

富表面氧空位 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 催化剂在光催化合成氨中的应用

陈 琦 周 煜 朱继秀 梁甜甜 黄荣斌* 陈爱民*

(浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014)

摘要: 光催化合成氨是一种绿色节能的合成氨技术, 设计制造丰富的表面氧空位和异质结构是促进氮分子活化和抑制电子-空穴复合的重要方法。我们以乙二醇作为还原剂, 采用溶剂热法制备合成了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 光催化剂, 利用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、电子顺磁共振(EPR)、紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)、荧光光谱(PL)及光电流(PC)对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 催化剂进行表征, 并考察了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 催化剂在常温、常压下的光催化合成氨的性能。4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 催化剂在无牺牲剂下用于光催化合成氨, 有较好的光催化效率和稳定性, 其合成氨效率达到 $2\,059\,\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。其高催化效率归因于: 可见光区域吸收的提高、氮分子在表面氧空位与 Fe^{3+} 活性中心上的协同活化及光生电子与空穴的高分离效率。

关键词: 光催化合成氨; 氧化锌; 氧空位; 异质结构; 氧化铁

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)03-0426-09

DOI: 10.11862/CJIC.2020.063

Photocatalytic Synthesis of Ammonia over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ with Rich Surface Oxygen Vacancy

CHEN Qi ZHOU Yu ZHU Ji-Xiu LIANG Tian-Tian HUANG Rong-Bin* CHEN Ai-Min*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Photocatalytic synthesis of ammonia is a sustainable and energy-saving synthetic ammonia technology. Rich oxygen vacancies and heterostructures are important to increase the photocatalytic nitrogen to ammonia. We synthesized $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanocomposites by solvothermal method using ethylene glycol as the reducing agent. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), electron paramagnetic resonance (EPR), UV-Vis DRS, photoluminescence (PL) and photocurrent (PC) were used to characterize the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ catalysts. The performance of photocatalytic synthesis of ammonia by $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ catalysts was tested at room temperature. The results show that heterostructure was formed between ZnO nanorods and Fe_2O_3 nanoparticles while abundant surface oxygen vacancies were produced over the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ catalysts. Fe_2O_3 nanoparticles not only provide rich N_2 chemical adsorption sites, but also promote the light absorption of ZnO in the visible region. The introduction of Fe_2O_3 reduces the concentration of bulk oxygen vacancies and inhibits the recombination of photogenerated electrons and holes. The 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ catalyst exhibited enhanced photocatalytic nitrogen fixation efficiency with a NH_3 rate of $2\,059\,\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ with better stability. The high catalytic efficiency is attributed to the enhancement of visible light absorption, the activation of nitrogen molecules on surface oxygen vacancies and Fe^{3+} active sites, and the high separation efficiency of photogenerated electrons and holes.

Keywords: photocatalytic synthesis of ammonia; zinc oxide; oxygen vacancy; heterojunction; iron oxide

收稿日期: 2019-08-17。收修改稿日期: 2019-12-03。

浙江省自然科学基金(No.LY19B050004)资助项目。

*通信联系人。E-mail: huangrb@zjut.edu.cn, amchen@zjut.edu.cn

0 引言

氨(NH_3)不仅是人造氮肥的重要氮源,而且也是重要的储氢载体^[1-2]。大气中氮气含量接近 80%,因此合成氨的氮源非常丰富。众所周知,氮分子十分稳定,其中 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键的键能高达 $940\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, N_2 很难被活化。目前,工业合成氨仍然沿用传统的哈伯合成氨法,但该合成氨技术需要高温高压的条件,并且其制氢及合成氨工艺中均会产生大量 CO_2 气体^[3-4]。因此,寻找廉价、高效、绿色节能的合成氨技术具有重要意义。将合成氨反应的氢源由 H_2 换为 H_2O ,在常温常压的反应条件下与 N_2 直接反应生成 NH_3 是合成氨新途径。迄今为止,已经出现了生物固氮、电催化、光电催化以及光催化等研究方向^[5-14]。尤其是以太阳光为驱动力的光催化合成氨作为可持续的绿色工艺引起了人们广泛关注^[15-16]。最近,已经出现了以 TiO_2 、 ZnO 、 BiOBr 及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为代表的光催化剂被应用于光催化合成氨^[17-19],但光催化合成氨效率仍然较低。 ZnO 是一种廉价的、含较宽直接带隙(3.37 eV)的氧化物半导体材料^[20],具有受激发电子可以稳定存在,电子迁移率高等特点,广泛应用于光催化领域^[21]。但由于 ZnO 光生电子与空穴的复合率高且有光腐蚀现象,使其存在稳定性较低,容易被光生空穴氧化分解等缺陷^[21-22]。研究发现,通过复合等手段能有效地提高其稳定性^[23]。Janet 等通过在 ZnO 上负载 Pt 来降低其电子与空穴的复合,但其光催化合成氨性能并不理想^[24]。理论和实验研究表明,空位(如氧空位及氮空位等)可以有效地捕获激发电子,并将其转移到吸附氮分子的反键轨道(π^*),从而有效地活化氮分子^[25-26]。催化剂制备过程中容易同时制造体相氧空位和表面氧空位,由于体相氧空位更加有利于电子-空穴的复合导致催化效率降低,而催化剂表面氧空位比体相氧空位更有利于活化氮分子^[27-28]。因此,通过改性或修饰等方法限制催化剂体相氧空位形成,尽量暴露表面氧空位对活化氮分子具有重要意义且具有一定的挑战性。近期研究发现,引入 Fe^{3+} 可以抑制光生电子-空穴对的复合,从而提高光催化活性,由于 Fe^{3+} 位点上空的 d 轨道不仅可以作为吸附和活化 N_2 分子的活性位点,还可以促进 N_2 分子与催化剂之间的电荷转移,从而显著提高氮的光固化能力^[29]。因此,研究 Fe_2O_3 与 ZnO 的复合光催化剂对提高光催化合成氨具有一定意义。

我们以乙二醇作为还原剂,采用溶剂热法制备

合成了富表面氧空位的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 催化剂,利用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、电子顺磁共振(EPR)、紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)、荧光光谱(PL)及光电流(PC)对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 催化剂进行表征,并考察了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 催化剂在常温、常压及无牺牲剂下的光催化合成氨的性能。通过引入氧化铁纳米粒子,不仅有效地控制了体相氧空位浓度,而且其丰富的表面氧空位及有效的电子-空穴分离能显著地提高催化剂的催化性能,为设计高效稳定的合成氨光催化剂提供了新的研究思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇购于安徽安特食品股份有限公司;二水合乙酸锌(分析纯),氢氧化钠(分析纯),四水合酒石酸钾钠(分析纯),碘化钾(分析纯)购于西陇科学股份有限公司;氯化铁(化学纯)购于国药集团化学试剂有限公司; N_2 (99.999%)购于杭州今工特种气体有限公司。

XRD 是在 Dutch PANalytical 公司的 X' Pert PRO X 射线衍射仪上表征的,使用 $\text{Cu K}\alpha$ 作为辐射源($\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$),电压、电流、扫描速率和扫描范围分别为 40 kV 、 40 mA 、 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $10^\circ\sim 80^\circ$;SEM 使用 FEI 的 Nano nova 450 型场发射扫描电子显微镜来表征;TEM 使用 FEI 公司的 Tecnai F30 型场发射透射电子显微镜来表征;XPS 是在 Thermo Fischer ESCALAB 250Xi 电子能谱仪上表征的,以 $\text{Al K}\alpha$ 作为 X 射线激发源,电子能量为 $1\ 486.6\text{ eV}$,电子结合能通过 C1s 峰(284.80 eV)来校准;UV-Vis DRS 使用的是 Shimadzu UV2550 型号的紫外-可见光谱仪,将 BaSO_4 作为参比样对材料进行表征;PL 是在室温下使用 JY FluoroLog-3 型号的荧光光谱仪来进行表征的,使用氙灯作为激发光源,激发波长为 330 nm ;EPR 是由 Bruker a300 在室温下表征的,调制频率为 100 kHz ,中心磁场为 0.342 T ,扫场宽度为 0.6 T 。光电流测试是在标准的三电极系统在 CHI 760E 工作站上进行的,光源为 300 W 氙灯,以催化改性的导电玻璃(FTO, $1\text{ cm}\times 2\text{ cm}$)为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)和铂电极作为参比电极和对电极,电解液为 $\text{pH}=6.84$ 的磷酸溶液。其中工作电极的制备如下:将 100 mg 催化剂超声分散在含 1 mL 无水乙醇的混合溶液中,然后将 $200\text{ }\mu\text{L}$ 制备好的混合溶液滴在导电玻璃上,在室温下干燥,最后将导电玻璃在 $30\text{ }^\circ\text{C}$

的真空干燥箱中干燥 24 h。

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂制备过程

Fe_2O_3 制备:称取 0.9 g FeCl_3 溶解到 50 mL 蒸馏水中,逐滴加入 15 mL NaOH 溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),搅拌 30 min 后,将混合溶液转移至 100 mL 水热反应釜中,密封,在 200°C 下反应 10 h。反应结束后,冷却至室温,离心 10 min,转速为 $5\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次,所得样品在 60°C 干燥 12 h 后在 500°C 下煅烧 3 h,经研磨得 Fe_2O_3 粉末。

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 催化剂制备:分别称取 5、10、15、20 mg 的 Fe_2O_3 粉末,分散在 40 mL 乙二醇中,并以 $700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速搅拌 30 min,逐滴加入 7.5 mL 的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),继续搅拌 30 min,缓慢逐滴加入 2.5 mL NaOH 溶液($3.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),保持转速搅拌 2 h。将混合溶液转移至 100 mL 水热反应釜中,在 160°C 下反应 12 h。反应结束后,冷却至室温, $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 10 min,用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次,将所得样品在 60°C 干燥 12 h,研磨,将制得催化剂按 Fe_2O_3 的物质的量分数分别记为 2% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 、4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 、6% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 和 8% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 。

1.2.2 光催化实验过程

称取 10 mg 上述制备好的催化剂超声分散在 40 mL 超纯水中,超声分散完全后,将分散液转移至反应釜中,密封,黑暗避光通 30 min N_2 ,使釜内处于鼓泡状态,使反应液与氮气达到吸附平衡,同时也为了排尽釜内氧气。30 min 之后,打开氙灯以模拟太阳光进行光催化反应,氙灯功率为 300 W。光催化反应结束后,将反应液转移到 50 mL 离心管, $5\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 10 min,取离心后的上层清液用 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜再过滤至 25 mL 比色管中,定容,采用纳氏法定量检测氨浓度。光催化合成氨的重复性实验是将进行了 1 h 光催化实验的反应液,进行高速离心分离,收集固体进行 60°C 干燥 12 h,再次进行光催化合成氨实验,以此重复实验 5 次。

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射表征

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合材料结构通过 XRD 表征,结果如图 1 所示。在 31.7° 、 34.5° 、 36.3° 、 47.6° 、 56.6° 、 62.8° 、 68.0° 、 69.2° 和 72.6° 处的特征峰对应 ZnO 六方晶系的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 和

(201) 晶面(PDF 卡:36-1451),与纯的 ZnO 衍射峰对比, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 的衍射峰角度没有偏移,表明 Fe_2O_3 与 ZnO 的复合没有影响 ZnO 的晶体结构。另外,在 24.16° 、 33.19° 、 35.63° 、 40.93° 、 49.55° 、 54.18° 、 64.11° 处对应 Fe_2O_3 衍射峰(PDF No.33-0664),分别对应 (012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(300) 晶面。

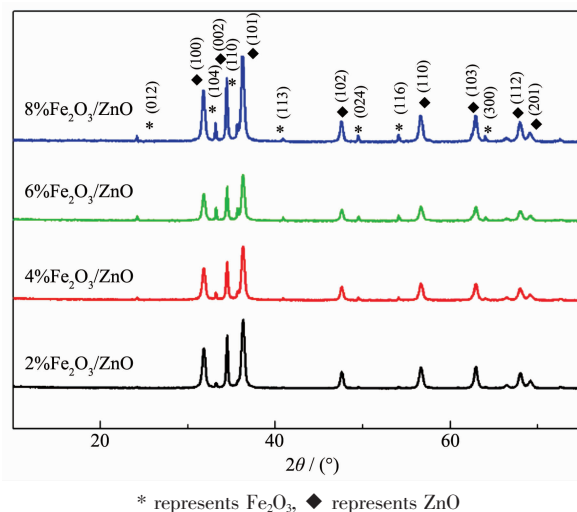


图 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanocomposites

2.2 SEM-mapping 和 TEM 表征

图 2 示出了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合材料 SEM 及 mapping 图,黄色、红色和紫色点分别代表 Zn、O 和 Fe 元素。由图可知所有元素均匀分布在所制备的光催化剂中,这表明 Fe_2O_3 与 ZnO 是均匀分布的。

图 3 给出了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 样品的 TEM 和 HRTEM 图,进一步表征了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 结构。由图 3a 可以看出, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合材料是由 ZnO 纳米短棒和 Fe_2O_3 六方形纳米颗粒组成的,并且 ZnO 纳米短棒与 Fe_2O_3 纳米颗粒之间形成明显的异质界面(图 3b)。图 3c、d 分别给出了 ZnO 和 Fe_2O_3 纳米结构的 HRTEM 图,分别对应 ZnO 暴露的 (102) 晶面和 Fe_2O_3 暴露的 (104) 晶面;通过 FFT 转换(内插图),可以清晰地看到 Fe_2O_3 纳米颗粒为单晶结构,其中 ZnO 的晶格间距约为 0.191 nm , Fe_2O_3 的晶面间距为 0.273 nm 。

2.3 XPS 表征

为了研究催化剂的组成及价态,对 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 样品进行了 XPS 表征。图 4a 示出 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 样品的全谱图,由图可以看出存在 Zn、Fe、O 和 C 元素,其中 C 元素来自仪器,用于校正图谱数据。图 4b 显示了 $\text{O}1s$ 的图谱,位于 529.8 和 531.5 eV 处拟合到 2 个对称峰,表明样品中存在 2 种 O 物种,分别

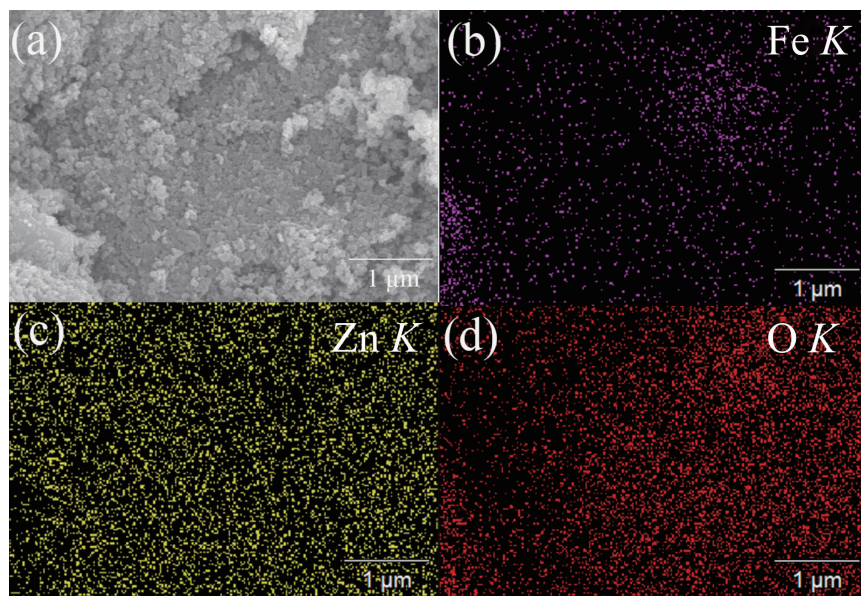
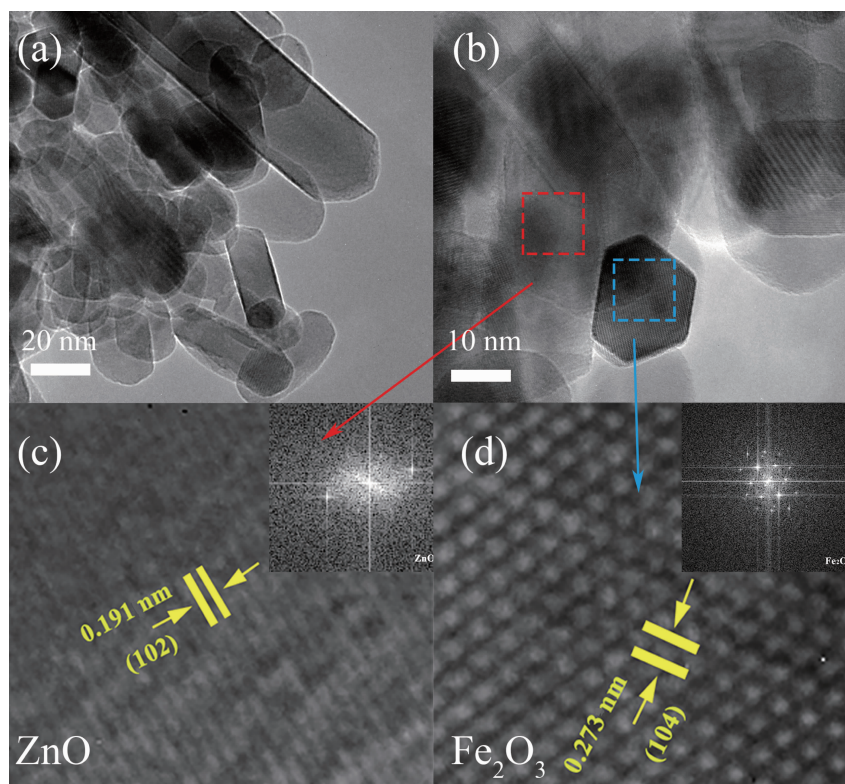


图 2 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合材料的 SEM 图 (a) 和 Fe (b), Zn (c), O (d) 的元素分布图

Fig.2 SEM of 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanocomposite(a) and elemental mapping images of Fe (b), Zn (c) and O (d)



Inset: FFT of selected area

图 3 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合材料的 TEM 图 (a, b) 和 HRTEM 图 (c, d)

Fig.3 TEM images (a, b) and HRTEM images (c, d) of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanocomposite

对应 ZnO 的晶格氧和表面吸附氧 (对应氧空位)^[30]。图 4c 显示了 1 020.8 和 1 043.9 eV 两个峰, 分别对应 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Zn}2p_{1/2}$, 表明 ZnO 的 Zn^{2+} 状态。图 4d 为

$\text{Fe}2p$ 的图谱, 717.4 及 722.9 eV 分别对应 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$, 717.4 和 730.0 eV 对应于 Fe^{3+} 的卫星峰, 表明在催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 中铁以 Fe^{3+} 形式存在^[31]。

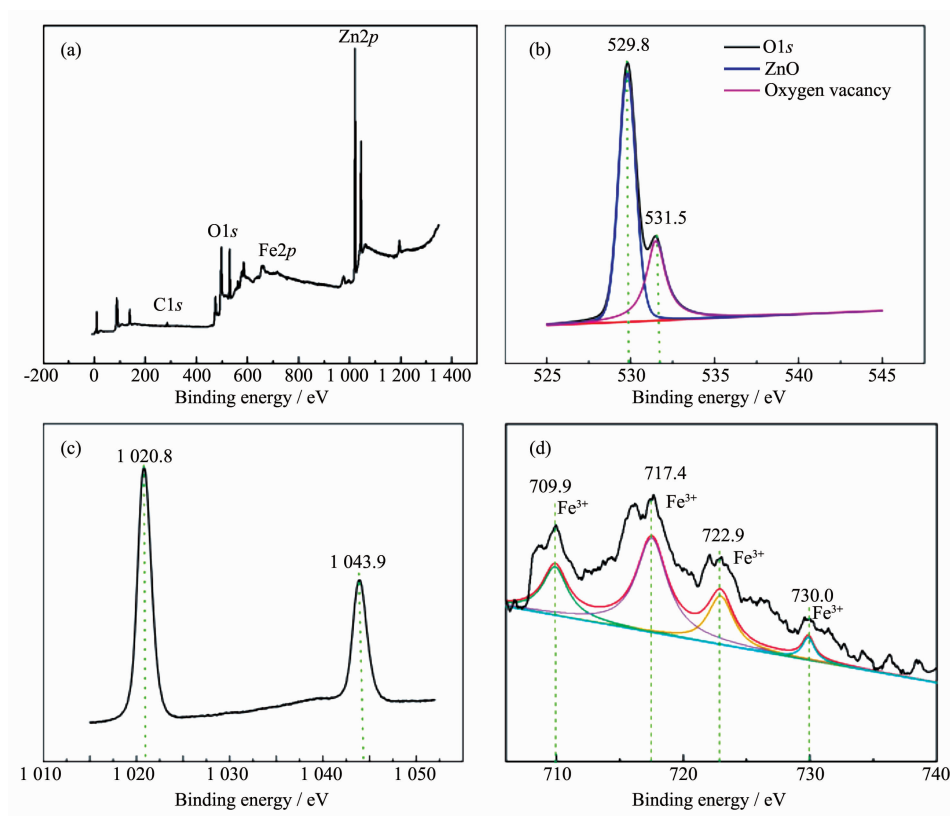


图 4 纳米复合物 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 的 XPS 图谱: (a) 全谱, (b) $\text{O}1s$, (c) $\text{Zn}2p$, (d) $\text{Fe}2p$

Fig.4 XPS survey spectra of 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanocomposite: (a) survey spectra, (b) $\text{O}1s$, (c) $\text{Zn}2p$, (d) $\text{Fe}2p$

2.4 光催化合成氨性能

图 5 给出光催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 在模拟太阳光下和黑暗条件下生成氨的浓度随时间变化的曲线。黑暗条件下,复合催化剂均没有光催化效果。在光照下,生成氨的浓度随时间增加而增加,其中,以 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 作为光催化的反应体系生成氨的浓度最

高,光催化 3 h 氨浓度达到 $60 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。进一步研究不同 Fe_2O_3 含量的催化剂对光催化合成氨效率的影响,结果如图 6 所示。随着 Fe_2O_3 含量的增加,光催化合成氨的效率增加,当 Fe_2O_3 含量达到 4% 时,光催化剂有较高的合成氨反应效率,其合成氨效率达到 $2059 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (催化反应体系为 40 mL,

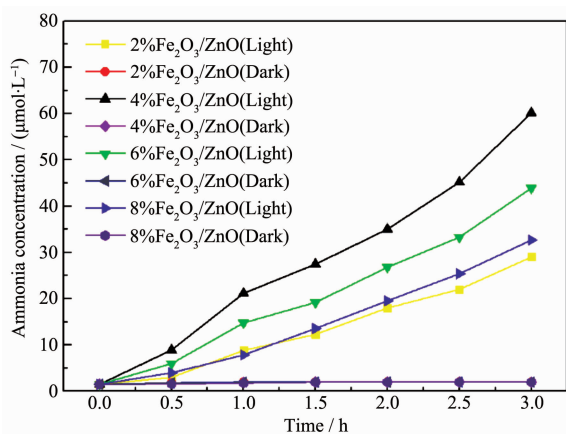


图 5 光照和黑暗条件下 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 的光催化合成氨浓度随时间的变化图

Fig.5 Photocatalytic ammonia concentration of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ with time under illumination and dark

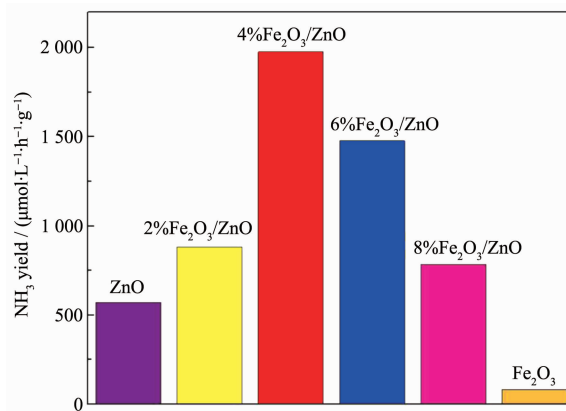


图 6 纯 ZnO 、 Fe_2O_3 催化剂和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合物的光催化合成氨效率

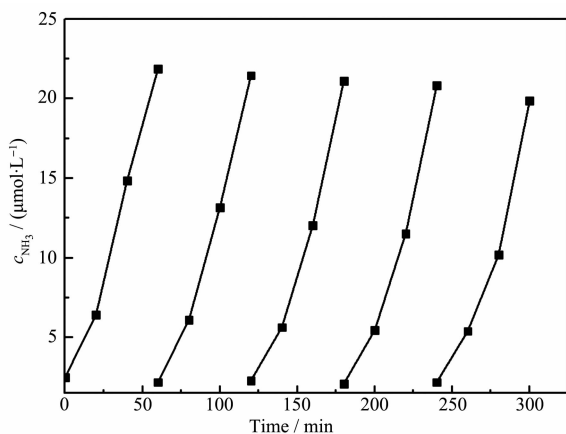
Fig.6 Photocatalytic ammonia synthesis efficiency of pure ZnO , Fe_2O_3 catalysts and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanocomposites

表1 不同光催化剂的光催化合成氨效率

Table 1 Photocatalytic ammonia synthesis efficiency with different photocatalysts

Catalyst	Source wavelength range	Sacrificial agent	NH_3 yield	Reference
$\text{Zn}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$	400~800 nm	Ethanol	$105.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[32]
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$	UV-visible	Methanol	$239.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[33]
5%Ru@n-GaN NWs	290~380 nm	—	$120 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[34]
g- C_3N_4 -V	UV-visible	—	$84 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[35]
OVs TiO_2	UV-visible	—	$35 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[36]
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$	UV-visible	—	$40.04 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[37]
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$	UV-visible	—	$50.4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[38]
4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$	UV-visible	—	$82.4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	This work

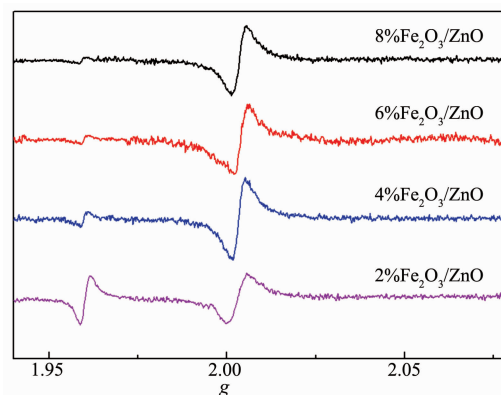
也可换算为 $82.4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 远高于纯 ZnO ($600 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 和 Fe_2O_3 ($120 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 光催化剂的光催化效率。进一步增加 Fe_2O_3 含量, 光催化合成氨效率反而随之下降。保持实验条件不变, 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 催化剂进行多次回收循环实验 (图 7), 再经过 4 次重复性实验, 1 h 光催化合成氨的产量仍能维持在 $20 \sim 25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂的稳定性较好。与其他已经报道的光催化合成氨数据对比 (表 1), 在无牺牲剂的存在下, 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 显示较好的光催化合成氨效率。

图7 纳米复合物 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 光催化合成氨的稳定性Fig.7 Stability of 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanocomposite for photocatalytic synthesis of ammonia

2.5 EPR 表征

催化剂的氧空位种类及氧空位的浓度是光催化合成氨的重要因素, 因此, 进一步对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 样品进行了 EPR 表征。图 8 示出了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 样品的 EPR 图谱, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 样品在 $g=1.96$ 处的有明显信号, 说明捕获到了来自体相氧空位的不成对电子^[39]; 在 $g=2.003$ 处观察到较强的顺磁对称信号, 是由于捕获到了在表面氧空位和其他表面缺陷位点的未成

对电子。当 Fe_2O_3 含量为 2% 时, 在 $g=1.96$ 和 2.003 处均出现了顺磁信号, 表明乙二醇可以在水热过程中在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 制造出丰富的体相氧空位和表面氧空位。随着 Fe_2O_3 含量的增加, $g=1.96$ 的信号减弱, 当 Fe_2O_3 含量增至 4% 时, $g=2.003$ 处的信号增强, 说明 ZnO 在生长过程中与 Fe_2O_3 纳米粒子的复合, 形成了异质界面, 从而导致体相氧空位的浓度逐渐减小, 表面氧空位的浓度逐渐增大; 随着 Fe_2O_3 含量增至 6% 和 8% 时, $g=2.003$ 处的信号较 4% 含量 Fe_2O_3 的样品降低, 说明进一步增加含量, Fe_2O_3 覆盖了表面氧空位, 从而导致表面氧空位浓度降低, 该表征结果与光催化合成氨效率规律一致。根据前文合成氨数据可知, 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 的光催化合成氨效率最大, 表明催化剂表面氧空位是光催化合成氨的重要活性位点^[40]。

图8 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 的 EPR 谱Fig.8 EPR spectra of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

2.6 UV-Vis DRS 表征

众所周知, 纯 ZnO 禁带宽度为 3.37 eV, 在 UV 光下吸收能力强, 但是在可见光区范围内对光几乎没有响应。通过控制 Fe_2O_3 含量可以调控 ZnO 对紫外-可见光的吸收区域。图 9 给出 ZnO 、 Fe_2O_3 及

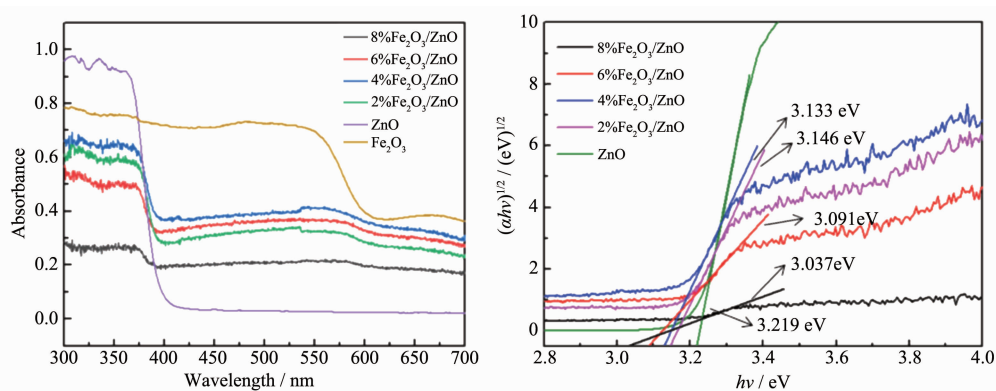


图 9 (a) ZnO, Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 紫外-可见漫反射图; (b) ZnO 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对光子能量 $(h\nu)$ 的曲线

Fig.9 (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra of ZnO, Fe_2O_3 and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$; (b) Plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs photon energy $(h\nu)$ of ZnO and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 样品的 UV-Vis DRS 及禁带宽度图谱。由图 9a 看出, Fe_2O_3 的含量直接影响了 ZnO 对紫外及可见光区的吸收, 在 540~600 nm 范围内出现了宽吸收峰, 表明 Fe_2O_3 与 ZnO 的复合能够有效的增大催化剂对可见光范围的吸收, 当 Fe_2O_3 含量达到 4% 时, 对紫外区域光的吸收最高, 这可能是 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 光催化效率较高的主要原因之一。图 9b 给出了不同含量 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合材料的禁带宽度示意图, 单纯的 ZnO 的禁带宽度为 3.219 eV, Fe_2O_3 的掺杂使 ZnO 纳米复合材料的禁带宽度逐渐降低, 且随着 Fe_2O_3 掺杂量的增大, 光催化剂的禁带宽度从 3.219 eV 一直降低到 3.037 eV, 禁带宽度的降低, 在光照下有利于电子从价带往导带跃迁。

2.7 PL 光谱表征

为了进一步研究 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合材料中光生电子空穴的分离与复合效率, 进行了 PL 光谱表征。图 10 示出了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合材料的 PL 光

谱(激发波长为 330 nm)。在可见光区(400~500 nm)产生的荧光这是由于光生电子-空穴复合所致^[41]。一般说来, 电子-空穴越容易复合, 荧光强度越强; 反之, 电子-空穴分离效率较高, 荧光强度越弱^[42]。由于 Fe_2O_3 纳米粒子与 ZnO 产生强相互作用, 从而形成了异质界面, 有利于光电子-空穴的分离, 且随着 Fe_2O_3 含量的增加, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 复合物的荧光强度明显下降, 表明 Fe_2O_3 的引入能够有效地抑制电子与空穴的复合, 这也是提高光催化活性主要因素。

2.8 光电流表征

图 11 示出了 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 与纯 ZnO 的光电流响应对比图。与纯 ZnO 相比, 在相同光源的照射下, 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 光电流明显增大。这是由于 ZnO 与 Fe_2O_3 形成的异质界面可以迅速地将光电子从 ZnO 导带(CB)转移到 Fe_2O_3 导带(CB), 从而有效地抑制光生空穴与电子的复合, 显著提高了光生电子-空穴的分离效率。

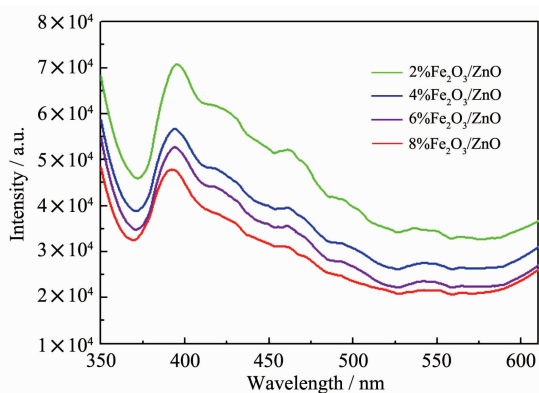


图 10 不同 Fe_2O_3 含量比的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 的 PL 光谱
Fig.10 PL spectra of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ with different Fe_2O_3 contents

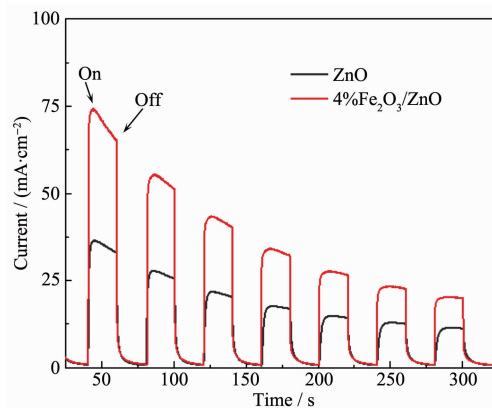


图 11 纯 ZnO 与 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 的光电流响应对比图
Fig.11 Photocurrent responses of pure ZnO and 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

2.9 催化剂反应后 XRD 表征

为了进一步研究光催化剂的稳定性,对 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 光催化反应前后的 XRD 图进行了对比(图 12)。可以看出,反应前后光催化剂的晶体衍射峰位置及峰强度几乎没有改变,由此可以证明所得 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 光催化剂稳定性很好。

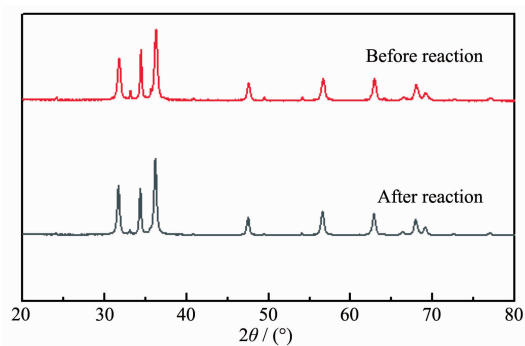


图 12 纳米复合物 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 光催化反应前后的 XRD 图

Fig.12 XRD patterns of 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanocomposite before and after photocatalytic reaction

2.10 光催化反应机理

光催化合成氨的机理如图 13 所示。模拟太阳光

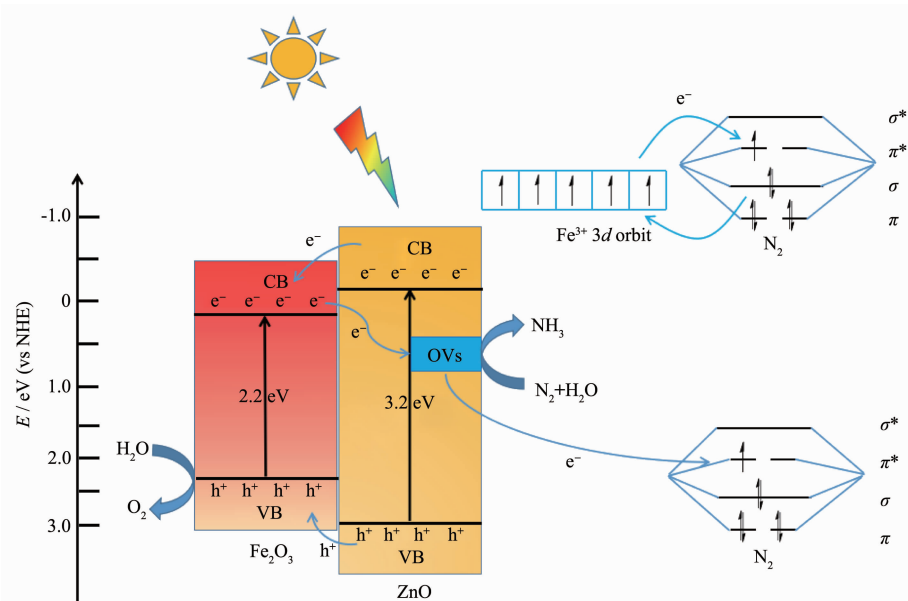


图 13 太阳光下光催化合成氨的机理图

Fig.13 Mechanism of photocatalytic synthesis of ammonia in sunlight

3 结论

通过溶剂热法将 ZnO 与 Fe_2O_3 复合,制备出一种富有表面氧空位的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 光催化剂。将其应用在光催化合成氨反应中,能够提高 TiO_2 的光催化

活性。当 Fe_2O_3 的复合量达到 4% 时,催化活性最高, NH_3 的产率达到 $2\,059\,\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。表征的结果表明氧空位与过渡金属 Fe 协同作用于吸附活化 N_2 ,同时 Fe_2O_3 的复合降低了体相氧空位的浓度,抑制了光生电子与空穴的复合,提高了光催化合成氨的进行。

照下, ZnO 价带电子(VB)激发到导带(CB)上,由于 ZnO 与 Fe_2O_3 形成异质界面, ZnO 导带(CB)上光生电子可以转移到 Fe_2O_3 导带(CB)上,再结合 Fe_2O_3 自身产生的光电子,转移到 ZnO 表面氧空位上。当氮分子吸附在催化剂表面时,表面氧空位作为诱导缺陷态,将电子转移到吸附的 N_2 分子的反键轨道(π^*)上,从而降低 $\text{N}\equiv\text{N}$ 的键能;另外,由于 Fe^{3+} 的 d 轨道上含有半充满电子,很容易提供或接受电子给其他物质, Fe^{3+} 将其 d 轨道上不成对的电子提供给 N_2 分子的反键轨道(π^*),同时 N_2 的 σ 轨道上的电子转移到 Fe^{3+} 的 d 轨道上,由此活化 N_2 ,从而与表面氧空位起到协同活化单分子的作用。活化的氮分子($\cdot\text{N}_2$)与 H^+ 反应生成各种中间一系列过渡态分子($\text{N}_2\text{H}\cdot$ 、 $\text{N}_2\text{H}_2\cdot$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot$ 、 N_2H_5^+),最终反应生成 NH_3 [43-44]。 ZnO 表面引入 Fe_2O_3 纳米粒子后,有效地降低了催化剂的体相氧空位浓度,并且显著提高了光催化剂在可见光区域的光吸收;另外, Fe_2O_3 和 ZnO 形成表面异质结,提高了光生电子与空穴的分离效率,避免了电子-空穴复合,又进一步有利于光催化合成氨的进行。

性能。这一结果为制备其他高效且稳定的复合催化剂体系提供一种新的思路。

参考文献:

- [1] Skulason E, Bligaard T, Gudmundsdottir S, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**(3):1235-1245
- [2] Service R F. *Science*, **2014**,**345**(6197):610
- [3] Iwamoto M, Akiyama M, Aihara K, et al. *ACS Catal.*, **2017**,**7**(10):6924-6929
- [4] Wang P K, Chang F, Gao W B, et al. *Nat. Chem.*, **2017**,**9**(1):64-70
- [5] Liu J, Kelley M S, Wu W, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2016**,**113**:5530-5535
- [6] LIU Jian(刘健), XIAO Yao(肖瑶), HU Wen-Juan(胡文娟), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2018**,**30**(4):325-337
- [7] Singh A R, Rohr B A, Schwalbe J A, et al. *ACS Catal.*, **2017**,**7**(1):706-709
- [8] Ali M, Zhou F, Chen K, et al. *Nat. Commun.*, **2016**,**7**:11335
- [9] Banerjee A, Yuhas B D, Margulies E A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(5):2030-2034
- [10] Yang J H, Guo Y Z, Jiang R B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**,**140**(27):8497-8508
- [11] Hirakawa H, Hashimoto M, Shiraishi Y, et al. *ACS Catal.*, **2017**,**7**(5):3713-3720
- [12] GAO Xiao-Ming(高晓明), SHANG Yan-Yan(尚艳岩), LIU Li-Bo(刘利波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(4):580-588
- [13] Rani B J, Ravi G, Yuvakkumar R, et al. *Renewable Energy*, **2019**,**133**:566-574
- [14] Li Y S, Wei G T, Shao L H, et al. *J. Cleaner Prod.*, **2019**,**207**:717-727
- [15] Medford A J, Hatzell M C. *ACS Catal.*, **2017**,**7**(4):2624-2643
- [16] Wang S Y, Ichihara F, Pang H, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**,**28**(50):1803309
- [17] Li H, Mao C, Shang H, et al. *Nanoscale*, **2018**,**10**(33):15429-15435
- [18] Yan T, Tian J, Guan W, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**,**202**:84-94
- [19] Chen X Z, Li N, Kong Z Z, et al. *Mater. Horiz.*, **2018**,**5**(1):9-27
- [20] Xiong Z, Lei Z, Xu Z W, et al. *J. CO₂ Util.*, **2017**,**18**:53-61
- [21] Yu W L, Xu D F, Peng T Y. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(39):19936-19947
- [22] Kegel J, Povey I M, Pemble M E. *Nano Energy*, **2018**,**54**:409-428
- [23] Lamouchi A, Ben Assaker I, Chtourou R. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**,**478**:937-945
- [24] Janet C M, Navaladian S, Viswanathan B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(6):2622-2632
- [25] Long X F, Li F, Gao L L, et al. *ChemSusChem*, **2018**,**11**:4094-4101
- [26] Wang J, Xia Y, Dong Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**,**192**:8-16
- [27] Dong G, Ho W, Wang C. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**:23435-23441
- [28] Yang X, Nash J, Anibal J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**,**140**:13387-13391
- [29] Meng Q, Lv C, Sun J, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**,**256**:117781-117790
- [30] Yin, X, Li X, Liu H, et al. *Nano Energy*, **2018**,**49**:489497
- [31] Zhao H, Wang J, Chen C, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(69):64258-64265
- [32] Ye L, Han C, Ma Z, et al. *Chem. Eng. J.*, **2017**,**307**:311-318
- [33] Xu C, Qiu P, Li L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**(30):25321-25328
- [34] Li L, Wang Y, Vanka S, et al. *Angew. Chem.*, **2017**,**129**:8827-8831
- [35] Zhang Y, Di J, Ding P, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**,**553**:530-539
- [36] Hirakawa H, Hashimoto M, Shiraishi Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**,**139**(45):10929-10936
- [37] Xu H, Wang Y, Dong X, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**,**257**:117932
- [38] Di J, Xia J, Chisholm M F, et al. *Adv. Mater.*, **2019**,**31**(28):1807576
- [39] Bianca L G, Rita S T, Ramón M F D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**392**:503-513
- [40] Park W I, Yi G C, Kim M Y, et al. *J. Adv. Mater.*, **2002**,**14**(24):1841-1843
- [41] Li C C, Wang T, Zhao Z J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**,**57**(19):5278-5282
- [42] Gao X, Wen Y J, Qu D, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**,**6**:5342-534
- [43] Kumar P S, Selvakumar M, Babu S G, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**701**:562-573
- [44] Peng Y K, Tsang S C E. *Nano Today*, **2018**,**18**:15-34