

Ru复合ZnO光催化固氮研究

张 稳, 王小慧, 朱冰彦, 木文琳, 张娜娜, 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13日; 录用日期: 2024年1月22日; 发布日期: 2024年1月30日

摘 要

本文采用沉淀还原法制备了Ru复合ZnO催化剂, 并考察它们光催化的固氮性能, 并用X射线衍射(XRD)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)电化学工作站对催化剂进行了表征。结果表明, 复合金属Ru后催化剂吸光范围向可见光范围移动, 吸光强度逐渐增加, 光生电子电阻减小, 光生电子的迁移速率增大, 光生电子与空穴的复合率降低, 提高ZnO催化剂的光催化固氮性能。当ZnO与Ru的物质的量比为9:1, 干燥温度为60°C时, 所制备的Ru复合ZnO催化剂光催化固氮性能最佳, 光催化固氮能力最大为8.52 $\mu\text{g}\cdot\text{gcat}^{-1}$ 。

关键词

硼氢化钠, 光催化固氮, 氧化锌, 钌

Ru and ZnO Composites for Photo Catalytic Nitrogen Fixation

Wen Zhang, Xiaohui Wang, Bingyan Zhu, Wenlin Mu, Nana Zhang, Haijie Sun*

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

Received: Nov. 13th, 2023; accepted: Jan. 22nd, 2024; published: Jan. 30th, 2024

Abstract

In this paper, Ru composite ZnO catalysts were prepared by precipitation reduction method and their photo catalytic nitrogen fixation properties were investigated, and the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) electrochemical workstation. The results showed that the absorbance range of the catalyst shifted to the visible range after the compound metal Ru, the absorbance intensity gradually increased, the photo generated electron resistance decreased, the migration rate of photo generated electrons increased, and the complexation rate of photo generated electrons and holes decreased, which improved the photo catalytic nitrogen fixation performance of the ZnO catalyst. The best

*通讯作者。

photo catalytic nitrogen fixation performance of the prepared Ru composite ZnO catalyst was achieved when the material ratio of ZnO to Ru was 9:1 and the drying temperature was 60°C, and the maximum photo catalytic nitrogen fixation capacity was 8.52 $\mu\text{g}\cdot\text{cat}^{-1}$.

Keywords

Sodium Borohydride, Photo Catalytic Nitrogen Fixation, ZnO, Ru

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

作为生物体内最重要的元素之一，氮元素是构成核酸和氨基酸的基本成分之一，对地球上的生命体意义不言而喻[1] [2]。氮合成是自然固氮的重要反应，但是工业固氮需要大量的能量和氢气，动力学复杂，而且 N_2 到 NH_3 的转化涉及多电子反应。因此，寻找一种可以常温常压下无 H_2 催化生产 NH_3 且对环境友好的固氮工艺是非常必要的[3] [4]。在绿色固氮工艺中，光催化固氮得到研究者的关注。

通过光催化剂可以使 N_2 变换为铵根离子，以及在半导体光催化剂中植入大量氧空位，并且实现将氧空位拓展到其它金属氧化物中，可以得到广泛的使用。光催化固氮技术，是一种新型的固氮形式就成为了科学研究中的重要课题[5]。ZnO 作为半导体的催化剂，具有较高的光电转化效率，在光催化领域受到广泛关注。然而，ZnO 催化剂也存在一些缺点，如光生电子和空穴易复合[6]。而且 Ru 具有很强的捕获光生电子的能力[7]。可以将 ZnO 导带上的光生量子转移到金属 Ru 上[8]，同时可以抑制光生电子与光生空穴的复合[9]。钌复合可以很明显的提高光催化的稳定性，并且 Ru 元素具有特殊的电子结构和光谱性质[10]。通过对 ZnO 进行形貌调控[11]，还可以改善光化学性能[12]，这探究了在可见光照射下光催化固氮性能，是实现光催化固氮的关键点。但是其光催化性能仍然存在由于电子 - 空穴对复合较快、比表面积小等造成的限制，这就意味着催化性能仍然可以有提高的空间[13]。在催化剂中构建丰富的光催化固氮活性位点，来促进 N_2 的吸附和活化。因此，寻求高效的催化剂并对其改性以提升其光催化性能尤为重要。通过表面负载贵金属拓宽可见光吸收范围，提高光催化活性。

为了改变 ZnO 光催化的缺陷，改变其光催化固氮性能，通过金属钌复合的方式对 Ru 复合 ZnO 的催化剂进行改性。通过制备 Ru 复合 ZnO 的催化剂，控制加入 Ru 的含量，检测 Ru 复合 ZnO 的催化剂固氮性能，用 XRD、紫外可见漫反射、电化学分析等对催化剂进行了表征，并对催化剂物相、吸光性能、阻抗等进行分析，表明了催化剂固氮的原因。

2. 实验部分

2.1. 试剂及设备

主要试剂和设备见表 1 和表 2。

Table 1. County level planning schedule

表 1. 主要试剂

实验试剂	纯度	生产厂家
水合三氯化钌	分析纯	昆明贵研铂业有限公司

续表

硫酸锌	分析纯	山东邹平福利有限公司
硫酸钠	分析纯	天津市天河化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯	天津市风船化学试剂科技有限公司
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
钠氏试剂	分析纯	上海源叶生物科技有限公司
氮气	分析纯	河南源正特种气体有限公司

Table 2. County level planning schedule**表 2.** 主要设备

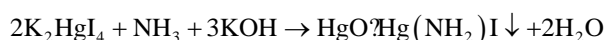
实验设备	型号	生产厂家
磁力搅拌器	ZNCL-GS130*70	郑州郑升仪器设备有限公司
循环水式多用真空泵	2XZ	上海星业真空设备厂
大功率 LED 光源	CEL-LED100-WL	北京中教金源科技有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9070A	上海精宏实验设备有限公司
电子分析天平	AF224	上海恒平天平科学仪器有限公司
离心机	AXTG16G	盐城市安信实验有限公司

2.2. 催化剂的制备

将 0.72 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.074 g $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶于 25 mL 水中, 再倒入 250 mL 容量瓶中, 放入转子, 根据化学方程式的关系算出需要的 NaOH 和 NaBH_4 的量, NaOH 的量要过量。 NaBH_4 加入的物质的量是 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 物质质量的 5 倍, 在 200 r/min 搅拌转速和 353 K 还原温度下搅拌 20 min, 将 25 mL 0.056 mol/L NaBH_4 溶液和 25 mL 0.234 mol/L NaOH 溶液分别倒入上述溶液中, 倒完后再搅拌 20 min。然后对得到的物质进行减压抽滤, 最后趁热过滤, 用蒸馏水洗涤至过滤的液体为中性。将得到的催化剂放在烘箱中于 60℃ 下干燥两个小时, 研磨成粉状, 最后可以得到 Ru 复合 ZnO 的催化剂。改变催化剂的制备方法, 对 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量的比例改变, 探索出最好的一组比例。则 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量比例分别为: 9:1、8:2、7:3、9.5:0.5、9.25:0.75, 得到一系列不同溶质比下制备的 Ru 复合 ZnO 的催化剂, 所加入的试剂与上述计算方法一致。在最优 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的比例下, 调控反应的温度, 考察反应温度对光催化固氮性能的影响。控制变量在最优比例下一个不加入硼氢化钠, 一个加入的硼氢化钠的量是 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 物质质量的十倍, 并进行实验。

2.3. 铵根离子检测方法

纳氏试剂是由碱性溶液(NaOH 或者 KOH)中的二价汞碘化物和碘化钾组成, 当加入含有低浓度氨的溶液中, 会产生黄色的复合物, 并形成胶体溶液, 检出限为 $28 \times 10^{-6}\text{M}$, 总反应式如下式:



分别配置 0.0 $\mu\text{g/mL}$ 、0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.15 $\mu\text{g/mL}$ 、0.20 $\mu\text{g/mL}$ 、0.40 $\mu\text{g/mL}$ 、0.60 $\mu\text{g/mL}$ 、0.80 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 铵离子标准溶液, 在上述溶液中分别加入 1 mL 0.38 mol/L 的酒石酸钾钠溶液, 加入 1 mL 纳氏试剂,

进行搅匀静置 20 min。利用紫外分光光度计, 用去离子水进行校零, 分别测量在 420 nm 的吸光度为纵坐标, 横坐标为溶液 NH_4^+ 浓度, 紫外吸光度曲线和标准曲线见图 1(a)和图 1(b), 标准曲线的拟合公式为:

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

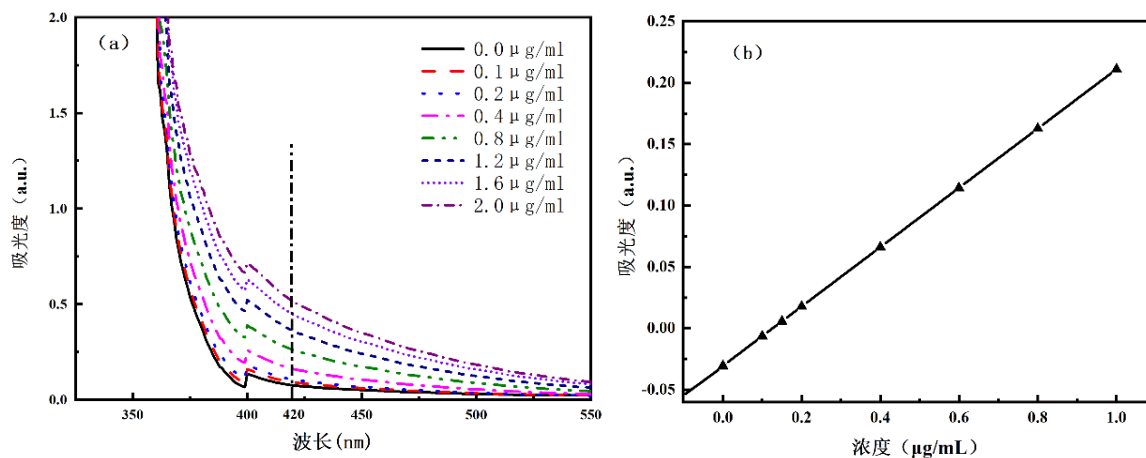


Figure 1. UV absorbance curves (a) ammonium chloride standard curves (b)

图 1. 紫外吸光度曲线图(a)氯化铵标准曲线图(b)

2.4. 催化剂固氮测试

用量筒量取 100 mL 蒸馏水, 量取 0.1 g Ru 掺杂的 ZnO 的固体催化剂放入固氮装置中, 调节转速为 420 r/min, 在室温 298 K 下进行反应。开始计时, 先暗反应进行半个小时, 半小时后取一次样, 暗反应结束后, 然后打开 LED 大功率光源, 再每隔半小时取一次样, 光照下取四次, 总共取五次样, 取样后用 1 mL 移液管依次加入 0.2 mL 2.381 mol/L 酒石酸钾钠溶液和 0.2 mL 纳氏试剂。纳氏试剂比色法具有操作简单, 灵敏度高的优点, 但是该方法会受到一些金属离子的干扰, 因此需要在加纳氏试剂前先添加酒石酸钾钠, 作为掩蔽剂, 以减少这些离子的干扰。放完试剂后, 用离心机离心一分钟, 转速 10,000 r/min, 离心后, 用紫外吸收光谱仪器检测吸光度, 调整测定时的吸收波长为 420 nm, 然后用超纯水进行校零, 最后进行吸光度的检测, 可以根据标准曲线图来计算固氮率。

2.5. 催化剂表征

XRD 的检测: 使用日本理学株式会社的 X 射线衍射仪, 型号为 Ultima IV, 测试条件为: 扫描使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 射线的波长为 0.15418 nm, 管电压 40 kV, 管电流为 40 mA。扫描范围 2θ 为 10° ~ 90° 。采用 UV-Vis 光度计(ThermoNicolet 公司制造, Cary-5000)扫描样品来测试吸收性能, 扫描波长 200~800 nm。结合电化学工作站进行分析。

3. 结果与讨论

3.1. 不同含量 Ru 复合 ZnO 的 XRD 表征

图 2 为不同含量 Ru 复合 ZnO 的 XRD 图。可以看出, 纯 ZnO 的催化剂在 $2\theta = 33^\circ$ 、 35° 、 48° 处显示出 $\text{Zn}_4\text{O}_3(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 特征衍射峰, 在 $2\theta = 36^\circ$ 出现立方相 ZnO 的衍射峰。随着 Ru 复合量的增加, 样品 $\text{Zn}_4\text{O}_3(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 特征衍射峰半高宽逐渐增大, 说明 Ru 复合使 $\text{Zn}_4\text{O}_3(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 微晶尺寸越来越小。且 Ru 复合后并未出现 Ru 物种的特征衍射峰, 说明 Ru 物种的微晶尺寸很小。

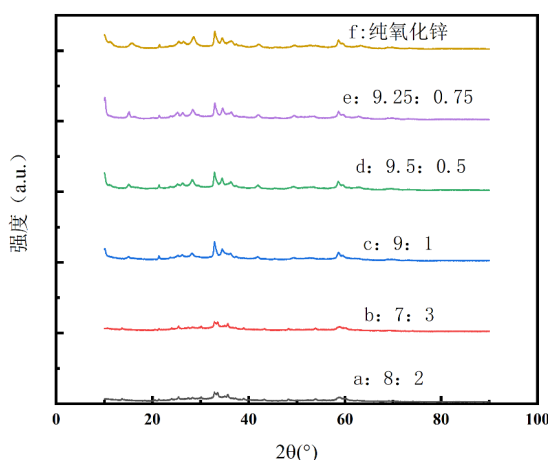


Figure 2. XRD patterns of ZnO composites with the different Ru contents
图 2. 不同含量 Ru 复合 ZnO 的 XRD 谱图

3.2. 不同含量 Ru 复合 ZnO 的紫外 - 可见漫反射表征

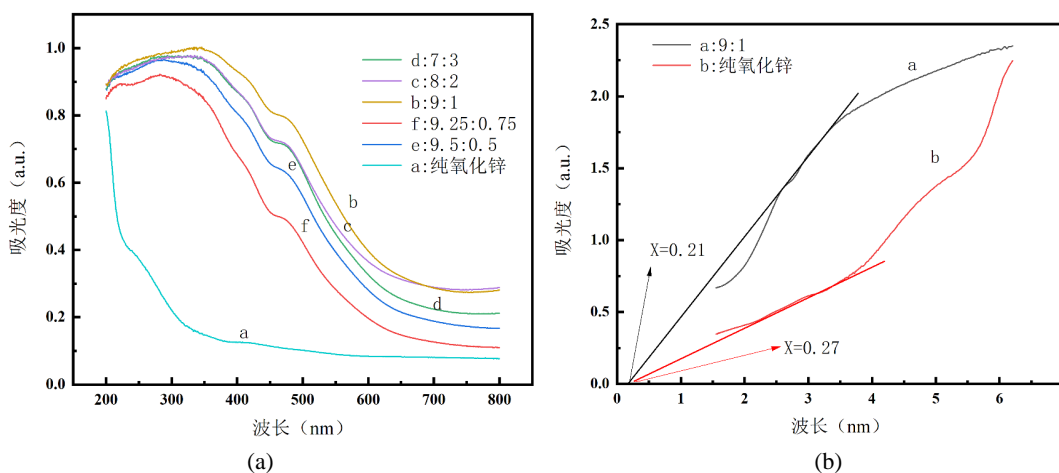


Figure 3. UV diffuse reflectance spectrum (a) and band gap diagram (b) of ZnO composites with the different Zn contents

图 3. 不同含量 Ru 复合 ZnO 紫外漫反射光谱图(a)和能带间隙图(b)

图 3(a)给出了不同含量 Ru 复合 ZnO 的紫外漫反射光谱图。可以看出，随着 Ru 复合量的增加，吸收光的波长向长波方向移动，长波即为可见光区，且吸收光的强度增加。因为加入金属 Ru 后，催化剂的颜色加深，敏化了 ZnO，吸收光的范围扩大，强度增加。图 3(b)给出不同含量 Ru 复合 ZnO 的带隙图。可以看出，Ru 复合氧化锌的禁带宽度逐渐变小，说明 Ru 组分敏化了 ZnO 半导体，扩展了催化剂的波长响应范围，提高了催化剂吸收光的强度。

3.3. 不同含量 Ru 复合 ZnO 的电化学表征

图 4 给出了不同含量 Ru 复合 ZnO 的 EIS 图。可以看出，9:1 的比例下曲线半径最小，说明光催化剂电子转移的阻力最小，表明光生电子与空穴越易分离，光催化剂性能越佳。Ru 复合 ZnO 催化剂的圆弧半径明显小于纯 ZnO，表示 Ru 复合 ZnO 催化剂的电荷转移阻力减小，光生电子移动速度快于纯 ZnO，使光生电子不与空穴发生复合，越容易进行固氮，这说明在这个比例下制备的催化剂的表面有利于电荷

的传输和光生载流子传递效率的提高,因此,该比例下制备的催化剂的表面有利于光生电子与空穴分离的效率提高,催化剂性能最佳。图 4(b)给出了不同含量 Ru 复合 ZnO 的莫特 - 肖特基图。可以看出,纯氧化锌及 Ru 与 Zn 的比例为 9:1 和 7:3 的平带电位(EFB)分别是 -0.99 V、 -0.78 V、 -0.86 V。纯氧化锌的平带电位最小,其还原能力最强。

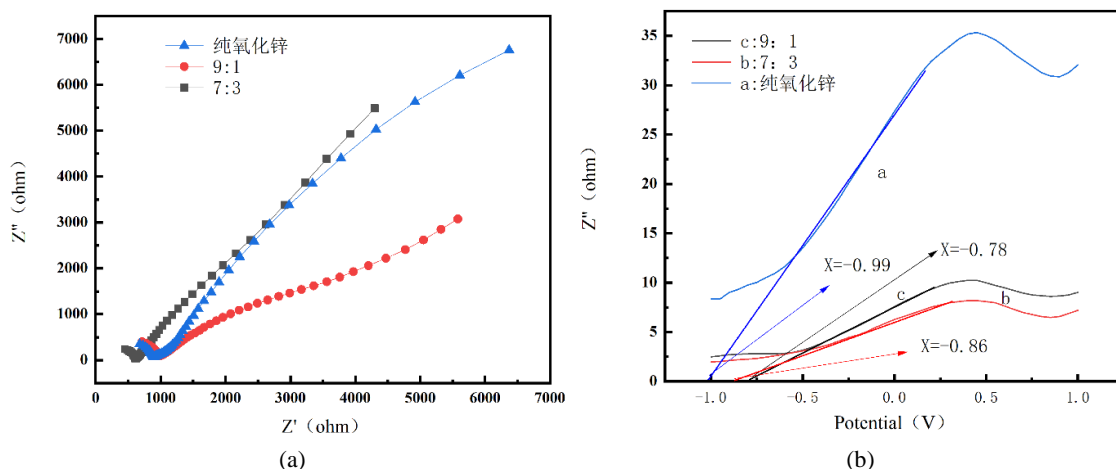


Figure 4. EIS diagram (a) and Mott Schottky curves of ZnO composites with the different Ru contents
图 4. 不同含量 Ru 复合 ZnO 的 EIS 图(a)和莫特 - 肖特基图(b)

3.4. 不同含量 Ru 复合 ZnO 固氮性能

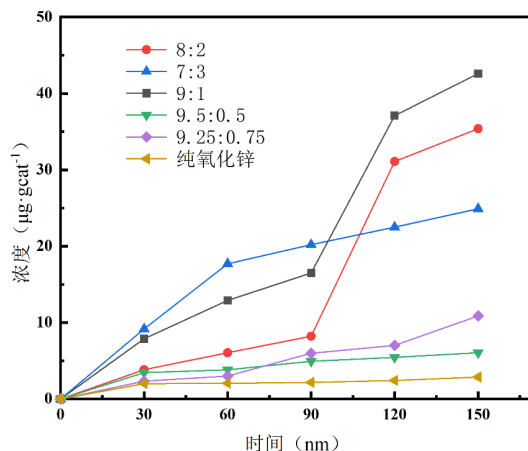


Figure 5. Nitrogen fixation performance of ZnO composites with the different Ru contents
图 5. 不同含量 Ru 复合 ZnO 固氮性能图

图 5 不同含量 Ru 复合 ZnO 固氮性能图。可以看出,随着 Ru 复合量的增加,ZnO 催化剂的固氮性能增加。随 Ru 复合量的增加,催化剂带隙变小,催化剂吸光能力增加,光生电子转移速率增大,催化剂的固氮性能增加。催化剂在 9:1 的制备中固氮性能最好。再增加 Ru 的含量,催化剂的固氮性能降低,这可能是由于 Ru 物种团聚引起的。

3.5. 不同硼氢化钠浓度制备 Ru 复合 ZnO 的 XRD 表征

图 6 给出了不同硼氢化钠浓度制备 Ru 复合 ZnO 的 XRD 图。可以看出,随 NaBH_4 浓度增加,ZnO

的特征衍射峰强度逐渐增加, 说明硼氢化钠的用量会影响到 ZnO 的粒径。随 NaBH₄ 浓度增加, 制备的催化剂上并未发现金属 Ru 的特征衍射峰, 说明 Ru 的粒径很小。

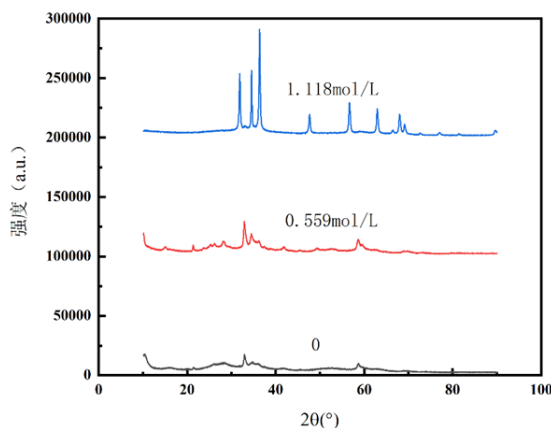


Figure 6. XRD patterns of ZnO composited with Ru prepared under the different NaBH₄ 浓度
图 6. 不同硼氢化钠浓度制备 Ru 复合 ZnO 的 XRD 图

3.6. 不同硼氢化钠浓度制备 Ru 复合 ZnO 的紫外 - 可见漫反射表征

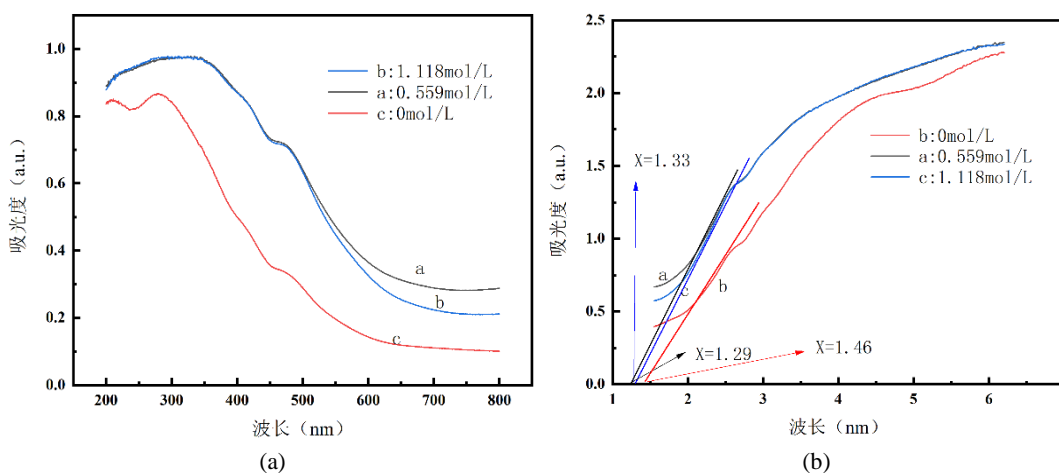


Figure 7. UV diffuse reflectance spectrum (a) and band gap diagram (b) of ZnO composited with Ru prepared with the different NaBH₄ concentrations

图 7. 不同硼氢化钠浓度制备 Ru 复合 ZnO 的紫外 - 可见漫反射图(a)和能带间隙图(b)

图 7(a)给出了不同硼氢化钠浓度制备 Ru 复合 ZnO 的紫外可见漫反射图。可以看出, 随硼氢化钠浓度增加, 吸收光的波长向可见光区移动, 且吸收强度增加。然而继续增加 NaBH₄ 浓度, 催化剂的吸光强度反而减小。图 7(b)给出了不同 NaBH₄ 浓度制备 Ru 复合 ZnO 的能带间隙图。可以看出, 增大硼氢化钠的浓度, 禁带宽度减小, 吸收光强度增大。然而继续增加 NaBH₄ 浓度, 催化剂能带见习反而增大, 吸光强度减小。

3.7. 不同硼氢化钠浓度制备 Ru 复合 ZnO 的光催化固氮性能

图 8 给出了不同浓度硼氢化钠制备 Ru 复合 ZnO 光催化固氮性能图。由图可知, 随着硼氢化钠的浓度增加, 铵根离子浓度先增加后减小, 最佳的硼氢化钠浓度为 0.559 mol/L。由表征可知, 硼氢化钠浓度

为 0.559 mol/L 时制备 Ru 复合 ZnO 催化剂，吸光性能最佳，带隙最小，催化剂固氮性能最佳。

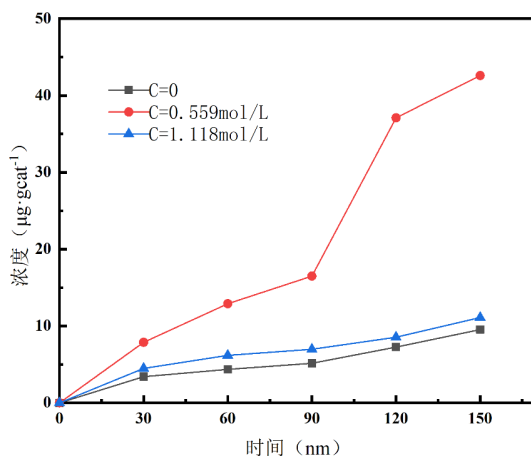


Figure 8. Nitrogen fixation performance of ZnO composited with Ru prepared with the different NaBH₄ concentrations

图 8. 不同浓度硼氢化钠制备 Ru 复合 ZnO 光催化固氮性能图

3.8. 不同干燥温度下制备的 Ru 复合 ZnO 的固氮性能

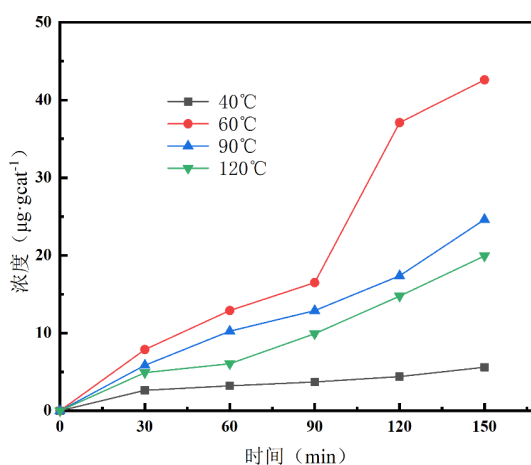


Figure 9. Nitrogen fixation performance of ZnO composited with Ru prepared under the different drying temperatures

图 9. 不同干燥温度下制备的 Ru 复合 ZnO 的固氮性能图

图 9 给出了不同干燥温度下 Ru 复合 ZnO 的固氮性能图。由图可知，随干燥温度升高，Ru 复合 ZnO 光催化固氮性能逐渐增加，这可能是由于干燥温度升高 Ru 复合 ZnO 的晶型趋于完整，光催化的性能较高。当干燥温度为 60°C，催化剂固氮性能可达 8.52 $\mu\text{g}\cdot\text{gcat}^{-1}$ 。继续升高温度，Ru 复合 ZnO 固氮性能反而降低。这可能是由于干燥温度过高，使催化剂活性组分团聚而导致的。

4. 结论

用沉淀还原法制备了 Ru 复合 ZnO 光催化剂。随着 Ru 复合量的增加，吸收光的波长向可见光区移动，且吸收光的强度增加，能带间隙减小，光生电子与空穴分离的效率提高，光生电子转移速率加快。当 ZnO 与 Ru 的物质的量之比为 9:1 时，加入的硼氢化钠的浓度为 0.056 mol/L，干燥温度为 60°C 时，所制备的

Ru 复合 ZnO 催化剂的光催化固氮性能最佳, 为 $8.52 \mu\text{g}\cdot\text{gcat}^{-1}$ 。

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] 陈琦, 周煜, 朱继秀, 等. 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[J]. 无机化学学报, 2020, 36(3): 426-434.
- [2] 李杰, 刘卫霞, 徐志花, 杨水彬. 纳米氧化锌的改性及其光催化性能研究[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(24): 6338-6341.
- [3] 陈阳, 杨晓燕, 张鹏, 刘道胜, 桂建舟. 贵金属负载的棒状 ZnO 复合光催化剂的制备及其提升的光催化性能[J]. 物理化学学报, 2017, 33(10): 2082-2091.
- [4] 杨为森, 简绍菊, 左甜, 等. Ag/ZnO 复合中空材料的制备及光催化降解罗丹明 B[J]. 化工新型材料, 2018, 46(4): 140-143.
- [5] 徐晓虹, 陈霞, 吴建锋, 等. 微波水热法制备 Nd 掺杂 ZnO 光催化剂的研究[J]. 陶瓷学报, 2016, 37(2): 184-190.
- [6] 余长林, 杨凯, 余济美, 等. 稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2011, 27(2): 505-512.
- [7] 陈崧哲, 徐盛明, 徐刚, 等. 稀土元素在光催化剂中的应用及作用机理[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(4): 505-509.
- [8] 李杰, 刘卫霞, 徐志花, 杨水彬. 纳米氧化锌的改性及其光催化性能研究[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(24): 6338-6341.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 梁慧君, 李德生, 张隼豪, 等. ZIF-8 修饰同质异相 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.
- [12] 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.
- [13] 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.