

# MCM-41/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 复合材料的 制备及其光催化还原 CO<sub>2</sub> 性能

江雨婷, 徐红, 钟毅, 毛志平, 张琳萍\*

(生态纺织教育部重点实验室, 东华大学化学与化工学院, 上海 201620)

**摘要:**采用水热法将分子筛 MCM-41 与光催化剂 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 复合制备了 MCM-41/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 复合光催化剂(NMM), 用于光催化还原 CO<sub>2</sub>。借助 XRD、BET、SEM-EDS、UV-Vis DRS、PL、XPS 等分析手段对催化剂的微观结构进行详细的分析和表征, 解析了催化剂理化性质对催化活性的影响, 明确了在 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 催化剂中掺杂 MCM-41 对 CO<sub>2</sub> 还原为甲酸产量提升有积极作用。实验结果表明, 在光照 5 h 后, 在水溶液中未添加牺牲剂的条件下, 10% MCM-41 添加量的 10% NMM 将 CO<sub>2</sub> 还原为甲酸的产量为 109.11 μmol/g, 是纯 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 的 5 倍(21.78 μmol/g); 添加牺牲剂 TEOA 后 10% NMM 的甲酸产量为 132.78 μmol/g, 是纯 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 的 4 倍(33.67 μmol/g)。催化剂在 2 种溶液体系中重复使用 3 次后, 仍保持很高的催化活性。

**关键词:** MCM-41/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe); 光催化还原; CO<sub>2</sub>; 甲酸

**中图分类号:** TQ426

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2024)S2-0155-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.029

## Preparation of MCM-41/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) composite and its activity for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>

JIANG Yu-ting, XU Hong, ZHONG Yi, MAO Zhi-ping, ZHANG Lin-ping\*

(Key Laboratory of Eco-Textiles of the Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** MCM-41 molecular sieve is mixed with NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe), a MOF photocatalyst, to prepare MCM-41/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) (NMM) composite photocatalyst through a hydrothermal method, which is used for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. The microstructure of the prepared composite photocatalyst is characterized by means of XRD, BET, SEM-EDS, UV-Vis DRS, PL, XPS and other analytical tools, the influence of the physicochemical properties of the catalyst on the catalytic activity is resolved. The doping of MCM-41 on NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) leads to a positive effect on the enhancement of CO<sub>2</sub> reduction to HCOOH. Experimental results show that HCOOH yield reaches 109.11 μmol·g<sup>-1</sup> after 5 h of light exposure over 10%-NMM catalyst in water solution without sacrificial agent added, which is around five times that over pure NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe). HCOOH yield over 10%-NMM with TEOA as sacrificial agent reaches 132.78 μmol·g<sup>-1</sup>, which is 4 times that (33.67 μmol·g<sup>-1</sup>) over pure NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe). The prepared photocatalyst remains high catalytic activity after it has been used for 3 times recycle in both solvent systems.

**Key words:** MCM-41/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe); photocatalytic reduction; CO<sub>2</sub>; HCOOH

随着人类社会活动的增加, 不仅加快了对化石能源的消耗, 还造成大气中以 CO<sub>2</sub> 为主的温室气体排放量的增加, 严重干扰了自然界的碳循环, 导致全球气候变暖。因此, 如何实现 CO<sub>2</sub> 的捕捉、储存、利用, 以及如何降低地球大气中的 CO<sub>2</sub> 含量, 成为了全球研究的焦点。针对这个问题, 光催化 CO<sub>2</sub><sup>[1]</sup> 为人们提供了新的思路。“光催化”是指先将 CO<sub>2</sub> 还原成如 CO、CH<sub>4</sub>、HCOOH 和 CH<sub>3</sub>OH 等碳氢化合物<sup>[2]</sup>。将 CO<sub>2</sub> 转化为碳氢化合物燃料有助于减少

人类对化石燃料的依赖。

除了金属氧化物、金属卤化物等传统的半导体型光催化剂<sup>[3-4]</sup>, 近年来, 金属有机框架材料(MOFs)也受到研究者的喜爱。MOFs 是一类具有多孔网状结构、丰富的金属活性位点, 由金属离子或金属团簇通过离子键、共价键与有机连接体(配体)组装而成的<sup>[5]</sup>。MOFs 材料有较大的比表面积<sup>[6]</sup>、高的孔隙率、丰富的官能团<sup>[7]</sup>, 对 CO<sub>2</sub> 有高的吸附率, 具有光催化性能的 MOFs 能够光催化 CO<sub>2</sub> 还原

收稿日期: 2024-03-11; 修回日期: 2024-08-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(21872025)

作者简介: 江雨婷(1997-), 女, 硕士生, 研究方向为光催化材料, ytjiang1116@163.com; 张琳萍(1973-), 女, 博士, 教授, 主要从事无机功能材料的合成及性能研究, 通讯联系人, zhang\_lp@dhu.edu.cn。

成有机碳氢化合物。其中铁基 MOFs 存在 Fe-O 团簇可高效吸收可见光,并具有环境友好、成本效益高、无毒性、出色的稳定性和易于制造等优点,受到学者的广泛关注<sup>[8-9]</sup>。同时 MOFs 材料可以通过后合成修饰,如将功能性材料引入 MOFs 孔道中、将修饰配体组分或新的功能性配体连接到开放的金属位点等进一步提高催化效率<sup>[10]</sup>。MIL-101(Fe)及其衍生物具有良好的可见光响应性,作为非均相光催化剂已广泛用于光催化还原 CO<sub>2</sub> 的研究<sup>[11-12]</sup>。

Mobil Composition of Mats(MCM-41)自 1992 年发现以来,已成为最受欢迎的中孔分子筛<sup>[13]</sup>。MCM-41 材料表现出独特的特性,如均匀的孔径分布、清晰的结构、高密度表面硅醇位点和高比表面积等<sup>[14-15]</sup>,可以为光催化反应提供高比表面积、更活跃的位点和对 CO<sub>2</sub> 具有较好的吸附作用<sup>[16]</sup>。MCM-41 可与光催化剂进行复合,改善光生载流子的分离效率,进一步提高光催化性能。

本文中利用溶剂热法制备 MCM-41/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)MOF 复合光催化剂,应用于光催化还原 CO<sub>2</sub> 性能测试,确定最佳催化活性的复合比例。

## 1 材料与试剂

### 1.1 材料

2-氨基对苯二甲酸、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)购于上海阿拉丁有限公司;FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、无水乙醇、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氢氧化钠(NaOH)、三乙醇胺(TEOA)和四乙基正硅酸盐(TEOS)购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 实验仪器

通过 X 射线晶体衍射仪(D/max-2550,日本)对材料表面物相结构和组成进行分析;通过扫描电子显微镜(Regulus8230,日本)观察材料表面形貌以及尺寸大小;利用紫外-可见漫反射光谱 UV-Vis DRS(Lambda35,Perkin Elmer)测试合成的光催化剂对紫外以及可见光的吸收和反射情况;利用氮气吸附-脱附(Micromerics Tristar II 3020,美国麦克)测试合成的光催化剂的比表面积;利用稳态/瞬态荧光光谱仪(QM/TM,美国 PTI)测试催化剂的电子空穴复合率;利用液相色谱仪(岛津 LC-16,日本岛津)分析产物。

## 2 实验方法

### 2.1 MCM-41 的制备方法

称取 0.5 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和

1.7 mL NaOH(2 mol/L)添加在 240 mL H<sub>2</sub>O 中,在 80℃ 下搅拌溶解。然后,缓慢添加 2.5 mL 四乙基正硅酸盐(TEOS)并在室温下搅拌 24 h。离心水洗,将化合物水洗到上清液的 pH 为 7 左右;再将沉淀物离心分离,70℃ 下干燥 12 h,最后在 500℃ 下焙烧 5 h 得到 MCM-41 白色粉末。

### 2.2 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)的制备

根据文献[17]进行适当修改,称取 0.27 g(1 mmol)FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 0.09 g(0.5 mmol)2-氨基对苯二甲酸分别溶于 30 mL DMF,超声溶解后室温搅拌 30 min 后转移到 50 mL 的聚氟乙烯内衬中,在 110℃ 的温度下反应 24 h。得到棕褐色浓稠液体,取出产物分别用 DMF 和乙醇洗涤 3 次,9 000 r/min 离心 5 min,得到棕褐色粉末 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)。

### 2.3 MCM-41/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)的制备

称取 0.27 g(1 mmol)FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.09 g(0.5 mmol)2-氨基对苯二甲酸和一定量自制的 MCM-41 分散到 30 mL DMF 中,超声溶解后室温搅拌 30 min 后转移到 50 mL 的聚氟乙烯内衬中,在 110℃ 的温度下反应 24 h。得到棕褐色浓稠液体,取出产物分别用 DMF 和乙醇洗涤 3 次,9 000 r/min 离心 5 min,得到棕褐色粉末 MCM-41/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)(*x*% NMM),具体合成路径见图 1。改变 MCM-41 用量,可以得到具有不同 MCM-41 含量的 *x*% NMM(*x*=5、10、15)。

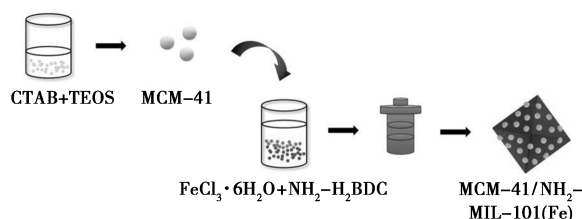


图 1 MCM-41/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)的合成路径

### 2.4 光催化还原 CO<sub>2</sub> 性能评价

取 90 mg 催化剂和 50 mL H<sub>2</sub>O(或 45 mL H<sub>2</sub>O 和 5 mL TEOA)于光催化反应器内。先向光催化反应器充入 CO<sub>2</sub> 气体 30 min,使溶液中 CO<sub>2</sub> 饱和。反应条件设置为温度 25℃、转速 400 r/min,先暗处理 30 min 后开启 300 W 氙灯,光照 5 h。每 1 h 取样分析 1 次,使用液相色谱仪对产物进行检测分析,通过峰面积来计算产量。为验证催化剂的循环稳定性,进行了循环光催化测试。过程为:使用 90 mg 催化剂进行光催化实验,每完成一次催化实验,将催化剂回收洗净烘干,并配制同样的新溶剂再进行实验,共

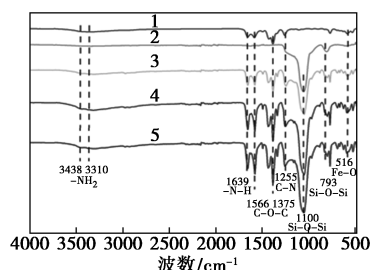
循环3次。

## 2.5 色谱条件

色谱柱: UltimateLP-C18 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相  $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0.02 \text{ mol/L}$  水溶液 (pH=2.5) 和甲醇的混合液 (体积比为 97:3); 流速 1.0 mL/min; 柱温常温; 检测波长 210 nm。

## 3 结果与讨论

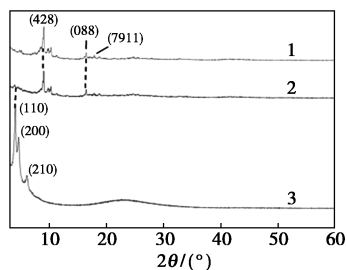
NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)的红外谱图如图2所示,其中 3 438 cm<sup>-1</sup>和 3 310 cm<sup>-1</sup>的宽峰为 N—H 的伸缩振动峰, 1 639 cm<sup>-1</sup>为 N—H 的弯曲振动, 在 1 255 cm<sup>-1</sup>处观察到 C—N 的伸缩振动峰; 1 566、1 375 cm<sup>-1</sup>分别对应配体中 O—C—O 的不对称和对称伸缩振动。同时, Fe—O 的特征吸收峰出现在指纹区 516 cm<sup>-1</sup>处, 符合 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 的结构; 在 793、963、1 100 cm<sup>-1</sup>处也观察到特征 Si—O 信号, 分别对应 Si—O 不对称拉伸模式、表面 Si—O 组的拉伸振动和 Si—O 四面体, 这些特征峰证明了 MCM-41 分子筛制备成功; 对于  $x\%$  NMM 来说 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 和 MCM-41 两者的特征峰均在 FT-IR 谱图上有所体现, 说明复合材料制备成功。



1—NH<sub>2</sub>-MIL-101; 2—MCM-41; 3—5% NMM;  
4—10% NMM; 5—15% NMM

图2 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)、MCM-41 和  $x\%$  NMM 的 FT-IR 谱图

NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 和 10% NMM 的 XRD 谱图如图3所示, NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 在 8.99、10.07、



1—NH<sub>2</sub>-MIL-101; 2—MCM-41; 3—10% NMM

图3 MCM-41、NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 和 10% NMM 的 XRD 图谱

16.43、18.88 有明显特征峰, 与文献报道一致<sup>[18]</sup>, 证明 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 的成功合成。MCM-41 在 3.75、4.29、5.63 处对应指数为 (110)、(200)、(210) 平面, 这是典型的 MCM-41 介孔相。10% NMM 仍然保持较高的结晶度, 并完整保留 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 的特征峰和 MCM-41 的主要特征峰, 进一步证明 2 种材料的成功复合。

图4是 MCM-41、NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 和 10% NMM 的 SEM 图。MCM-41 [图3(a)] 为球状结构, NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) [图3(b)] 呈大小均匀八面体晶体结构, 10% NMM [图3(c)] 表面褶皱粗糙、边缘比较模糊, 但 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 原本的八面体结构没被破坏, 在晶体结构表面附着有颗粒物, 说明 MCM-41 引入改变了 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 的结晶形貌, 这可能是由于 MCM-41 负载于 H<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) MOF 的表面和孔道内导致。图5是 10% NMM 的元素面扫图, 结果表明 10% NMM 样品中存在 Fe、Si、C、O 和 N 元素, 且元素分布均匀。

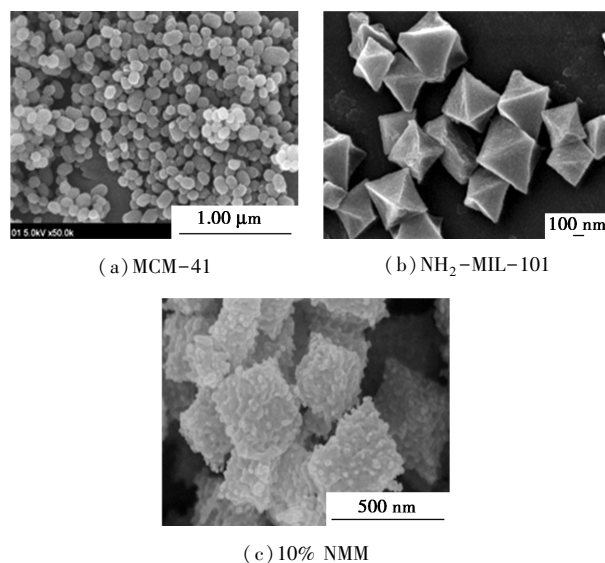


图4 MCM-41、NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 和 10% NMM 的 FE-SEM 图

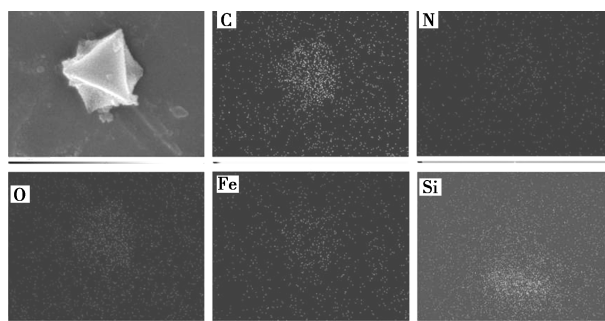


图5 10% NMM 的元素面扫描图

为了探究  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  和 10% NMM 的元素分布和化学成键,对其进行 XPS 测试,图 6(a) 全谱所示 10% NMM 复合材料确实含有 C、N、O、Fe、Si 元素,再次证明  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  和 MCM-41 成功复合。图 6(b) 显示高分辨 Fe 2p 谱图,10% NMM 中 Fe 2p 谱图中的 Fe 2p 1/2 (725.45 eV)、Fe 2p 3/2 (711.65 eV),以及卫星峰 (718.09 eV) 较  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  均移向更高的结合能,这是由于 10% NMM 内部  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  和 MCM-41 存在相互作用。图 6(c) 显示高分辨 O 1s 谱图,MCM-41 的特征峰为表面吸附氧和 Si—O 键的峰;而在 10% NMM 中 533.30 eV 的峰对应 2-氨基对苯二甲酸中的 O,531.67 eV 的峰是 Fe—O 键和 Si—O 键重叠的结果。在 Si 2p 谱图[图 6(d)]中,MCM-41 的 103.09 eV 为 Si 2p 1/2 特征峰,100.22 eV 为 Si 2p 3/2 特征峰,从图中可以明显看出 10% NMM 的 Si 2p 相应特征峰 (103.12、100.28 eV) 均向较高结合能方向移动,再次说明 MCM-41 和  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  存在相互作用,影响了 Si 周围的电子环境。

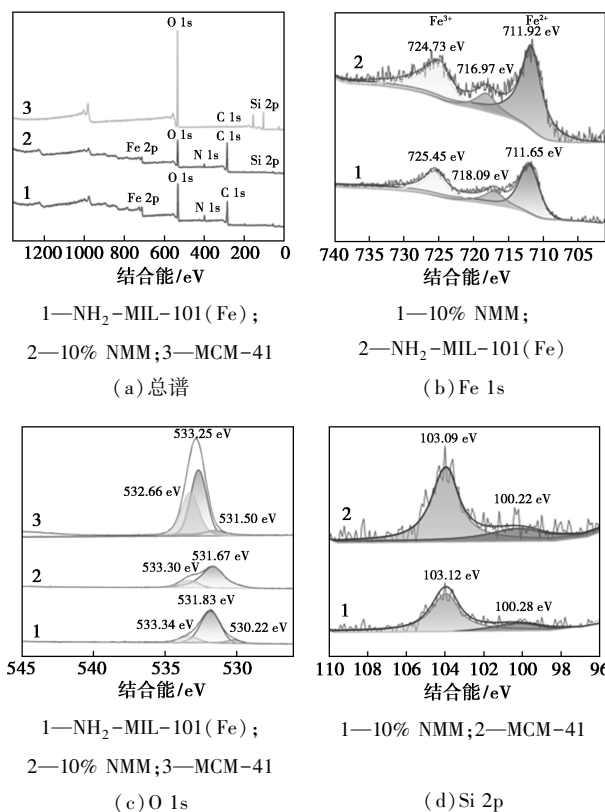
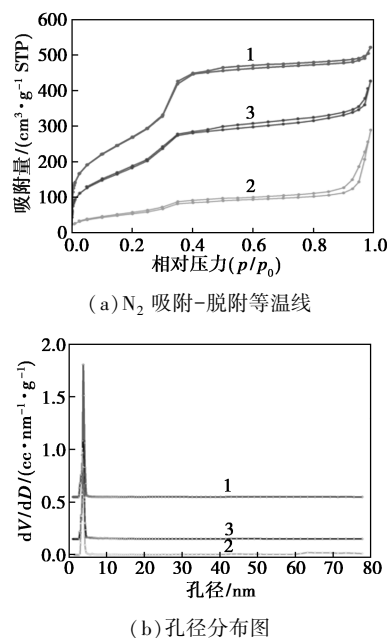


图 6  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  和 10% NMM 的 XPS 谱

$\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  和 10% NMM 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线如图 7(a) 所示,均属于 IV 型等温线,表明其属于典型介孔材料。图 7(b) 展示了  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  和 10% NMM 的孔径分布,可以看出

其分布较窄,说明材料属于孔径均匀的介孔材料。从表 1 可知,10% NMM 的比表面积、孔体积、孔径均明显小于  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ ,这是因为引入的 MCM-41 占据了  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  的表面和孔道。



1— $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ ; 2—MCM-41; 3—10% NMM  
图 7 不同材料的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布图

表 1  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 、MCM-41 和 10% NMM 的比表面积、孔体积和孔径对比

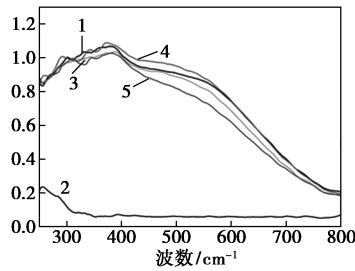
	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/ nm
$\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$	1039.380	0.99023	3.775
MCM-41	741.529	0.98889	3.537
10% NMM	883.677	0.98894	3.743

光催化剂的光吸收性能对于光催化有着至关重要的作用,图 8(a) 反映了不同材料的光吸收能力。纯 MCM-41 表现出无明显吸收带的 UV-Vis 光谱,而  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  和合成的  $x\%$  NMM 的吸光范围较宽,在测试波长范围内均发生吸收,这表明合成样品可以在实际或模拟的太阳光下被激活,其中在 200~400 nm 的紫外光区有较强的吸收,同时在 400~650 nm 的可见光区域也有稳定吸收。并且  $x\%$  NMM 复合材料的吸收强度高于纯  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ ,这表明  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  与 MCM-41 复合后,光学性能有了相当大的改善。利用 Tauc 公式 (1)<sup>[19]</sup> 计算得到  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 、MCM-41、5%

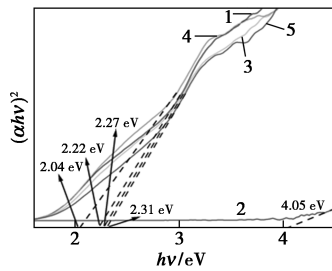
NMM、10% NMM、15% NMM 的禁带宽度分别为 2.22、4.05、2.27、2.31、2.04 eV [图 8(b)], 并且 10% NMM 的禁带宽度相较于 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 较窄, 表明 10% NMM 能够响应可见光, 并对太阳光的利用率较高。

$$A h \nu = k (h \nu - E_g)^2 \quad (1)$$

式中:  $A$  为吸收系数;  $h$  为普朗克常数;  $\nu$  为光频率;  $k$  为一个常数;  $E_g$  为禁带宽度。



(a) UV-Vis 谱图

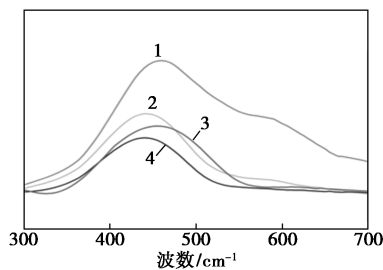


(b) Tauc 图

1—NH<sub>2</sub>-MIL-101; 2—MCM-41; 3—5% NMM;  
4—10% NMM; 5—15% NMM

图 8 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)、MCM-41 和  $x\%$  NMM 的 UV-Vis 谱图以及对应的 Tauc 图

PL 发射光谱可以记录光诱导电荷载流的分离能力, 并提高光催化剂的量子产率<sup>[14]</sup>。光致发光强度越大, 电荷载流子重组越大, 导致光还原活性越小。为探究  $x\%$  NMM 光催化性能增强的原因, 利用 PL 光谱对催化剂的电子空穴复合率进行了表征。图 9 表明 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 在 460 nm 处有很强的



1—NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe); 2—5% NMM; 3—15% NMM;  
4—10% NMM

图 9 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 和  $x\%$  NMM 的 PL 图

荧光峰, 表明其电子空穴复合率较高。而  $x\%$  NMM 的荧光强度均低于 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 的荧光强度, 这说明 MCM-41 的掺入有效地抑制了  $x\%$  NMM 上光生电子和空穴的复合, 促进了光生载流子的分离和转移, 提高了光生载流子的利用效率, 且荧光强度大小为: NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) > 5% NMM > 15% NMM > 10% NMM。

为进一步探究牺牲剂对于光催化还原 CO<sub>2</sub> 效果的影响。实验体系分为 2 种: 一种为纯水体系、一种为添加牺牲剂 TEOA。由表 2 可以看出, 复合材料  $x\%$  NMM 比纯 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 具有更好的光催化性能, 说明在 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 结构中添加 MCM-41 利于 CO<sub>2</sub> 光还原, 而且 TEOA 牺牲剂的加入能进一步提高光催化还原 CO<sub>2</sub> 效率。结合 UV-Vis 光谱和 PL 光谱表征结果可知, MCM-41 负载在 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 上有效降低了光催化剂的带隙、电子和空穴的复合度, 从而提高了光感应性能, 增加了参与还原反应的电子数量, 进而表现出更高的光催化活性。从上述结果可以看出, 适当增加 MCM-41 含量可以提高 HCOOH 的产量。但 MCM-41 含量为 15% 时 HCOOH 产量有所下降, 可能是过量的 MCM-41 覆盖在 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 的表面反而降低了对 CO<sub>2</sub> 的吸附和光催化效率。

表 2 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 和 10% NMM 在不同体系下的光催化还原 CO<sub>2</sub> 的产物产量  $\mu\text{mol/g}$

体系	NH <sub>2</sub> -MIL-101	5% NMM	10% NMM	15% NMM
纯水体系	21.78	58.12	109.11	87.42
添加 TEOA	33.67	82.35	132.78	121.16

注: 反应时间 5 h。

对 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 和 10% NMM 光催化剂进行循环使用和稳定性测试。由表 3 可知, NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 和 10% NMM 光催化剂经过 3 次循环使用后产量最高可达到第一次性能测试的 91.96%, 产量有所下降有可能是催化剂稳定性有些许下降, 并且在循环过程中水洗也会损耗催化剂

表 3 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 和  $x\%$  NMM 在不同体系下的循环数据对比 %

循环次数	C-1	C-2	C-3
NH <sub>2</sub> -MIL-101	92.42	88.89	85.35
NH <sub>2</sub> -MIL-101+TEOA	94.06	91.42	86.60
10% NMM	97.65	92.97	88.70
10% NMM+TEOA	97.72	93.32	91.96

用量,但是从数据上来看,样品的循环稳定性较好,可重复使用。

#### 4 结论

通过溶剂热法将分子筛 MCM-41 负载在具有八面体结构的  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  纳米颗粒上,并进行结构和性能表征,结果如下。

(1) MCM-41/ $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  光催化剂仍然保持八面体结构, MCM-41 引入一定程度上减小了禁带宽度,有效地抑制了 MCM-41/ $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  上光生电子和空穴的复合,促进了光生载流子的分离和转移,提高了光生载流子的利用效率,从而提高光催化还原  $\text{CO}_2$  活性。

(2) 10% NMM 光催化剂表现出最好的催化活性,在氙灯模拟可见光反应 5 h 后,在水溶液中甲酸产率为  $109.11 \mu\text{mol/g}$ ,添加牺牲剂 TEOA 后 10% NMM 的甲酸产率为  $132.78 \mu\text{mol/g}$ 。10% NMM 光催化剂在 2 种溶液中重复使用 3 次后仍然保持很好的催化性能。

#### 参考文献

- [1] Fu J, Jiang K, Qiu X, *et al.* Product selectivity of photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction reactions[J]. *Materials Today*, 2020, 32: 222–243.
- [2] Xi Y, Zhang X, Shen Y, *et al.* Aspect ratio dependent photocatalytic enhancement of  $\text{CsPbBr}_3$  in  $\text{CO}_2$  reduction with two-dimensional metal organic framework as a cocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 297: 120411.
- [3] 苏娜, 鲍晨宇, 高荣杰. MOFs/ $\text{TiO}_2$  纳米复合材料的制备及其应用研究进展[J]. *现代化工*, 2021, 41(6): 32–36.
- [4] 蔡奉颖, 何秋香, 吕健, 等.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{MIL-101}$  光催化降解水中四环素的性能与机理[J]. *中国环境科学*, 2024, 21(6): 1–9.
- [5] Chen H, Yuan X, Jiang L, *et al.* Intramolecular modulation of iron-based metal organic framework with energy level adjusting for efficient photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 302: 120823.
- [6] Liang J, Yu H, Shi J, *et al.* Dislocated bilayer MOF enables high-selectivity photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  to CO [J]. *Adv Mater*, 2023, 35(10): e2209814.
- [7] Li X, Zhu Q L. MOF-based materials for photo- and electrocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction[J]. *Energy Chem*, 2020, 2(3): 100033.
- [8] Xu Q, Sun Y, Lv T, *et al.* Selective  $\text{CO}_2$  photoreduction into CO over  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  quantum dots decorated  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  heterostructures [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 954: 170088.
- [9] Yang Q, Chen D, Chu L, *et al.* Enhancement of ionizing radiation-induced catalytic degradation of antibiotics using Fe/C nanomaterials derived from Fe-based MOFs [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 389: 122148.
- [10] Dao X Y, Xie X F, Guo J H, *et al.* Boosting photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction efficiency by heterostructures of  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(4): 3946–3954.
- [11] Liu N, Tang M, Wu J, *et al.* Boosting visible-light photocatalytic performance for  $\text{CO}_2$  reduction via hydroxylated graphene quantum dots sensitized MIL-101(Fe) [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(17): 2000468.
- [12] Wang D, Huang R, Liu W, *et al.* Fe-based MOFs for photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction: Role of coordination unsaturated sites and dual excitation pathways [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(12): 4254–4260.
- [13] El-yazeed W S A, Ahmed A I. Monometallic and bimetallic Cu-Ag MOF/MCM-41 composites: Structural characterization and catalytic activity [J]. *RSC Adv*, 2019, 9(33): 18803–18813.
- [14] Nanda B, Pradhan A C, Parida K M. Fabrication of mesoporous  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2\text{-MCM-41}$  nanocomposites for photocatalytic reduction of  $\text{Cr(VI)}$  [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 1122–1135.
- [15] Rath D, Parida K M. Copper and nickel modified MCM-41 an efficient catalyst for hydrodehalogenation of chlorobenzene at room temperature [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(5): 2839–2849.
- [16] Geovo J D C, Torres J A, Giroto A S, *et al.* Evaluation of the activity and selectivity of mesoporous composites of MCM-41 and CuO in the  $\text{CO}_2$  photoreduction process [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023, 439: 114631.
- [17] Ma Y, Lu Y, Hai G, *et al.* Bidentate carboxylate linked  $\text{TiO}_2$  with  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  photocatalyst: A conjugation effect platform for high photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *Sci Bull (Beijing)*, 2020, 65(8): 658–669.
- [18] Li Z, Shen D, Hu X, *et al.* An S-scheme  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)} @ \text{MCN}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  heterojunction photocatalyst for the degradation of tetracycline and production of  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. *Chemosphere*, 2023, 343: 140234.
- [19] Huo Q, Liu G, Sun H, *et al.*  $\text{CeO}_2$ -modified MIL-101(Fe) for photocatalysis extraction oxidation desulfurization of model oil under visible light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130036. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。