

Fe复合ZnO催化剂制备及其光催化固氮性能研究

张 稳, 王小慧, 朱 浩, 孟紫一, 孙海杰*

郑州师范学院化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2023年11月10日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘 要

本文以 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 与 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 为原料采用沉淀还原法制备了不同含量Fe复合ZnO催化剂。通过X射线衍射仪(XRD)、紫外-可见漫反射(UV-Vis)和电化学组抗图、肖特基等表征手段对催化剂的物相、吸光特性、光生电子电阻和移动性能等进行了研究。研究结果发现随Fe含量的增加, 复合ZnO催化剂光吸收强度逐渐增加, 能带间隙逐渐减小, 光生电子转移阻力减小, 移动速度增加, 光生电子空穴发生复合率降低, 越容易活化氮分子与氢离子生成铵离子, 复合ZnO催化剂光催化固氮性能逐渐升高。当Zn与Fe物质的量比为4:6, 干燥温度为90℃时, 制备的Fe复合ZnO催化剂固氮性能最好, NH_4^+ 浓度达到了 $12.8175 \mu g \cdot g_{cat}^{-1}$ 。

关键词

Fe复合, ZnO, 光催化, 固氮

Preparation of Fe Composite ZnO Catalyst and Its Photocatalytic Performance for Nitrogen Fixation

Wen Zhang, Xiaohui Wang, Hao Zhu, Ziyi Meng, Haijie Sun*

School of Chemistry and Chemical Engineering of Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

Received: Nov. 10th, 2023; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

Abstract

In this paper, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ and $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ were used as raw materials to prepare composite ZnO
*通讯作者。

文章引用: 张稳, 王小慧, 朱浩, 孟紫一, 孙海杰. Fe复合ZnO催化剂制备及其光催化固氮性能研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(2): 290-297. DOI: 10.12677/japc.2024.132034

catalysts with different contents of Fe by precipitation reduction method. The phase, absorption properties, photoelectronic resistance and mobility of the catalysts were studied by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis, electrochemical reactance diagram and Schottky characterization methods. The results show that with the increase of Fe content, the photo absorption strength of the composite ZnO catalyst increases gradually, the band gap decreases gradually, the photogenerated electron transfer resistance decreases, the movement speed increases, the photogenerated electron does not recombine with the hole, the easier it is to activate nitrogen molecules and hydrogen ions to form ammonium ions, and the photocatalytic nitrogen fixing performance of the composite ZnO catalyst increases gradually. When the dosage ratio of Zn to Fe is 4:6 and the drying temperature is 90°C, the nitrogen fixation performance of Fe composite ZnO catalyst is the best, and the concentration of NH_4^+ reaches $12.8175 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Keywords

Fe Complex, ZnO, Photocatalysis, Nitrogen Fixation

Copyright © 2024 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)是工农业生产中必不可少的物质,它在农业氮肥、药品、化工产品制备等重要领域有大量应用,为人类的发展做出了重大贡献。自然界中现有的固氮方法目前无法满足工农业发展对氮含量的需求,因此需要通过人工方法来合成氨[1]。目前,最常用的固氮方法是 Haber-Bosch 法[2] [3],这种方法自发现以来解决了人类许多问题,但同时也有很大的缺点,比如耗能过大以及排放二氧化碳量过高等。为了解决这个问题,近年出现了一种低能耗、对环境友好的固氮方法——光催化固氮。光催化固氮是以半导体材料为催化剂,在常温常压及催化剂作用下用太阳能驱动 N_2 和 H_2O 合成氨,副产物是氧气(O_2)。在整个反应进程中清洁无污染,是一种理想的合成氨方法。

常见的光催化固氮催化剂包括二氧化钛(TiO_2) [4]、氧化锌(ZnO)等[5] [6]。研究发现 ZnO 是一种制备成本低廉,无二次污染的金属氧化物。因其结构稳定、有较高光电转化效率以及半导体光催化活性高等优点,而被广泛应用于光催化领域。然而, ZnO 催化剂也存在一些缺陷,例如光生电子和空穴易复合、可见光响应能力弱、光能利用率低和光腐蚀问题等。上述这些缺点严重限制 ZnO 在光催化领域的应用。刘瑞杰等[7]已证明 ZnO 可与其它催化剂复合,复合后的 ZnO 光催化性能显著提高,可被广泛应用于光催化固氮、光解水产氢以及还原 CO_2 、POPs (持久性有机污染物)、降解水中有机染料等领域[8]。

Fe 是一种成本低、易制备的非金属材料,通过复合、缺陷工程对 Fe 活性进行调控,可以显著提高光催化剂的光催化活性、选择性和稳定性,从而实现更高效、可持续的光催化固氮[9] [10] [11]。本研究的内容是探究 Fe 复合 ZnO 催化剂的固氮性能。通过制备催化剂,调控 Fe 含量,考察 Fe 复合 ZnO 催化剂的固氮性能,并利用 XRD、紫外漫反射、电化学分析等对催化剂物相、吸光性能、阻抗图等进行了分析,揭示了催化剂结构对固氮性能影响的本质原因。

2. 实验部分

2.1. 试剂及设备

试剂及设备如表 1、表 2 所示。

Table 1. Main reagents**表 1.** 主要试剂

实验试剂	纯度	生产厂家
硫酸亚铁	分析纯	天津市风船化学试剂科技有限公司
硫酸锌	分析纯	山东邹平福利有限公司
硼氢化钠	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
酒石酸钾钠	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
氮气(N ₂)	分析纯	河南源正特种气体有限公司
钠氏试剂	分析纯	河南源正特种气体有限公司
氢氧化钠	分析纯	天津市风船化学试剂科技有限公司

Table 2. Main equipment**表 2.** 主要设备

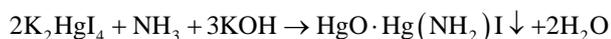
实验设备	型号	生产厂家
磁力搅拌器	ZNCL-GS130*70	郑州郑升仪器设备有限公司
循环水式多用真空泵	2XZ	上海星业真空设备厂
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9070A	上海精宏实验设备有限公司
电子分析天平	AF224	上海恒平天平科学仪器有限公司
大功率 LED 光源(氙灯)	GEL-LED100-WL	北京中教金源科技有限公司制造
离心机	AXTG16G	盐城市安信实验有限公司
X 射线衍射仪	Ultima IV	日本理学有限公司
紫外可见分光光度计	Cary-5000	美国 ThermoNicolet 公司制造
紫外可见光谱仪	T6 新世纪	美国 ThermoNicolet 公司制造

2.2. 催化剂的制备

将 0.72 g 的 ZnSO₄·7H₂O 和 0.08 g FeSO₄·7H₂O 溶于 25 ml 水中, 倒入 100 ml 三颈烧瓶, 放入转子, 在 60℃ 的温度下以 200 r/min 的转速搅拌 25 min。再将 0.0056 mol/L 的 NaOH 和 0.0021 mol/L 的 NaBH₄ 倒入 ZnSO₄·7H₂O 与 FeSO₄·7H₂O 混合溶液中继续搅拌 25 min。反应结束后将产品趁热减压抽滤, 用蒸馏水洗涤至滤液 pH = 7。将滤饼置于烘箱中在 60℃ 下干燥 2 h 后研磨成粉状, 即为 Fe 复合 ZnO 的催化剂。将 ZnSO₄·7H₂O 与 FeSO₄·7H₂O 物质的量比例进行改变, 探究最佳性能比例。则 ZnSO₄·7H₂O 与 FeSO₄·7H₂O 物质的量之比为 8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7, 得到一系列不同溶质比下制备的 Fe 复合 ZnO 的催化剂。根据 Fe 复合量由低到高, 烘干后的固体颜色呈浅黄到深黄。通过调控干燥温度考察干燥温度对光催化固氮性能的影响, 则干燥温度分别为 60℃、90℃ 和 120℃。在反应过程中不添加 FeSO₄·7H₂O, 将白色固体产物直接趁热抽滤、烘干, 反应条件与上述条件相同, 所得样品即为 ZnO。

2.3. 催化剂固氮评价

本文以钠氏试剂紫外分光光度法为检测方法[12], 其加入含有低浓度氨溶液时会形成胶体溶液并产生黄色复合物, 总反应式如下:



在 420 nm 处有强烈的吸收, 所产生的吸光度(Absorbance)与氨的浓度成正比。先配置标准曲线的氯化铵(NH₄Cl)标准液。在标准溶液中分别加入 1 mL 0.38 mol/L 的酒石酸钾钠溶液, 摇晃均匀后加入 1 mL 的钠氏试剂, 搅匀静置 20 min。利用紫外分光光度计, 以去离子水为参比, 分别测量在 420 nm 处的吸光度[13]。横坐标为溶液铵根离子(NH₄⁺)浓度, 纵坐标为吸光度(Absorbance)来制作标准曲线。如图 1(a), 从吸光度扫描曲线可以明显看出在 420 nm 处有强烈的吸收, 所产生的吸光度(Absorbance)与氨的浓度成正比。如图 1(b)所示, 标准曲线的拟合公式为:

$$y = 0.24149x - 0.0304, R^2 = 0.998$$

式中, x 为氨氮浓度(mg/L); y 为吸光度; R^2 为标准曲线的方差。

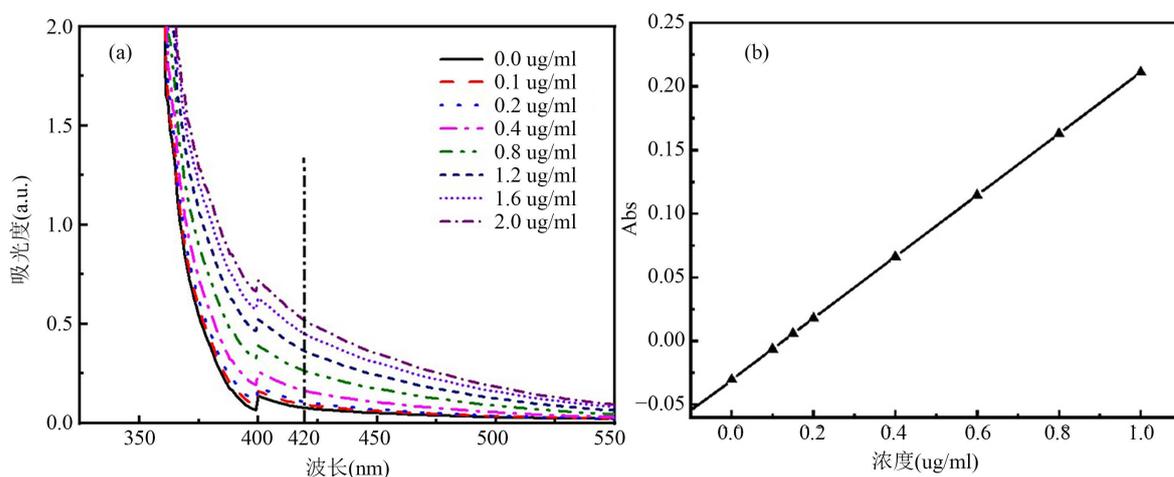


Figure 1. UV absorbance curves (a); ammonium chloride standard curves (b)

图 1. 紫外吸光度曲线图(a); 氯化铵标准曲线图(b)

以 N₂ 为氮源, 300 W 氙灯为光源, 称取所制催化剂 0.2 g, 与 200 ml 超纯水一起加入光催化反应器中。将反应器连接到光催化反应系统, 打开冷却循环水以保证反应系统温度恒定, 打开氮气(N₂)进气阀通入一定量的氮气(N₂), 先暗反应 30 分钟使氮气(N₂)在水溶液中建立吸附脱附平衡。30 分钟后, 打开氙灯光照 2 h, 每 30 分钟用胶头滴管进行一次取样。取样结束后, 用 1 ml 移液管在样品管中依次加入 0.2 ml 2.38 mol/L 酒石酸钾钠溶液和 0.2 ml 钠氏试剂。将样品管以 10,000 r/min 的转速在离心机中离心 1 min。结束后用紫外可见分光光度计检测吸光度, 调整测定时的吸收波长为 420 nm、校零, 再根据标准曲线计算出 NH₄⁺浓度。

2.4. 催化剂表征

使用日本理学有限公司产的型号为 Ultima IV 的 X 射线衍射仪, 以 $\lambda = 0.15418$ nm 的 CuK α 射线扫描, 管电压 40 kV, 管电流为 40 mA 的测试条件分析催化剂样品的物相。扫描范围 2θ 为 10~90°。采用 UV-Vis 光度计(美国 ThermoNicolet 公司制造, Cary-5000)扫描样品以测其光吸收性能, 扫描波长 200~800 nm。采用电化学工作站对催化剂的电化学性能进行测试。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

图 2 为不同含量 Fe 复合 ZnO 含量催化剂的 XRD 图谱。从图中可以看出, 纯 ZnO 的催化剂在 $2\theta =$

32.9°、34.6°、42°处表现出 $\text{Zn}_4\text{O}_3(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 特征衍射峰[12]，在 $2\theta = 36^\circ$ 出现立方相 ZnO 的衍射峰。随 Fe 复合量的增加，样品的 $\text{Zn}_4\text{O}_3(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 特征衍射峰半高宽逐渐增大[13] [14]，说明 Fe 复合使 $\text{Zn}_4\text{O}_3(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 粒径逐渐减小。Fe 复合后并未发现 Fe 物种的特征衍射峰，说明 Fe 物种微晶尺寸很小[15]。

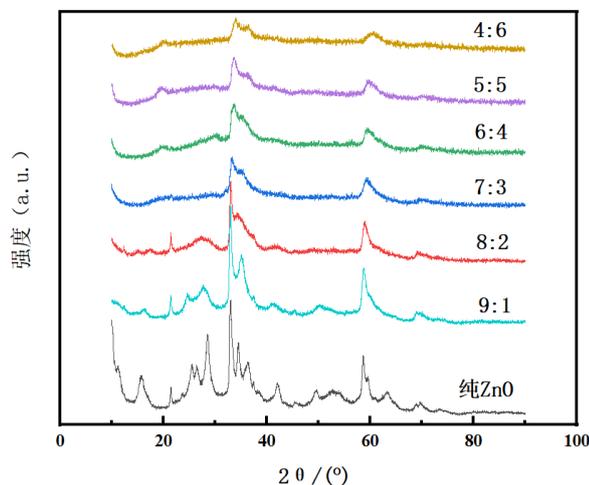


Figure 2. XRD patterns of ZnO composited with the different Fe contents
图 2. 不同含量 Fe 复合 ZnO 催化剂 XRD 图

3.2. 紫外 - 可见漫反射分析

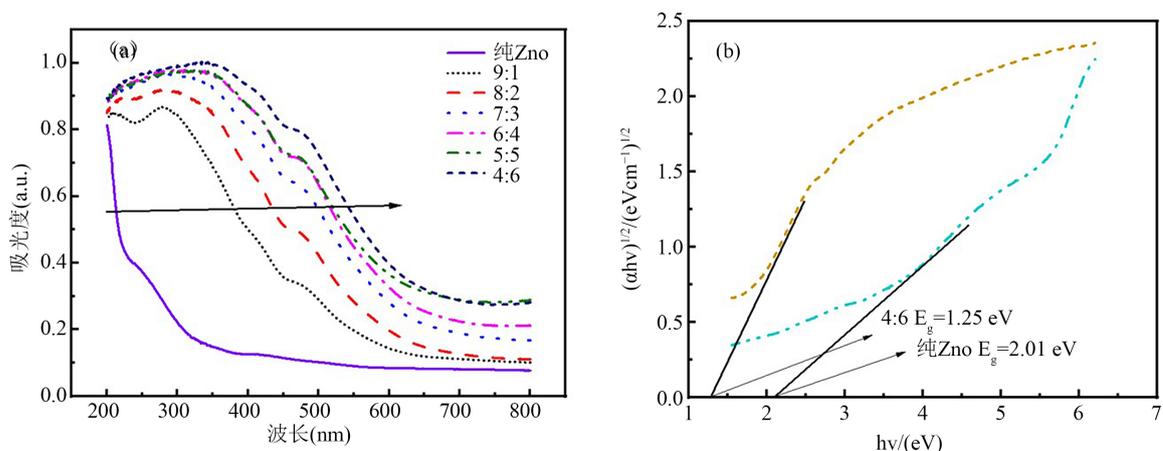


Figure 3. UV diffuse reflectance spectrum (a) and band gap diagram (b) of ZnO composited with the different Fe contents
图 3. 不同含量 Fe 复合 ZnO 催化剂紫外漫反射光谱图(a)和能带间隙图(b)

图 3(a)给出了复合不同 Fe 含量的 ZnO 的紫外漫反射光谱图。可以看出，随 Fe 含量的增加，吸收光的波长向可见光区移动，且光吸收的强度逐渐增加[16]。图 3(b)给出了复合不同 Fe 含量的 ZnO 的能带间隙图。可以看出，复合 Fe 组分后 ZnO 的能带间隙减小，说明 Fe 组分敏化了 ZnO 半导体，扩展了 ZnO 波长响应范围，提高了催化剂的吸收光的强度。

3.3. 电化学工作站分析

图 4(a)是不同含量 Fe 复合 ZnO 催化剂的 EIS 图。Nyquist 曲线半径反映出光催化剂电子转移的阻力

越小,表明光生电子与空穴越易分离[17],光催化剂性能越佳。从 Nyquist 曲线可以看出,4:6 组 Fe 复合 ZnO 催化剂的圆弧半径明显小于纯 ZnO,表示 Fe 复合 ZnO 催化剂的光生电子转移阻力减小,移动速度快于纯 ZnO,使光生电子不与空穴发生复合,越容易活化氮分子与氢离子生成铵离子,实现固氮。图 4(b) 是 Fe 与 Zn 物质的量比为 4:6 的 Fe 复合 ZnO 和纯 ZnO 的莫特 - 肖特基图。可以看出,Fe 与 Zn 物质的量比为 4:6 的 Fe 复合 ZnO 和纯 ZnO 的平带电位(EFB)分别为 0.140 V 和 0.375 V。

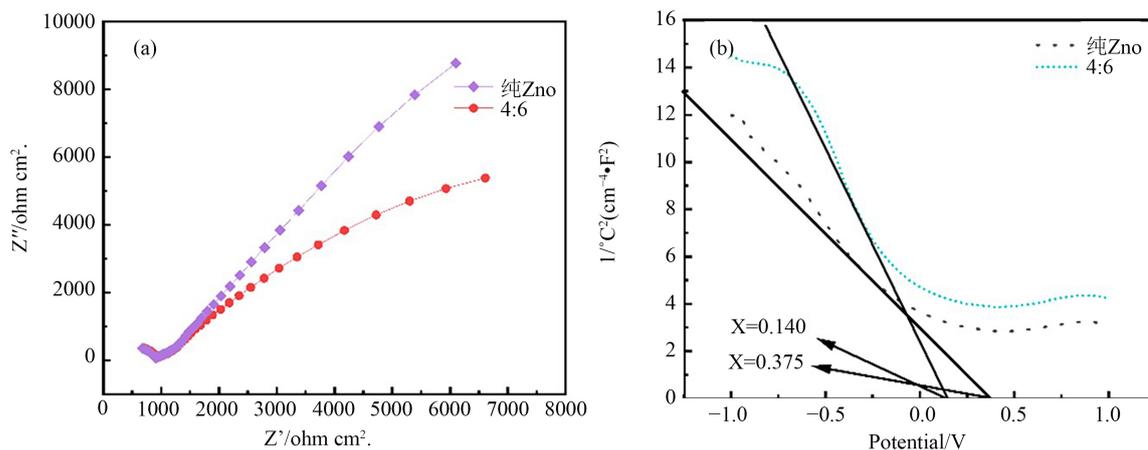


Figure 4. EIS diagram (a) and Mott Schottky curves of ZnO composites with the different Fe contents
图 4. 不同含量 Fe 复合 ZnO 催化剂 EIS 图(a)和莫特 - 肖特基(Mott-Schottky)图(b)

3.4. Fe 复合量的影响

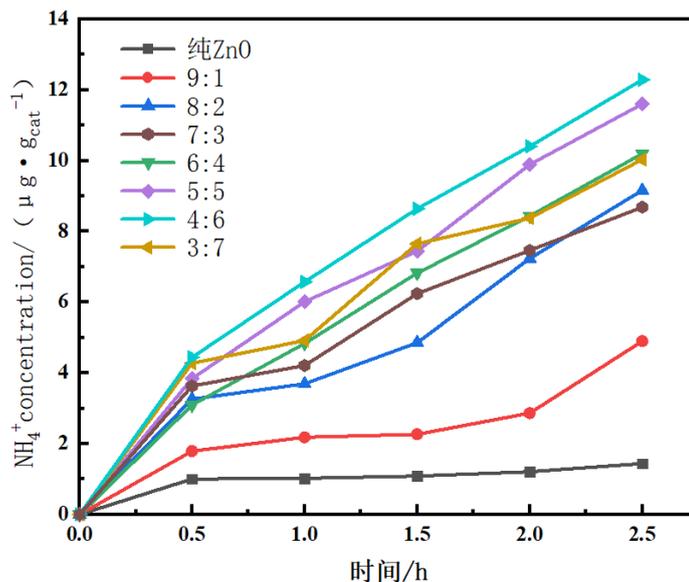


Figure 5. Nitrogen fixation performance of ZnO composites with the different Fe contents
图 5. 不同含量 Fe 复合 ZnO 光催化固氮性能图

图 5 给出了不同 Fe 含量复合 ZnO 的固氮性能。可以看出,随 Fe 复合量的增加,ZnO 催化剂的固氮性能逐渐增加。结合上述表征,随 Fe 复合量的增加,催化剂带隙变小,催化剂吸光能力增加,光生电子与空穴的分离能力增加,光生电子转移速率增大,催化剂固氮性能增加。当 Zn 与 Fe 物质的量比为 4:6

时, 制备的 Fe 复合 ZnO 催化剂中 NH_4^+ 浓度为 $12.286 \mu\text{g}\cdot\text{gcat}^{-1}$ 。然而再增加 Fe 含量, 催化剂的固氮性能反而降低, 这可能是由于 Fe 物种团聚引起的。李丽等[1]发现 Ru 物种过多可能团聚导致 Ru 复合 ZnO 的固氮性能降低。

3.5. 干燥温度的影响

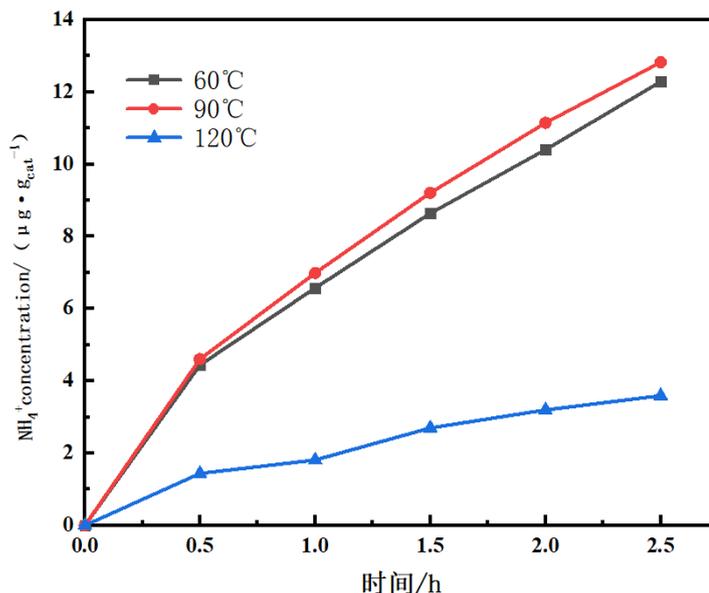


Figure 6. Nitrogen fixation performance of ZnO composited with Fe prepared under the different drying temperatures

图 6. 不同干燥温度制备的 Fe 复合 ZnO 催化剂光催化固氮性能图

图 6 给出不同干燥温度制备的 Fe 复合 ZnO 催化剂固氮性能。可以看出, 随干燥温度升高, Fe 复合 ZnO 催化剂的固氮性能增加。当干燥温度为 90°C 时, Fe 复合 ZnO 催化剂中 NH_4^+ 浓度为 $12.8175 \mu\text{g}\cdot\text{gcat}^{-1}$ 。这可能是由于干燥温度为 90°C 时 Fe 复合 ZnO 的晶型趋于完整, 光催化性能较高。继续升高温度, Fe 复合 ZnO 的光催化性能反而降低。这可能是因为干燥温度过高导致催化剂活性组分团聚引起的。

4. 结论

1) 随 Fe 含量的增加, Fe 复合 ZnO 催化剂吸收光强度逐渐增加, 能带间隙逐渐减小, 吸收光的波长向可见光区移动, 且吸收光的强度逐渐增加, Fe 复合 ZnO 催化剂的光生电子转移阻力减小, 光生电子移动速率快于纯 ZnO, 使光生电子不易与空穴发生复合, 越容易活化氮分子与氢离子生成铵离子。当 Zn 与 Fe 物质的量比为 4:6, 制备的 Fe 复合 ZnO 催化剂固氮性能最好, NH_4^+ 浓度达到了 $12.286 \mu\text{g}\cdot\text{gcat}^{-1}$ 。

2) 随干燥温度升高, Fe 复合 ZnO 催化剂的固氮性能增加。当干燥温度为 90°C 时, Fe 复合 ZnO 的晶型趋于完整, Fe 复合 ZnO 催化剂中 NH_4^+ 浓度高达 $12.8175 \mu\text{g}\cdot\text{gcat}^{-1}$ 。继续升高温度, 催化剂活性组分团聚, Fe 复合 ZnO 的光催化性能反而降低。

基金项目

河南省大学生创新创业训练计划项目(202312949003), 郑州师范学院大学生创新创业训练计划项目(DCZ2022013)。

参考文献

- [1] 李丽, 余愿, 孙东峰, 等. Ru 单原子负载 g-C₃N₄ 催化剂的制备及其光催化固氮性能研究[J]. 中国材料进展, 2021, 40(3): 234-240.
- [2] 葛建华, 张万, 丁修龙, 等. S 掺杂 BiOBr 的制备及其光催化固氮性能研究[J]. 分子催化, 2022, 36(3): 245-252.
- [3] 江瑞斌, 王宇阳, 马丽霞. 表面等离子激元光催化固氮研究进展[J]. 中国材料进展, 2021, 40(7): 481-492.
- [4] 新型. 中科院高能所在光催化固氮研究中取得进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(11): 282.
- [5] 毛成梁, 张礼知. 基于表面氧空位的光催化固氮材料[J]. 中国材料进展, 2019, 38(2): 83-90.
- [6] 高鑫椿, 李佳昕, 宋沐遥, 等. ZnO 的改性及其在能源催化领域中的应用新进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(9): 65-69.
- [7] 刘瑞杰, 富笑男, 郭叶飞, 等. Ce³⁺掺杂 ZnO 光催化性能的研究[J]. 功能材料, 2022, 53(11): 11184-11191.
- [8] 马莹莹, 刘映帆, 郭珊珊, 等. Cu、C 共负载 ZnO 光催化剂固氮性能及机理[J]. 无机化学学报, 2022, 38(2): 274-284.
- [9] 赵钊, 关壬铨, 张俊凯, 等. 具有氧空位的 TiO₂ 纳米结构光催化固氮性能研究[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2019, 40(4): 24-27.
- [10] 葛建华, 李佳, 丁修龙, 等. P 掺杂 BiOBr 的制备及其光催化固氮性能研究[J]. 功能材料, 2022, 53(11): 11163-11169.
- [11] 王雪晶, 马瑞霄, 徐娟, 等. 缺陷半导体用于光催化固氮的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(3): 1053-1062.
- [12] 陈琦, 周煜, 朱继秀, 等. 富表面氧空位 Fe₂O₃/ZnO 催化剂在光催化合成氨中的应用[J]. 无机化学学报, 2020, 36(2): 426-434.
- [13] 徐林华, 李相银, 袁俊. Fe 掺杂对 ZnO 薄膜的微结构与光学性质的影响[J]. 郑州大学学报(工学版), 2008, 29(4): 33-37.
- [14] 周婷婷, 马书懿, 毛雷鸣, 等. Fe 的不同掺杂量对 ZnO 薄膜光致发光的影响[J]. 功能材料, 2009, 40(12): 1961-1963.
- [15] 翁定悦, 姬儒雪, 阴羿辰, 等. 金属掺杂氧化锌的光催化研究进展[J]. 化学研究, 2023, 34(2): 153-164.
- [16] 封娜, 王元有, 舒适, 等. 可见光响应 Fe 掺杂 ZnO 的制备及光催化性能的研究[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(12): 2106-2111.
- [17] 孙海杰, 程圆, 田源, 等. BiOI/g-C₃N₄ 催化剂的制备及其光催化降解罗丹明 B 性能[J]. 无机盐工业, 2023, 55(8): 36-44.