

$C_{48}H_{30}N_6O_{32}Zr_6$ /硅藻土复合材料的制备与光催化 CO_2 还原性能

崔博文, 文 艺, 钱晨光, 李春全, 袁 方, 孙志明

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 光催化 CO_2 还原技术利用太阳能将 CO_2 转化为燃料(如 CO 、 CH_4 等), 为解决气候变化和能源短缺问题提供可能, 但其实际应用仍受限于高成本、低产率等问题。本工作采用一步水热法成功制备了一种 $C_{48}H_{30}N_6O_{32}Zr_6$ (UiO-66- NH_2)/硅藻土复合材料, 并采用 X 射线衍射、红外光谱、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱、原位漫反射傅里叶变换等表征手段对复合材料的理化特性进行分析, 系统研究了复合材料光催化 CO_2 还原的性能与机理。结果表明: 当 UiO-66- NH_2 的理论负载量为 60% 时, 所制备的复合材料光催化 CO_2 还原性能相对最优; 优化条件下制备的 UND-60% 复合材料表现出优异的光还原 CO_2 性能 ($6.69 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$), 为纯 UiO-66- NH_2 ($4.57 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) 的 1.46 倍; 复合材料光催化 CO_2 还原性能的提升主要归因于硅藻土作为载体有效增强了 UiO-66- NH_2 的分散性, 为光还原反应提供了更多的活性位点; 此外, UiO-66- NH_2 /硅藻土复合材料带隙能的降低、光生载流子的迁移和分离效率的提升同样有助于提升其光催化性能。

关键词: 硅藻土; 光催化二氧化碳还原; 金属有机框架; 复合材料

中图分类号: O643.36; O644.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3553-10

网络出版时间: 2025-08-20



自工业革命以来, 化石燃料的大量燃烧导致大气中 CO_2 的平均浓度持续上升, 引起了一系列生态环境问题^[1-2]。 CO_2 与可再生能源耦合的转化利用技术在国内外引起了广泛的研究^[3]。受光合作用高效能量转化过程的启发, 光催化 CO_2 还原技术能够在温和的条件下将 CO_2 转化为碳基燃料或高附加值的化学品, 这不仅有效缓解了能源危机, 还为碳基燃料的绿色合成开辟了新的路径。金属有机骨架材料(MOFs)是由金属离子或金属簇与有机配体通过自组装形成的三维多孔材料。由于 MOFs 具有较高的比表面积、丰富的孔道结构以及可调的结构特性, 可广泛应用于气体吸附与分离、多相催化、水处理、荧光传感器等领域, 已成为当前材料科学研究的热门方向^[4]。在众多 MOFs 中, $C_{48}H_{30}N_6O_{32}Zr_6$ (UiO-66- NH_2) 作为一种良好耐水性的 Zr 基 MOFs, 由 Zr 基单元和 2-氨基对苯二甲酸组成, 具有优异的比表面积、丰富的活性位点、较强的 CO_2 吸附能力以及优异的耐环境性(化学、水、热和机械稳

定性)等优点^[5]。自 Cavka 等^[6]报道该材料以来, UiO-66- NH_2 便受到了广泛关注。然而, 当 UiO-66- NH_2 作为光催化剂应用于 CO_2 还原时, 仍面临着光吸收范围窄、容易发生团聚以及电子-空穴对的复合率较高等问题^[7]。为解决以上问题, 研究人员提出了多种改性策略, 如金属掺杂、引入助催化剂以及半导体构建异质结等, 从而提高其光催化效率^[8]。尽管上述方法有效改善了催化剂的性能, 但 MOFs 高的合成成本仍然制约着其实际应用^[9]。

以来源广泛、价格低廉的天然非金属矿物为原料, 开发高性能矿物复合材料, 不仅可以显著降低材料的生产与应用成本, 还能有效提升其应用性能^[10-11]。硅藻土是一种生物成因的硅质沉积岩, 其表面具有大量有序贯穿的孔道结构, 理论孔隙率达 90% 以上, 是一种理想的催化剂载体材料^[12-13]。与其他传统的三维多孔材料相比, 硅藻土表面含有丰富活性羟基基团, 是表面接枝与配位的主要反应位点, 并对有机配体具有良好的亲和性^[14]。此外, 硅藻土表面碱

收稿日期: 2025-03-24。 修订日期: 2025-04-18。

基金项目: 北京市自然科学基金面上项目(2242055); 国家资助博士后研究人员支持计划(GZB20230844)。

第一作者: 崔博文(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 袁 方(1994—), 男, 博士, 讲师;

孙志明(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-03-24. Revised date: 2025-04-18.

First author: CUI Bowen (2001—), male, Master candidate.

E-mail: cbw1910310213@163.com

Correspondent author: YUAN Fang (1994—), male, Ph.D., Lecturer.

SUN Zhiming (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fangyuan@cumb.edu.cn; zhimingsun@cumb.edu.cn

性中心也具有一定助催化作用。利用硅藻土作为载体,理论上不仅可以显著提升纳米催化剂的稳定性和分散性,还能在降低生产成本的基础上有效改善材料的催化效能^[15]。

基于此,本工作以提纯后的硅藻精土为载体,通过一步水热法将 UiO-66-NH₂ 锚定在硅藻土表面及孔道内,以制备一种 UiO-66-NH₂/硅藻土复合材料,研究该复合材料在 CO₂ 还原中的性能与机理,分析复合材料结构、理化特性与光催化 CO₂ 还原性能的构-效关系,从而为开发低成本、高性能的光催化 CO₂ 还原材料提供新的思路。

1 实验

1.1 试剂

四氯化锆(ZrCl₄, ≥99.9% metals basis)和 N, N 二甲基甲酰胺(DMF, ≥99.5%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 2-氨基对苯二甲酸(ATA, ≥99.9%)和乙酸(CH₃COOH, ≥99.9%)购自上海麦克林生化科技股份有限公司; 乙醇(C₂H₅OH, ≥99.7%)购自现代东方(北京)科技发展有限公司。所有化学品均从商业来源获得,并且未经进一步纯化直接使用。硅藻土原料取自吉林省临江市,通过酸浸提纯后制得硅藻精土并作为催化剂载体,其主要化学成分见表 1。实验用水为去离子水。

表 1 硅藻精土样品主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of purified diatomite

w/%							
SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	LOI
87.72	1.94	3.57	1.74	0.35	0.23	0.22	4.22

w is mass fraction.

1.2 样品制备

采用传统水热法制备纯 UiO-66-NH₂ 对照材料:首先,称取 0.170 g ZrCl₄ 和 0.132 g ATA,将其溶解于 24 mL DMF 和 6 mL CH₃COOH 的混合溶液中,在磁力搅拌 2 h 后,将溶液转移至 100 mL 反应釜中,并在 120 °C 的烘箱中反应 24 h。等待反应结束后,样品自然冷却至室温。随后,使用 DMF 和 C₂H₅OH 分别对样品进行 3 次离心洗涤。最后,将洗涤后的样品在 60 °C 的真空烘箱中干燥 8 h,从而获得 UiO-66-NH₂ 催化剂,命名为 UN。在合成 UiO-66-NH₂/硅藻土复合材料时,采用与合成 UN 相似的方法,唯一不同在于在合成过程中加入了不同质量的硅藻土(DE),分别命名为 UND-X (其中 X 表

示 UN 的理论负载量)。根据理论负载量的不同,分别命名为 UND-50%、UND-60%、UND-70%、UND-80%、UND-90%。

1.3 表征

使用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品的物相结构进行测试,测试参数为 Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA, K_α 射线,扫描角度范围 2θ=5°~80°,扫描速率为 5 (°)/min。通过 iS10 型红外光谱仪(FTIR)分析样品的官能团,测试波长范围为 400~4000 cm⁻¹。采用 Sigma 360 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌。采用 Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)检测样品表面元素的化学状态;借助普析 TU-1950 型分光光度计分析样品的光学性质,测试波长范围为 230~800 nm。通过爱丁堡 FLS1000 型荧光光谱仪(PL)和上海辰华 CHI-700D 电化学工作站研究催化剂中光生载流子的迁移与复合行为。采用 iS50 型傅里叶变换红外光谱分析仪(*in-situ* DRIFT)检测反应过程中催化剂表面物种的变化。

1.4 光催化性能评价

采用 PLR MFPR- I 型多功能光化学反应仪(北京泊菲莱科技有限公司)作为催化性能评价的实验装置,并选择气-固反应模式研究催化剂的光催化 CO₂ 还原的性能。光催化 CO₂ 还原实验在 115 mL 反应器中进行。在测试前,将 5 mg 光催化剂溶解在 10 mL 去离子水中,并通过真空抽滤使催化剂均匀沉积在混合纤维滤膜的表面,最后将负载催化剂的混合纤维滤膜在 40 °C 烘箱中干燥过夜。实验使用高纯度 CO₂ (99.999%)作为原料气,并加入 1 mL 去离子水作为牺牲剂。

实验开始时,首先将装有催化剂和牺牲剂的反应器抽真空至约 0 kPa,然后引入高纯 CO₂ 气体,并通过换气 3 次以确保反应器内充满 CO₂,在反应器内的压力稳定在 101 kPa 后,反应器在 40 °C 保温 30 min,以确保 CO₂ 和水蒸气在催化剂表面达到吸附-解吸平衡。实验中,使用 300 W 氙灯(320 nm ≤ λ ≤ 800 nm)作为光源,开启氙灯进行测试。为避免混合纤维滤膜对光催化测试的干扰,未负载催化剂的混合纤维滤膜在相同的条件下测试 4 h。

气相产物通过岛津 GC-2014 气相色谱进行分析。通过计算单位质量催化剂在单位时间内的还原产物量来记录产率,并通过保留时间确定产物的一致性。最后,使用标准混合气体绘制的标准曲线对产物的产率进行校准。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 1a 为 DE、UN 和 UND-60% 复合材料的 XRD 谱, 揭示了其物相结构。在 DE 的 XRD 谱中, $2\theta=21.8^\circ$ 处出现了 1 个较宽的无定形 SiO_2 特征峰。除此之外, XRD 谱中还观察到少量的石英衍射峰 ($2\theta=26.8^\circ$)^[16]。UN 的 XRD 谱与文献[17]报道基本一致, $2\theta=7.3^\circ$ 和 $2\theta=8.5^\circ$ 处的特征峰分别对应(111)和(002)晶面。UND-60% 的 XRD 谱中同时出现了 DE 和 UN 的特征峰, 证明了复合材料的成功制备。

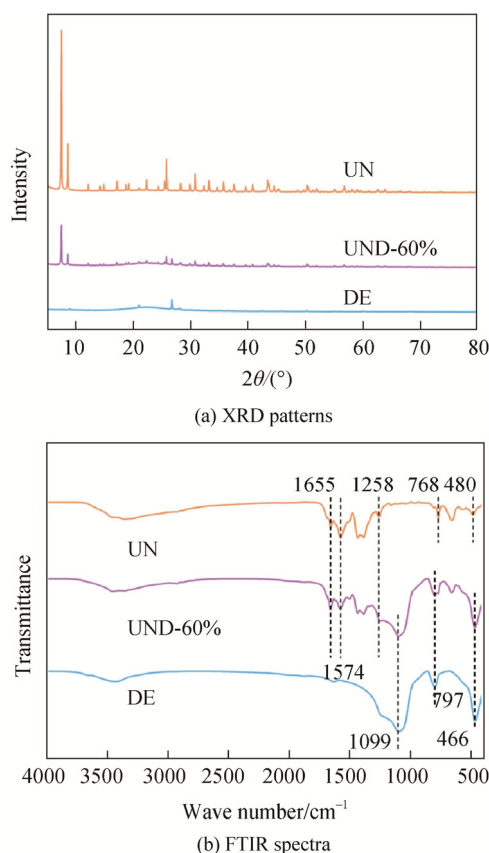


图 1 样品的 XRD 谱和 FTIR 谱
Fig. 1 XRD patterns and FTIR spectra of samples

通过 FT-IR 谱分析了 UN 在 DE 上负载后官能团的变化。由图 1b 可见, UN 与 UND-60% 样品的 FT-IR 谱相似, 在 1655 cm^{-1} 和 1574 cm^{-1} 处分别出现了相似的吸收峰, 归因于有机配体中 $-NH_2$ 的弯曲振动和羰基($C=O$)的振动。此外, 在 1258 、 768 和 482 cm^{-1} 的吸收峰分别归因于 $C-N$ 伸缩振动、 $N-H$ 振动和 $Zr-O$ 振动^[18]。DE 的 FT-IR 谱在 1099 、 797 和 466 cm^{-1} 处显示出特征峰, 分别对应 $Si-O-Si$ 的反对称伸缩振动、伸缩振动和弯曲振动^[19]。在 UND-60% 样品中, 768 cm^{-1} 处的吸收峰变得更宽,

这归因于 $Si-O-Si$ 的伸缩振动^[20]。以上分析结果表明, UN 已成功负载于 DE 上。

2.2 微观形貌分析

图 2 显示了 DE、UND-60%、UN 的 SEM 显微照片以及 UND-60% 的元素面扫图。由图 2a 可见, DE 是孔道规则、表面光滑的盘状材料, 这种圆盘结构有利于 UN 在其表面均匀负载。由图 2b 和图 2c 可见, 尺寸为 $150\sim 200\text{ nm}$ 的八面体 UN 颗粒均匀分散在 DE 的表面和孔隙中, 有效避免了 UN 颗粒由其纳米效应而导致的团聚。此外 UN 纳米颗粒的引入使 DE 的表面变得更加粗糙, 表明 UN 成功负载于 DE 表面。由图 2d 可见, 复合材料表面主要元素为 Si、O 和 Zr 且均匀性良好, 进一步说明 UN 在 DE 表面上实现了均匀分布。利用 HRTEM 对 UND-60% 的微观结构进一步表征, 可观察到 UN 颗粒于 DE 上紧密结合(图 2e)。

2.3 比表面积及孔径分析

不同样品的氮气吸附-解吸等温线如图 3a 所示, UN、UND-60% 均属于 I 型等温线, 这表明材料中存在丰富的微孔结构。相比之下, DE 材料表现出 II 型等温线, 其回滞环非常小。由图 3b 可见, DE、UN、UND-60% 的 CO_2 吸附容量分别为 0.12 、 2.38 、 1.48 mmol/g , 其中 UND-60% 具有良好的 CO_2 吸附能力, 有利于光催化 CO_2 还原^[21]。

由表 2 可知, UN 的比表面积为 $1258.35\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 与文献[22]所报道的相接近, 另一方面, UND-60% 复合材料的比表面积高达 $711.06\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 较大的比表面积和孔体积有利于复合材料对 CO_2 分子的捕获, 从而有助于光催化 CO_2 还原。此外, UND-60% 比 UN 的孔径略有减小, 主要归因于部分 UN 纳米颗粒生长于 DE 孔道内, 导致复合材料的平均孔径减小。

2.4 表面元素分析

利用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了 UN 和 UND-60% 的元素种类和价态。由图 4a 可见, UN 和 UND-60% 主要由 Zr、C、N 和 O 元素组成, 后者因 DE 的引入而出现 Si 的特征峰, 进一步说明了复合材料的成功制备。在 C 1s 详细能谱(图 4b)中, 284.80 、 286.06 和 288.78 eV 处的衍射峰分别对应 ATA 苯环上的 $C=C$ 、 $C-N$ 和 $-COOH$ 中的 $C=O$ ^[17]。UN 的 O 1s 详细能谱显示位于 530.71 、 531.84 和 532.71 eV 的 3 个峰(图 4c), 分别对应 $Zr-O$ 、有机配体中的 $-COO-$ 和 $O-H$ ^[17], 在 UND-60% 的能谱范围内可以观察到 4 个信号(图 4c),

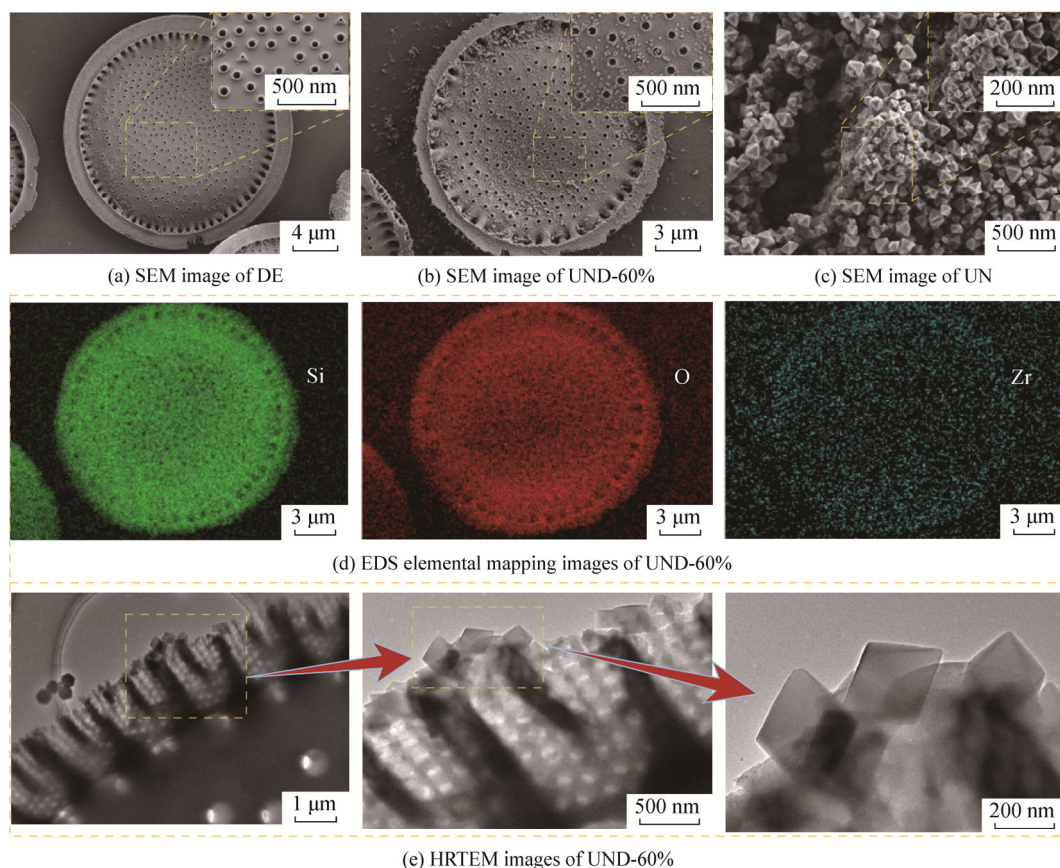
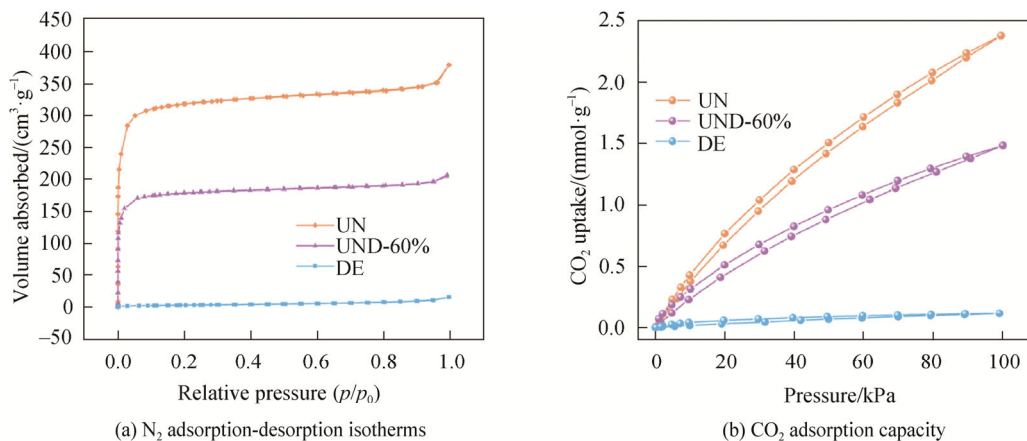


图2 样品的 SEM 照片、元素面扫谱和 HRTEM 照片

Fig. 2 SEM images, EDS elemental mapping images and HRTEM images of samples



Note: p is the pressure after adsorption equilibrium; P_0 is the saturated vapor pressure of the adsorbate at 77.3 K.

图3 样品的 N_2 吸附-解吸等温线和 CO_2 吸附容量Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms and CO_2 adsorption capacity of samples

表2 样品的比表面积和孔结构特性

Table 2 Specific surface area and pore structure of samples

Sample No.	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore size/nm
DE	10.85	0.02	8.52
UN	1258.35	0.58	1.84
UND-60%	711.06	0.32	1.79

在 533.25 eV 处的峰属于 Si—O，这是 DE 的特征峰^[23]。结果表明，UND-60% (28.24%) 比 UN (22.07%) 具有更多的表面羟基，这归因于 DE 表面丰富的羟基，其有利于提升光催化 CO_2 性能^[24]。Zr 3d 能谱 (图 4d) 显示，与 UN 相比，UND-60% 的特征峰向更低的结合能偏移，提供了 UN 和 DE 之间相互作用的证据。

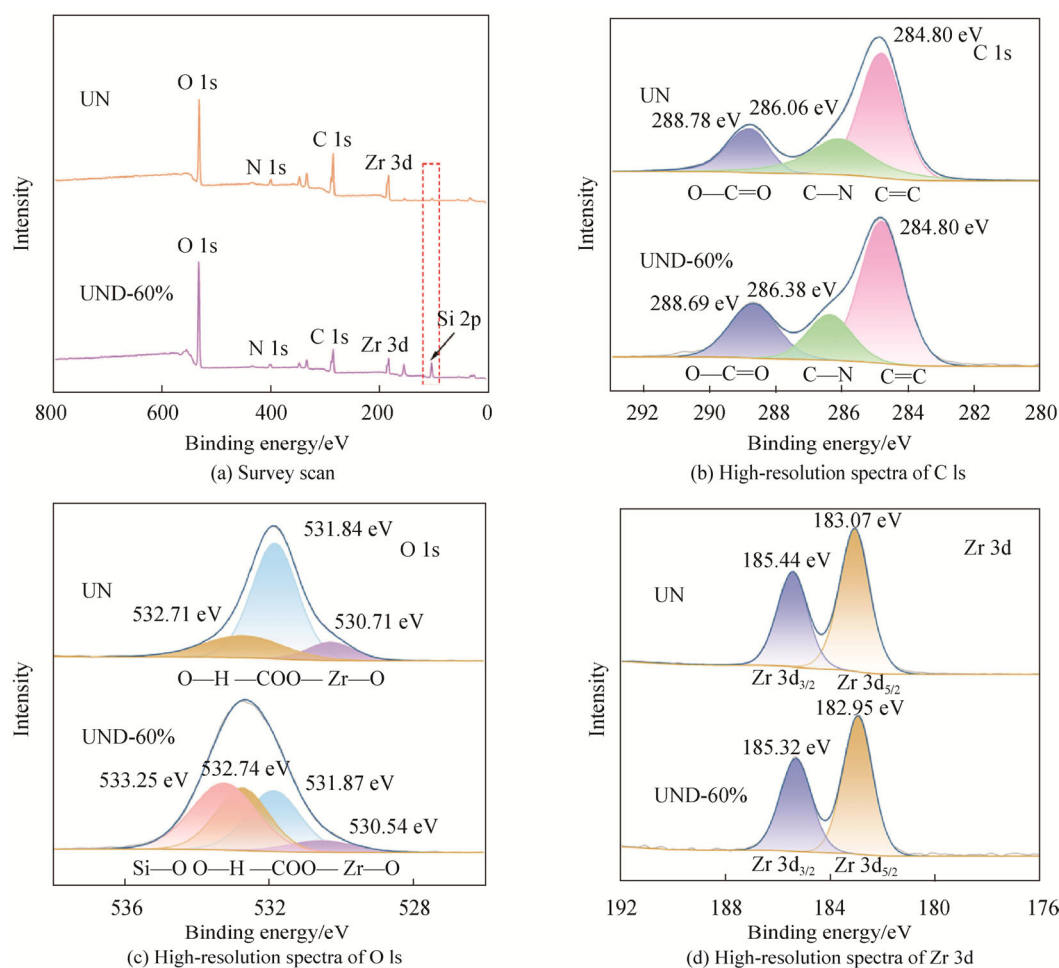


图 4 样品的全谱扫描和 C 1s、O 1s、Zr 3d 的高分辨谱

Fig. 4 Survey scans and high-resolution spectra of C 1s, O 1s, and Zr 3d for the sample

2.5 光电化学分析

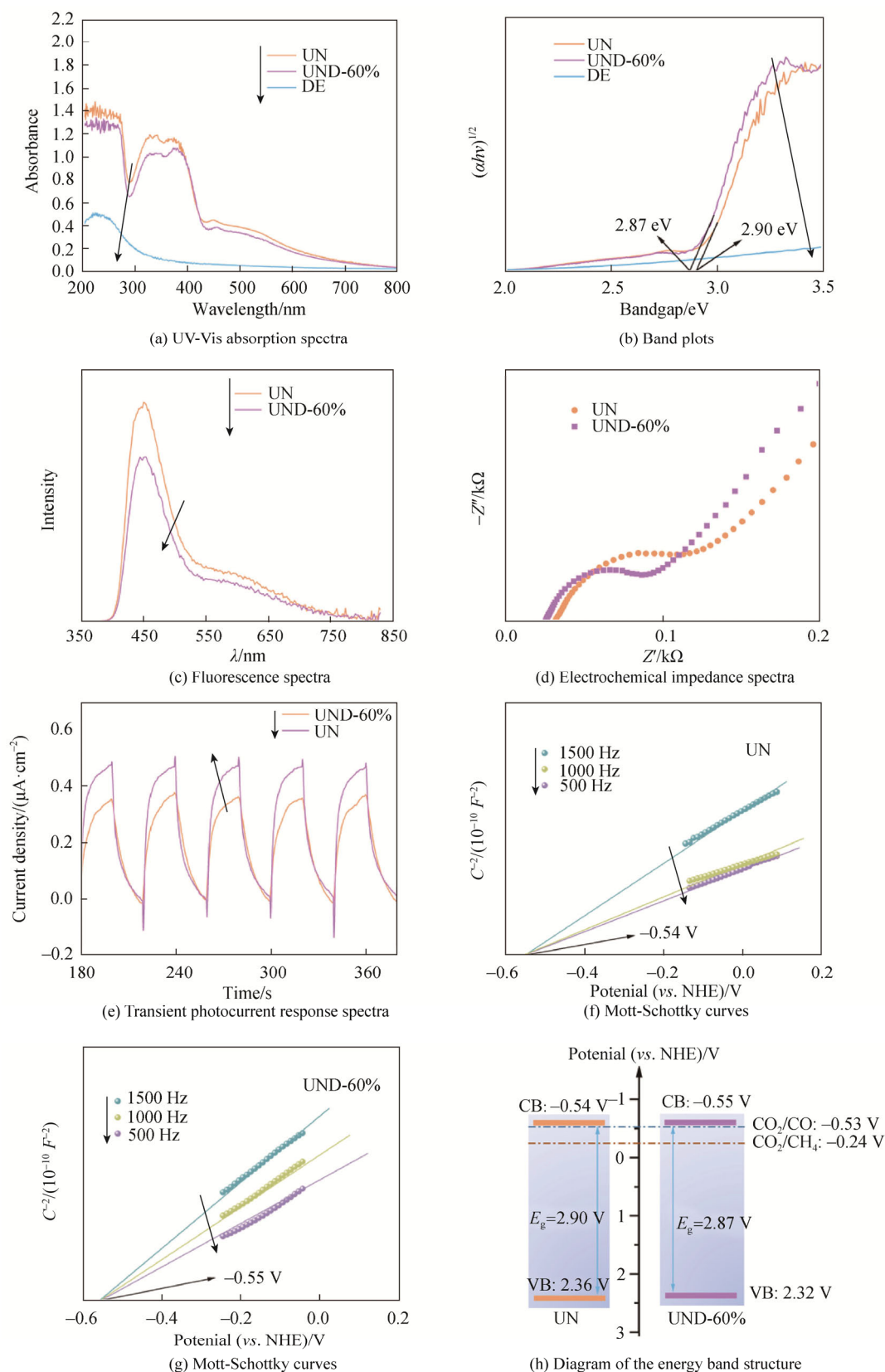
样品的 UV-Vis 及能带谱如图 5a 和图 5b 所示, 由图 5a 可见, UN 的吸收边约为 450 nm, UND-60% 的吸收边因 DE 的引入而表现出轻微的红移。由图 5b 可见, DE 的引入使得其中活性组分 UN 的禁带宽度(E_g)从 2.90 eV 降至 2.87 eV, 较小的禁带宽度有利于拓宽催化剂的光响应范围, 进而提升催化剂的催化性能。光致发光光谱是有效反映电子-空穴对分离效率的有效手段之一, 如图 5c 所示, UND-60% 的 PL 强度低于 UN, 这表明 DE 可以抑制复合材料因光致发光而产生的载流子的复合。由电化学阻抗谱(图 5d)可知, UND-60% 复合材料的光催化剂的阻抗半径更小, 表明其界面电荷转移的电阻变小。由瞬态光电流响应图(图 5e)可知, 光电流响应曲线值呈现出 UND-60% > UN 的现象, 证明了 UND-60% 复合材料在光照条件下的电荷分离效率高于 UN。

结合前述分析结果, DE 的引入提升了 UN 纳米颗粒的分散性, 从而有效改善了光生载流子的分离

和迁移效率, 进而提升了光催化 CO_2 还原的性能。利用 Mott-Schottky 曲线的测试进一步分析了 UN 与 UND-60% 样品中活性组分 UN 的能带结构。如图 5f 和图 5g 所示, 2 个图的曲线斜率均为正值, 表明均为 n 型半导体, 导带电位(E_{CB})分别为 -0.54 V vs. NHE (Normal Hydrogen Electrode), 标准氢电极和 -0.55 V vs. NHE, 且二者的导带电位值比 CO_2 还原成 CO 的电势更负, 表明二者均满足 CO_2 还原成 CO 的热力学要求。此外, 可通过公式 $E_g = E_{VB}(\text{价带电位}) - E_{CB}$ 推断二者的导带位置。结果如图 6h 所示, 二者的 E_{VB} 分别为 2.36 eV 和 2.32 eV。

2.6 光催化性能分析

为了探究 DE 用量对 UND 复合材料的光催化 CO_2 还原性能的影响, 在 300W 氙灯的照射下对 UN 和不同负载量的 UND 复合材料进行了 4h 的光催化 CO_2 还原性能测试, 反应体系中除 CO 外, 未检出 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 等其他气相产物。结果表明(图 6a) CO 产率随载体 DE 的增加而提升, 但添加过量的 DE



Note: α is absorption coefficient; h is planck constant; ν is frequency; Z' is real part of impedance; Z'' is imaginary part of impedance; C is capacitance; F is frequency; CB is conduction band; VB is valence band; E_g is band gap.

图5 样品的 UV-Vis 吸收光谱、能带图、荧光光谱、电化学阻抗光谱、瞬态光电流响应谱、莫特肖特基图和能带结构图
Fig. 5 UV-Vis absorption spectra, band plots, fluorescence spectra, electrochemical impedance spectra, transient photocurrent response spectra, Mott-Schottky curves and diagram of the energy band structure of samples

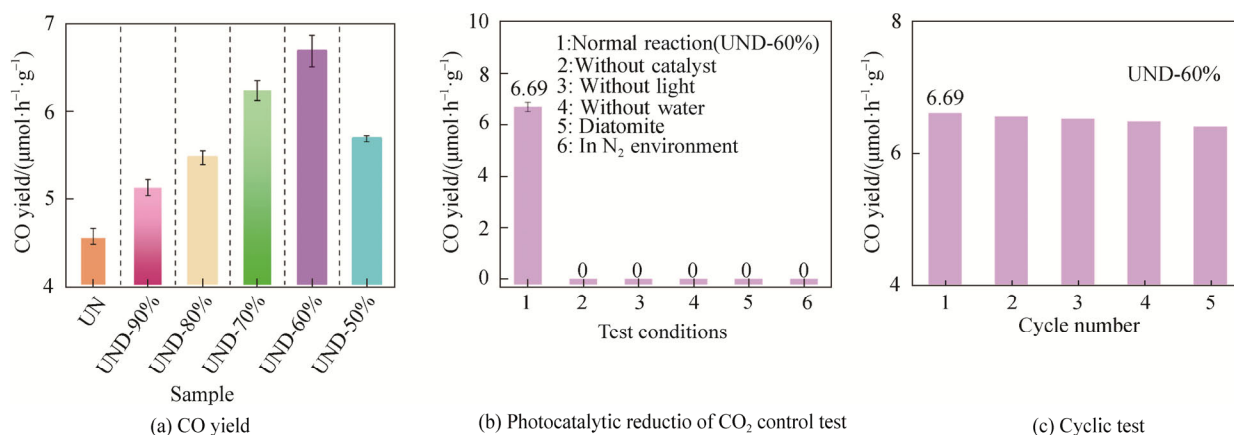


图 6 样品的 CO 产率、光催化 CO_2 还原对照试验、循环测试
Fig. 6 CO yield, photocatalytic reduction of CO_2 control test and cyclic test of samples

并不能提高 UND 的光催化性能,因为过量 DE 的引入导致活性成分整体下降,其中 UND-60%表现出最高的光催化 CO_2 还原性能,其 CO 生成速率达 $6.69 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,与 UN ($4.57 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)相比增加 46%。将 UND-60%的光催化性能与近几年 MOF 基光催化剂进行了比较,结果如表 3 所示。与已报道的其他催化剂相比,UND-60%光催化 CO_2 还原性能较优。

为了分析不同应用环境因素对光催化 CO_2 还原性能的影响,测试了 5 组不同应用条件(无催化剂、无光照、无 H_2O 、DE 代替催化剂、 N_2 代替 CO_2)下材料的性能。由图 6b 可见,在 5 个对照实验中检测到的 CO 产物可忽略不计,这表明 CO 的产生是由光催化剂、光源、 H_2O 和 CO_2 的共同作用实现的。同时也证明了体系内检测到的 CO 源于 CO_2 的还原反应,而非 UND-60%催化材料自身的分解。为了评估 UND-60%的循环稳定性,进行了 5 次循环实验(图 6c)。结果表明,5 次循环后,UND-60%复合材料 CO 的产率均保持在 $6.30 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上,证明复合材料具有良好的循环稳定性。

2.7 反应机理分析

通过原位漫反射傅里叶变换红外光谱(*in-situ*

DRIFTS)测试探究 CO_2 在 UND 复合材料上发生的光还原过程。如图 7 所示,当辐照时间从 0 增加到 120 min 时,在 1550 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处观察到 2 个归属于 $^*COOH$ 基团的吸收峰^[29],其强度增加表明其是 CO_2 光还原为 CO 过程中的中间体。此外,在 1267 、 1286 、 1358 、 1413 cm^{-1} 处出现的吸收峰是 $^*HCO_3^-$ 对称伸缩的特征^[30],表明 CO_2 和 H_2O 分子共吸附到 UND 复合材料上^[31]。在 1318 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 的吸收峰归因于单齿碳酸盐基团($m\text{-CO}_3^{2-}$)的形成^[32],而在 1611 cm^{-1} 的吸收峰则归属于双齿碳酸盐基团($b\text{-CO}_3^{2-}$)^[33]。在 1721 cm^{-1} 处出现的吸收峰归因于羧酸根($^*CO_2^-$)振动,其促进了 $^*COOH$ 的形成^[34]。基于此,提出了 UND-60%复合材料光催化 CO_2 还原的机理: CO_2 和 H_2O 首先吸附在光催化剂的表面上,随后光生电子将 CO_2 分子活化,使其从稳定的线性结构转变为弯曲的阴离子自由基($^*CO_2^-$);活化的 $^*CO_2^-$ 进一步接受 1 个质子和 1 个电子,生成羧酸根中间体($^*COOH$); $^*COOH$ 中间体继续接受 1 个质子和 1 个电子,生成 $^*CO$ 和 H_2O ,这是生成 CO 的关键步骤;生成的 $^*CO$ 分子从催化剂表面脱附生成 CO ,从而完成整个还原过程。

表 3 UND-60%与文献报道其他光催化剂的性能比较

Table 3 Performance comparison of UND-60% with other recently reported photocatalysts

Photocatalyst	Light source	Sacrificial	$v(CO)/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$v(CH_4)/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	Reference
PET@ NH_2 -UiO-66 film	300 W Xe	H_2O	6.63	1.74	[25]
NH_2 -UiO-66/ $CdIn_2S_4$	300 W Xe	H_2O	11.24	2.91	[17]
20%-CdS/Ni-MOF	300 W Xe	H_2O vapor	1.87	0.11	[26]
NH_2 -MIL-125- $Ni_{1.5\%}/Ti$	300 W Xe	TEOA	5.05	0.15	[27]
TiO_2 /UiO-66	300 W Xe	H_2O vapor	1.90	17.90	[28]
UND-60%	300 W Xe	H_2O vapor	6.69		This work

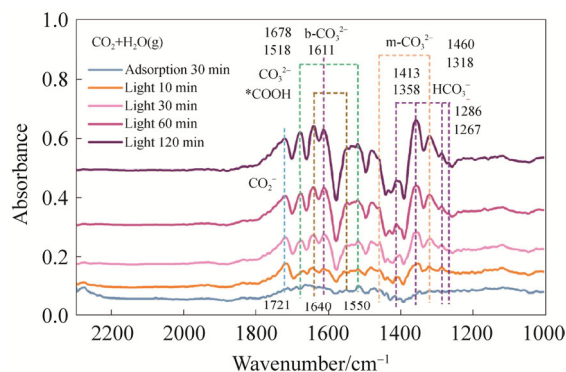


图7 UND-60%光催化 CO_2 还原过程中的原位 FTIR 光谱
Fig. 7 *In-situ* FTIR spectra during the UND-60% photocatalytic reduction of CO_2

3 结论

1) 通过一步水热法实现了 UND 复合材料的制备, 当 UN 的负载量为 60% 时, 所制备的复合材料光催化 CO_2 还原性能最优, 其生成速率达 $6.69 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 是纯 UiO-66- NH_2 ($4.57 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 的 1.46 倍。此外, 循环实验表明 UND 复合材料具有良好稳定性, 经过 5 次循环后 CO 的降解率仍然维持在 $6.30 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上。

2) 相比于纯 UiO-66- NH_2 材料, 硅藻土载体的引入使得复合材料具有适宜的比表面积和孔体积, 同时有助于催化剂分散并暴露出更多反应活性位点, 进而提升了材料对 CO_2 的光还原性能, 且复合材料的光吸收范围与光生载流子的迁移和分离效率得到了有效改善。

3) 利用 *in-situ* DRIFTS 对 UND-60% 复合材料光催化 CO_2 还原过程中表面官能团的动态演变进行了实时监测, 揭示了其光催化反应路径为: $\text{CO}_2 \rightarrow * \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2^- \rightarrow \text{COOH} \rightarrow * \text{CO} \rightarrow \text{CO}$ 。

参考文献:

- [1] QIAN C G, LI C Q, HUANG P, et al. Research progress of CO_2 capture and mineralization based on natural minerals[J]. *Int J Miner Metall Mater*, 2024, 31(6): 1208–1227.
- [2] QIAN C G, WANG Z C, WEN Y, et al. Highly efficient CO_2 capture on acid-treated sepiolite impregnated with mixed polyethyleneimine and diethanolamine[J]. *Green Smart Min Eng*, 2024, 1(4): 363–374.
- [3] 谢昕, 王春辉, 于荣珍, 等. CO_2 干式生物甲烷化试验研究[J]. *能源环境保护*, 2024, 38(3): 109–116.
XIE Xin, WANG Chunhui, YU Rongzhen, et al. *Energy Environ Prot*, 2024, 38(3): 109–116.
- [4] WEI Y X, FU Z Y, MENG Y Z, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue over MIL-100(Fe)/GO composites: A performance and kinetic study[J]. *Int J Coal Sci Technol*, 2024, 11(1): 42.
- [5] WANG X J, ZHAO X L, ZHANG D Q, et al. Microwave irradiation induced UiO-66- NH_2 anchored on graphene with high activity for

photocatalytic reduction of CO_2 [J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 228: 47–53.

- [6] CAVKA J H, JAKOBSEN S, OLSBYE U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(42): 13850–13851.
- [7] MEI Y X, YUAN N C, XIE Y T, et al. Facile fabrication of the direct Z-scheme heterojunction of NH_2 -UiO-66 and CeCO_3OH for photocatalytic reduction of CO_2 to CO and CH_4 [J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 597: 153725.
- [8] LIU H D, CHENG M, LIU Y, et al. Modified UiO-66 as photocatalysts for boosting the carbon-neutral energy cycle and solving environmental remediation issues[J]. *Coord Chem Rev*, 2022, 458: 214428.
- [9] WU H B, LOU X W D. Metal-organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion: Promises and challenges[J]. *Sci Adv*, 2017, 3(12): eaap9252.
- [10] DONG X B, REN B X, ZHANG X W, et al. Diatomite supported hierarchical 2D CoNi_3O_4 nanoribbons as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for atrazine degradation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 272: 118971.
- [11] 张祥伟, 李春全, 郑水林, 等. 热还原法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /高岭石复合材料及其光/过硫酸盐协同催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1337–1346.
ZHANG Xiangwei, LI Chunquan, ZHENG Shuilin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1337–1346.
- [12] 王利剑, 郑水林, 田文杰. 载体对 TiO_2 /硅藻土中 TiO_2 相变及晶粒生长的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(11): 1644–1648.
WANG Lijian, ZHENG Shuilin, TIAN Wenjie. *J Chin Ceram Soc*, 2008, 36(11): 1644–1648.
- [13] 宋安康, 薛彦雷, 范安可, 等. 纳米 TiO_2 -硅藻土复合材料对染料的光催化降解性能[J]. *中国粉体技术*, 2018, 24(1): 69–73.
SONG Ankang, XUE Yanlei, FAN Anke, et al. *China Powder Sci Technol*, 2018, 24(1): 69–73.
- [14] 张育新, 戴兴健, 张臣智, 等. 硅藻土特性、提纯及在生物医药领域中的应用[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(6): 46–56.
ZHANG Yuxin, DAI Xingjian, ZHANG Chenzhi, et al. *Conserv Util Miner Resour*, 2021, 41(6): 46–56.
- [15] ZHANG X W, LI C Q, CHEN T, et al. Enhanced visible-light-assisted peroxymonosulfate activation over MnFe_2O_4 modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /diatomite composite for bisphenol A degradation[J]. *Int J Min Sci Technol*, 2021, 31(6): 1169–1179.
- [16] 李国亭, 高如琴, 王斌斌, 等. 硅藻土催化超声协同降解亚甲基蓝的效能[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(4): 488–492.
LI Guoting, GAO Ruqin, WANG Binbin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(4): 488–492.
- [17] HONG L F, GUO R T, ZHANG Z W, et al. Fabrication of porous octahedron-flowerlike microsphere NH_2 -UiO-66/ CdIn_2S_4 heterojunction photocatalyst for enhanced photocatalytic CO_2 reduction[J]. *J CO₂ Util*, 2021, 51: 101650.
- [18] ZHU P F, CAO H Y, YANG H, et al. One-pot synthesis of Ni(II)-doped UiO-66- NH_2 for enhanced photocatalytic CO_2 reduction to CO with efficient charge transfer[J]. *Appl Surf Sci*, 2024, 652: 159348.
- [19] 崔素萍, 王楠, 郭红霞, 等. 硅藻土/镍锌铁氧体的制备及电磁性能[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(10): 1509–1514.
CUI Suping, WANG Nan, GUO Hongxia, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(10): 1509–1514.
- [20] JIA Y, ZHANG Y, ZHANG X, et al. Novel CdS/PANI/MWCNTs

- photocatalysts for photocatalytic degradation of xanthate in wastewater[J]. Sep Purif Technol, 2023, 309: 123022.
- [21] DONG Z L, ZHOU J X, ZHANG Z J, et al. Construction of a p-n type S-scheme heterojunction by incorporating $CsPbBr_3$ nanocrystals into mesoporous Cu_2O microspheres for efficient CO_2 photoreduction[J]. ACS Appl Energy Mater, 2022, 5(8): 10076–10085.
- [22] VELLINGIRI K, KUMAR P, DEEP A, et al. Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure[J]. Chem Eng J, 2017, 307: 1116–1126.
- [23] WANG B, DE GODOI F C, SUN Z M, et al. Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles[J]. J Colloid Interface Sci, 2015, 438: 204–211.
- [24] KHARADE A K, CHANG S M. Contributions of abundant hydroxyl groups to extraordinarily high photocatalytic activity of amorphous titania for CO_2 reduction[J]. J Phys Chem C, 2020, 124(20): 10981–10992.
- [25] LI P X, YAN X Y, SONG X M, et al. Zirconium-based metal-organic framework particle films for visible-light-driven efficient photoreduction of CO_2 [J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2021, 9(5): 2319–2325.
- [26] XU M Y, SUN C, ZHAO X X, et al. Fabricated hierarchical CdS/Ni -MOF heterostructure for promoting photocatalytic reduction of CO_2 [J]. Appl Surf Sci, 2022, 576: 151792.
- [27] CHEN S Y, HAI G T, GAO H Y, et al. Modulation of the charge transfer behavior of $Ni(II)$ -doped NH_2 -MIL-125(Ti): Regulation of Ni ions content and enhanced photocatalytic CO_2 reduction performance[J]. Chem Eng J, 2021, 406: 126886.
- [28] MA Y J, TANG Q, SUN W Y, et al. Assembling ultrafine TiO_2 nanoparticles on UiO -66 octahedrons to promote selective photocatalytic conversion of CO_2 to CH_4 at a low concentration[J]. Appl Catal B Environ, 2020, 270: 118856.
- [29] WANG F L, HOU T T, ZHAO X, et al. Ordered macroporous carbonous frameworks implanted with CdS quantum dots for efficient photocatalytic CO_2 reduction[J]. Adv Mater, 2021, 33(35): 2102690.
- [30] CHEN Q, ZHANG Y, YOU E M, et al. Accelerated water oxidation kinetics triggered by supramolecular porphyrin nanosheet for robust visible-light-driven CO_2 reduction[J]. Small, 2022, 18(51): 2204924.
- [31] LI X D, SUN Y F, XU J Q, et al. Selective visible-light-driven photocatalytic CO_2 reduction to CH_4 mediated by atomically thin $CuIn_5S_8$ layers[J]. Nat Energy, 2019, 4(8): 690–699.
- [32] SHENG J P, HE Y, HUANG M, et al. Frustrated lewis pair sites boosting CO_2 photoreduction on Cs_2CuBr_4 perovskite quantum dots[J]. ACS Catal, 2022, 12(5): 2915–2926.
- [33] YANG C C, YU Y H, VAN DER LINDEN B, et al. Artificial photosynthesis over crystalline TiO_2 -based catalysts: Fact or fiction [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(24): 8398–8406.
- [34] WU J, LI X D, SHI W, et al. Efficient visible-light-driven CO_2 reduction mediated by defect-engineered $BiOBr$ atomic layers[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(28): 8719–8723.

Preparation and Photocatalytic CO_2 Reduction Performance of $C_{48}H_{30}N_6O_{32}Zr_6$ /Diatomite Composite

CUI Bowen, WEN Yi, QIAN Chenguang, LI Chunquan, YUAN Fang, SUN Zhiming

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Extended Abstract

Introduction UiO -66- NH_2 is used as a photocatalyst for CO_2 reduction, but it still faces some problems such as a narrow light absorption range, easy agglomeration, and a high recombination rate of electron-hole pairs. Various modification strategies (*i.e.*, metal doping, introducing cocatalysts, and constructing heterojunctions with semiconductors) are proposed to enhance their photocatalytic efficiency. Although these methods can effectively improve the performance of the catalysts, the high synthesis cost of MOFs still restricts their practical application. Using widely available and low-cost natural non-metallic minerals as supports to develop high-performance composite catalysts can significantly reduce the production and application costs of catalysts and effectively enhance their application performance. Compared to conventional three-dimensional porous materials, diatomite has abundant active hydroxyl groups on its surface, which are the main reaction sites for surface grafting and coordination, having a good affinity for organic ligands. In addition, the alkaline centers on the surface of diatomite also have a certain catalytic assistance effect. In this paper, a purified diatomite was used as a support, and UiO -66- NH_2 was anchored on the surface and in the pores of diatomite by an one-step hydrothermal method to prepare UiO -66- NH_2 /diatomite composite, thereby providing an idea for the development of low-cost and high-performance photocatalytic CO_2 reduction materials.

Methods In the synthesis of pure UiO -66- NH_2 , $ZrCl_4$ (0.170 g) and 2-aminoterephthalic acid (0.132 g) were dissolved in a mixed solvent of 24 mL of DMF (N,N -Dimethylformamide) and 6 mL of CH_3COOH . After magnetic stirring for 2 h, the solution was transferred to a 100 mL autoclave and reacted at 120 °C for 24 h. After reaction completion, the sample was cooled naturally to room temperature. Subsequently, the product was centrifugally washed for three times with DMF and for three times with C_2H_5OH . Finally, the washed sample was dried in a vacuum oven at 60 °C for 8 h to obtain the UiO -66- NH_2 catalyst, designated as UN (UiO -66- NH_2). In the purification *via* acid leaching, the refined diatomite was employed as a catalyst support. The synthesis method of UND (UiO -66- NH_2 /diatomite) composite was as follows, *i.e.*, a similar method to UN synthesis was employed, with the sole difference at varying masses of diatomite during synthesis. The composites were named as UND-X (where X denotes the theoretical loading of UN).

A 5 mg sample of the photocatalyst was dispersed in 10 mL deionized water. The mixture was vacuum-filtered, and the resulting catalyst-loaded mixed cellulose filter membrane was dried at 40 °C for overnight. The membrane was then positioned in a 115 mL photoreactor with 1 mL deionized water added as a sacrificial agent. High-purity CO₂ (99.999%) served as a feedstock gas. In dark adsorption equilibrium, irradiation was performed using a 300 W xenon lamp (*i.e.*, at $320 \leq \lambda \leq 780$ nm). Gaseous products were quantified by gas chromatography (GC). The product identification was established through retention time matching, with quantification calibrated against standard curves generated with certified gas mixtures. The photocatalytic CO₂ reduction performance was evaluated *via* calculating the yield of reduction products per unit mass of catalyst per unit time.

Results and discussion UiO-66-NH₂/diatomite composite catalysts with different theoretical loadings are prepared by a hydrothermal method. The results indicate that UND-60% composite demonstrates the maximum CO production rate of 6.69 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, which is 46% higher than that of UN (*i.e.*, 4.57 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). In addition, the results of cyclic experiments also demonstrate that UND-60% composite has a superior stability. After five cycles, the production rate of CO remains > 6.30 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. From the images of scanning electron microscopy (SEM) and high resolution transmission electron microscope (HRTEM), octahedral UiO-66-NH₂ particles are uniformly dispersed on the surface and pores of diatomite. Based on the energy dispersive spectrometer (EDS) elemental mapping images, the presence of Si, O, and Zr elements in the composite indicates the effective preparation of UND-60% composite. According to the X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, the increased surface hydroxyl groups in the UND-60% composite, stemming from the abundant hydroxyl groups on diatomite, enhance its photocatalytic CO₂ reduction performance. The results of ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) spectra, fluorescence spectra, electrochemical impedance spectra, transient photocurrent response spectra and Mott-Schottky curves indicate that UND-60% composite broadens the absorption range of the solar spectrum, and diatomite introduces an promoted separation efficiency of photogenerated carriers, thus improving the photocatalytic performance.

The results of *In-situ* DRIFTS reveal the photocatalytic CO₂ reduction mechanism in the UND-60% composite, *i.e.*, CO₂ and H₂O adsorb onto the photocatalyst surface, where photo-generated electrons activate CO₂ to form bent anionic radicals (*CO₂⁻). Subsequently, *CO₂⁻ undergoes proton-coupled electron transfer to generate a carboxylate intermediate (*COOH), follows by further protonation and reduction to yield *CO and H₂O. This *CO formation step is rate-limiting. Finally, *CO desorbs from the catalyst surface as gaseous CO, completing the reduction pathway.

Conclusions The UiO-66-NH₂/diatomite composite was synthesized by a one-step hydrothermal method. UND-60% composite demonstrated a superior photocatalytic CO₂ reduction performance, achieving a CO generation rate of 6.69 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. This represented a 1.46-fold enhancement over pristine UiO-66-NH₂ (4.57 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). The results of cyclic testing indicated a superior photostability of the composite. Compared to pure UiO-66-NH₂, diatomite incorporation imparted an optimized specific surface area and pore structure, while enhancing catalyst dispersion. This synergistic effect exposed additional active sites and facilitated an improved CO₂ photoreduction performance. Furthermore, the composite had an expanded light absorption range and enhanced photoinduced charge carrier separation efficiency. The results of *In-situ* DRIFTS analysis on the UND-60% composite revealed the dynamic evolution of surface functional groups during CO₂ photoreduction, establishing the reaction pathway: CO₂ → *CO₂ → CO₂⁻ → COOH → *CO → CO. These findings could provide valuable insights for designing cost-effective photocatalytic systems for CO₂ reduction.

Keywords diatomite; photocatalytic carbon dioxide reduction; metal organic framework; composite