸收, 从而提高催化剂的光催化性能。Ag 含量不同, Ag/AgCl/ZnO-600 的光催化性能不同, 图 7 是 Ag 百分含量不同的 Ag/AgCl/ZnO-600 催化剂的降解性能。从图 7 可知, 在无光催化剂存在时, RhB 几乎不发生降解, 因此可以表明 RhB 的降解是由光催化引起的。此外, 我们可以看到 Ag/AgCl/ZnO-600 的光催化性能并没有随着 Ag 含量的增加而增加。当 Ag 含量相对较低时 (<5.3(w)%), Ag/AgCl/ZnO-600 的光催化活性随着 Ag 含量的增加而增加。然而, 当 Ag 含量相对较大 (>5.3(w)%时), Ag/AgCl/ZnO-600 的光催化活性随着 Ag 含量的增加而降低。这是因为当 Ag 含量过多时, 在金属外表过度累积的电子能够引诱空穴到金属位点, 这会导致光生空穴 - 电子对的复合, 降低

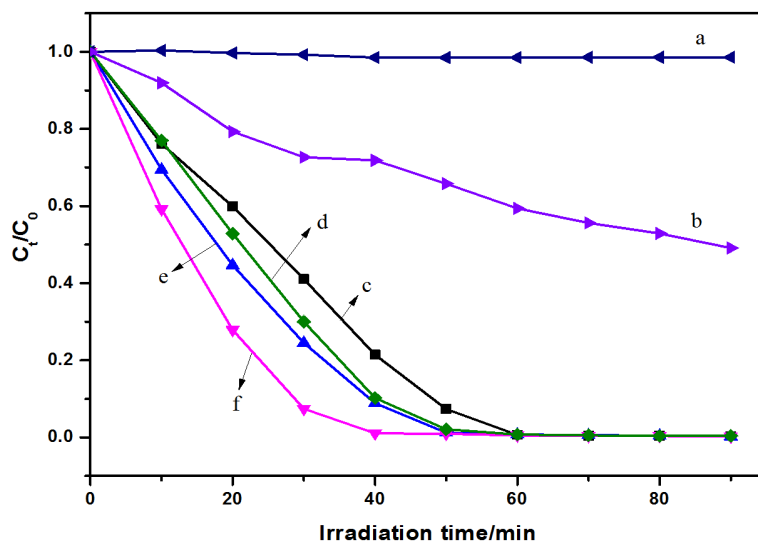
Ag/AgCl/ZnO-600 对 RhB 的降解性能[21]。Ag 的最佳含量为 5.3(w)%，此时 RhB 溶液在可见光照射下 60 min 后完全降解。



a. blank; b. ZnO-600; c. Ag/AgCl; d. 3.0(w)%Ag/AgCl/ZnO-600; e. 4.1(w)%Ag/AgCl/ZnO-600; f. 9.2(w)%Ag/AgCl/ZnO-600; g. 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600.

Figure 7. Photocatalytic performance of various Ag/AgCl/ZnO-600 catalysts with different Ag contents

图 7. 不同银含量的催化剂 Ag/AgCl/ZnO-600 的光催化性能



a. blank; b. Ag/AgCl; c. 1 h; d. 8 h; e. 4 h; f. 6 h.

Figure 8. Photocatalytic performance of various Ag/AgCl/ZnO-600 catalysts with different photoreduction time

图 8. 不同光还原时间制备的催化剂 Ag/AgCl/ZnO-600 的光催化性能

Ag/AgCl/ZnO-600 样品的制备过程中，光还原时间的长短直接影响样品中 Ag 含量不同，从而使其表现出不同的光催化性能。采用不同的光还原时间，合成了一系列 Ag/AgCl/ZnO-600 样品，它们对 RhB 的降解性能如图 8 所示。光照时间为 6 h 时，样品 Ag/AgCl/ZnO-600 呈现出最优的光催化活性。当光照时

间为 1 h 和 4 h 时, 被还原的 Ag 含量少, Ag 的 SPR 效应不明显, 电子 - 空穴对产率低, 催化剂中的活性物种数量较少, 从而光催化活性也较低。当光照时间增加到 6 h 时, 光催化性能明显增加。但是, 当光照时间增加到 8 h 时, 样品的光催化性能反而降低。这是因为, 光还原时间较长时, 会使 AgCl 过度分解, 导致反应进程中可生成的活性基团 Cl \cdot 的数量减少; 另一方面, Ag 含量也会增加, 使其颗粒团聚、能级结构遭到改变, 反而变成了光生空穴电子对的复合中心, 使催化剂的量子产率降低, 进而导致光催化性能下降[22]。

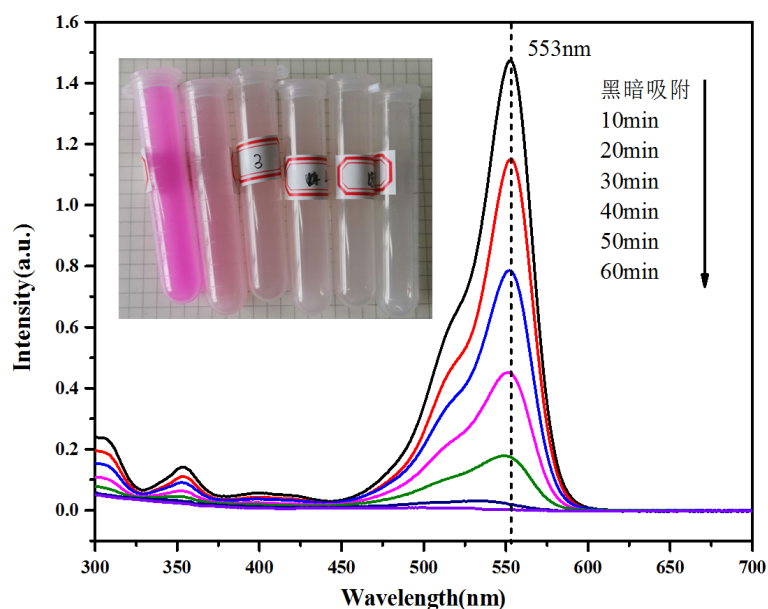


Figure 9. Representative UV-vis spectra changes during degradation of RhB solution over 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600

图 9. 以 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600 为催化剂时 RhB 在光催化降解过程中紫外 - 可见光谱变化图

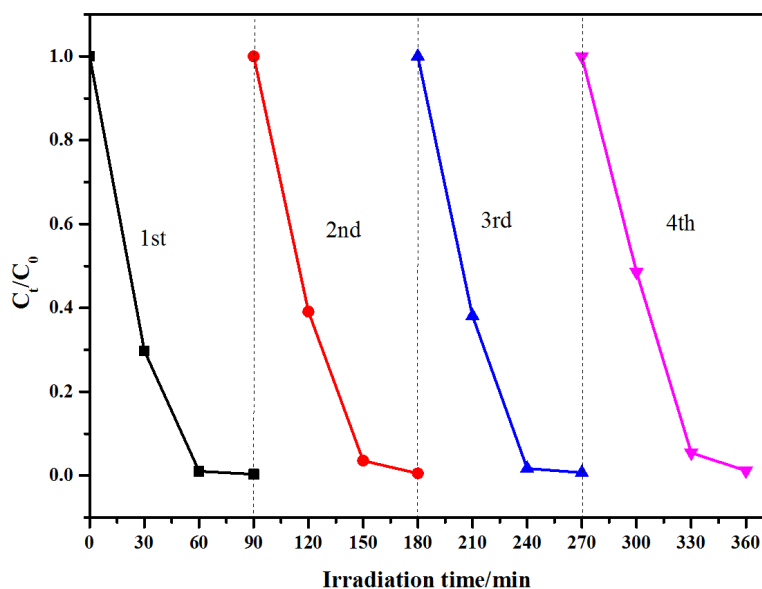


Figure 10. Reusability of 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600 catalyst

图 10. 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600 催化剂的循环使用性

图 9 是 RhB 溶液降解过程中吸光度的变化情况图。由图 9 可以看出,随着光降解时间的延长,553 nm 处的最强吸收峰变小,并且其溶液颜色也由紫红色逐渐变浅,直到无色,这说明 RhB 发生了降解、结构遭到破坏,生成 N, N-二乙基罗丹明(DR)和 N, N-二乙基-N'-乙基罗丹明(DER)等产物[23] [24]。从图中还可以看出,当光照时间达到 60 min 时, RhB 的可见光谱图变成一条直线,说明在 60 min 内 RhB 被完全降解,同时也表明了 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600 催化剂具有较高的光催化性能。

催化剂的可重复使用性能对实际应用非常重要。以 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600 为催化剂,在相同条件下考察其对 RhB 光催化降解的重复使用性。每次反应后将催化剂用去离子水洗涤三次,离心过滤,然后 80℃真空干燥后进行下一次实验。图 10 给出了 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600 光降解 RhB 的重复使用性能。经过四次重复光催化实验后,该催化剂对 RhB 的降解性能几乎不变,证明了 5.3(w)%Ag/AgCl/ZnO-600 具有良好的循环使用性能。

4. 结论

论文从提升 ZnO 的可见光催化性能出发,以金属有机骨架 ZIF-8 为前驱体,600℃煅烧制备了 ZnO,然后将 Ag/AgCl 引入 ZnO 中合成了 Ag/AgCl/ZnO 复合材料。可见光下,Ag/AgCl/ZnO 对 RhB 的降解效率是纯 ZnO 的 5.3 倍,说明 Ag/AgCl 的功能修饰有效地提高了 ZnO 的光催化性能。

参考文献

- [1] Zhang, L., Wu, H.B., Madhavi, S., Hng, H.H. and Lou, X.W. (2012) Formation of Fe₂O₃ Microboxes with Hierarchical Shell Structures from Metal-Organic Frameworks and Their Lithium Storage Properties. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 17388-17391. <https://doi.org/10.1021/ja307475c>
- [2] Chen, Y.Z., Wang, C., Wu, Z.Y., Xiong, Y., Xu, Q., Yu, S.-H., et al. (2015) From Bimetallic Metal-Organic Framework to Porous Carbon: High Surface Area and Multicomponent Active Dopants for Excellent Electrocatalysis. *Advanced Materials*, **27**, 5010-5016. <https://doi.org/10.1002/adma.201502315>
- [3] Torad, N.L., Hu, M., Kamachi, Y., Takai, K., Imura, M., Naito, M., et al. (2013) Facile Synthesis of Nanoporous Carbons with Controlled Particle Sizes by Direct Carbonization of Monodispersed ZIF-8 Crystals. *Chemical Communications*, **49**, 2521-2523. <https://doi.org/10.1039/C3CC38955C>
- [4] Li, W., Wu, X., Liu, H., Chen, J., Tang, W. and Chen, Y. (2015) Hierarchical Hollow ZnO Cubes Constructed Using Self-Sacrificial ZIF-8 Frameworks and Their Enhanced Benzene Gas-Sensing Properties. *New Journal of Chemistry*, **39**, 7060-7065. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00549C>
- [5] Xu, J., Liu, S.C. and Liu, Y. (2016) Co₃O₄/ZnO Nanoheterostructure Derived from Core-Shell ZIF-8@ZIF-67 for Supercapacitors. *RSC Advances*, **6**, 52137-52142. <https://doi.org/10.1039/C6RA07773K>
- [6] Huang, X.C., Lin, Y.Y., Zhang, J.P. and Chen, X.-M. (2006) Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies. *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 1557-1559. <https://doi.org/10.1002/anie.200503778>
- [7] Hayashi, H., Cote, A.P., Furukawa, H., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (2007) Zeolite a Imidazolate Frameworks. *Nature Materials*, **6**, 501-506. <https://doi.org/10.1038/nmat1927>
- [8] Lee, Y.R., Do, X.H., Hwang, S.S. and Baek, K.-Y. (2021) Dual-Functionalized ZIF-8 as an Efficient Acid-Base Bifunctional Catalyst for the One-Pot Tandem Reaction. *Catalysis Today*, **359**, 124-132. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.076>
- [9] Cravillon, J., Münzer, S., Lohmeier, S.J., Feldhoff, A., Huber, K. and Wiebcke, M. (2009) Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. *Chemistry of Materials*, **21**, 1410-1412. <https://doi.org/10.1021/cm900166h>
- [10] Lee, Y.R., Jang, M.S., Cho, H.Y., Kwon, H.-J., Kim, S. and Ahn, W.-S. (2015) ZIF-8: A Comparison of Synthesis Methods. *Chemical Engineering Journal*, **271**, 276-280. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.094>
- [11] Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'Keeffe, M., et al. (2008) High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. *Science*, **319**, 939-943. <https://doi.org/10.1126/science.1152516>
- [12] Zhong, H.X., Wang, J., Zhang, Y.W., Xu, W.-L., Xing, W., Xu, D., et al. (2014) ZIF-8 Derived Graphene-Based Ni-

- trogen-Doped Porous Carbon Sheets as Highly Efficient and Durable Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 14235-14239. <https://doi.org/10.1002/anie.201408990>
- [13] Fairen-Jimenez, D., Moggach, S.A., Wharmby, M.T., Wright, P.A., Parsons, S. and Düren, T. (2011) Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 8900-8902. <https://doi.org/10.1021/ja202154j>
- [14] Schmidt-Mende, L. and Macmanus-Driscoll, J.L. (2007) ZnO-Nanostructures, Defects, and Devices. *Materials Today*, **10**, 40-48. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70078-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70078-0)
- [15] Dong, R., Tian, B., Zeng, C., Li, T., Wang, T. and Zhang, J. (2012) Ecofriendly Synthesis and Photocatalytic Activity of Uniform Cubic Ag@AgCl Plasmonic Photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 213-220. <https://doi.org/10.1021/jp311970k>
- [16] Wu, C.S., Xiong, Z.H., Li, C. and Zhang, J.-M. (2015) Zeolitic Imidazolate Metal Organic Framework ZIF-8 with Ultra-High Adsorption Capacity Bound Tetracycline in Aqueous Solution. *RSC Advances*, **5**, 82127-82137. <https://doi.org/10.1039/C5RA15497A>
- [17] Hu, Y., Kazemian, H., Rohani, S., Huang, Y. and Song, Y. (2011) *In Situ* High Pressure Study of ZIF-8 by FTIR Spectroscopy. *Chemical Communications*, **47**, 12694-12296. <https://doi.org/10.1039/C1CC15525C>
- [18] Du, Y., Chen, R.Z., Yao, J.F. and Wang, H.T. (2013) Facile Fabrication of Porous ZnO by Thermal Treatment of Zeolitic Imidazolate Framework-8 and Its Photocatalytic Activity. *Journal of Alloys and Compounds*, **551**, 125-130. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.045>
- [19] Yu, J., Sun, D., Wang, T. and Li, F. (2018) Fabrication of Ag@AgCl/ZnO Submicron Wire Film Catalyst on Glass Substrate with Excellent Visible Light Photocatalytic Activity and Reusability. *Chemical Engineering Journal*, **334**, 225-236. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.003>
- [20] Pan, L., Muhammad, T., Ma, L., Huang, Z.-F., Wang, S., Wang, L., Zou, J.-J., *et al.* (2016) MOF-Derived C-Doped ZnO Prepared via a Two-Step Calcination for Efficient Photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **189**, 181-191. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.066>
- [21] Meng, A., Jing, X., Li, Z., Wei, Q. and Li, Q. (2016) Ag/AgCl/ZnO Nano-Networks: Preparation, Characterization, Mechanism and Photocatalytic Activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **411**, 290-298. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.037>
- [22] Bi, Y. and Ye, J. (2009) *In Situ* Oxidation Synthesis of Ag/AgCl Core-Shell Nanowires and Their Photocatalytic Properties. *Chemical Communications*, **43**, 6551-6553. <https://doi.org/10.1039/B913725D>
- [23] Chen, C., Zhao, W., Li, J., Zhao, J., Hidaka, H. and Serpone, N. (2002) Formation and Identification of Intermediates in the Visible-Light-Assisted Photodegradation of Sulforhodamine-B Dye in Aqueous TiO₂ Dispersion. *Environmental Science & Technology*, **36**, 3604-3611. <https://doi.org/10.1021/es0205434>
- [24] Tong, Z.W., Yang, D., Sun, Y.Y., Tian, Y. and Jiang, Z.Y. (2015) *In Situ* Fabrication of Ag₃PO₄/TiO₂ Nanotube Heterojunctions with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 12199-12206. <https://doi.org/10.1039/C4CP05851H>