

水热法制备Cd/Zr-MOF材料用于光催化固氮

陈江海, 孙银霞*

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年2月15日; 录用日期: 2025年3月11日; 发布日期: 2025年3月20日

摘要

光催化氮固定技术以其环保、高效节能以及对环境无害的特点脱颖而出。本研究采用4,4'-偶氮苯二羧酸作为配体, 通过水热法成功合成了Cd/Zr双金属有机框架(MOFs)复合材料。利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射光谱分析、光电流响应测试以及电化学阻抗谱等手段, 对所制备的双金属MOFs材料的微观结构和化学组成进行了全面表征。研究表明, 与纯Cd-MOF相比, Cd/Zr-MOF在光催化氮气还原反应中展现出更高的活性。其原因在于Cd/Zr-MOF能够有效促进光生电子-空穴对的分离, 并加速界面处光生电子的转移效率。这一发现为设计高效的MOFs光催化剂提供了重要的参考, 有助于提升氮气还原过程中的光催化性能。

关键词

光催化, 金属有机框架, 氮

Hydrothermal Preparation of Cd/Zr-MOF Materials for Photocatalytic Nitrogen Fixation

Jianghai Chen, Yinxia Sun*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Feb. 15th, 2025; accepted: Mar. 11th, 2025; published: Mar. 20th, 2025

Abstract

Photocatalytic nitrogen immobilization technology stands out for its environmentally friendly, energy efficient and environmentally benign features. In this study, Cd/Zr bimetallic organic frameworks (MOFs) composites were successfully synthesized by hydrothermal method using 4,4'-

*通讯作者。

azobenzene dicarboxylic acid as a ligand. The microstructures and chemical compositions of the prepared bimetallic MOFs materials were comprehensively characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction spectroscopy analysis, photocurrent response testing, and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that Cd/Zr-MOF exhibits higher activity in the photocatalytic nitrogen reduction reaction compared with pure Cd-MOF. The reason is that Cd/Zr-MOF can effectively promote the separation of photogenerated electron-hole pairs and accelerate the transfer efficiency of photogenerated electrons at the interface. This finding provides an important reference for the design of efficient MOFs photocatalysts, which can help to enhance the photocatalytic performance in the nitrogen reduction process.

Keywords

Photocatalysis, Metal-Organic Frameworks, Ammonia

Copyright © 2025 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

氨(NH_3)作为一种重要的无机化合物,不仅在生态系统中扮演着关键角色,还在全球经济系统中具有深远的影响[1]-[5]。在生态系统中,氨是核苷酸、氨基酸以及其他典型生物大分子的重要组成部分,为植物生长提供了必需的氮元素,进而支撑了整个食物链。此外,氨在农业中作为氮肥的核心原料,是连接空气中氮气与农作物的桥梁,支撑着全球约一半人口的粮食供应[6]-[11]。

在全球经济系统中,氨是生产化肥[12]、硝酸[13]、炸药[14]、制冷剂[15]等化学品的重要前体,广泛应用于化工[16]、医药[17]、农业[18]等多个领域。目前,全球超过 80%的氨用于生产化肥,其中尿素占比最高。随着绿色氨能技术的发展,氨作为一种清洁能源介质的应用前景也逐渐显现,有望在未来的能源转型中发挥重要作用。因此,合成氨过程不仅对农业和工业至关重要,还在推动可持续发展方面具有不可替代的作用[19]-[22]。

双金属光催化剂具有优异的光化学稳定性,其光催化活性的提升主要归因于以下几个方面:双金属的光吸收能力显著增强,载流子分离效率得到改善,以及氮气(N_2)的活化效率显著提高[23]-[25]。

本课题通过水热法制备双金属 Cd/Zr-MOF 材料,并测试了不同的对照实验下的产氨速率。在对 Cd-MOF 和 Cd/Zr-MOF 的光电性能进行最终评估后,发现 Cd/Zr-MOF 复合材料在光催化固氮反应中展现出更高的效率。其主要原因是双金属的协同作用在 MOFs 材料中促进了光生载流子的有效分离和快速迁移,进而提升了光催化反应的速率。

2. 实验部分

将 4,4'-偶氮苯二羧酸(0.02 mmol)、乙酸镉二水合物($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.01 mmol)、去离子水(10.0 mL)以及一定量的 ZrCl_4 混合后,进行 20 min 的超声处理以确保均匀分散。随后,将混合物转移到 25 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中,并在 130°C 下反应 72 h。反应结束后,自然冷却至室温,将产物通过离心分离,并用去离子水多次洗涤。最后,在 60°C 下干燥 24 h,得到固体粉末并收集。

光催化氮气固定实验是在 25°C 的条件下进行。首先,将 15 mg 催化剂加入 100 mL 去离子水中,经过 10 min 的超声处理,确保催化剂在体系中均匀分散。接着,将分散好的悬浮液转移至光催化反应器中。在黑暗环境中,以一定流速向悬浮液中通入高纯氮气,持续 40 min。在光催化固氮性能测试过程中,采

用 300 W 氙灯作为光源, 为反应提供所需的光照条件。采用靛酚蓝法检测光催化之后氨的产率。

以下仪器用于表征和分析。扫描电子显微镜(SEM) (Zeiss GeminiSEM 500), X 射线衍射(XRD) (Rigaku Oxford), 电化学测量(CHI660D)电化学工作站。

3. 结果与讨论

3.1. X 射线衍射分析

图 1 显示了 Cd-MOF 和 Cd/Zr-MOF 样品的 X 射线衍射(XRD)图谱。Cd-MOF 的衍射峰与理论模拟的峰高度一致, 这证实了晶体 Cd-MOF 的成功形成。而 Cd/Zr-MOF 的 XRD 图谱与 Cd-MOF 相似, 但其衍射峰强度在 Zr 掺杂后略有降低。这种现象的原因是 Zr-MOF 本身具有较高的结晶度, 其形成导致衍射强度增强。最终结果表明, 双金属 Cd/Zr-MOF 材料已经成功合成。

3.2. 扫描电子显微镜

通过扫描电子显微镜(SEM)对 Cd/Zr-MOF 的表面形貌进行了细致观察。如图 2(a)~(c)所示, 纯 Cd-MOF 呈现出典型的块状结构。在 Cd/Zr-MOF 复合材料中, Zr-MOF 并非独立存在, 而是均匀分布在 Cd-MOF 的表面或内部结构中。这种分布方式使得两种材料在微观尺度上形成了良好的界面接触, 有助于提高复合材料的整体性能。进一步的 SEM 元素映射分析表明, Cd、Zr、C、O 和 N 等元素在 Cd/Zr-MOF 复合材料中分布均匀。这一结果不仅证实了 Zr 成功掺杂到 Cd-MOF 中, 还表明复合材料在合成过程中保持了良好的结构完整性。从图 2(d)~(i)中可以清晰地看到, 各元素的分布图与材料的整体形貌高度一致, 进一步为 Cd/Zr-MOF 材料的成功合成提供了有力的证据。

3.3. 光催化固氮性能

在 Cd/Zr-MOF 复合材料的光催化氮气固定实验中, 我们采用不含任何牺牲剂的纯水体系进行反应。如图 3(a)所示, 与纯 Cd-MOF 相比, Cd/Zr-MOF 展现出显著更高的光催化活性, 其氨产率达到了 $52 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。这一显著提升的氨收率可以归因于双金属 MOF 结构的成功构建。此外, 在氩气氛围、黑暗条件以及无光催化剂的对照实验中, 检测到的氨产率仅为 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 几乎可以忽略不计。这充分证明了生成氨中的氮元素来源于通入的氮气。为了进一步验证 Cd/Zr-MOF 的稳定性, 我们对其进行了循环实验。如图 3(b)所示, Cd/Zr-MOF 在多次循环过程中的光催化固氮活性出现了轻微的下降趋势。这种下降可能是由于在循环过程中部分催化剂的流失所导致的。尽管如此, 上述实验结果仍然表明, Cd/Zr-MOF 光催化剂在光催化固氮反应中具有较为出色的稳定性, 能够有效维持其催化性能。

3.4. 光催化途径

在光催化固氮研究中, 为了探究光催化催化途径对于理解反应机制和优化催化剂设计具有重要意义。本研究采用经典的 Watt 和 Chrisp 方法, 对 Cd/Zr-MOF 复合材料在 460 nm 波长下的光催化固氮过程进行了系统分析。实验结果显示, 在光催化反应过程中并未检测到胂这一潜在副产物的存在。这一现象表明, Cd/Zr-MOF 复合材料在光催化固氮过程中主要通过解离吸附机制进行氮的还原, 而非生成胂等中间体或副产物(图 4)。

这种解离吸附机制的确认对于理解 Cd/Zr-MOF 复合材料的光催化性能具有重要意义。解离吸附机制意味着催化剂能够有效地活化氮气分子, 使其在催化剂表面发生解离, 从而生成氨等目标产物。这种机制不仅有助于提高光催化固氮的效率, 还能够减少副产物的生成, 从而提高反应的选择性。此外, Cd/Zr-MOF 复合材料的结构特性可能对解离吸附机制的实现起到了关键作用。MOFs 材料通常具有丰富的活性位点和良好的孔隙结构, 能够为氮气的吸附和活化提供有利条件。

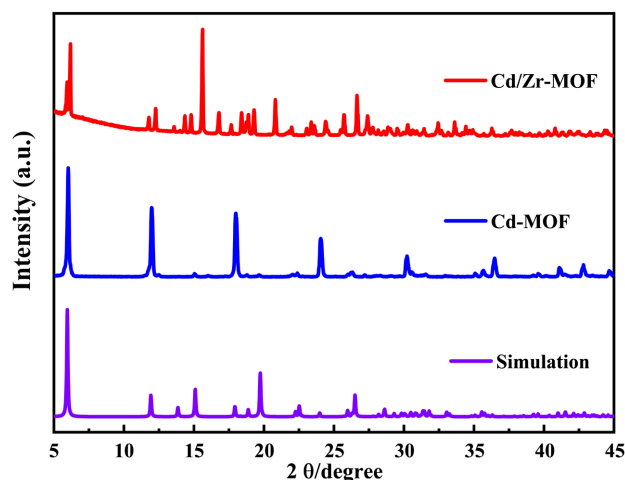


Figure 1. XRD patterns of Cd-MOF and Cd/Zr-MOF

图 1. Cd-MOF 和 Cd/Zr-MOF 的 XRD 图谱

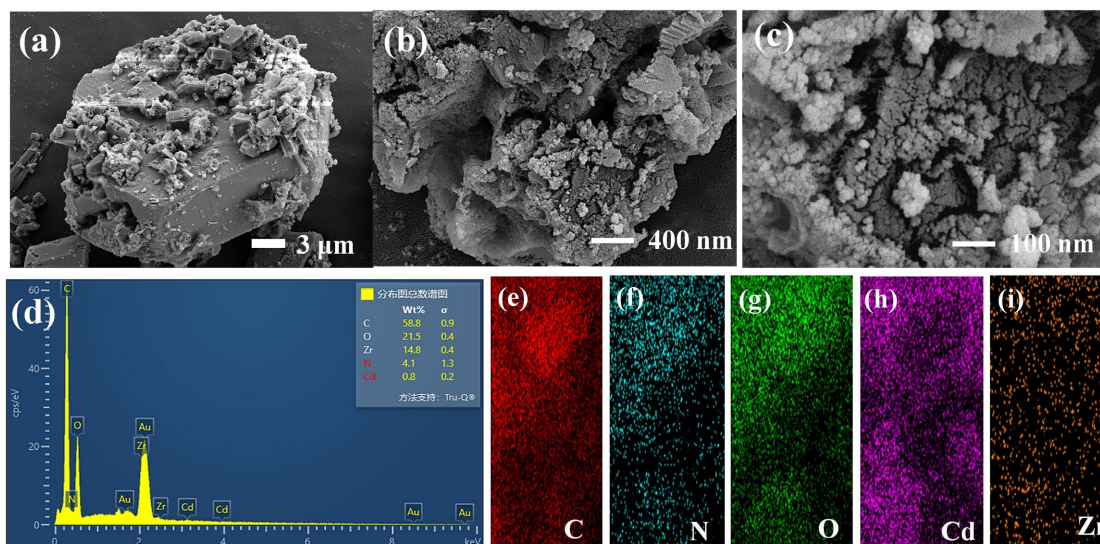


Figure 2. (a)~(c) SEM maps of Cd/Zr-MOF; (d) EDS spectra of Cd/Zr-MOF; (e)~(i) elemental distribution of EDX of Cd/Zr-MOF

图 2. (a)~(c) Cd/Zr-MOF 的 SEM 图; (d) Cd/Zr-MOF 的 EDS 光谱; (e)~(i) Cd/Zr-MOF 的 EDX 的元素分布图

3.5. 光电性能

为了深入探究 Cd/Zr-MOF 相较于纯 Cd-MOF 在光催化合成氨方面表现出更高效的原因, 本研究采用了瞬态光电流响应和电化学阻抗(EIS)分析方法(图 5)。这些技术能够有效揭示材料界面间的相互作用以及在纯水体系下氮气还原的光催化机理。瞬态光电流响应测试结果显示, Cd/Zr-MOF 在光照条件下的光电流响应强度显著高于纯 Cd-MOF, 这表明 Cd/Zr-MOF 具有更高的光生载流子分离效率, 能够有效促进光生电子和空穴的分离, 减少其复合率(图 5(a))。此外, 电化学阻抗谱(EIS)分析表明, Cd/Zr-MOF 的阻抗弧半径明显小于纯 Cd-MOF, 说明其电荷转移电阻更低, 光生载流子的迁移效率更高(图 5(b))。这种高效的电荷分离和转移特性是 Cd/Zr-MOF 在光催化合成氨过程中表现出更高活性的关键因素。通过上述分析, 可以明确 Cd/Zr-MOF 在光催化固氮反应中表现出更高的效率, 主要是由于其界面间的协同作用促进了光生载流子的有效分离和快速迁移, 从而提高了光催化反应的速率。

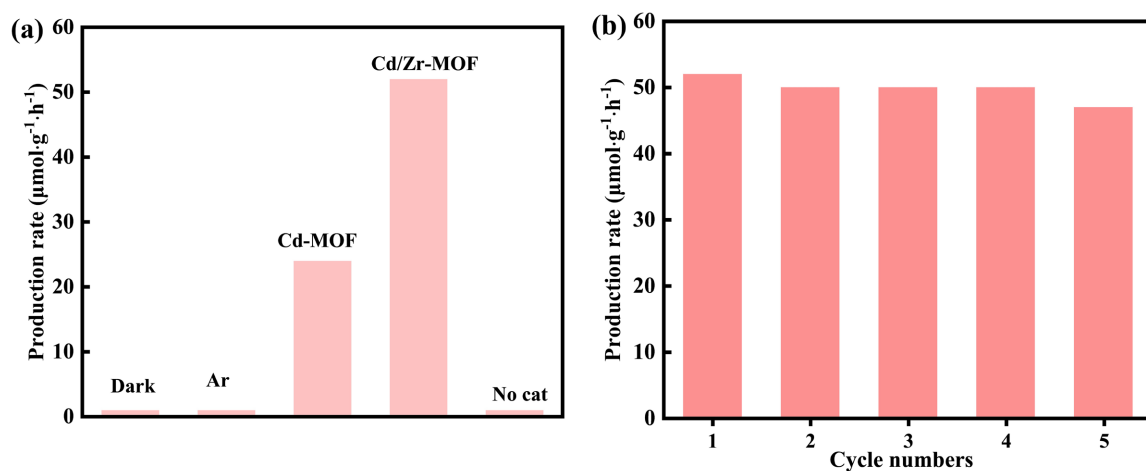


Figure 3. (a) Yields of different components and their different conditions; (b) Cycling test for Cd/Zr-MOF
图 3. (a) 不同组分及其不同条件下的产率; (b) Cd/Zr-MOF 的循环试验

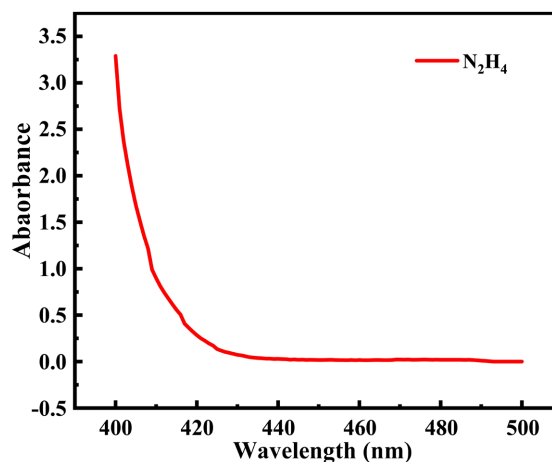


Figure 4. UV-Vis absorption spectrum of N_2H_4 by Watt and Chrisp method
图 4. Watt and Chrisp 法检测 N_2H_4 的紫外可见吸收光谱

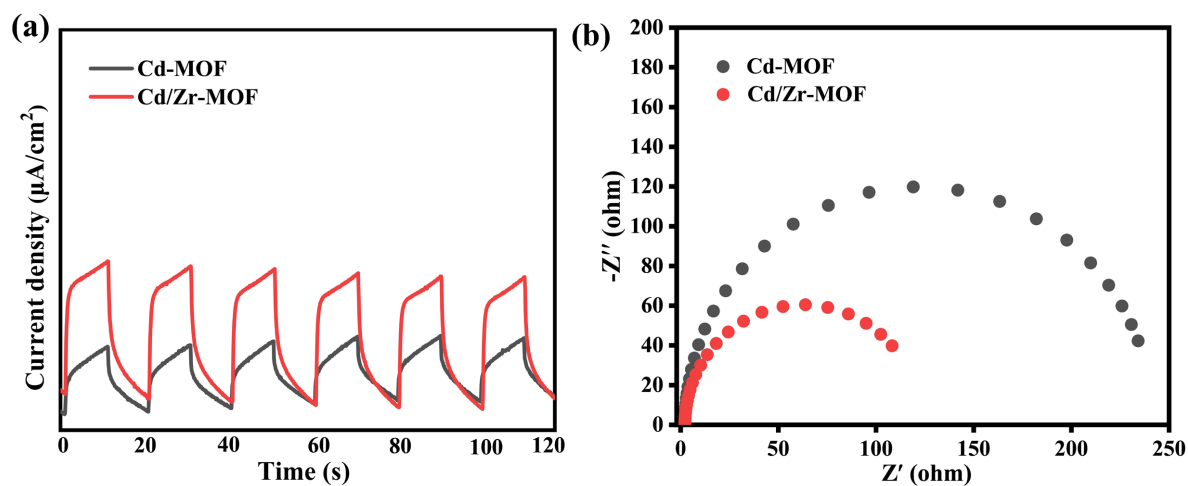


Figure 5. (a) Photocurrent test; (b) EIS test
图 5. (a) 光电流测试; (b) EIS 测试

4. 结论

本研究采用 4,4'-偶氮苯二羧酸作为配体, 通过水热法成功合成了 Cd/Zr-MOF 复合材料。研究结果表明, 与纯 Cd-MOF 相比, Cd/Zr-MOF 在光催化氮气还原反应中展现出更高的催化活性。与纯 Cd-MOF 相比, Cd/Zr-MOF 能够有效促进光生电子-空穴对的分离, 并加速双金属材料的光生电子转移效率。这一发现为设计高效的 MOFs 光催化剂提供了重要的参考, 有助于提升氮气还原过程中的光催化性能。

基金项目

感谢甘肃省教育厅青年博士项目(2024QB-038)的资助。感谢兰州交通大学分析测试中心在表征测试中提供的支持。

参考文献

- [1] 郭丽君, 杨红, 孟戎茜, 等. 金属有机骨架材料在光催化固氮领域的应用进展[J]. 石油化工, 2024, 53(9): 1338-1343.
- [2] 梁慧君, 李德生, 张隼豪, 等. ZIF-8 修饰同质异相结 TiO₂ 的光催化固氮性能研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2024, 52(1): 116-124.
- [3] 刘国栋. Fe-MOFs 及其衍生物催化剂的制备和电催化固氮性能研究[D]: [硕士学位论文]. 银川: 宁夏大学, 2022.
- [4] 曲家宁. MIL-88A 的改性及光催化固氮性能研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2023.
- [5] 王雪晶. 复合型 TiO₂ 的制备及其光催化固氮性能研究[D]: [硕士学位论文]. 漳州: 闽南师范大学, 2023.
- [6] 朱汕. Ce-MOF/氮化碳复合光催化剂的制备及其固氮应用[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2024.
- [7] 张旭. 双金属 MOFs 制备及其光催化固氮性能研究[D]: [硕士学位论文]. 银川: 宁夏大学, 2022.
- [8] 赵文军. 二维 MOFs 基纳米片的构筑及光催化合成氨的机理研究[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
- [9] 丁文明. 过渡金属氧化物缺陷构筑及光催化固氮性能的研究[D]: [博士学位论文]. 银川: 宁夏大学, 2024.
- [10] 张磊. 铋基氮化碳复合光催化剂的制备及固氮研究[D]: [博士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2024.
- [11] 张潇飒, 王泽斌, 刘言, 等. 钒掺杂 CD-金属有机框架衍生碳基材料对染料光降解的研究[J]. 沈阳化工大学学报, 2023, 37(5): 391-400, 471.
- [12] 孙彬浩. 麦玉轮作下有机肥配施化肥对土壤氮素转化和氨挥发的影响[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 河南农业大学, 2024.
- [13] 郗亚宁, 高嘉辰, 李思琪, 等. 揭示多金属氧化物各元素协同作用实现硝酸根高效还原为氨(英文) [J]. Science China (Materials), 2024, 67(9): 2941-2948.
- [14] 赵全锋, 侯平香. 浅析硝酸铵中游离氨对膨化硝酸铵炸药性能的影响[J]. 煤矿爆破, 2017(3): 23-24, 29.
- [15] 田志强, 门海东, 廖晓玲, 等. 氨制冷压缩机低压管道泄漏冷媒扩散特性研究[J]. 化学工程与装备, 2024(1): 1-4.
- [16] 韩永振, 龙勇. 黔希化工锅炉烟气氨法脱硫装置与主流装置的对比分析[J]. 中氮肥, 2024(5): 67-71.
- [17] 崔晓美, 吴晓琰, 姚晓东, 等. 氨甲酸联合医用黄褐斑贴敷料治疗黄褐斑的疗效观察[J]. 中国医疗美容, 2021, 11(12): 52-55.
- [18] 孙祥. 农业土壤排放气态 NH₃ 与 HONO 氮氧同位素特征及其大气示踪应用[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京信息工程大学, 2024.
- [19] 蔡丽玲, 梁雅玲, 张金明, 等. 绿色低碳制无水氨生产工艺模拟[J]. 化肥设计, 2024, 62(6): 47-49, 58.
- [20] Zeng, S., Xue, R. and Sabetvand, R. (2022) Molecular Dynamics Study on the Effect of External Electric Field on Thermal Properties of Ammonia/Copper Nano-Refrigerant in a Nanochannel Equipped with Different Types of Cavities. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **130**, Article ID: 105802. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2021.105802>
- [21] Zhao, Y., Li, Z., Zhang, X., Dong, X. and Gong, M. (2021) Prediction of Ternary Azeotropic Refrigerants Containing Ammonia. *International Journal of Refrigeration*, **131**, 101-108. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2021.05.023>

-
- [22] 刘刚, 黄朝俊, 刘建成, 等. 绿色零碳氨燃料船舶应用研究[J]. 船海工程, 2024, 53(6): 51-56.
- [23] Feng, H., Xu, Q., Lv, T. and Liu, H. (2024) Bimetallic NH₂-MIL-101(Fe, Co) as Highly Efficient Photocatalyst for Nitrogen Fixation. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **351**, Article ID: 123949. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123949>
- [24] Wen, J., Li, K., Shan, Y., Cai, W. and Qu, H. (2024) Synergistic Effects of Mofe Bimetallic Carbon Dots for Enhanced Photocatalytic Nitrogen Fixation. *Molecular Catalysis*, **561**, Article ID: 114165. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114165>
- [25] An, K., Ren, H., Yang, D., Zhao, Z., Gao, Y., Chen, Y., *et al.* (2021) Nitrogenase-inspired Bimetallic Metal Organic Frameworks for Visible-Light-Driven Nitrogen Fixation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **292**, Article ID: 120167. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120167>