

# ZIF-8 修饰同质异相结 TiO<sub>2</sub> 的光催化固氮性能研究

梁慧君<sup>1,2</sup>, 李德生<sup>2</sup>, 张焱豪<sup>2</sup>, 赵晓华<sup>2</sup>, 韦小龙<sup>2</sup>, 周慧然<sup>2</sup>, 王晓兵<sup>2</sup>

(1.新乡学院 化学与材料工程学院,河南 新乡 453003;2.河南师范大学 化学化工学院,河南 新乡 453007)

**摘要:**光照条件下合成了微量 ZIF-8 定向修饰同质异相结 TiO<sub>2</sub> 的 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料以提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化固氮能力.利用 X 射线衍射(XRD)、场发射电子扫描显微镜(FESEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、UV-Vis 漫反射谱、电化学阻抗谱等对合成材料的结构组成、形貌及光电性能等进行表征.结果表明,适量的 ZIF-8 修饰除了能显著增加 TiO<sub>2</sub> 复合材料的比表面积和改善孔径分布范围之外,还能增强对可见光的吸收能力以及光生电荷的分离能力.光催化测试结果表明,ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3 复合材料的平均固氮速率达到了  $742 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ,约为同质异相结 TiO<sub>2</sub> 的 3.78 倍,ZIF-8 的 3.71 倍.经 5 次光催化循环后其光催化性能几乎没有衰减,表现出较好的光催化固氮活性和高的稳定性.为光催化固氮材料的设计提供了参考.

**关键词:**同质异相结 TiO<sub>2</sub>; ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料;光催化;固氮

**中图分类号:** O649

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-2367(2024)01-0116-08

氮(N)是自然界和人类生存中极其重要的一种元素,主要以 N<sub>2</sub> 的形式大量存在于大气中,很难被直接利用.NH<sub>3</sub> 是一种重要的农业和工业原料,在人类社会和经济发展中发挥重要作用.在碳中和发展背景下,NH<sub>3</sub> 由于其不含碳元素以及可液化特性,成为一种有潜力的清洁燃料和储氢中间体<sup>[1]</sup>.预计到 2050 年,全球每年所需 NH<sub>3</sub> 量将会达到 6.88 亿 t<sup>[2]</sup>.将空气中的 N<sub>2</sub> 通过化学反应转变为 NH<sub>3</sub> 是人工固氮的主要方式.目前人工固氮合成 NH<sub>3</sub> 主要通过 Haber-Bosch 工艺实现,但该工艺需要在高温高压的条件下实施,需要消耗大量的能量而且会产生环境有害气体<sup>[3]</sup>,因此,需要开发新的固氮技术来满足日益增长的 NH<sub>3</sub> 的需求,并降低环境污染.1977 年 SCHRAUZER 等<sup>[4]</sup>首次以 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 为原料,以 Fe 掺杂 TiO<sub>2</sub> 为催化剂,在光照条件下实现了 N<sub>2</sub> 转化为 NH<sub>3</sub> 的光催化固氮反应,随后光催化固氮技术因其节能、绿色等优势受到了研究者的广泛关注<sup>[5]</sup>.而受多种因素的影响,目前的光催化固氮转化率远不能满足工业生产的要求.开发高性能的光催化剂是提高光催化固氮效率的重要途径之一.

典型的光催化剂 TiO<sub>2</sub> 因其价廉易得、无毒,具有较高的化学稳定性等优点,一直是光催化领域研究的重要材料之一,但对 N<sub>2</sub> 的有限吸附能力和光生电荷的快速复合等缺点限制了其在光催化固氮方面的应用.为此,研究者尝试通过不同方式对 TiO<sub>2</sub> 修饰改性,如在 TiO<sub>2</sub> 中形成氧空位促进 N<sub>2</sub> 分子吸收和局部活化,从而使 TiO<sub>2</sub> 获得较高的光催化固氮性能<sup>[6]</sup>;通过与金属或金属氧化物复合,提升 TiO<sub>2</sub> 光催化固氮性能,如在 TiO<sub>2</sub> 表面负载 Au 和 PdO 纳米颗粒形成 PdO/Au-TiO<sub>2</sub> 复合材料,改善电子传输途径,增加光生电荷的分离能力,达到提升光催化固氮性能的目的<sup>[7]</sup>.最近,本课题组设计合成了一种新型的同质异相结 TiO<sub>2</sub> 纳米结

**收稿日期:** 2023-08-05; **修回日期:** 2023-08-17.

**基金项目:** 河南省高等学校重点科研项目(21A150027;23A530004);国家自然科学基金(22202062);河南省自然科学基金(222300420511).

**作者简介:** 梁慧君(1978-),女,河南许昌人,新乡学院副教授,博士,主要从事光催化材料制备及其性能研究,E-mail: 95lhj@163.com.

**通信作者:** 赵晓华,E-mail: xhzhaoh79@163.com.

**引用本文:** 梁慧君,李德生,张焱豪,等.ZIF-8 修饰同质异相结 TiO<sub>2</sub> 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):116-123.(Liang Huijun, Li Desheng, Zhang Yihao, et al. Study on photocatalytic nitrogen fixation performance of homojunction TiO<sub>2</sub> with trace ZIF-8 modified[J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition), 2024, 52(1): 116-123. DOI: 10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.08.05.0001.)

构,该 TiO<sub>2</sub> 纳米结构由簇状金红石纳米针生长在锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 微球上,构成 S 型光催化剂<sup>[8]</sup>.在可见光照射下,这种同质异相结 TiO<sub>2</sub> 的新型纳米结构表现出优良光生电荷分离和定向传输性能,在无牺牲剂情况下,其光催化分解水制氢性能可以达到 816.0 mmol · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>.然而,其光催化固氮速率仅有 196 μmol · L<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>.

多孔金属有机框架(MOFs)材料具有高结晶度、孔隙可调的显著优势,在光催化领域中也备受关注<sup>[9]</sup>.作为 MOFs 材料之一的 ZIF-8,因其合成方法简单、具有化学/热稳定性、大比表面积、易与其他物质负载等优势常被用于光催化领域研究<sup>[10]</sup>.目前有文献报道将 TiO<sub>2</sub> 与 ZIF-8 复合用于提高 TiO<sub>2</sub> 光催化效果,如将 N、F 共掺杂的 TiO<sub>2</sub> 与 ZIF-8 复合后形成的 ZIF-8/NF-TiO<sub>2</sub> 样品用于光催化降解磺胺甲嘧啶,性能比单独的 TiO<sub>2</sub> 提高了 21.7 倍<sup>[11]</sup>;将 ZIF-8 修饰在 Cu 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 表面形成 ZIF-8/Cu-TiO<sub>2</sub> 用于光催化降解亚甲基蓝(MB),性能是 Cu-TiO<sub>2</sub> 的 1.4 倍<sup>[12]</sup>.但鲜有通过 ZIF-8 定向修饰同质异相结 TiO<sub>2</sub> 用于提高其光催化固氮性能的报道.

基于此,本文拟利用 ZIF-8 的多孔结构为 TiO<sub>2</sub> 表面的 N<sub>2</sub> 吸附提供更多的活性位点以提高复合材料的光催化固氮效率.因此,采用光照合成的方法设计合成了 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料,通过 ZIF-8 在同质异相结 TiO<sub>2</sub> 表面的微量定向修饰,提高催化剂表面的 N<sub>2</sub> 吸附能力和光催化固氮性能.光催化测试结果表明 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3 的平均固氮速率约为 742 μmol · L<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>,分别是 TiO<sub>2</sub> 和 ZIF-8 的 3.78 和 3.71 倍.通过测试表征所合成材料的形貌、晶体结构及光电性能等,分析了复合材料光催化固氮能力提高的原因,探讨了其光催化固氮机理.

## 1 实验部分

### 1.1 材料的合成

同质异相结 TiO<sub>2</sub> 的合成:将 10 g 二水合草酸加入 57.0 mL 无水乙醇中,搅拌溶解后,缓慢滴加 4.0 mL 钛酸四丁酯,并超声分散.随后缓慢加入 6.2 mL 浓盐酸,搅拌 1~2 min 后形成淡黄色透明反应液.将上述溶液转移至 100 mL 水热反应釜(聚四氟乙烯内衬)中 150 °C 下反应 10 h.反应结束后,用乙醇离心洗涤 3 次,60 °C 真空下干燥 12 h,即可得到 TiO<sub>2</sub>.

ZIF-8 的合成:参照文献<sup>[12]</sup>合成.将 1.5 g 六水合硝酸锌溶于 70 mL 甲醇中(A 溶液),另将 3.3 g 2-甲基咪唑溶于 70 mL 甲醇中(B 溶液).随后将 B 溶液缓慢加入 A 溶液,溶液变为乳白色,室温下搅拌 24 h.最后用甲醇离心洗涤 3 次,于 60 °C 真空下干燥 12 h,即可得到 ZIF-8.

ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料的合成:以  $n(\text{Ti}) : n(\text{Zn}) = 3 : 1$  合成 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3 材料为例.取 0.186 g 六水合硝酸锌溶于 70 mL 甲醇中,随后加入 0.160 g 上述合成的 TiO<sub>2</sub>,形成 A 溶液,溶液上方用 300 W Xe 灯照射.另取 0.410 g 2-甲基咪唑溶于 70 mL 甲醇中形成 B 溶液.随后将 B 溶液缓慢加入 A 溶液,溶液变为乳白色,持续光照搅拌 2 h,接着室温下搅拌 22 h.最后用甲醇离心洗涤 3 次,于 60 °C 真空下干燥 12 h,即可得到 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3.

改变  $n(\text{Ti}) : n(\text{Zn})$  为 2 : 1 和 4 : 1,其他操作相同,即可得到 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-2 和 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-4 样品.

### 1.2 材料的表征

采用 X' Pert3 Powder 对材料晶体结构进行测定(PAN ALYTICAL B.V,Cu 靶),场发射扫描电子显微镜(日本日立 SU8010)观察材料形貌,X 射线光电子能谱仪(赛默飞,ESCALAB250Xi)检测材料表面结构信息,比表面及孔隙度分析仪(BET)测定材料比表面积和孔径的大小(测试材料对 N<sub>2</sub> 的吸附和解吸).利用紫外可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS,珀金埃尔默,Lambda 950)测定材料光学性能,电化学工作站(上海辰华,CHI660E)测试材料的电学性能.

### 1.3 光催化固氮性能测试

先取一定量的纯净水持续通入 1 h N<sub>2</sub>,形成含氮饱和溶液.将 T 形石英管侧置于铁架台上.随后将 20 mg 光催化剂固定于 T 型石英管中心,含氮饱和溶液在 T 型管中自上而下流出,N<sub>2</sub> 从侧面管口通入并经过光催化剂,300 W 氙灯透过石英管照射于光催化剂表面.光催化反应中 N<sub>2</sub> 转化成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,并流至最下方收集器中(实验装置图见附录图 S1).每隔 1 h 取一次样,并用 0.22 μm 的滤膜进行过滤,随后根据《水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》(HG536-2009)测定水溶液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的结构与形貌表征

对 ZIF-8、TiO<sub>2</sub> 以及不同比例的 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料进行 XRD 测试,结果如图 1(a)所示.ZIF-8 在 7.3°、10.4°、12.7°、14.6°、16.4°和 18.1°处的主要衍射峰与文献[12]一致,说明其成功制备.TiO<sub>2</sub> 在 25.3°、37.8°、48.0°、55.1°、62.7°和 75.0°处的衍射峰为锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 晶相的峰,在 27.4°、36.1°、41.2°、44.1°、54.3°、56.6°、69.0°和 69.8°处的衍射峰为金红石 TiO<sub>2</sub> 晶相的峰,说明成功合成了同质异相结的 TiO<sub>2</sub><sup>[8]</sup>,该 TiO<sub>2</sub> 同时拥有锐钛矿和金红石两种晶体结构,有利于光生电荷的有效分离.当 TiO<sub>2</sub> 和 ZIF-8 形成复合材料时,TiO<sub>2</sub> 的主要衍射峰未发生显著变化.在 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-2 样品中可观察到微弱的 ZIF-8 特征衍射峰,随着复合材料中 TiO<sub>2</sub> 比例的增加,ZIF-8 的特征峰变得更加微弱甚至在 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-4 样品中几乎观察不到.

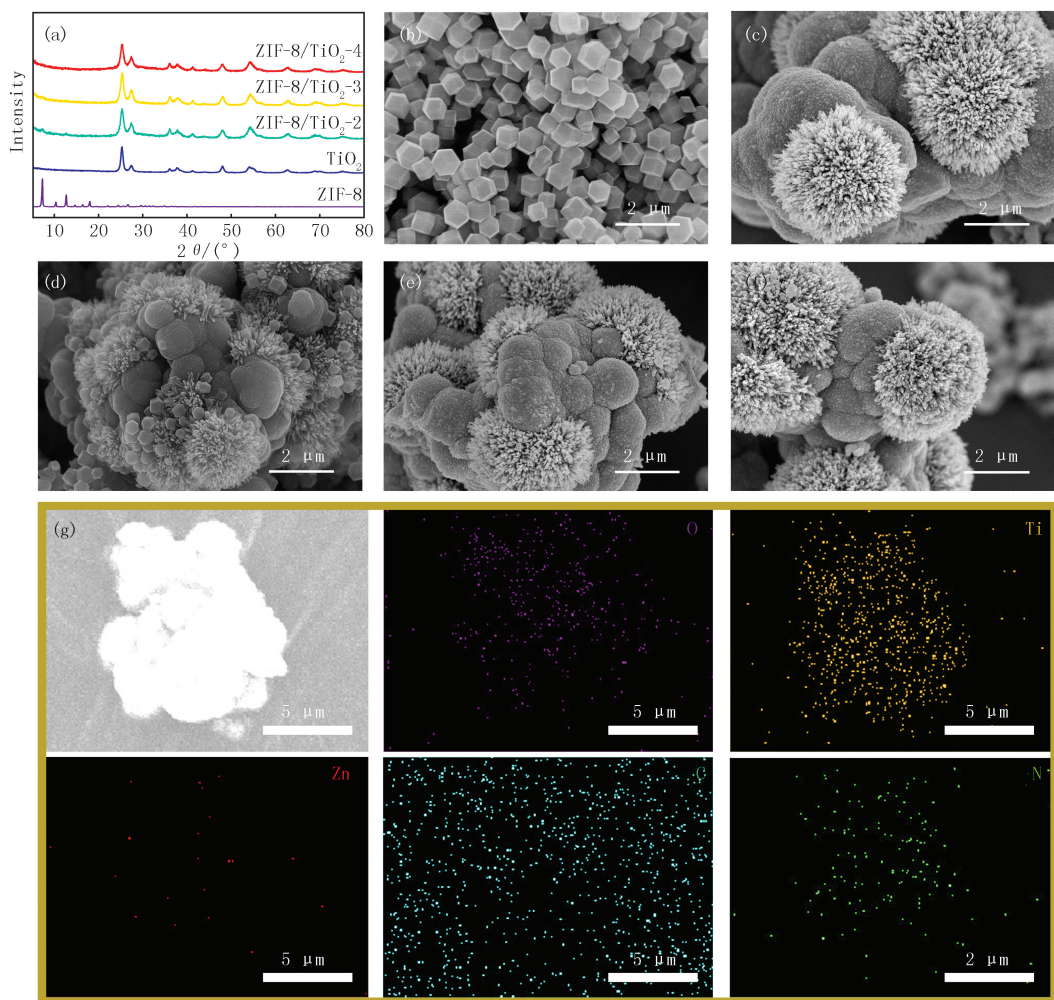


图1 样品的XRD图(a), ZIF-8(b), TiO<sub>2</sub>(c), ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-2(d), ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3(e), ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-4(f)的SEM图及 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3的EDS元素分布图(g)

Fig.1 XRD patterns of samples(a), SEM diagrams of ZIF-8(b), TiO<sub>2</sub>(c), ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-2(d), ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3(e) and ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-4(f), and EDS diagram of ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3(g)

ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料的形貌表征结果见图 1(b-f).图 1(b)中,ZIF-8 呈现出八面体结构形态,尺寸约为 350 nm.TiO<sub>2</sub>(图 1(c))则呈现出簇状纳米针嵌入微球的局部表面结构,整体尺寸约为 3~6 μm,与文献[8]中同质异相结 TiO<sub>2</sub> 形貌一致,该结构是由锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 微球和簇状的金红石 TiO<sub>2</sub> 纳米针构成,属于 S 型光催化剂,其光生电子有利于向簇状纳米针的金红石 TiO<sub>2</sub> 方向转移.TiO<sub>2</sub> 与 ZIF-8 复合以后形貌没有发生显著变化,基本保持了 TiO<sub>2</sub> 的形貌(图 1(d-f)).其中 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-2 复合样品中(图 1(d))可以明显看到八面体结

构的 ZIF-8 主要分散于  $\text{TiO}_2$  簇状纳米针上.对 ZIF-8/ $\text{TiO}_2$ -3 样品进行 EDS 表征,结果表明,该样品表面分布着 Ti、O、Zn、N 和 C 5 种元素(图 1(g)),进一步说明 ZIF-8 分散于  $\text{TiO}_2$  表面,形成了 ZIF-8/ $\text{TiO}_2$  复合材料.

为了进一步研究 ZIF-8/ $\text{TiO}_2$  复合材料的元素组成和化学态,对 ZIF-8/ $\text{TiO}_2$ -3 样品进行了 XPS 测试.图 2(a)全谱图中可以看到该复合材料由 Zn、O、Ti、N 和 C 5 种元素组成,与 XRD 表征和 EDS 测试结果一致,说明 ZIF-8/ $\text{TiO}_2$  复合材料的成功合成.图 2(b)中 Zn  $2p_{3/2}$  和 Zn  $2p_{1/2}$  对应的结合能分别为 1 021.37 和 1 044.43 eV,说明复合材料中 Zn 为 +2 价<sup>[10]</sup>.图 2(c)Ti  $2p$  高分辨能谱图中,458.29 和 464.05 eV 处的峰分别对应于 Ti  $2p_{3/2}$  和 Ti  $2p_{1/2}$  的结合能<sup>[13]</sup>,说明复合物中 Ti 以  $\text{Ti}^{4+}$  形式存在.图 2(d)N  $1s$  的高分辨能谱图中,398.39、398.97、399.69 及 400.57 eV 处的峰分别对应于 C=N-、C-NH-、N-Ti-O 及咪唑的结合能<sup>[14]</sup>,说明  $\text{TiO}_2$  和 ZIF-8 并非物理复合,二者之间存在化学键,具有较强的相互作用.C  $1s$  谱图中(图 2(e)) 284.2 和 285.7 eV 的峰主要对应于 2-甲基咪唑中的 C=C 及 C-N,284.9 eV 的峰则对应于 C-C 结合能<sup>[9,15]</sup>.O  $1s$  高分辨谱图中(图 2(f))531.3 eV 处的峰主要对应于材料表面吸附氧(O-H)的结合能,531.3 eV 处的峰主要对应于  $\text{TiO}_2$  中 Ti-O 的结合能,而 529.3 eV 处的峰则对应于 ZIF-8 中的 Zn-O<sup>[11]</sup>.

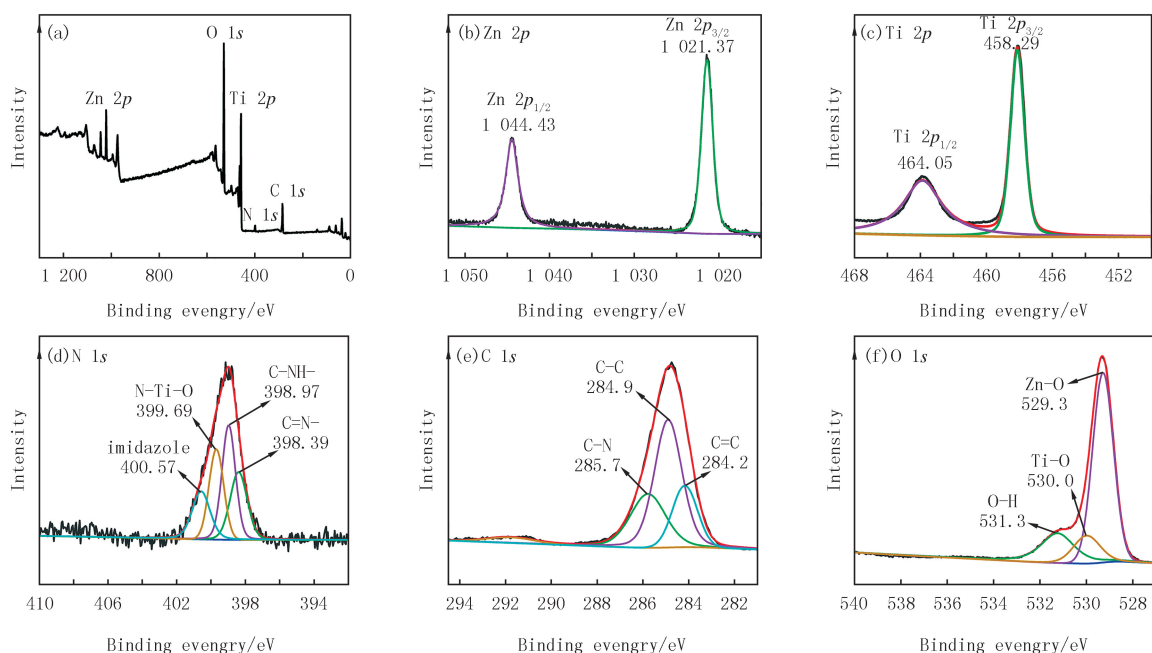


图 2 ZIF-8/ $\text{TiO}_2$ -3 复合材料的 XPS 全谱图 (a) 和 Zn  $2p$  (b)、Ti  $2p$  (c)、N  $1s$  (d)、C  $1s$  (e)、O  $1s$  (f) 的高分辨谱图

Fig. 2 XPS survey spectra (a), and high resolution Zn  $2p$  (b), Ti  $2p$  (c), N  $1s$  (d), C  $1s$  (e), O  $1s$  (f) spectra of ZIF-8/ $\text{TiO}_2$ -3 composite

图 3 为 ZIF-8/ $\text{TiO}_2$ -3 复合材料和同质异相结  $\text{TiO}_2$  的  $\text{N}_2$  吸附和解吸曲线及孔径分布对比图.从图 3(a) 中可以看出 ZIF-8/ $\text{TiO}_2$ -3 和  $\text{TiO}_2$  的  $\text{N}_2$  吸附和解吸曲线均为 IV 型,说明两种材料中均存在介孔.但  $\text{TiO}_2$  与 ZIF-8 复合后,ZIF-8/ $\text{TiO}_2$  的比表面积从  $\text{TiO}_2$  的  $52.81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  增大到  $104.09 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,说明 ZIF-8 的复合能够提供更多的活性位点,更有利于对  $\text{N}_2$  的吸附和活化.从孔径分布曲线图(图 3(b))中,可以看出  $\text{TiO}_2$  与 ZIF-8 形成复合材料后,ZIF-8/ $\text{TiO}_2$  的孔径分布范围从  $\text{TiO}_2$  的 8 nm 中心向 4 nm 附近移动,表明 ZIF-8 的微量修饰能够产生更多的介孔,这将有利于增加光催化过程中对  $\text{N}_2$  的吸附,从而增强固氮反应效果.

## 2.2 材料的光电性能表征

利用紫外可见漫反射吸收光谱研究了材料的光学性能.图 4(a)中同质异相结  $\text{TiO}_2$  在紫外光区出现较强的吸收峰,在可见光区域几乎没有吸收,ZIF-8 也仅在紫外光区有微弱的吸收.当  $\text{TiO}_2$  复合 ZIF-8 后,对 400~600 nm 可见光的吸收显著增强,说明  $\text{TiO}_2$  与 ZIF-8 之间存在着较强相互作用,促进了对可见光的响应吸收,这将有利于增强其光催化性能,其中 ZIF-8/ $\text{TiO}_2$ -3 复合材料对可见光的吸收最强,说明  $n(\text{Ti}) : n(\text{Zn}) = 3 : 1$  合成条件下材料的光吸收效果最好.根据 Kubelka-Munk 计算公式<sup>[16]</sup>,以  $(\alpha h\nu)^2$  对  $(h\nu)$  作图(图 4(b)),估算 ZIF-8 和  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度分别为 5.19 和 3.15 eV(图 4(b)插图),复合材料的禁带宽度分别为 3.09 eV(ZIF-8/ $\text{TiO}_2$ -2)、3.04 eV(ZIF-8/ $\text{TiO}_2$ -3)和 3.07 eV(ZIF-8/ $\text{TiO}_2$ -4).

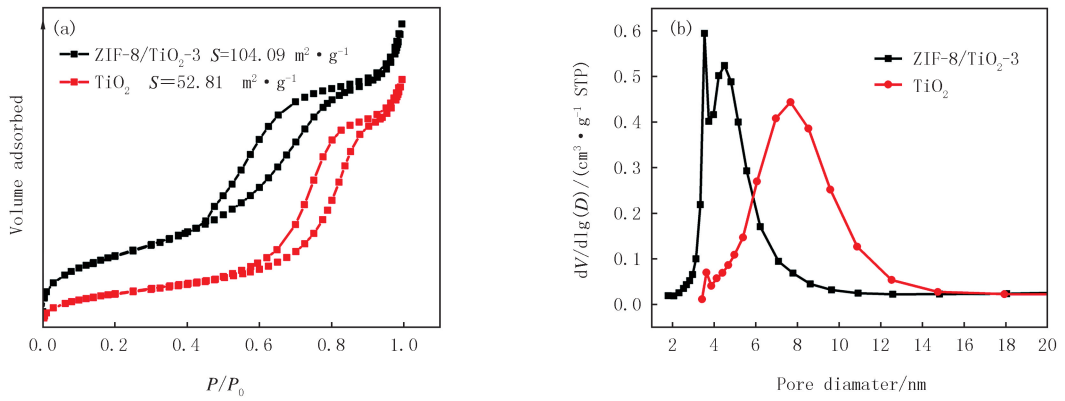
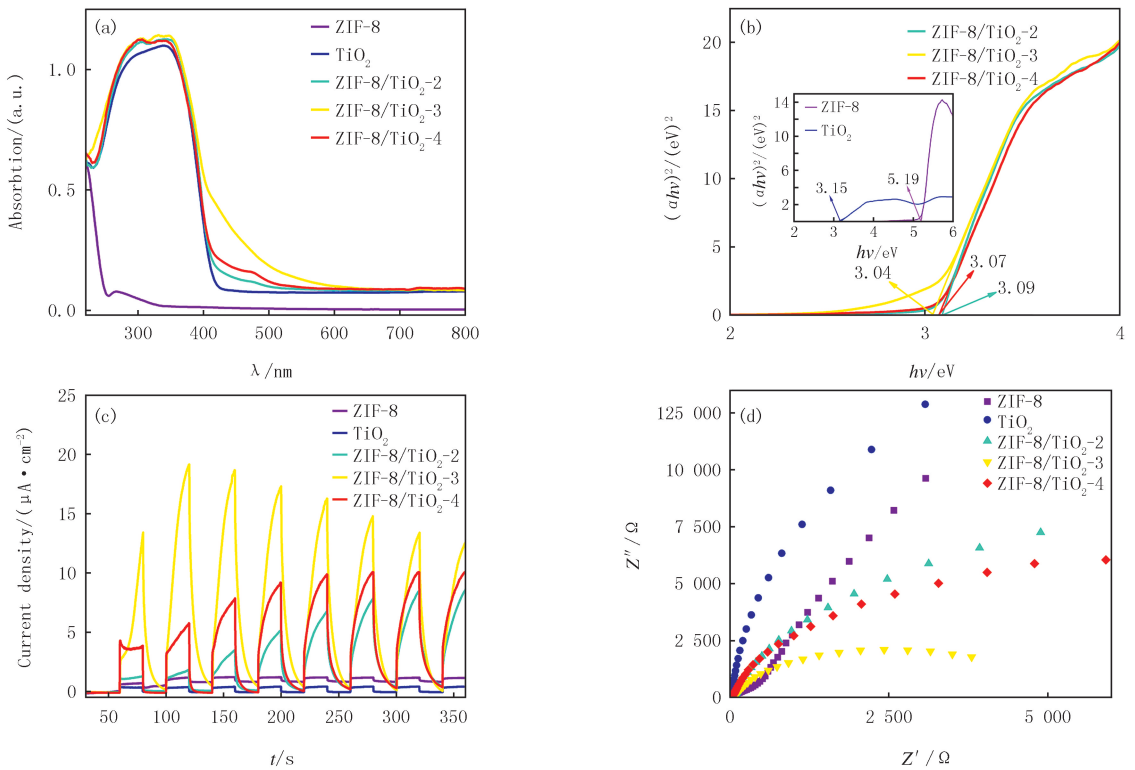


图3 样品的吸附-解吸曲线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 3 The adsorption-desorption curves(a) and pore size distribution curves(b) of samples

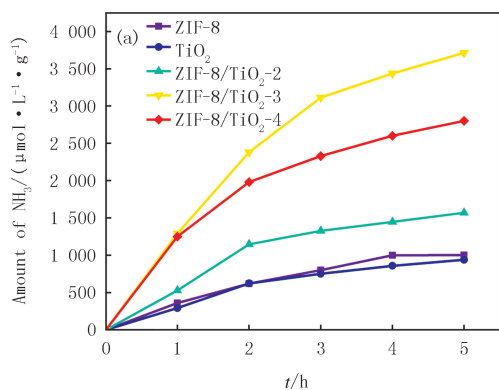
图4 样品的紫外可见漫反射光谱(a),  $(\alpha hv)^2-(hv)$ 关系图(b), 光电流响应曲线(c)和电化学阻抗图(d)Fig. 4 The UV-Vis diffuse reflectance spectra(a),  $(\alpha hv)^2-(hv)$  curves(b), photocurrent response curve(c) and electrochemical impedance(d) of samples

通过测试瞬态光电流响应和光照条件下的电化学阻抗研究材料中光生电荷分离和迁移效果。从图 4(c) 光电流响应曲线可以看出, ZIF-8 和  $\text{TiO}_2$  的光电流强度较弱, 表明两者的光生电荷分离能力相对较弱。 $\text{TiO}_2$  和 ZIF-8 复合以后, ZIF-8/ $\text{TiO}_2$  复合材料的光电流密度显著增高, 说明两者形成复合材料后, 光生电子的传输速率加快, 光生电荷分离能力增强。3 种复合材料中 ZIF-8/ $\text{TiO}_2$ -3 的光电流密度最高, 光电分离效果最好, 进一步说明  $n(\text{Ti}) : n(\text{Zn}) = 3 : 1$  为最佳复合比例。材料的电化学阻抗测试结果如图 4(d) 所示, 可以看到, ZIF-8 和  $\text{TiO}_2$  的阻抗较大, 说明其载流子迁移速率较慢, 当两者形成复合材料后, 电化学阻抗显著下降, 载流子迁移速率提高, ZIF-8/ $\text{TiO}_2$ -3 的载流子迁移速率最高, 总之 ZIF-8/ $\text{TiO}_2$ -3 复合材料具有最强的光生电荷分离能力和载流子迁移速率。

### 2.3 材料的光催化固氮性能及稳定性

为了分析材料的光催化性能及其稳定性, 以 300 W Xe 灯模拟太阳光, 对所制备的样品进行了连续光照 5 h 的光催化固氮测试, 结果如图 5 所示。图 5(a) 为各样品光催化固氮量随时间变化曲线图, 可以看出单独的  $\text{TiO}_2$

或 ZIF-8 在实验条件下仅产生微量的 NH<sub>3</sub>,二者复合以后,ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料产 NH<sub>3</sub> 量显著增加,且随着时间的延长,NH<sub>3</sub> 的产量在快速增加,其中 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3 的光催化固氮效果最好,5 h 的光催化产 NH<sub>3</sub> 量为 3 712.13 μmol · L<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup>.图 5(b)对比了不同条件下的平均光催化固氮速率,ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3 在光照并通入 N<sub>2</sub> 的条件下,平均固氮速率高达 742 μmol L<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>,在仅有光照不通 N<sub>2</sub> 的条件下,平均固氮速率约为 184 μmol · L<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>,在没有光照仅通 N<sub>2</sub> 的条件下,平均固氮速率约为 79 μmol · L<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>,而在光照并通入 Ar 的条件下,平均固氮速率仅为 18 μmol · L<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>,说明持续的光照及充足的 N<sub>2</sub> 是 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3 高效光催化固氮的重要条件,缺一不可.比较 3 种 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料,可以看出随着合成条件中 TiO<sub>2</sub> 比例的增加,ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料的光催化平均固氮速率出现了先增大后减小的趋势(ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-2; 314 μmol · L<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>; ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3; 742 μmol · L<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>; ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-4; 560 μmol · L<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>),ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3 最高,约为 TiO<sub>2</sub> 的 3.78 倍,ZIF-8 的 3.71 倍,再次说明 n(Ti) : n(Zn)=3 : 1 为最佳复合比例.结合前面表征结果分析:(1)TiO<sub>2</sub> 复合 ZIF-8 以后,比表面积显著增加,孔径变小,产生更多的介孔和微孔,在光催化固氮过程中可以增加对 N<sub>2</sub> 的吸附,有利于提高固氮效率;(2)适量的 TiO<sub>2</sub> 复合 ZIF-8 有利于增加活性位点,提升材料对可见光的吸收利用,同时两者之间存在的相互作用,有利于光生电荷的分离转移,但过量的 TiO<sub>2</sub> 复合 ZIF-8 以后,部分活性位点会被覆盖,TiO<sub>2</sub> 与 ZIF-8 之间的有效协同作用遭到破坏,对可见光的吸收能力减弱,光生电荷的分离迁移效果也减弱,对应的光催化固氮能力降低.



(b) Nitrogen fixation average rate  $v / (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$

	Light+N <sub>2</sub>	Light	N <sub>2</sub>	Light+Ar
ZIF-8/TiO <sub>2</sub> -3	742	184	79	18
	ZIF-8	TiO <sub>2</sub>	ZIF-8/TiO <sub>2</sub> -2	ZIF-8/TiO <sub>2</sub> -3
Light+N <sub>2</sub>	200	188	314	742
				ZIF-8/TiO <sub>2</sub> -4
				560

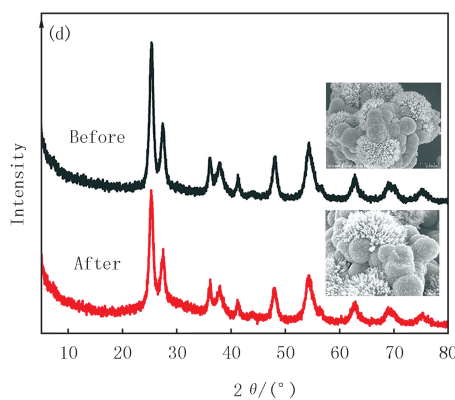
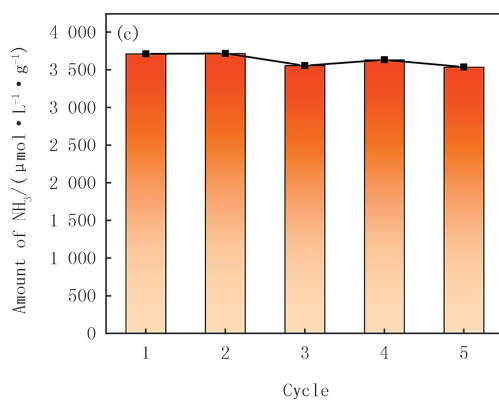


图5 样品的光催化固氮效果图(a),不同条件下的平均固氮速率(b),ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3的循环固氮性能图(c)和光催化前后的XRD和SEM图(d)

Fig.5 Photocatalytic nitrogen fixation rate diagram(a),average rate diagram under different condition(b) of the samples,cyclic nitrogen fixation performance diagram(c) and XRD pattern and SEM before and after photocatalysis(d) of ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3

为了测试复合材料的光催化稳定性,对 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3 进行光催化固氮循环回收测试.循环测试结果如图 5(c)所示,ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3 经 5 次循环测试后性能略有下降但整体稳定.对光催化固氮前和光催化固氮 5 次循环后回收的 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3 样品进行了 XRD 和 SEM 表征,结果见图 5(d),可以看出光催化固氮前后样品的 XRD 衍射峰没有显著变化,表明其在光催化过程中,晶体结构没有发生变化.同样地,SEM 照片显示光催化固氮前后样品的形貌也没有发生明显变化,说明本实验合成的复合材料具有良好的光催化稳定性,有持续进行光催化固氮反应的潜在应用价值.

## 2.4 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料的光催化固氮机理分析

为了了解 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料的半导体特性,解释导带价带电位对光催化活性的影响,对其进行 Mott-Schottky 测试,结果如图 6(a)所示.Mott-Schottky 的正斜率表明,ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料具有 *n* 型半导体的性质.取平带带隙为 0.197 eV,通过做切线与 X 轴相交获取导带电位,由此 TiO<sub>2</sub>/ZIF-8 复合材料的导带电位( $E_c$ )分别为 -0.363、-0.505 和 -0.471 eV,可以看出所合成 3 种复合材料的导带电位均高于 N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 的还原电位(-0.092 eV).结合 2.2 估算得到的禁带宽度( $E_g$ ),推测复合材料的价带电位( $E_v$ )分别为 2.63(ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-2)、2.54(ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3)和 2.54(ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-4) eV.结合文献[8]推测 TiO<sub>2</sub>/ZIF-8 复合材料的光催化机理如图 6(b)所示.在光照条件下,同质异相结的 TiO<sub>2</sub> 实现光生电荷的快速分离,锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 价带上的 h<sup>+</sup> 氧化 H<sub>2</sub>O 产生 H<sup>+</sup>[8],同时金红石 TiO<sub>2</sub> 将获得的电子快速传递给 ZIF-8 吸附的 N<sub>2</sub> 并在 H<sup>+</sup> 的作用下将其活化还原为 NH<sub>3</sub>.当 ZIF-8 包覆层较薄或过厚时,其光催化固氮性能都会下降.原因在于,较薄的 ZIF-8 包覆层吸附的 N<sub>2</sub> 的量有限,限制了其光催化固氮性能的提升.过厚的 ZIF-8 包覆层一方面不利于电子从 TiO<sub>2</sub> 向 ZIF-8 包覆层中的 N<sub>2</sub> 的转移,另一方面也不利于 ZIF-8 包覆层外部吸收的 N<sub>2</sub> 向 TiO<sub>2</sub> 层转移,同时也影响生成氨的向外传质.所以,只有适量的 ZIF-8 才有利于 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料光催化固氮性能的提升.

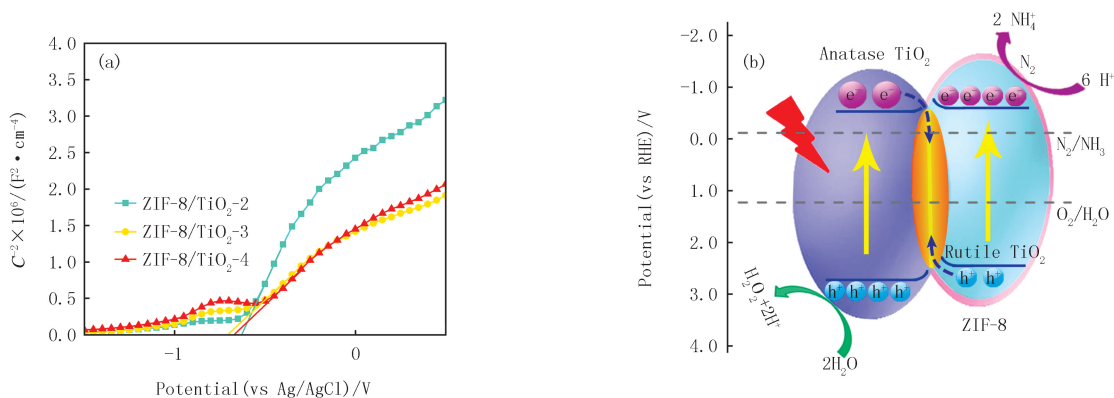


图6 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>复合材料的莫特-肖特基曲线(a)和光催化固氮示意图(b)

Fig.6 Mott-Schottky curves(a) and schematic diagram of photocatalytic nitrogen fixation(b) of ZIF-8/TiO<sub>2</sub> composites

## 3 结论

在光照条件下以常温搅拌的方式成功合成了 ZIF-8 定向生长在金红石 TiO<sub>2</sub> 簇状纳米针表面的 ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料.ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料比同质异相结 TiO<sub>2</sub> 的比表面积显著增加,孔径适当减小,有效增加了对 N<sub>2</sub> 的活性吸附位点.同时,ZIF-8/TiO<sub>2</sub> 复合材料对可见光的吸收能力显著增加,光生电荷迁移分离能力得到有效提升,因此光催化固氮能力显著增加.其中  $n(\text{Ti}) : n(\text{Zn}) = 3 : 1$  为最佳复合比例,得到的 ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3 复合材料光催化固氮效果最好,5 h 的光催化产 NH<sub>3</sub> 量为  $3\ 712.13\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ,且光催化循环 5 次后性能稳定.这与其对 N<sub>2</sub> 活性吸附位点的增加、带隙的减小、更好的光生电荷分离能力有关.

附录见电子版(DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.08.05.0001).

## 参 考 文 献

- [1] WANG T, QU S S, WANG J H, et al. W/Mo-heteropoly blue-modified defective W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> as Z-Scheme heterostructure photocatalysts for efficient N<sub>2</sub> fixation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 938: 168631.
- [2] FU Y, LIAO Y, LI P, et al. Layer structured materials for ambient nitrogen fixation[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 460: 214468.
- [3] GAO S, WU R J, SUN M M, et al. High-performance nitrogen photofixation by Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles enriched with oxygen vacancies [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 324: 122260.
- [4] SCHRAUZER G N, GUTH T D. Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1977, 99(22): 7189-7193.

- [5] 白书立,薛瑶佳,黄文豪,等.CdS/ZIF-8 催化剂的制备及其在降解印染废水中的应用[J].河南师范大学学报(自然科学版),2022,50(2):121-128.  
BAI S L, XUE Y J, HUANG W H, et al. Preparation of CdS/ZIF-8 photocatalyst and its application in the degradation of dyeing wastewater[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2022, 50(2):121-128.
- [6] LIU Q Y, WANG H D, TANG R, et al. Rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles with oxygen vacancy for photocatalytic nitrogen fixation[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(9):8674-8679.
- [7] WANG X J, LIU S F, MA R X, et al. The order of loading affects photocatalytic nitrogen fixation activity of the ternary composites of PdO/Au-TiO<sub>2</sub>[J]. New Journal of Chemistry, 2023, 47(7):3606-3615.
- [8] WANG X B, ZHANG Y H, CAO Y, et al. Design and synthesis of an S-scheme TiO<sub>2</sub> homojunction with an adjusted, well-defined phase for directional carrier transfer in solar water splitting[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2023, 7(3):451-463.
- [9] HU K Q, HUANG Z W, ZENG L W, et al. Front cover: recent advances in MOF-based materials for photocatalytic nitrogen fixation(Eur. J. Inorg. Chem. 3/2022)[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2022(3):e202101092.
- [10] TUNCEL D, ÖKTE A N. Improved adsorption capacity and photoactivity of ZnO-ZIF-8 nanocomposites[J]. Catalysis Today, 2021, 361:191-197.
- [11] JIA M Y, YANG Z H, XU H Y, et al. Integrating N and F co-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with ZIF-8 as photoelectrode for enhanced photo-electrocatalytic degradation of sulfamethazine[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388:124388.
- [12] YURTSEVER H A, ÇETIN A E. Fabrication of ZIF-8 decorated copper doped TiO<sub>2</sub> nanocomposite at low ZIF-8 loading for solar energy applications[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 625:126980.
- [13] CHEN L, SONG X L, REN J T, et al. Precisely modifying Co<sub>2</sub>P/black TiO<sub>2</sub> S-scheme heterojunction by in situ formed P and C dopants for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 315:121546.
- [14] PI H T, ZHANG D T, ZHANG X M, et al. Passivation of the surface imperfection of TiO<sub>2</sub> by using ZIF-8 for efficient carrier separation/transfer[J]. Dalton Transactions, 2018, 47(1):209-214.
- [15] CEN L S, TANG T, YU F, et al. Fabrication of ZIF-8/TiO<sub>2</sub> electrospinning nanofibers for synergistic photodegradation in dyeing wastewater[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 126:537-545.
- [16] 张小超,寇丽芳,张珍,等.肖特基异质结 Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 的制备及其光催化性能研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2022,50(4):36-43.  
ZHANG X C, KOU L F, ZHANG Z, et al. Preparation of Schottky heterojunction Pt/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> and its photocatalytic performance[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2022, 50(4):36-43.

## Study on photocatalytic nitrogen fixation performance of homojunction TiO<sub>2</sub> with trace ZIF-8 modified

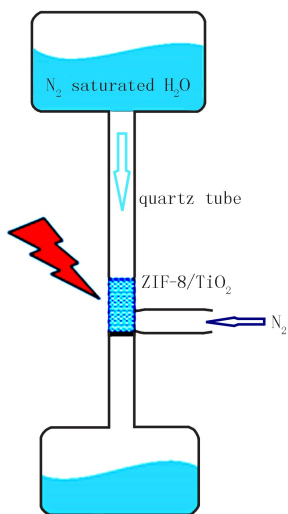
Liang Huijun<sup>1,2</sup>, Li Desheng<sup>2</sup>, Zhang Yihao<sup>2</sup>, Zhao Xiaohua<sup>2</sup>, Wei Xiaolong<sup>2</sup>, Zhou Huiran<sup>2</sup>, Wang Xiaobing<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Materials Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** In order to improve the photocatalytic nitrogen fixation performances of TiO<sub>2</sub> polymorphs, ZIF-8/TiO<sub>2</sub>, composed by TiO<sub>2</sub> with the trace of ZIF-8 directional modification, were synthesized under light irradiation conditions. The X-ray diffraction(XRD), field emission electron scanning microscopy(FESEM), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), UV-Vis diffuse reflection spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy were used to characterize the structure, morphology and photoelectric properties of the as-prepared materials. The results reveal that the appropriate amount of ZIF-8 modification can not only increase significantly the specific surface area and improve the pore size distribution of TiO<sub>2</sub> composites, but also enhance the visible light absorption capacity and separation capacity of photogeneration charge. The results of the photocatalytic nitrogen fixation performance demonstrate that the average rate of nitrogen fixation is 742 μmol · L<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup> on ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3 composite, which is about 3.78 and 3.71 times that of homojunction TiO<sub>2</sub> and ZIF-8, respectively. After 5 cycles, the photocatalytic performances of ZIF-8/TiO<sub>2</sub>-3 composite have almost no decay, presenting the good photocatalytic nitrogen fixation activity and high stability. This work provides a reference for the design of photocatalytic nitrogen fixation materials.

**Keywords:** homojunction TiO<sub>2</sub>; ZIF-8/TiO<sub>2</sub> composites; photocatalysis; nitrogen fixation





图S1 光催化固氮实验装置示意图

Fig.S1 Structure diagram of photocatalytic nitrogen fixation device