

Cu、C共负载ZnO光催化剂固氮性能及机理

马莹莹 刘映帆 郭珊珊 姚露露 皇甫晨阳 赵伟荣*

(浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058)

摘要: 为提高ZnO催化剂光催化固氮性能, 克服其光生电子-空穴复合率高、可见光响应能力差以及易光腐蚀等缺点, 本研究采用Cu、C共负载方式对ZnO催化剂进行改性(以下简称CuCZ催化剂)。结果显示, CuCZ-3%(Cu占ZnO质量的3%)催化剂的光催化固氮速率最大, 达到 $4.96 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 为ZnO($0.612 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)的8.10倍、CZnO(C负载ZnO, $3.00 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)的1.65倍。通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X射线光电子能谱(XPS)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、光致发光光谱(PL)以及电化学阻抗谱(EIS)对CuCZ催化剂进行表征以探究其光催化固氮效果提高的机理。结果表明, Cu、C共负载产生的界面电荷转移机制和C的“电子桥梁”作用提高了ZnO催化剂的光催化固氮性能, 降低了光生电子-空穴复合率。CuCZ-3%催化剂的4次光催化循环固氮速率稳定于 $4.61 \sim 4.96 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 之间, 这说明C层的包覆削弱了CuCZ催化剂的光腐蚀过程, 增强了其稳定性。

关键词: 光催化固氮; ZnO; Cu、C共负载; 效果; 机理

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)02-0274-11

DOI: 10.11862/CJIC.2022.007

Performance and Mechanism of Cu, C Co-loaded ZnO Photocatalyst for Nitrogen Fixation

MA Ying-Ying LIU Yi-Fan GUO Shan-Shan YAO Lu-Lu HUANGFU Chen-Yang ZHAO Wei-Rong*

(College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Herein, Cu, C co-loaded ZnO photocatalyst was synthesized to promote its photocatalytic nitrogen fixation properties and overcome its disadvantages of high photoelectron-hole recombination rate, poor response to visible light and photocorrosion. The results indicated that CuCZ-3% (the weight of Cu loaded was 3% of the weight of ZnO) photocatalyst achieved the highest nitrogen fixation rate ($4.96 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), which was 8.10 times higher than that of ZnO ($0.612 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) and 1.65 times higher than that of CZnO (C-loaded ZnO, $3.00 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). To explore possible mechanism for the promoted nitrogen fixation efficiency of CuCZ photocatalyst, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), photoluminescence spectroscopy (PL), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were applied. The results indicated that the interfacial charge transfer mechanism induced by the transition metal Cu and the electronic bridging function of C enhanced nitrogen fixation efficiency and inhibited photoelectron-hole recombination of ZnO photocatalyst. CuCZ-3% photocatalyst exhibited excellent stability with the nitrogen fixation rate ranged between 4.61 and $4.96 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ in four cycles. The main reason is that the coating effect of C weakens the photocorrosion of CuCZ photocatalyst.

Keywords: photocatalytic nitrogen fixation; ZnO; Cu, C co-loading; effect; mechanism

收稿日期: 2021-07-27。收修改稿日期: 2021-10-06。

国家自然科学基金(No.51778564)资助。

*通信联系人。E-mail: wrzhao@vip.163.com

0 引言

含氮肥料在农业生产中应用广泛,而光催化能够在温和条件下实现空气中氮元素的固定,可作为替代传统高温高压氮肥生产方式的潜在手段^[1-2]。有研究者提出,将光催化剂结合醇类牺牲剂以及其余营养素等,可合成环保型原位产氨叶面肥施用于作物叶片表面,为作物供给氮肥^[3]。高效、低毒、稳定的光催化剂是合成上述叶面肥的基石^[4]。

ZnO材料低毒、稳定性高,被广泛应用于防晒剂、食品等的生产加工中。ZnO作为廉价的半导体催化剂,具有较高光电转化效率,在光催化领域受到广泛关注^[5-7];上述特点使ZnO成为叶面产氨光催化剂的优质备选。然而,ZnO催化剂也存在一些缺点,如光生电子和空穴易复合^[8-9]、可见光响应能力弱^[10]以及光腐蚀问题^[11]等。上述缺点严重限制了ZnO在光催化领域的应用^[12]。为改善ZnO光催化性能,掺杂贵金属、与其它催化剂复合等手段已有研究,经改性的ZnO光催化剂广泛应用于降解水中有机染料^[13]、POPs(持久性有机污染物)^[14]、光解水产氢^[15-16]以及还原CO₂^[17]等领域。

C层包覆是常见的半导体催化剂改性手段^[18]。有研究表明,C层可以加速光生电子-空穴分离,也能提高半导体催化剂稳定性^[19]。过渡金属氧化物CuO具有较强的光生电子捕集能力,其负载或掺杂也能有效改善ZnO光催化性能^[20]。由于CuO与ZnO的能带差异,CuO的负载能够促进光生电子转移,从而提高ZnO催化剂光催化性能^[21]。Acedo-Mendoza等制备出CuO-ZnO催化剂,将其应用于光催化降解甲基橙和亚甲基蓝,结果表明,CuO-ZnO催化剂相较于ZnO光催化性能大幅提高^[22]。Liu等的研究也证明了CuO对ZnO光催化性能的改善作用^[23]。目前,利用C层包覆及CuO负载构建三元体系改善ZnO催化剂光催化性能,并将其应用于光催化固氮过程的研究尚未见报道。

为克服ZnO光催化剂缺陷,同时提高其光催化固氮性能及稳定性,我们尝试通过非金属C和过渡金属Cu共负载的方式对ZnO催化剂进行改性。结果表明,Cu、C共负载对ZnO催化剂的改善作用主要体现在以下几方面:(1)Cu、C共负载有效削弱了光生电子-空穴复合过程,对ZnO催化剂的光催化固氮性能有极大提升;(2)Cu、C共负载ZnO催化剂对可见光的响应能力增强;(3)C层的包覆作用能够克服ZnO易被光腐蚀的缺点,在光催化循环实验中表

现出优良的稳定性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 微波水热法制备棒状ZnO催化剂

用电子分析天平分别称取15.33 g Zn(CH₃COO)₂·2H₂O和22.4 g NaOH,分别溶解于100 mL超纯水中。恢复室温后,向NaOH溶液中滴加Zn(CH₃COO)₂溶液并混合均匀。随后将混合液置于微波消解仪中于100 ℃水热反应3 h,加热速率为5 ℃·min⁻¹。反应完成后,所得样品经真空抽滤及乙醇、去离子水冲洗后,置于80 ℃烘箱中烘干(12 h),所得产物即为棒状ZnO催化剂。

1.1.2 煅烧法制备C负载ZnO(CZnO)催化剂

将0.2 g ZnO催化剂和0.6 g葡萄糖混合均匀后置于马弗炉中,于400 ℃条件下煅烧3 h,升温速率为5 ℃·min⁻¹,冷却后得到CZnO催化剂。

1.1.3 微波水热法制备CuZnO系列催化剂

用分析天平称量0.2 g ZnO催化剂,超声分散于20 mL超纯水中。随后将溶液与20 mL CuCl₂溶液混合,搅拌混合30 min后将混合液置于微波消解仪中于110 ℃水热反应1 h,加热速率为5 ℃·min⁻¹。其中,Cu元素的含量(Cu占ZnO质量的百分比)为0.5%、1%、3%、5%、7%,得到的系列催化剂分别标记为CuZnO-0.5%、CuZnO-1%、CuZnO-3%、CuZnO-5%、CuZnO-7%。

1.1.4 微波水热法制备Cu、C共负载ZnO(CuCZ)系列催化剂

CuCZ系列催化剂的制备方法同CuZnO系列催化剂,将ZnO催化剂替换为CZnO催化剂即可。制得系列催化剂标记为CuCZ-0.5%、CuCZ-1%、CuCZ-3%、CuCZ-5%、CuCZ-7%。

1.2 催化剂的表征

采用X射线衍射仪(XRD, X' Pert Powder, 荷兰帕纳科)对催化剂的晶体结构进行定性分析,X射线源为Cu K α ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),加速电压为40 kV,加速电流为40 mA,扫描范围为10°~90°。形貌信息采用扫描电子显微镜(SEM, Supra55 Sapphire, 德国蔡司)进行初步分析,工作电压为5.00 kV。进一步利用透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2010, 日本电子株式会社)对样品的晶格尺寸等结构信息进行分析,测试电压为200 kV。利用比表面积分析仪(3H-2000PS2, 北京贝士

德)分析催化剂的比表面积和孔径分布,测试前将催化剂预脱气3 h。样品所含元素组成及价态采用X射线光电子能谱仪(型号为ESCALAB 250Xi,美国赛默飞)进行测定分析,X射线激发源为Al K α 射线,电压及电流设为15 kV和12 mA。采用UV-Vis光度计(Shimadzu公司,UV-2600,日本岛津)对样品吸收光谱进行逐一扫描以分析催化剂的光吸收性能,扫描波长范围为250~850 nm。采用低温变温全波段荧光光谱仪(FLS920,英国爱丁堡)测定催化剂的发光性能,激发波长设为325 nm。结合电化学工作站(CHI 650D,上海辰华)对催化剂的光电性能进行测试分析。测试前,将高纯氩气通入0.01 mol·L⁻¹硫酸钠电解液(100 mL)中,通气时间为15 min。

1.3 催化活性测试

取0.1 g催化剂分散于体积分数为5%的丙三醇水溶液中,置于顶部照射石英英双层光催化反应器中,超声30 min以使催化剂分散均匀。随后将反应器置于配备AM1.5的300 W氙灯光源下进行反应,反应过程中保持磁力搅拌器开启状态以保证催化剂始终悬浮于溶液中。该装置另配有循环水冷却装置以保证反应体系恒定室温。光催化反应前,需将溶液置于黑暗环境中搅拌30 min以保证催化剂表面吸附-脱附过程达到平衡^[24]。光催化反应开始后每隔30 min取样一次,过滤后用纳氏试剂分光光度法测定样品中NH₄⁺浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 XRD

ZnO、CZnO以及CuCZ系列催化剂的XRD表征结果如图1所示。根据标准PDF卡片(PDF No.36-1451)可知,各催化剂的XRD图在 $2\theta=31.8^\circ$ 、 34.4° 、 36.3° 、 47.5° 、 56.6° 、 62.8° 、 66.4° 、 67.9° 、 69.1° 、 72.6° 和 76.9° 处均有出峰,分别对应六角纤锌矿ZnO结构^[25-26]的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(004)和(202)晶面,表现出典型的纤锌矿六方相结构特征。引入Cu、C元素后,均未影响催化剂的六角纤锌矿晶型结构。与纯ZnO催化剂相比,其它催化剂的各个衍射峰强度明显减弱,这表明Cu、C改性会造成ZnO结晶度下降。值得注意的是,CuCZ-5%以及CuCZ-7%催化剂中出现2个新的特征峰,对应于CuO^[27-28]的(110)和(111)面,由此推测,Cu以氧化物形式负载于催化剂上。此外,C可

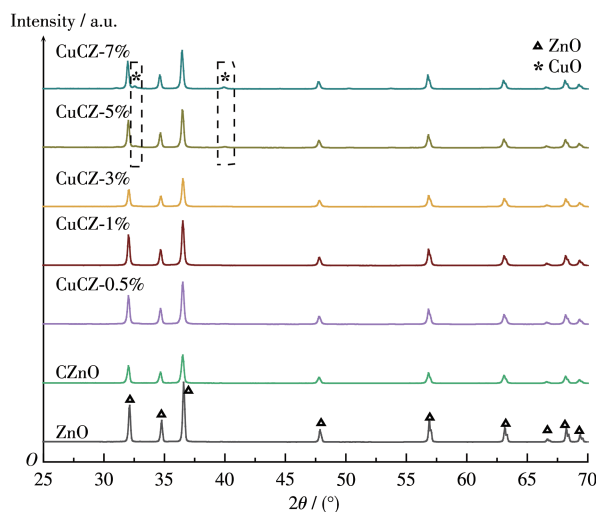


图1 ZnO、CZnO及CuCZ系列光催化剂的XRD图

Fig.1 XRD patterns for ZnO, CZnO, and CuCZ series photocatalysts

能为无定形态或高度分散在催化剂上,因而未出现相应衍射峰。

2.1.2 形貌结构

图2为ZnO、CZnO以及CuCZ-3%催化剂的SEM、TEM以及HRTEM图。图2a为纯ZnO催化剂的SEM图,可以看到,用微波水热法制备的纳米ZnO呈棒状,表面较为光滑,呈现出规则的晶体结构。而CZnO(图2b)以及CuCZ-3%(图2c)催化剂的表面则相对粗糙。相较于CZnO催化剂,CuCZ-3%催化剂的表面有更多明显的颗粒状凸起,催化剂整体为棒状-颗粒复合结构,这从CuCZ-3%催化剂的TEM图(图2d)中也可直观看出。图2e~2j分别为CuCZ-3%催化剂的HRTEM和元素映射图。由图2e可知,催化剂表面的晶格条纹间距为0.250和0.232 nm,分别对应ZnO晶体的(101)晶面^[29-30]和CuO晶体的(111)晶面^[31-32]。结合图2g~2j中各元素的分布情况,可进一步推测CuCZ-3%催化剂表面的颗粒状凸起为ZnO和CuO的混合物。

2.1.3 XPS表征结果

图3为CuCZ-3%催化剂的全谱图以及各元素的高分辨谱图。从图3a中可以确认催化剂中Zn、Cu、O以及C元素的存在,这与元素映射图结果一致。由图3b可知,Zn元素在结合能为1 022.2及1 045.3 eV处的峰分别对应Zn2p_{3/2}和Zn2p_{1/2}轨道,说明Zn元素以二价存在。图3c为催化剂中C1s轨道电子的高分辨谱图,该谱图上存在结合能为283.3、284.8、286.0、288.7 eV四个峰,与C元素标准结合能对照可

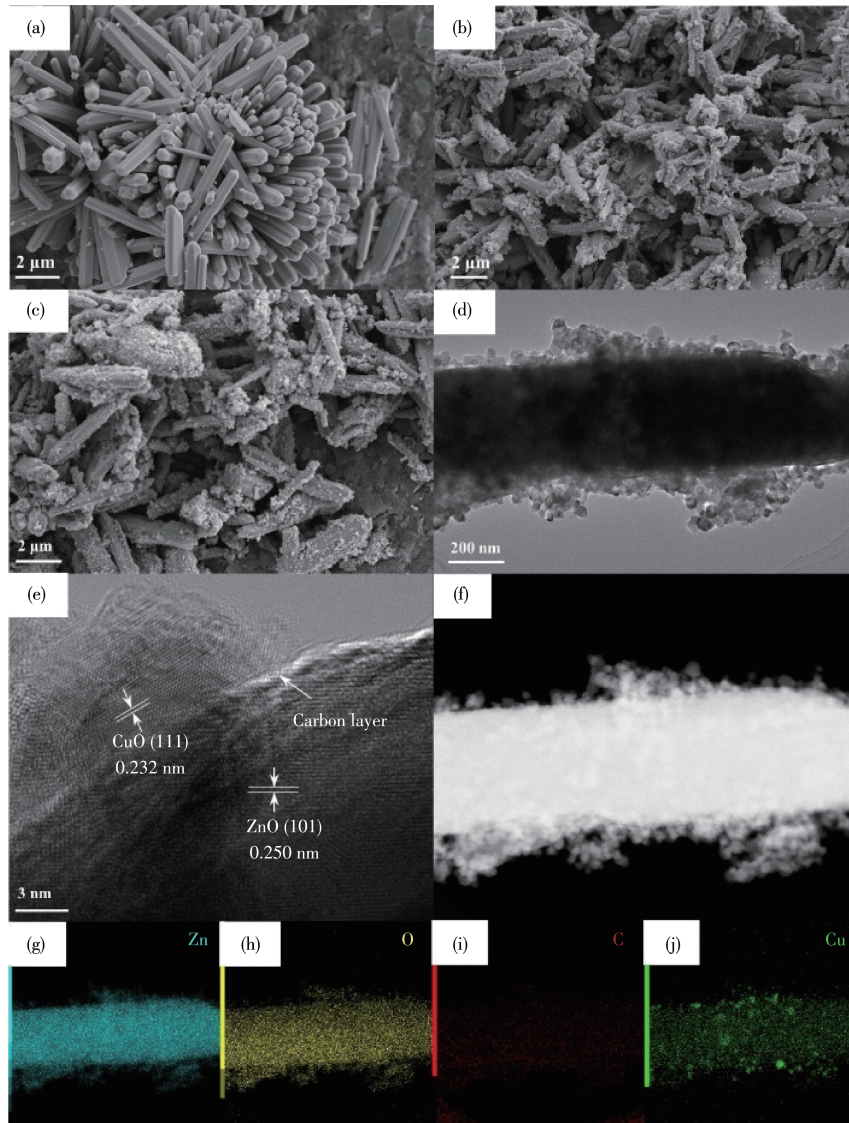


图2 ZnO (a)、CZnO (b)、CuCZ-3% (c)光催化剂的SEM图以及CuCZ-3%光催化剂的TEM (d)、HRTEM (e)和元素映射图 (f-j)

Fig.2 SEM images of ZnO (a), CZnO (b), CuCZ-3% (c) photocatalysts and TEM image (d), HRTEM image (e), and element mappings (f-j) of CuCZ-3% photocatalyst

知,这4个峰分别对应Zn—C键^[33]、C—C键、C—O键以及C=O键^[34-35]。由此可推测,C元素以无定形薄膜形态负载于ZnO催化剂表面,其中,部分C元素进入ZnO晶格中替代了O元素,形成Zn—C键。图3d为Cu2*p*轨道的高分辨谱图,结合能为934.9、942.9和954.9 eV处的峰^[36-37]分别对应Cu元素的Cu2*p*_{1/2}轨道、Cu²⁺引起的强震激伴峰和Cu2*p*_{3/2}轨道,由此可知CuCZ-3%催化剂中Cu元素的化合价为+2价,主要以CuO形式存在于催化剂中。

2.1.4 比表面积

图4为ZnO、CZnO以及CuCZ系列催化剂的氮气吸附-脱附曲线以及孔径分布图。由图4a中可以看出,所有催化剂的N₂吸附-脱附等温线均属于Ⅲ

型,呈下凹型且没有拐点,N₂吸附量随组分分压而上升。此外,相较于纯ZnO催化剂,CZnO和CuCZ系列催化剂在高压区的N₂吸附量显著增加。相较于CZnO催化剂,CuCZ系列催化剂在相同分压下具有更高的N₂吸附量。由图4b中催化剂的孔径分布图可以看出,纯ZnO催化剂的孔径分布曲线呈单峰形,以2~5 nm介孔为主,孔径介于10~100 nm之间的孔隙数量极少;而CZnO和CuCZ系列催化剂的孔径分布曲线呈双峰形,除原有的2~5 nm介孔外,10~30 nm区间范围内介孔数量大幅增加。ZnO、CZnO以及CuCZ系列催化剂的比表面积、平均孔径和孔隙率如表1所示。在比表面积方面,纯ZnO催化剂的比表面积为5 m²·g⁻¹,而CZnO以及CuCZ系列催化

剂的比表面积则大幅提升。CuCZ系列催化剂的比表面积随Cu负载量的增多呈现先增大后减小的趋

势,其中,CuCZ-3%催化剂具有最大的比表面积,为 $12\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

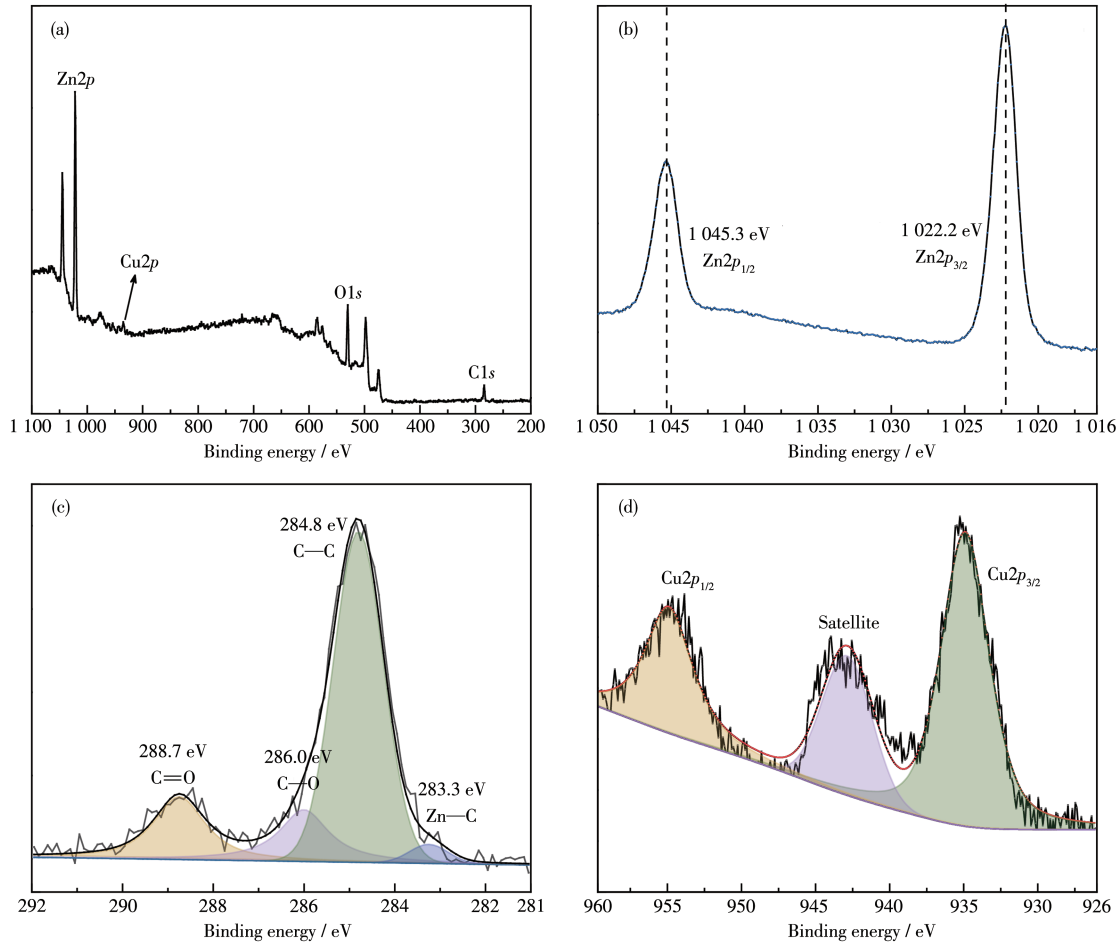


图3 CuCZ-3%光催化剂的XPS全谱(a)和Zn2p(b)、C1s(c)、Cu2p(d)的高分辨XPS谱图

Fig.3 Survey (a) and high resolution XPS spectra of Zn2p (b), C1s (c), and Cu2p (d) for CuCZ-3% photocatalyst

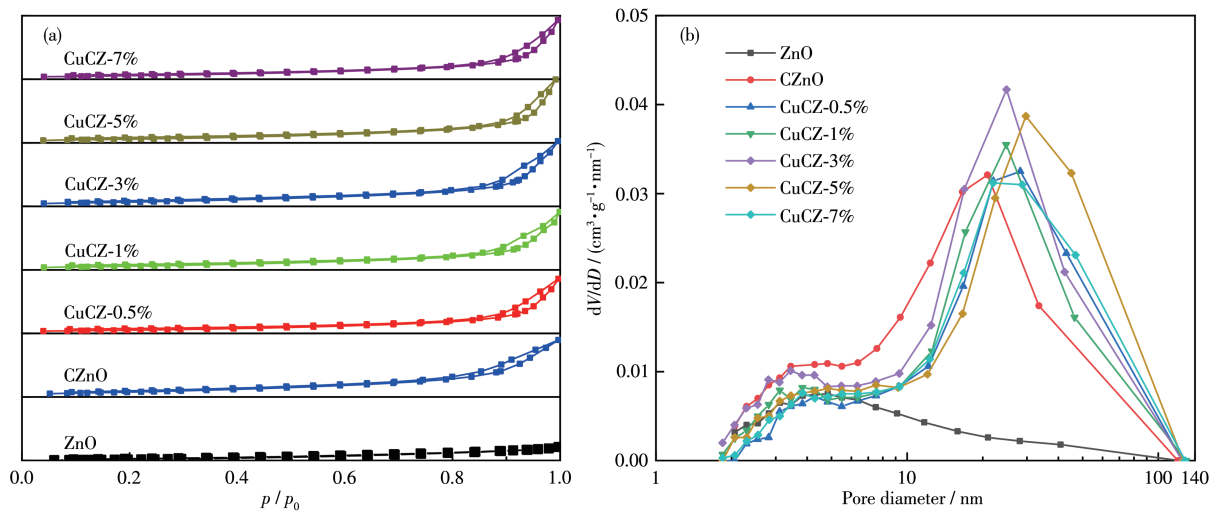


图4 ZnO、CZnO和CuCZ系列光催化剂的 N_2 吸附-脱附曲线(a)和孔径分布图(b)

Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore-size distribution (b) of ZnO, CZnO, and CuCZ series photocatalysts

表1 ZnO、CZnO和CuCZ系列光催化剂的比表面积(S_{BET})、平均孔径(d_{average})和孔容(V_{total})
Table 1 Specific surface area (S_{BET}), average pore size (d_{average}), and pore volume (V_{total}) of ZnO, CZnO, and CuCZ series photocatalysts

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{average}} / \text{nm}$	$V_{\text{total}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
ZnO	5	10.2	0.012 6
CZnO	12	17.3	0.053 2
CuCZ-0.5%	9	24.3	0.054 0
CuCZ-1%	10	20.7	0.053 1
CuCZ-3%	12	22.1	0.066 4
CuCZ-5%	10	26.2	0.067 4
CuCZ-7%	10	24.0	0.058 4

在平均孔径方面,CuCZ系列催化剂的平均孔径介于20.7~26.2 nm之间,相较于ZnO(10.2 nm)及CZnO(17.0 nm)催化剂,其平均孔径增大。可以看出,Cu、C共负载使得催化剂比表面积增大,平均孔径增大,为光催化反应提供了更多反应场所,这是CuCZ系列催化剂光催化性能提升的原因之一。

2.1.5 光学性能

催化剂的UV-Vis DRS谱图以及光致发光(PL)谱图分别如图5a、5b所示。图5a反映了ZnO、CZnO以及CuCZ系列催化剂对不同波长光的吸收情况。由图可知,ZnO催化剂在波长为390 nm处的吸收系数出现突变,其光吸收边为390 nm^[38-39]。相较于纯ZnO催化剂,CuCZ系列催化剂在500~800 nm之间出现一个较宽的吸收峰,这说明Cu、C复合改性提高了ZnO催化剂对可见光的响应能力,可利用光的波长范围加宽,从而导致催化剂光利用效率提高,该峰的出现可能与Cu元素的d-d跃迁有关。此外,CuCZ-3%催化剂在各波长范围内都具有最高的光

吸收强度,相较于其他催化剂,其光利用效率有一定提升。

PL谱图可以用来表征光催化剂的光生电子空穴对的重组程度和寿命。由图5b可知,相较于ZnO催化剂,CZnO催化剂以及CuCZ-3%催化剂的光致发光强度显著减弱,其中,CuCZ-3%催化剂的光致发光强度最低,其原因为CuO的导带和价带位于ZnO的导带和价带之间^[21]。在紫外可见光照射下,ZnO和CuO中的电子被激发至其导带,并且由于ZnO的导带位置低于CuO,光生电子经由表面包覆C层传输至CuO的导带^[40]。Cu、C共负载引发的界面电荷转移机制减少了半导体表面光生电子与光生空穴的复合几率,使得ZnO中电子-空穴对得到了有效的分离。

2.1.6 光电性能

图6a为各催化剂的光电流-时间($I-t$)曲线,下文以峰值为依据分析各催化剂的光生电流情况。由图可知,对单个催化剂而言,各催化剂在多次循环

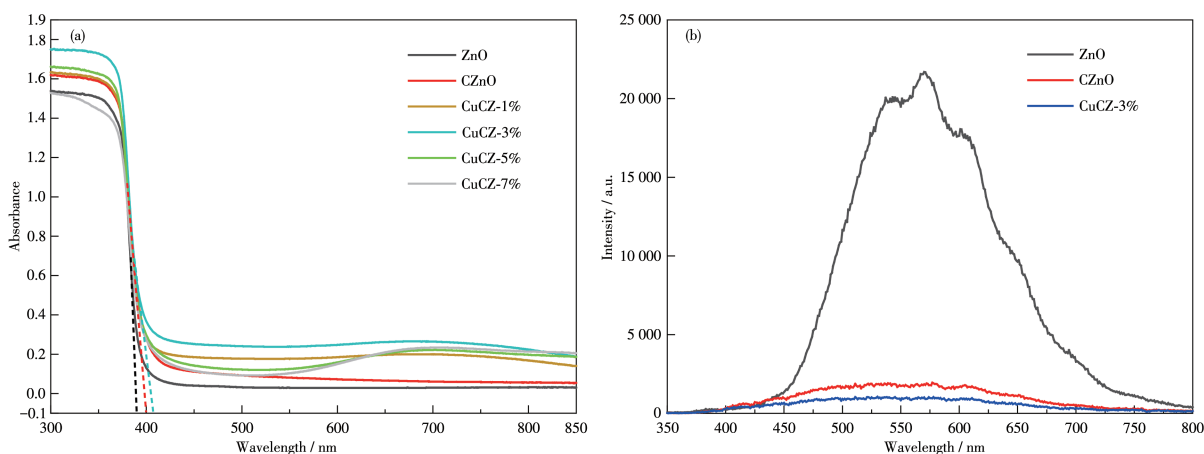


图5 ZnO、CZnO和CuCZ-3%光催化剂的UV-Vis DRS和PL谱图

Fig.5 UV-Vis DRS and PL spectra for ZnO, CZnO, and CuCZ-3% photocatalysts

中光电流峰值的数值较为稳定。其中,ZnO 催化剂的光电流数值较小,在每次循环中峰值稳定于 $0.11 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右。C 及 Cu、C 共负载后,ZnO 催化剂的光生电流显著增大。以第3个循环为例,此循环中,纯 ZnO 催化剂的光生电流峰值为 $0.11 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, CZnO 催化剂的峰值为 $0.65 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。对于 CuCZ 系列催化剂而言,其光电流峰值随 Cu 负载量增大呈现先增大后减小的趋势,其中,CuCZ-3% 催化剂的光生电流最大,达到 $1.48 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,为 ZnO 催化剂的 13.45 倍,为 CZnO 催化剂的 2.28 倍,这说明相较于 ZnO 催化剂,CuCZ-3% 催化剂具有更高的光电转换效率,光响应能力更强,单位时间内产生光生电子的数量更多。

图 6b 为各催化剂的电化学阻抗(EIS)谱,表 2 为等效电路参数计算结果,其中 R_{ct} 、 C_{dl} 以及 Z_w 分别为电路的电荷转移阻抗、双电层电容以及 Warburg 阻抗。电化学阻抗谱中高频区的半圆形部分对应电子传输限制过程,低频区线性部分则对应于扩散限制过程。高频区半圆直径值可直观反映催化剂的

等效电路阻抗^[41],与表 2 中电荷转移阻抗数值相对应。结合图 6b 以及表 2 中数据可知,各催化剂等效电路的电荷转移阻抗大小依次为 $\text{ZnO} > \text{CZnO} > \text{CuCZ-0.5\%} > \text{CuCZ-1\%} > \text{CuCZ-7\%} > \text{CuCZ-5\%} > \text{CuCZ-3\%}$,可见,CuCZ 系列催化剂的阻抗随 Cu 负载量的增大呈现先减小后增大的趋势,其中,CuCZ-3% 催化剂等效电路的电荷转移阻抗最小,仅为 $(106 \pm 2.35) \Omega$,相较于 ZnO 催化剂的 $(192 \pm 3.87) \Omega$ 减小 44.79%,这表明 CuCZ-3% 催化剂的电荷转移能力较强^[42]。结合光致发光实验结果可知,由于 CuO 与 ZnO 催化剂之间存在能带差异,C 层的包覆及 CuO 颗粒的负载提高了 ZnO 催化剂的电荷转移能力,表现为 CuCZ 系列催化剂电化学阻抗的下降。CuCZ 系列催化剂电化学阻抗随 Cu 负载量增加呈现先减小后增大的趋势,其原因分析如下:(1) Cu 负载量较低($\leq 3\%$)时,CuO 颗粒的增多导致光生电子向 CuO 导电中的迁移增加;(2) 随 Cu 负载量进一步增大,CuO 颗粒出现团聚,CuCZ 催化剂表面部分活性位点被覆盖,反而导致催化剂整体电荷转移能力下降。在 Zhang 等的研

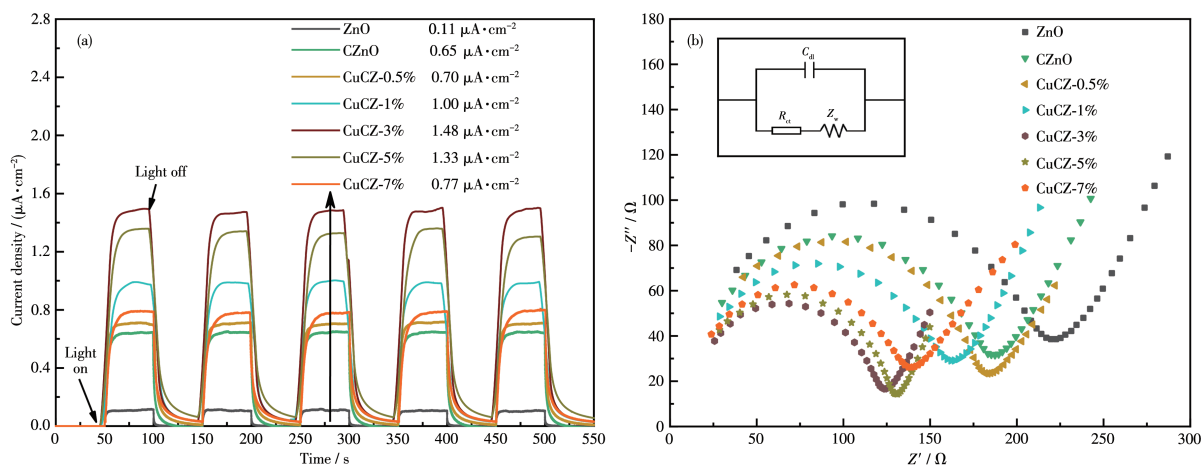


图 6 ZnO、CZnO 和 CuCZ 系列光催化剂的 $I-t$ 曲线和 EIS 谱图

Fig.6 $I-t$ curves and EIS spectra for ZnO, CZnO, and CuCZ series photocatalysts

表 2 ZnO、CZnO 和 CuCZ 系列光催化剂等效电路相关参数

Table 2 Parameters of equivalent circuit for ZnO, CZnO, and CuCZ series photocatalysts

Sample	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{dl} / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$Z_w / (\text{S}^{0.5} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$
ZnO	192 ± 3.87	$(2.16 \pm 0.89) \times 10^{11}$	$(1.0 \pm 0.457) \times 10^6$
CZnO	164 ± 1.90	$(2.23 \pm 0.57) \times 10^{11}$	$(1.2 \pm 0.337) \times 10^6$
CuCZ-0.5%	157 ± 3.55	$(2.91 \pm 1.17) \times 10^{11}$	$(7.7 \pm 0.283) \times 10^5$
CuCZ-1%	134 ± 3.79	$(3.13 \pm 1.60) \times 10^{11}$	$(7.7 \pm 0.328) \times 10^5$
CuCZ-3%	106 ± 2.35	$(2.86 \pm 0.17) \times 10^{11}$	$(1.5 \pm 0.646) \times 10^6$
CuCZ-5%	113 ± 2.69	$(3.36 \pm 1.71) \times 10^{11}$	$(1.6 \pm 0.859) \times 10^6$
CuCZ-7%	122 ± 1.39	$(3.79 \pm 0.08) \times 10^{11}$	$(1.1 \pm 0.202) \times 10^6$

究中,表面沉积Au的SnS₂催化剂电化学阻抗随Au负载量增加也表现出相似的变化趋势^[43],这表明对改善半导体材料电荷转移能力而言,金属负载量存在最优值^[44]。

2.2 催化剂评价

图7a、7b分别为ZnO、CZnO以及CuCZ系列催化剂的光催化固氮效果图和CuCZ-3%催化剂的催化循环实验效果图。由图7a可以看出,ZnO催化剂的光催化固氮速率最低,为0.612 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹。负载C元素后,ZnO催化剂的光催化固氮效果有一定提升,达到3.00 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹。相较于C元素单独负载,Cu、C共负载对ZnO催化剂的光催化固氮速率提升作用更为显著,CuCZ系列催化剂的光催化固氮速率为3.79~4.96 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹,均高于CZnO催化剂。CuCZ系列催化剂的光催化固氮速率随Cu负载量的增加呈现先增大后减小的趋势,其中,CuCZ-3%催化剂的光催化固氮速率最高,达到4.96 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹,为ZnO催化剂的8.10倍、CZnO催

剂的1.65倍。随Cu负载量的增加,CuCZ系列催化剂光催化固氮效果呈现先增大后减小的趋势,结合相关文献分析,其原因可归结为以下2个方面:(1)从光生载流子角度而言,CuO颗粒与ZnO催化剂之间的能带差异有助于光生电子-空穴的快速分离,ZnO催化剂中产生的光生电子转移聚集到CuO颗粒的表面并还原N₂。因此Cu负载量增大,CuCZ催化剂光催化固氮速率提升;(2)从N₂吸附角度而言,Cu负载量进一步加大,CuO颗粒可能出现团聚情况,造成CuCZ催化剂比表面积下降,部分活性位点被覆盖,N₂吸附能力下降,从而导致其光催化固氮能力下降。

图7b中CuCZ-3%催化剂的光催化固氮循环实验结果表明,CuCZ-3%催化剂表现出优异的稳定性,4次循环实验的光催化固氮速率分别为4.96、4.85、4.99和4.87 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹。这说明C层的包覆可有效提高ZnO催化剂的稳定性,削弱其光腐蚀过程^[45-47]。

为进一步了解Cu及C负载对ZnO催化剂光催化固氮过程的作用,比较了CZnO、不同Cu负载量下CuZnO以及CuCZ催化剂的光催化固氮速率,如图8所示。由图8可知,CuZnO系列催化剂与CuCZ系列催化剂光催化固氮速率随Cu浓度的变化趋势一致,均呈现先增大后减小的趋势。其中,CuZnO-3%及CuCZ-3%催化剂的光催化固氮速率最大,分别为1.82、4.96 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹。而CZnO催化剂的光催化

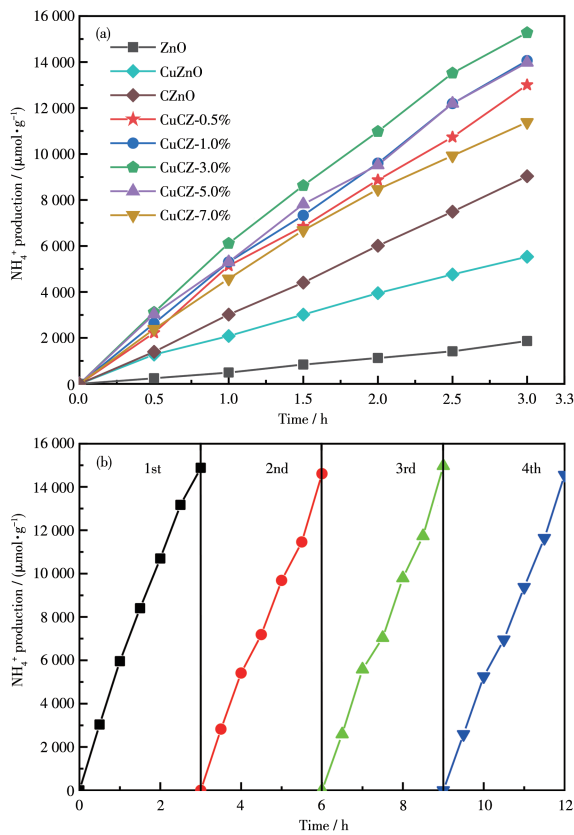


图7 ZnO、CZnO和CuCZ系列光催化剂光催化固氮速率(a)和CuCZ-3%的光催化固氮循环实验(b)

Fig.7 Photocatalytic nitrogen fixation rates for ZnO, CZnO, and CuCZ series photocatalysts (a) and photocatalytic nitrogen fixation cycling experiment for CuCZ-3% (b)

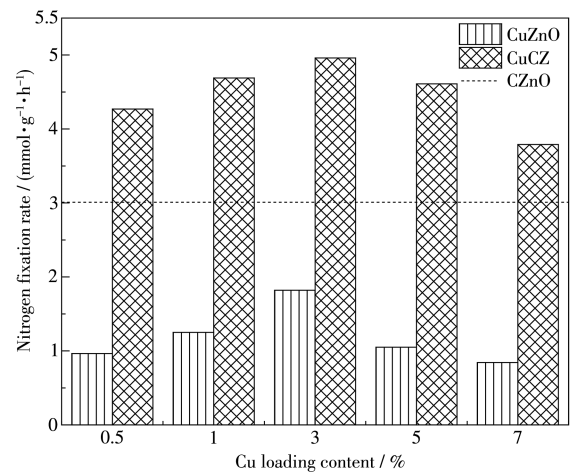


图8 CZnO、不同Cu负载量CuZnO系列及CuCZ系列光催化剂光催化固氮速率

Fig.8 Photocatalytic nitrogen fixation rates for CZnO, CuZnO, and CuCZ series photocatalysts with different Cu loading contents

固氮速率为 $3.01 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。CuCZ 系列催化剂相较于 CuZnO 系列催化剂光催化固氮效果大有提升,可见 C 层具有“电子捕集”及“电子桥梁”的双重作用,而 CuO 颗粒可作为“电子陷阱”,转移至 C 层的光生电子进一步迁移至 CuO 的导带中,进而还原 N_2 。

2.3 光催化固氮机理

CuCZ 催化剂的光催化固氮过程可能的机制如图 9 所示。当半导体材料 ZnO 被光子能量大于其带隙能量的紫外光或可见光照射时,价带(VB)中的电子被激发迁移至导带(CB),同时在 VB 中产生空穴(h^+),由此产生电子-空穴对。C 层负载于 ZnO 金属表面后,经激发的光生电子会从 ZnO 转移到 C 层,从而加快了光生电子-空穴的分离,减小了光生电子-空穴复合的几率。进一步负载 CuO 后,由于 CuO 与 ZnO 之间存在能带差异,形成了能带极差,光生电子进一步由 C 层转移至 CuO 颗粒上,CuO 可作为抑制光生电子-空穴复合的电子陷阱^[21]。综上,受光照后,CuCZ 催化剂的 ZnO 基底中电子-空穴对发生分离,迁移至 ZnO 的导带,并且通过“电子桥梁”C 层进一步迁移至 CuO 颗粒的导带中。 N_2 分子吸附于催化剂表面时,CuCZ 催化剂表面 CuO 颗粒导带中的电子转移到吸附的 N_2 分子的反键轨道(π^*)上,从而降低 $\text{N} \equiv \text{N}$ 的键能,由此活化 N_2 ^[2]。由于 CuO 颗粒在 CuCZ 催化剂上并非均匀分布,因此也可能有部分 N_2 的吸附活化发生于 C 层表面。与此同时,牺牲剂丙三醇与 ZnO 价带中的空穴发生反应产生 H^+ ,活化的氮分子($\cdot\text{N}_2$)与 H^+ 反应生成一系列中间分子,最终反应生成 NH_3 ^[48]。具体反应机理如下:

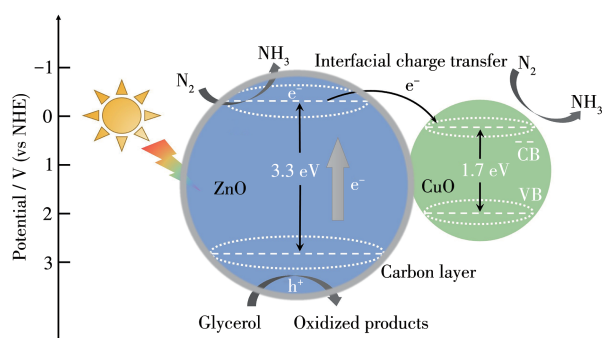


图9 CuCZ 系列光催化剂的光催化固氮机理图

Fig.9 Mechanism of photocatalytic nitrogen fixation process for CuCZ series photocatalysts



3 结论

结合物理机械混合搅拌法和微波水热法制备得到 Cu、C 共负载 ZnO 催化剂(CuCZ 系列催化剂),光催化固氮实验显示,CuCZ 系列催化剂相较于 ZnO 催化剂的固氮速率大大提升,其中,CuCZ-3% 催化剂的固氮效果提升最为显著。通过一系列催化剂表征手段对 CuCZ 系列催化剂进行表征以探究其固氮效果提升的机理,结果如下:(1) SEM、TEM 以及比表面积测试结果表明,Cu、C 共负载后,ZnO 催化剂由表面光滑的棒状结构转变为表面粗糙的棒状-颗粒复合结构,催化剂的比表面积增大;此外,催化剂中孔隙数量增多,孔径增大,为光催化反应提供了更多反应场所和活性位点,从而导致光催化固氮效率的提高。(2) 由 UV-Vis DRS 以及 PL 结果可以看出,Cu、C 共负载后,ZnO 催化剂在可见光区的吸收能力增强,光利用效率提高,单位时间内光生电子数量增加,从而导致 CuCZ 催化剂光催化固氮速率的上升,光电流-时间曲线的实验结果可作为佐证。(3) Cu、C 共负载引入的界面电荷转移机制提高了催化剂的光生电子-空穴分离效率,削弱了光生电子-空穴复合过程,进一步增大了光生电流的强度,使得催化剂光催化固氮效果提升。(4) ZnO 催化剂的表面 C 层包覆削弱了 ZnO 催化剂的光腐蚀过程,催化剂稳定性得到提升。其中,过渡金属元素 Cu 引起的界面电荷转移和 C 元素的“电子桥梁”作用可能是 Cu、C 共负载 ZnO 催化剂固氮性能提升的根本原因。该催化剂可为光催化叶面供氮体系提供有力支持。

参考文献:

- [1]Feng Y L, Zhang Z S, Zhao K, Lin S L, Li H, Gao X. Photocatalytic Nitrogen Fixation: Oxygen Vacancy Modified Novel Micro-Nanosheet Structure $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ with Band Gap Engineering. *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**,**583**:499-509
- [2]陈琦,周煜,朱继秀,梁甜甜,黄荣斌,陈爱民.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. *无机化学学报*, **2020**,**36**(2):426-434
- CHEN Q, ZHOU Y, ZHU J X, LIANG T T, HUANG R B, CHEN A M. Photocatalytic Synthesis of Ammonia over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ with Rich Surface Oxygen Vacancy. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**,**36**(2):426-434

- [3]浙江大学. 一种光催化叶面施肥方法: CN202010402020.7. 2020-08-14.
Zhejiang University. A Method for Photocatalytic Forliar Fertilization: CN202010402020.7. 2020-08-14.
- [4]Liu W, Wang M L, Xu C X, Chen S F. Facile Synthesis of g-C₃N₄/ZnO Composite with Enhanced Visible Light Photooxidation and Photoreduction Properties. *Chem. Eng. J.*, **2012**,**209**:386-393
- [5]艾仕云, 金利通, 周杰, 路福绥. 均一形貌的 ZnO 纳米棒的制备及其光催化性能研究. *无机化学学报*, **2005**,**21**(2):270-272
AI S Y, JIN L T, ZHOU J, LU F S. Preparation and Photocatalytic Property of ZnO Nanorods with Uniform Morphology. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2005**,**21**(2):270-272
- [6]Duan Y L, Ma J, Dai J N, Qiang L S, Xue J Q. Morphology Engineering of ZnO Nanostructures for Enhanced Photocatalytic Efficiency of In(OH)₃/ZnO Nanocomposite. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, **535**: 147657 - 147666
- [7]Jang E S, Won J H, Hwang S J, Choy J H. Fine Tuning of the Face Orientation of ZnO Crystals to Optimize Their Photocatalytic Activity. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**(24):3309-3312
- [8]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. *物理化学学报*, **2017**,**33**(10):2082-2091
CHEN Y, YANG X Y, ZHANG P, LIU D S, GUI J Z. Noble Metal-Supported Rod-like ZnO Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Performance. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2017**,**33**(10):2082-2091
- [9]钟伟, 夏颖帆, 翟杭玲, 高越. 共沉淀法制备稀土 Ce 掺杂的纳米 ZnO 及其光催化降解染料的性能. *无机化学学报*, **2020**,**36**(1):40-52
ZHONG W, XIA Y F, ZHAI H L, GAO Y. Preparation by Co-precipitation Method and Photocatalytic Performances on the Degradation of Dyes of Ce³⁺-Doped Nano-ZnO. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**,**36**(1):40-52
- [10]Shekofteh-Gohari M, Habibi-Yangjeh A, Abitorabi M, Rouhi A. Magnetically Separable Nanocomposites Based on ZnO and Their Applications in Photocatalytic Processes: A Review. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **2018**,**48**(10/12):806-857
- [11]Li B X, Liu T X, Wang Y F, Wang Z F. ZnO/Graphene-Oxide Nanocomposite with Remarkably Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**,**377**:114-121
- [12]Kumar S G, Rao K S R K. Comparison of Modification Strategies Towards Enhanced Charge Carrier Separation and Photocatalytic Degradation Activity of Metal Oxide Semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**391**:124-148
- [13]Ansari S A, Khan M M, Ansari M O, Lee J, Cho M H. Biogenic Synthesis, Photocatalytic, and Photoelectrochemical Performance of Ag-ZnO Nanocomposite. *J. Phys. Chem. C*, **2013**,**117**(51):27023-27030
- [14]Kumar S, Baruah A, Tonda S, Kumar B, Shanker V, Sreedhar B. Cost-Effective and Eco-Friendly Synthesis of Novel and Stable N-Doped ZnO/g-C₃N₄ Core-Shell Nanoplates with Excellent Visible-Light Responsive Photocatalysis. *Nanoscale*, **2014**,**6**(9):4830-4842
- [15]Ahmad I, Akhtar M S, Ahmed E, Ahmad M, Naz M Y. Lu Modified ZnO/CNTs Composite: A Promising Photocatalyst for Hydrogen Evolution under Visible Light Illumination. *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**,**584**:182-192
- [16]Hezam A, Wang J, Drmoseh Q A, Karthik P, Bajiri M A, Namratha K, Zare M, Lakshmeesha T R, Shivanna S, Cheng C, Neppolian B, Byrappa K. Rational Construction of Plasmonic Z-Scheme Ag-ZnO-CeO₂ Heterostructures for Highly Enhanced Solar Photocatalytic H₂ Evolution. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**,**541**:1-11
- [17]He Y M, Wang Y, Zhang L H, Teng B T, Fan M H. High-Efficiency Conversion of CO₂ to Fuel over ZnO/g-C₃N₄ Photocatalyst. *Appl. Catal. B*, **2015**,**168**:1-8
- [18]Zhang P, Li B B, Zhao Z B, Yu C, Hu C, Wu S J, Qiu J S. Furfural-Induced Hydrothermal Synthesis of ZnO@C Gemel Hexagonal Microrods with Enhanced Photocatalytic Activity and Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(11):8560-8566
- [19]Zhang P, Yang X Y, Jin Z Z, Gui J Z, Tan R, Qiu J S. Insight into the Impact of Surface Hydrothermal Carbon Layer on Photocatalytic Performance of ZnO Nanowire. *Appl. Catal. A*, **2019**,**583**:117145
- [20]Ramirez A E, Montero-Munoz M, Lopez L L, Ramos-Ibarra J E, Coaquira J A H, Heinrichs B, Paez C A. Significantly Enhancement of Sunlight Photocatalytic Performance of ZnO by Doping with Transition Metal Oxides. *Sci. Rep.*, **2021**,**11**(1):2804-2804
- [21]Lam S M, Sin J C, Abdullah A Z, Mohamed A R. Transition Metal Oxide Loaded ZnO Nanorods: Preparation, Characterization and Their UV-Vis Photocatalytic Activities. *Sep. Purif. Technol.*, **2014**, **132**:378-387
- [22]Acedo-Mendoza A G, Infantes-Molina A, Vargas-Hernandez D, Chavez-Sanchez C A, Rodriguez-Castellon E, Tanori-Cordova J C. Photodegradation of Methylene Blue and Methyl Orange with CuO Supported on ZnO Photocatalysts: The Effect of Copper Loading and Reaction Temperature. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2020**, **119**: 105257
- [23]Liu Z, Bai H, Xu S, Sun D D. Hierarchical CuO/ZnO "Corn-like" Architecture for Photocatalytic Hydrogen Generation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**(21):13473-13480
- [24]Ding Z, Wang S, Chang X, Wang D H, Zhang T H. Nano-MOF@Defected Film C₃N₄ Z-Scheme Composite for Visible-Light Photocatalytic Nitrogen Fixation. *RSC Adv.*, **2020**,**10**(44):26246-26255
- [25]Vaiano V, Matarangolo M, Murcia J J, Rojas H, Navio J A, Hidalgo M C. Enhanced Photocatalytic Removal of Phenol from Aqueous Solutions Using ZnO Modified with Ag. *Appl. Catal. B*, **2018**,**225**:197-206
- [26]Kaviyarasu K, Magdalane C M, Kanimozhi K, Kennedy J, Sidhardha B, Reddy E S, Rotte N K, Sharma C S, Thema F T, Letsholathebe D, Mola G T, Maaza M. Elucidation of Photocatalysis, Photoluminescence and Antibacterial Studies of ZnO Thin Films by Spin Coating Method. *J. Photochem. Photobiol. B*, **2017**,**173**:466-475
- [27]Umar A, Alshahrani A A, Algarni H, Kumar R. CuO Nanosheets as Potential Scaffolds for Gas Sensing Applications. *Sens. Actuators B*, **2017**,**250**:24-31

- [28]Islam M R, Obaid J E, Saiduzzaman M, Nishat S S, Debnath T, Kabir A. Effect of Al Doping on the Structural and Optical Properties of CuO Nanoparticles Prepared by Solution Combustion Method: Experiment and DFT Investigation. *J. Phys. Chem. Solids*, **2020**, **147**: 109646
- [29]Li X L, He S S, Liu X S, Jin J S, Meng H. Polymer-Assisted Freeze-Drying Synthesis of Ag-Doped ZnO Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Activity. *Ceram. Int.*, **2019**, **45**(1):494-502
- [30]Yang L, Zheng H Y, Liu Q W, Zhou S Y, Zhang W. The Doping Site Analysis and Control of Eu³⁺ in ZnO: Eu Crystal Lattice. *J. Lumin.*, **2018**, **204**:189-194
- [31]Liu Y F, Yu Z R, Guo S S, Yao L L, Sun R Z, Huang X Y, Zhao W R. Photocatalytic Nitrogen Fixation on Transition Metal Modified TiO₂ Nanosheets under Simulated Sunlight. *New J. Chem.*, **2020**, **44**(45):19924-19932
- [32]Zhang Y, Huang J W, Ding Y. Porous Co₃O₄/CuO Hollow Polyhedral Nanocages Derived from Metal-Organic Frameworks with Heterojunctions as Efficient Photocatalytic Water Oxidation Catalysts. *Appl. Catal. B*, **2016**, **198**:447-456
- [33]Odoom - Wubah T, Li Q, Wang Q, Usha M Z R, Huang J, Li Q. Template-Free Synthesis of Carbon Self-Doped ZnO Superstructures as Efficient Support for Ultra Fine Pd Nanoparticles and Their Catalytic Activity Towards Benzene Oxidation. *Mol. Catal.*, **2019**, **469**:118-130
- [34]Xiao X C, Han B Q, Chen G, Wang L H, Wang Y D. Preparation and Electrochemical Performances of Carbon Sphere@ZnO Core-Shell Nanocomposites for Supercapacitor Applications. *Sci. Rep.*, **2017**, **7**: 40167
- [35]Sharma M, Joshi M, Nigam S, Shree S, Avasthi D K, Adelung R, Srivastava S K, Mishra Y K. ZnO Tetrapods and Activated Carbon Based Hybrid Composite: Adsorbents for Enhanced Decontamination of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution. *Chem. Eng. J.*, **2019**, **358**:540-551
- [36]Qin C, Wang Y, Gong Y X, Zhang Z Y, Cao J L. CuO-ZnO Heterojunctions Decorated Graphitic Carbon Nitride Hybrid Nanocomposite: Hydrothermal Synthesis and Ethanol Gas Sensing Application. *J. Alloys Compd.*, **2019**, **770**:972-980
- [37]Zhao S K, Shen Y B, Hao F L, Kang C K, Cui B Y, Wei D Z, Meng F L. p-n Junctions Based on CuO-Decorated ZnO Nanowires for Ethanol Sensing Application. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, **538**:148140
- [38]Duan Y L, Ma J, Dai J N, Qiang L S, Xue J Q. Morphology Engineering of ZnO Nanostructures for Enhanced Photocatalytic Efficiency of In(OH)₃/ZnO Nanocomposite. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, **535**:147657
- [39]Ahmad I, Akhtar M S, Ahmed E, Ahmad M, Keller V, Khan W Q, Khalid N R. Rare Earth Co-Doped ZnO Photocatalysts: Solution Combustion Synthesis and Environmental Applications. *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, **237**:116328
- [40]Xing P X, Chen P F, Chen Z Q, Hu X, Lin H J, Wu Y, Zhao L H, He Y M. Novel Ternary MoS₂/C-ZnO Composite with Efficient Performance in Photocatalytic NH₃ Synthesis under Simulated Sunlight. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, **6**(11):14866-14879
- [41]Lei Y G, Yang C, Hou J H, Wang F, Min S X, Ma X H, Jin Z L, Xu J, Lu G X, Huang K W. Strongly Coupled Cds/Graphene Quantum Dots Nanohybrids for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution: Unraveling the Essential Roles of Graphene Quantum Dots. *Appl. Catal. B*, **2017**, **216**:59-69
- [42]Isari A A, Payan A, Fattahi M, Jorfi S, Kakavandi B. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B and Real Textile Wastewater Using Fe-Doped TiO₂ Anchored on Reduced Graphene Oxide (Fe-TiO₂/rGO): Characterization and Feasibility, Mechanism and Pathway Studies. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, **462**:549-564
- [43]Zhang F, Shen L, Li J, Zhang Y C, Wang G L, Zhu A P. Room Temperature Photocatalytic Deposition of Au Nanoparticles on SnS₂ Nanoplates for Enhanced Photocatalysis. *Powder Technol.*, **2021**, **383**: 371-380
- [44]刘辉. Cu 纳米粒子/掺氟二氧化锡的制备及其光催化产氢性能的研究. 广州: 华南理工大学, **2018**:21-30
LIU H. *Preparation and Photocatalytic Activities for Hydrogen Evolution of Cu Nanoparticles/Fluorine-Doped Tin Oxide*. Guangzhou: South China University of Technology, **2018**:21-30
- [45]Zhang L W, Cheng H Y, Zong R L, Zhu Y F. Photocorrosion Suppression of ZnO Nanoparticles via Hybridization with Graphite-like Carbon and Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(6):2368-2374
- [46]Han C, Yang M Q, Weng B, Xu Y J. Improving the Photocatalytic Activity and Anti-Photocorrosion of Semiconductor ZnO by Coupling with Versatile Carbon. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, **16**(32):16891-16903
- [47]Taylor C M, Ramirez-Canon A, Wenk J, Mattia D. Enhancing the Photo-Corrosion Resistance of ZnO Nanowire Photocatalysts. *J. Hazard. Mater.*, **2019**, **378**:120799
- [48]Wang L X, Xia Y, Yu J G. Hydrogen-Bond Activation of N₂ Molecules and Photocatalytic Nitrogen Fixation. *Chem*, **2021**, **7**(8):1983-1985