

# Ru 单原子负载 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的制备及其 光催化固氮性能研究

李 丽<sup>1,2</sup>, 余 愿<sup>1</sup>, 孙东峰<sup>1</sup>, 许并社<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 材料原子分子科学研究所, 陕西 西安 710021)

(2. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 采用固相原位还原法成功合成了负载钌(Ru)单原子的石墨相氮化碳( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ )催化剂。研究表明, Ru以单原子形式分散在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料表面上, Ru的负载使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的3-s-三嗪单元结构的有序度降低, 通过傅里叶变换红外吸收光谱(FTIR)测试分析可知催化剂中含有氰基, 氰基导致了分子结构缺陷。Ru和氰基均为电子受体, 可加速光生电子的转移并作为催化活性位点。负载Ru单原子后, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收范围变宽, 光吸收强度增强, 使得Ru单原子负载 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有良好的光催化活性, 光催化固氮效率高达 $113.23 \mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 是单相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的2.7倍。同时, Ru原子负载的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 还显示出很好的稳定性, 经5次循环实验后光催化固氮效率仍能维持在 $106.75 \mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。此外, 通过光致发光光谱(PL)、电化学阻抗谱(EIS)等表征手段探究了Ru单原子 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化固氮机理, 其中氮气、超纯水和光照是使催化剂发挥光催化固氮作用的必要条件。

**关键词:** Ru单原子;  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ; 氰基基团; 光催化固氮

中图分类号: O643.36; O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2021)03-0234-07

## Ruthenium Single Atoms Supported on Graphitic Carbon Nitride for Nitrogen Photofixation

LI Li<sup>1,2</sup>, YU Yuan<sup>1</sup>, SUN Dongfeng<sup>1</sup>, XU Bingshe<sup>1</sup>

(1. Materials Institute of Atomic and Molecular Science, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

(2. School of Materials Science & Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China.)

**Abstract:** A catalyst of graphitic carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) loaded with ruthenium (Ru) single atoms was synthesized by the method of solid phase *in-situ* reduction successfully. The results showed that Ru was dispersed on the surface of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  as single atoms, and the loading of Ru reduced in-plane repeating units of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Through the analysis of FTIR, it was found that there were cyano groups in the catalyst, which led to the molecular structural defect. Both Ru atoms and cyano groups were electron acceptors, which could accelerate the transfer of photogenerated electrons and acted as photocatalytic active sites. After loading with Ru atoms, the light absorption range of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  was widened and the absorption intensity was enhanced. Thus, the catalyst had excellent activity. Its photocatalytic nitrogen fixation efficiency was as high as  $113.23 \mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 2.7 times that of the bare  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  catalyst. Meanwhile, the catalyst of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  supported by Ru atoms also showed good stability, and the photocatalytic nitrogen fixation efficiency remained at  $106.75 \mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  after five cycles. In addition, the photocatalytic nitrogen fixation mechanism of the catalyst was investigated by PL, EIS and other characterization methods, in which nitrogen, ultrapure water and illumination were necessary conditions for the photocatalytic nitrogen fixation of the catalyst.

**Key words:** Ru single atoms;  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ; cyano groups; nitrogen photofixation

收稿日期: 2021-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21972103); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2019JQ-276); 陕西科技大学科研启动基金项目(2018XSGG-04, 2019BJ-02)

第一作者: 李 丽, 女, 1995年生, 硕士研究生

通讯作者: 余 愿, 男, 1974年生, 教授, 博士生导师,  
Email: yuyuan@sust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202102002

## 1 前 言

氨( $\text{NH}_3$ )是工农业生产中必不可少的化学物质, 在人类文明进程中起着非常重要的作用。自然界存在的固氮方法产生的氨产量无法满足工农业发展的需求, 因此需要通过人工方法合成氨。目前最常用的人工方法是

Haber-Bosch 法, 它是一个高能耗、高二氧化碳排放的工业氨合成方法<sup>[1-3]</sup>。随着科学技术的进步与社会发展的需要, 寻求低能耗、对环境友好的人工合成氨新方法成为发展趋势。光催化固氮可以在常温常压温和条件下以清洁的太阳能为能源, 通过催化剂的作用在水溶液中将氮气(N<sub>2</sub>)催化转化为氨, 副产物为氧气, 整个反应过程清洁无污染, 是一种绿色、理想的氨合成方法<sup>[4-6]</sup>。

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>作为一种无机非金属半导体光催化材料, 其合适的禁带宽度和导带、价带位置使其能够满足光催化固氮对催化剂的能带要求<sup>[7-9]</sup>。此外, 合成 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的原料来源广泛、价格低廉, 且其合成工艺简单, 深受研究者的青睐。然而, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中光激发生成的光生电子-空穴易复合, 活性位点较少, 使它的光催化固氮能力受到限制。之前的报道证实, 在催化剂表面负载 Ru, Au 等贵金属纳米颗粒可以加速光生电子的转移, 提高催化剂的电子-空穴分离效率, 同时也可以作为光催化反应的活性位点<sup>[10-12]</sup>。但贵金属原料价格昂贵, 阻碍了其应用。若使金属以最小的尺寸极限分散在催化剂表面, 用单个金属原子作为反应活性位点, 不仅减少了贵金属原料的使用, 而且能够提高催化剂的催化活性和总原子利用率<sup>[13-15]</sup>。目前关于 Ru 单原子的报道相对较少<sup>[16-18]</sup>, 关于将其应用于光催化固氮的研究也较少。Liu 等<sup>[18]</sup>报道了一种在富含氧空位的 TiO<sub>2</sub> 纳米片上负载 Ru 单原子的合成方法, 利用该方法合成的样品光催化固氮效率为 56.3 μg · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>。本研究采用固相原位还原法直接在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 载体上合成 Ru 单原子, 并用于光催化固氮反应研究, 通过不同实验条件下催化剂的产氨能力测试, 探讨了负载 Ru 单原子 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂表面的光催化固氮机理。

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯, 未做进一步处理而直接使用。

实验所用仪器如下: 德国布鲁克 D8-Discover 型 X 射线粉末衍射仪; 日立 SU8100 场发射扫描电子显微镜; 日本电子 JEM-2100 Plus 透射电子显微镜; 日本电子 JEM-ARM300F 双球差校正透射电子显微镜; 安捷伦 Cary 5000 紫外可见分光光度计; 德国布鲁克 Vertex 70 红外光谱仪; 英国爱丁堡 FS5 荧光光谱仪; 瑞士万通 PGSTAT302N 电化学工作站; 北京中教金源科技有限公司 CEL-SPH2N-D5 封闭光催化反应系统; 北京中教金源科技有限公司 CEL-HXF300 氙灯系统; 瑞士万通 930 Compact 智能型集成离子色谱。

### 2.2 催化剂的制备

将 10 g 双氰胺分散在 150 mL 超纯水中, 在 115 °C 油浴中搅拌, 得到均匀的混合水溶液。移取 7.5 mL 冰醋酸缓慢滴入上述水溶液, 调整溶液的 pH 值, 在 115 °C 的油浴中继续搅拌使溶液中水分蒸发得到固体。再将所得的固体在 60 °C 的烘箱中干燥得到酸性的白色中间产物。称取 2.5 g 中间产物, 加入一定量的 RuCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O (0.03, 0.05, 0.1 mmol) 研磨均匀, 将其转入带盖瓷舟中放入管式炉煅烧。在氩气(Ar)气氛下, 以 2.3 °C/min 的速度升温至 550 °C 保持 4 h, 然后以 5 °C/min 的速度降至室温。根据 Ru 负载量由低到高, 煅烧后的固体颜色呈浅棕到深棕色, 将煅烧后的固体研磨即得到 Ru 原子修饰的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品, 分别标记为 Ru-CCN-0.03、Ru-CCN-0.05 和 Ru-CCN-0.1。对照组在研磨过程中不添加 RuCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O, 将白色中间产物直接在 Ar 气氛下煅烧, 煅烧条件与上述条件相同, 所得的样品作为对比样, 标记为 Ru-CCN-0。

### 2.3 光催化固氮测试

以 N<sub>2</sub> (纯度 ≥ 99.9%) 为氮源, 超纯水为质子源, 300 W 氙灯为光源。在所有光催化反应溶液中不添加任何其他试剂, 例如空穴牺牲剂和助催化剂。测试过程如下: 将 50 mg 催化剂和 50 mL 超纯水加入光催化反应器中超声分散, 之后将反应器连接到光催化反应系统, 打开冷却循环水系统保证反应系统温度恒定, 打开真空泵对体系进行抽真空处理。待抽真空完毕后关闭真空泵和抽气阀使系统形成密闭空间。打开进气阀通入一定量的氮气, 暗反应 30 min, 使氮气在水溶液中建立吸附-脱附平衡。30 min 后, 打开氙灯, 光照固定时间间隔后用带有针头过滤器的注射器抽取反应体系中的溶液, 将其注入离子色谱测定溶液中铵根离子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)的浓度。在整个测试过程中, 需要用磁力搅拌器不断搅拌溶液, 使催化剂均匀地分散在溶液中。此外, 需注意反应体系中氮气的气压变化, 适时补充氮气。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

图 1 给出了不同 Ru 单原子负载量煅烧样品的 XRD 图谱。不添加 Ru 时获得的催化剂 Ru-CCN-0 表现出明显的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 特征峰。13.3° 和 27.0° 的衍射峰分别对应于 (100) 和 (002) 晶面的衍射。其中, (100) 晶面的衍射峰反映了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中 3-s-三嗪单元的面内结构堆积, (002) 晶面的衍射峰反映了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料典型的中间层结构。从图 1 可以看出, 随着 Ru 负载量的增加, Ru-CCN-0.03 和 Ru-CCN-0.05 中 (100) 晶面对应的特征峰强度降低, 表明 g-

$C_3N_4$  中面内结构排列有序度降低, 重复单元减少<sup>[19]</sup>。这是由于 Ru 原子负载与  $g-C_3N_4$  合成过程同步完成, Ru 原子对  $g-C_3N_4$  分子结构产生了影响。而 Ru-CCN-0.1 的 (100) 晶面特征峰明显, 峰位置却向低角度方向轻微位移, 这是由于 Ru 单原子易团聚, 在 Ru 添加量多时, 合成过程中易形成 Ru 原子簇, Ru 原子簇挤占在  $g-C_3N_4$  材料 (100) 晶面间, 减少了 Ru 成键对  $g-C_3N_4$  环形分子链的作用, 只是略微增大了 (100) 晶面间距。不同 Ru 负载量的样品 (002) 晶面特征峰位置均未发生改变, 说明负载 Ru 单原子不会对  $g-C_3N_4$  材料层间距产生影响。在所有负载 Ru 的  $g-C_3N_4$  催化剂的 XRD 图谱中, 均没有 Ru 或  $RuO_2$  晶体结构的特征峰, 说明催化剂中没有 Ru 纳米颗粒形成<sup>[20]</sup>, Ru 也没有发生氧化。

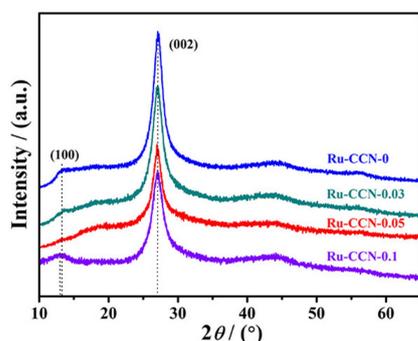


图 1 不同 Ru 负载量催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of catalysts with different amount of Ru loaded

### 3.2 微观结构分析

从图 2a 和 2c 可以看到 Ru-CCN-0 是由多片层堆叠形成的块状结构。图 2b 和 2d 显示 Ru-CCN-0.05 是多孔的层状结构。负载 Ru 原子后的催化剂形貌主体没有发生改变, 保持了原有的层状结构, 只是层上出现大小不一的孔, 使材料结构变得疏松, 能够增大催化剂的比表面积, 有利于催化剂表面的反应。在 Ru-CCN-0.05 的 SEM 照片中除  $g-C_3N_4$  的形貌外, 样品表面没有其他形貌或颗粒呈现。若 Ru 以纳米颗粒 (一般粒径为 2~4 nm) 的形式存在, 则可以在 TEM 照片中显示出来<sup>[11]</sup>, 因此排除 Ru 纳米颗粒的存在。图 2e 左上角是 Ru-CCN-0.05 在双球差校正透射电镜 STEM 模式下得到的高角度的环形暗场 (HAADF-STEM) 照片, 根据 C, N, Ru 的元素分布, 可见 Ru 原子散乱分布在  $g-C_3N_4$  基底上且没有明显的团聚。图 2f 所示为具有原子分辨率的 Ru-CCN-0.05 的像差校正 HAADF-STEM (AC HAADF-STEM) 照片。因为相比 C 和 N, Ru 具有更高的原子序数, 图中的小亮点为 Ru 原子<sup>[16-18]</sup>。此外, 在 AC HAADF-STEM 照片中未观察到 Ru 纳米团簇或纳米颗粒, 表明 Ru 以单原子形式分布在  $g-C_3N_4$  上。说明用本实验方法成功合成了负载 Ru 单原子

的  $g-C_3N_4$  催化剂。

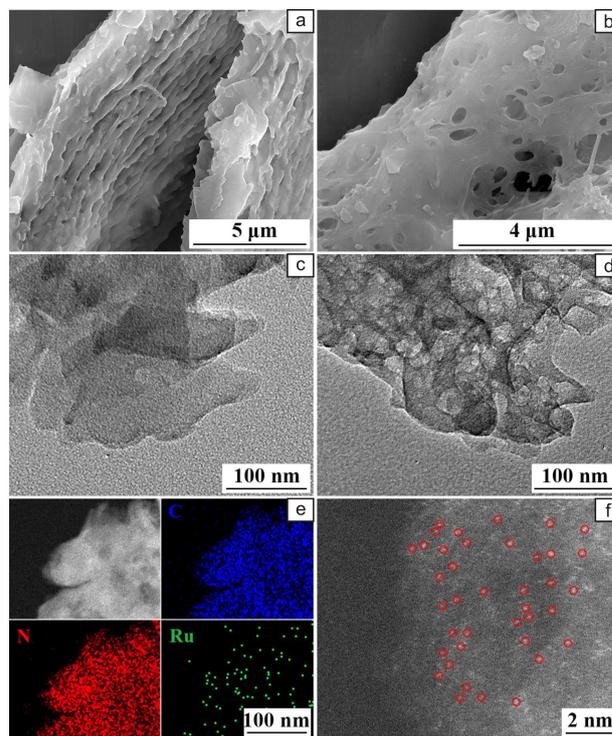


图 2 Ru-CCN-0 (a) 和 Ru-CCN-0.05 (b) 的 SEM 照片; Ru-CCN-0 (c) 和 Ru-CCN-0.05 (d) 的 TEM 照片; Ru-CCN-0.05 的 HAADF-STEM 照片和此区域对应的元素分布 EDS 面扫图谱 (e) 以及像差校正 HAADF-STEM 照片 (f)

Fig. 2 SEM images of Ru-CCN-0 (a) and Ru-CCN-0.05 (b); TEM images of Ru-CCN-0 (c) and Ru-CCN-0.05 (d); HAADF-STEM and corresponding elemental mapping images of Ru-CCN-0.05 (e); aberration-corrected (AC) HAADF-STEM images of Ru-CCN-0.05 (f)

### 3.3 傅里叶变换红外吸收光谱分析

以干燥的溴化钾 (光谱纯) 为载体, 测试了催化剂的傅里叶变换红外吸收光谱 (FTIR) 图, 如图 3a 所示。804  $cm^{-1}$  处是  $g-C_3N_4$  3-s-三嗪单元的振动吸收峰<sup>[21]</sup>, 1000~1800  $cm^{-1}$  的一组吸收峰是由  $g-C_3N_4$  分子链中的 C-N 环 (包括 C—N 和 C=N 键) 振动形成的<sup>[22]</sup>。随着 Ru 原子负载量增大, Ru-CCN-0.03 和 Ru-CCN-0.05 在 804  $cm^{-1}$  和 1000~1800  $cm^{-1}$  的振动吸收峰减弱, 说明所制备催化剂的 3-s-三嗪单元受到 Ru 负载的影响, 这与 XRD 分析得出的结论一致。而 Ru-CCN-0.1 中由于 Ru 添加量多, Ru 原子团聚减少了 Ru 对  $g-C_3N_4$  分子链合成的影响,  $g-C_3N_4$  材料分子结构完整, 804  $cm^{-1}$  和 1000~1800  $cm^{-1}$  表现出较强的振动吸收峰。2100~2250  $cm^{-1}$  出现的振动吸收峰属于氰基基团<sup>[23]</sup>, 氰基的出现会导致  $g-C_3N_4$  中某些分子结构缺陷<sup>[24-26]</sup>。图 3b 是氰基振动吸收峰的放大图, 未负载 Ru 单原子的 Ru-CCN-0 中氰基基团的振动吸收峰峰

位中心在 2174 cm<sup>-1</sup>, 与负载 Ru 单原子的样品相差较大。Ru 单原子负载量较少时, Ru-CCN-0.03 中氰基振动吸收峰的峰面积较小。而 Ru-CCN-0.05 中氰基的振动吸收峰最明显, 说明催化剂中分子结构缺陷最多, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 3-s-三嗪单元受到影响, 面内结构有序度下降最明显。Ru-CCN-0.1 中虽然也检测到了氰基基团的存在, 但是由于 XRD 和 FTIR 图谱结果显示在 Ru-CCN-0.1 中 Ru 原子对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 分子结构无影响, 因此这里的氰基可能与 Ru 原子簇一起通过其他键合方式存在于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料的 (100) 晶面间, 并不造成材料缺陷。

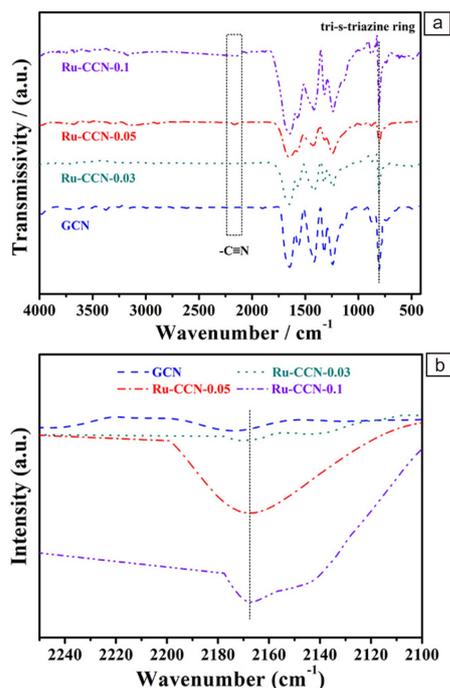


图3 不同 Ru 负载量催化剂的 FTIR 图谱(a) 及氰基 (-C≡N) 振动吸收峰的放大图谱(b)

Fig. 3 FTIR spectra (a) and magnified diagrams of cyano groups (-C≡N) vibration absorption peaks (b) of catalysts with different amount of Ru loaded

### 3.4 光吸收性能

为探究负载 Ru 单原子对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光吸收能力的影响, 对所有催化剂进行了紫外可见 (UV-vis) 吸收光谱测试, 如图 4 所示。从图中可以看出, Ru-CCN-0 光吸收边在 633 nm, 属于可见光区。随着 Ru 负载量的增加, 催化剂的光吸收边明显红移, 禁带宽度变小, 能利用更长波长的可见光, 即催化剂能被较低能量的光激发生成光生载流子, 有利于光催化反应。

### 3.5 光催化固氮性能

不使用空穴牺牲剂, 以超纯水为介质使催化剂在光的作用下催化 N<sub>2</sub> 反应生成 NH<sub>3</sub>, 再通过检测溶于超纯水中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度来评判不同样品的光催化固氮能力。图 5a

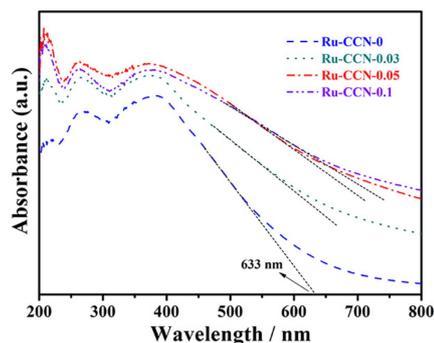


图4 不同 Ru 负载量催化剂的 UV-vis 吸收光谱

Fig. 4 UV-vis spectra of catalysts with different amount of Ru loaded

给出了不同催化剂的光催化固氮生成的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度随时间变化图, 可以反映其光催化固氮性能。在无光照时, 所有样品光催化反应溶液中均未检测到 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。打开光源后, 随着光照时间的延长, 反应体系中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度持续稳定增长, 说明催化剂必须在光照条件下才能发挥它的光催化固氮作用。在所有催化剂中, Ru-CCN-0.05 体系中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度增长速率最大, 光催化固氮效果最好。光照 2 h, Ru-CCN-0、Ru-CCN-0.03、Ru-CCN-0.05 和 Ru-CCN-0.1 的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 生成速率分别为 41.88, 80.46, 113.23 和 88.39 μg · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>。Ru-CCN-0.05 的光催化固氮速率是未负载 Ru 单原子催化剂 Ru-CCN-0 的 2.7 倍。结合表征结果可知, 这与 Ru-CCN-0.05 中活性位点增加以及光吸收能力增强有关, 继续增加 Ru 的负载量 (Ru-CCN-0.1), 会导致 Ru 的团聚, 反而会导致固氮能力下降。光照条件下驱动 N<sub>2</sub> 还原为 NH<sub>3</sub> 发生在催化剂的导带位置, 主要利用光激发生成的光生电子。Ru 单原子和氰基均为电子受体, 可作为光催化固氮的反应活性中心。此外, Ru-CCN-0.05 的光吸收强度变大, 光吸收范围变宽, 能利用更多的光能, 增强光催化反应。

图 5b 是 Ru-CCN-0.05 的光催化固氮循环实验结果, 每次循环光照 2 h, 循环 5 次之后催化剂的光催化固氮能力没有明显的下降, 固氮速率维持在 106.75 μg · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>, 说明 Ru-CCN-0.05 具有较好的光催化固氮稳定性。

### 3.6 光催化机理分析

图 6a 是 Ru-CCN-0 和 Ru-CCN-0.05 的光致发光光谱 (PL) 图。在 367 nm 的激发波长下, 样品的荧光发射峰出现在 484 nm。相比于 Ru-CCN-0, Ru-CCN-0.05 的荧光发射强度降低, 说明 Ru-CCN-0.05 中光生载流子的分离效率变高, 光生电子和空穴能够更多地转移到催化剂表面参与光催化反应。在 Ru-CCN-0.05 中, 作为电子受体的 Ru 单原子和氰基能够捕获光生电子, 抑制催化剂内部光生电子和空穴复合。此外, Ru 单原子的引入能够加速光生电子转移, 增大光生载流子的分离效率。在电化学

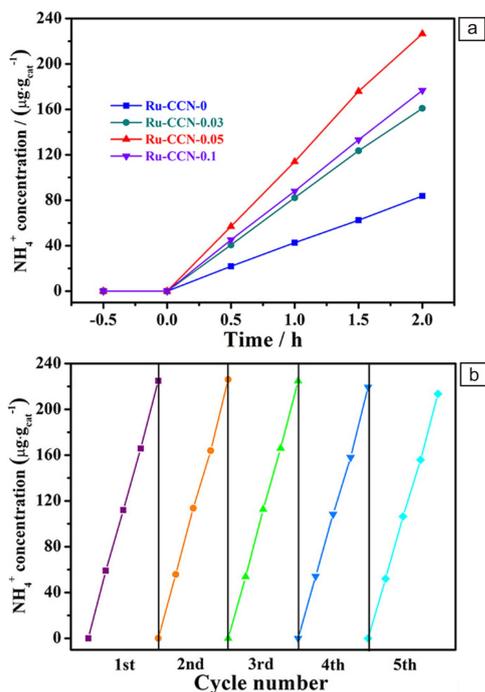


图5 不同Ru负载量催化剂的光催化固氮性能图(a)及Ru-CCN-0.05的光催化固氮循环实验结果(b)

Fig. 5 Photocatalytic nitrogen fixation performance of catalysts with different amount of Ru loaded (a), cycle experiment of Ru-CCN-0.05 (b)

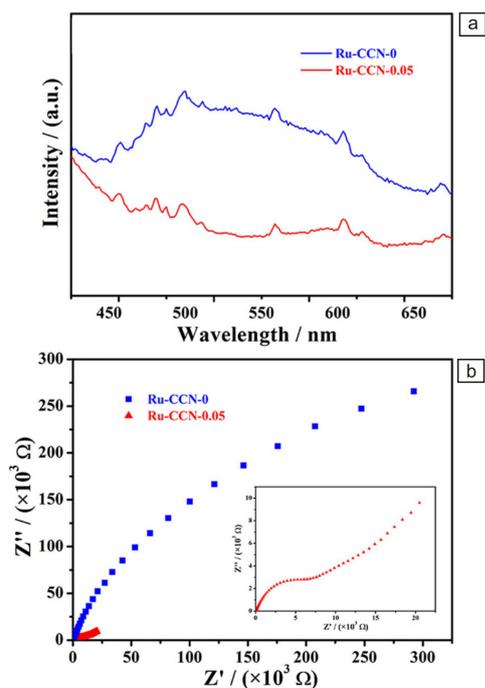


图6 Ru-CCN-0和Ru-CCN-0.05的PL谱图(a)及EIS图谱(b)

Fig. 6 PL (a) and EIS spectra (b) of Ru-CCN-0 and Ru-CCN-0.05  
阻抗谱(EIS)图中, 高频区的圆弧半径能够反映出催化剂电荷转移电阻的大小, 圆弧半径越小说明催化剂的电荷转移电阻越小。图6b是Ru-CCN-0和Ru-CCN-0.05的

EIS图谱。其中, Ru-CCN-0.05的圆弧半径明显小于Ru-CCN-0, 表明Ru-CCN-0.05催化剂的电荷转移电阻减小, 光生电子转移速度比Ru-CCN-0快, 使光生电子可以更快地转移至活性位点而不是与空穴发生复合。

光催化将 $\text{N}_2$ 还原为 $\text{NH}_3$ 的过程的化学方程式如式(1)<sup>[27-29]</sup>:



为了探究Ru单原子负载 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化固氮反应机理, 进行了以实验条件D为参照的单一变量的不同实验条件下Ru-CCN-0.05的光催化固氮能力测试, 如图7所示。以 $\text{N}_2$ 为气源, 在无任何添加剂的超纯水中进行的光催化固氮反应条件记为实验条件D。按照图中A、B和C所示的反应条件, 光照后反应溶液中均未检测到 $\text{NH}_4^+$ 。实验条件A是以Ar(纯度 $\geq 99.9\%$ )为气源的反应, 对比正常条件D时Ru-CCN-0.05催化剂的光催化固氮效率, 说明光催化固氮反应的氮来自 $\text{N}_2$ 而不是催化剂本身, 催化剂在反应过程中只起催化作用。实验条件B用N,N-二甲基甲酰胺(DMF)取代超纯水, DMF是非质子溶剂, 不能提供 $\text{H}^+$ 。对比实验条件D可知, 在反应体系中, 超纯水不仅作为反应介质, 同时也为光催化固氮反应提供 $\text{H}^+$ 。实验条件C将超纯水更换为能够捕获光生电子的 $\text{AgNO}_3$ 水溶液, 由于催化剂表面直接与溶液接触, 转移至催化剂表面的光生电子被 $\text{AgNO}_3$ 捕获而无法激活吸附的 $\text{N}_2$ 分子发生反应。对比实验条件D可知, 光催化固氮反应离不开光激发后跃迁至导带再转移至催化剂表面的光生电子。因此, Ru单原子负载 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化固氮机理符合上述反应式。

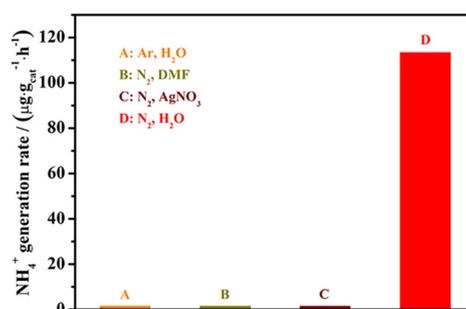


图7 以实验条件D为参照的单一变量的不同实验条件下Ru-CCN-0.05的光催化固氮性能测试结果

Fig. 7 Photocatalytic nitrogen fixation efficiency under different experimental conditions of Ru-CCN-0.05

综合催化剂的表征测试与机理分析, 图8为负载Ru单原子的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化固氮机理示意图。经光照后, 电子被激发, 由价带跃迁至导带, 并在价带留下光生空穴。光生电子和空穴迁移至催化剂表面。 $\text{H}_2\text{O}$ 分子在光生空穴的作用下氧化为 $\text{H}^+$ 和 $\text{O}_2$ 。而光生电子激活吸附在

催化剂表面的  $\text{N}_2$  分子与  $\text{H}^+$  反应生成  $\text{NH}_3$ 。负载 Ru 单原子的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  导电性增强, 光生电子可快速转移至  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  分子结构中的氰基缺陷和 Ru 单原子上, 以此为催化活性中心进行反应, 减少光生载流子复合。此外,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  分

子结构空间较大, 为  $\text{N}_2$  分子提供了较为自由的穿梭和反应空间, 使更多的  $\text{N}_2$  分子可到达活性中心参与固氮反应。因此, 负载 Ru 单原子的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  表现出良好的光催化固氮效果。

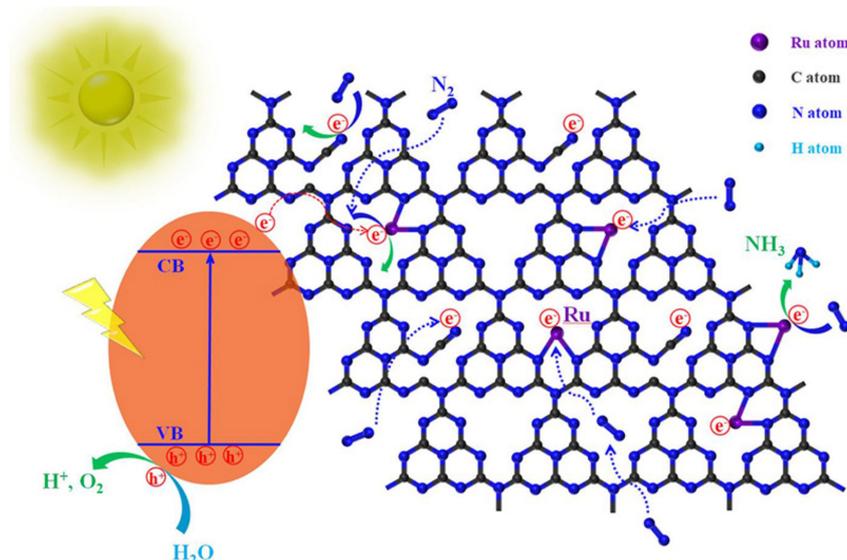


图8 Ru 单原子负载  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的光催化固氮机理示意图

Fig. 8 The possible photocatalytic nitrogen fixation mechanism of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  loaded with Ru single atoms

## 4 结 论

利用固相原位还原法成功合成 Ru 单原子负载  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  催化剂。将 Ru 的可能存在形式排除后, 结合元素分布和像差校正 HAADF-STEM 图表明 Ru 以单原子的形式分散排布在  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  材料上。SEM 和 TEM 结果表明, 负载 Ru 单原子的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  仍保持  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  材料原有的层状结构, 只是片层上有不规则的多孔存在。通过 XRD 和 FTIR 分析可知,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的结构有序度降低, 结合 FTIR 中出现的氰基, 可知催化剂分子结构存在缺陷, 缺陷是 3-s-三嗪单元上的氰基。UV-vis 谱图表明负载 Ru 单原子后的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  光吸收强度增大, 光吸收范围变宽。在所有负载 Ru 原子的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  样品中, Ru-CCN-0.05 的光催化固氮性能最好且具有良好的光催化固氮稳定性。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  表面的 Ru 单原子和氰基基团作为电子受体可加速光生电子的转移和利用, PL 和 EIS 图说明相比未负载 Ru 的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  样品, Ru 单原子负载  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的光生载流子分离效率提高。

## 参考文献 References

- [1] NISHIBAYASHI Y, SAITO M, UEMURA S, *et al.* Nature[J], 2004, 428 (6980): 279–280.
- [2] LI H, MAO C L, SHANG H, *et al.* Nanoscale[J], 2018, 10(33): 15429–15435.
- [3] LIANG H Y, LI J Z, TIAN Y W. RSC Advances[J], 2017, 7: 42997–43004.
- [4] SCHRAUZER G N, GUTH T D. ChemInform[J], 1978, 9(6): 7189–7193.
- [5] MALATO S, BLANCO J, VIDAL A, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2002, 37(1): 1–15.
- [6] LI R G. Chinese Journal of Catalysis[J], 2018, 39(7): 1180–1188.
- [7] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, *et al.* Nature Materials[J], 2008, 8(1): 76.
- [8] DONG G H, HO W, WANG C Y. Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(46): 23435–23441.
- [9] MA H, SHI Z Y, LI Q, *et al.* Journal of Physics and Chemistry of Solids[J], 2016, 99: 51–58.
- [10] IDE Y, MATSUOKA M, OGAWA M. Journal of the American Chemical Society[J], 2010, 132(47): 16762–16764.
- [11] AWATI A, MAIMAITI H, WANG S, *et al.* Science of the Total Environment[J], 2019, 695: 133865. 1–133865. 10.
- [12] CAUX M, MENARD H, SALIK Y A, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2019, 21(29): 15974–15987.
- [13] GAO G P, JIAO Y, WACLAWIK E R, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2016, 138(19): 6292–6297.
- [14] QIAO B T, WANG A Q, YANG X F, *et al.* Nature Chemistry[J], 2011, 3: 634–641.
- [15] XIN P Y, LI J, XIONG Y, *et al.* Angewandte Chemie-International Edition[J], 2018, 57(17): 4642–4646.

- [16] TIAN S B, WANG Z Y, GONG W B, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2018, 140(36): 11161–11164.
- [17] TAO H C, CHOI C, DING L X, *et al.* Chem [J], 2019, 5(1): 204–214.
- [18] LIU S Z, WANG Y J, WANG S B, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2019, 7(7): 6813–6820.
- [19] XUE Y, GUO Y, LIANG Z, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2019, 556: 206–213.
- [20] YU B, LI H, WHITE J, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 30(6): 1905665.
- [21] WEN Y, QU D, AN L, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering [J], 2018, 6(4): 5342–5348.
- [22] DING J, XU W, WANG H, *et al.* Applied Catalysis B Environmental [J], 2018, 221: 626–634.
- [23] TAN H, GU X M, KONG P, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2018, 242: 67–75.
- [24] YU H, SHI R, ZHAO Y, *et al.* Advanced Materials [J], 2017, 29: 1605148.
- [25] TAO S, LU S, GENG Y, *et al.* Angewandte Chemie-International Edition[J], 2018, 57(9): 2393–2398.
- [26] HE K, XIE J, LIU Z Q, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(27): 13110–13122.
- [27] WANG H, BU Y D, WU G, *et al.* Dalton Transactions [J], 2019, 48(31): 11724–11731.
- [28] DIARMAND-KHALILABAD H, HABIBI-YANGJEH A, SEIFZADEH D, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(2): 2542–2555.
- [29] WU G, GAO Y, ZHENG B H. Ceramics International[J], 2016, 42(6): 6985–6992.

(编辑 张雨明)