

综合化学实验设计研究

——以“Co-UiO-67(bpydc)的制备及其光催化制氢”为例

刘蒙 范立群 吴鸿伟 闫春燕*
枣庄学院化学化工与材料科学学院
DOI:10.12238/mef.v7i8.9087

[摘要] 为了扩宽学生的科学研究视野,让学生了解国家新能源发展战略,设计开发了Co-UiO-67(bpydc)的制备及光催化制氢综合化学实验。UiO-67作为一种经典金属有机框架材料(MOF)已经被广泛研究,本实验通过在UiO-67(bpydc)的骨架结构上引入活性中心Co²⁺构筑Co-UiO-67(bpydc)催化材料,通过X-射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)及扫描电镜(SEM)等手段对材料进行了结构表征,最后将材料用于光催化分解水制氢性能研究。通过本实验,学生学习了MOF材料制备方法及表征手段,有助于提高学生的综合实践能力和科研创新能力。

[关键词] Co-UiO-67(bpydc); 光催化制氢; 综合化学实验

中图分类号: G633.8 **文献标识码:** A

Research on comprehensive chemical experiment design

---Take "preparation of Co-UiO-67(bpydc) and its photocatalytic hydrogen production" as an example

Meng Liu Liqun Fan Hongwei Wu Chunyan Yan*

College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Zaozhuang University

[Abstract] In order to broaden students' scientific research horizons and enable them to understand the national new energy development strategy, a comprehensive chemical experiment for the preparation and photocatalytic hydrogen production of Co-UiO-67 (bpydc) was designed and developed. UiO-67, as a classic metal organic framework material (MOF), has been widely studied. In this experiment, Co-UiO-67(bpydc) catalytic material was constructed by introducing active center Co²⁺ into the skeleton structure of UiO-67(bpydc). The material was characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), and scanning electron microscopy (SEM), and finally used for photocatalytic water splitting hydrogen production performance research. Through this experiment, students learned about the preparation methods and characterization techniques of MOF materials, which helps to improve their comprehensive practical and scientific research innovation abilities.

[Key words] Co-UiO-67(bpydc); Photocatalytic hydrogen production; Comprehensive Chemistry Experiment

随着能源资源的稀缺,追求可再生和清洁能源已势在必行。氢能因其可再生、清洁和高效的特点而被认为是化石燃料的环保和可持续替代品之一^[1]。光催化制氢技术因其将太阳能直接转化为氢能而受到广泛关注。该技术模仿自然光合作用,旨在实现高效低成本的制氢^[2]。

金属-有机框架(MOF)是一类晶体多孔材料,因其原子精确和高度可定制的结构而脱颖而出^[3]。这些独特的优势使MOF成为结构设计和修改的理想平台;此外,MOF已被证明在光催化制氢方面具有巨大的潜力^[4-6]。特别是将单金属位点掺入MOF中以促进电荷分离,从而实现高效的光催化。

本实验通过简单的溶剂热法制备了由Zr氧簇和2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸(H2bpydc)组装而成的具有经典MOF UiO-67(bpydc);然后在bpydc配体的螯合N位点上组装单个Co(II)位点,得到Co-UiO-67(bpydc)催化材料(图1);并对材料进行了结构及形貌表征,在可见光照射下,以三联吡啶铈(Ru(bpy)₃²⁺)为光敏剂,以三乙醇胺(TEOA)为牺牲剂在纯水体系中研究了材料的光催化分解水制氢性能。本综合实验选题符合国家“双碳”战略目标,涉及材料化学、合成化学、分析化学及催化化学等多学科知识的应用,有较强的综合性。通过本实验训练,让学生了解化学研究的前沿知识,提高学生利用交叉学科知识解决实际问题的能力^[7]。

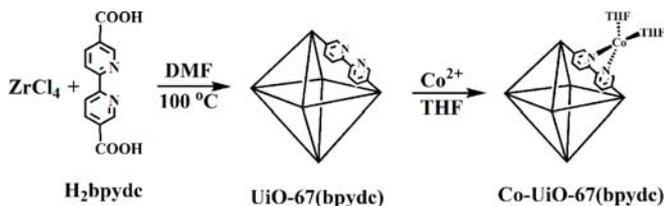


图1 Co-UiO-67(bpydc)的制备

1 实验目的

通过本实验的开展, 学生熟悉光催化剂的合成方法及表征手段, 了解光催化分解水制氢的基本原理, 激发学生对科研的兴趣, 提升学生的创新能力和实践能力, 促进学生专业发展。

因此, 本实验对学生最终达到的能力要求如下:

(1) 熟悉MOF材料的合成方法; (2) 学习MOF材料的常规表征方法; (3) 了解光催化分解制氢的应用前景及基本原理; (4) 学习数据分析处理方法和论文写作。

2 实验原理

光催化反应机理, 如图2所示, 在可见光照射下, Ru光敏剂被激活到激发态($Ru(bpy)_3^{2+}$), 然后被作为牺牲电子供体的TEOA还原淬灭, 形成还原的光敏剂($Ru(bpy)_3^+$); $Ru(bpy)_3^+$ 将电子转移到Co-UiO-67(bpydc)表面, 以进行后续的还原反应。最后, 迁移的电子在Co-UiO-67(bpydc)催化剂表面发生析氢反应生成氢气(H_2)。

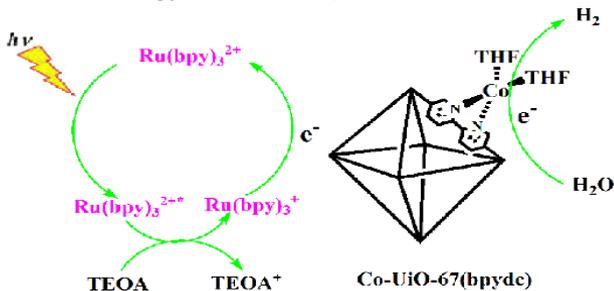


图2 光催化制氢反应示意图

3 实验仪器和药品

3.1 实验仪器。电子天平, 离心机, 烘箱, 磁力搅拌器, LED灯, 光催化反应装置, X射线衍射仪, 扫描电子显微镜, 气相色谱仪等。

3.2 实验药品。四氯化锆 ($ZrCl_4$), 2, 2'-联吡啶-5, 5'-二羧酸 (H_2bpydc), N, N-二甲基甲酰胺 (DMF), 六水合硝酸钴 ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 四氢呋喃 (THF), 三乙醇胺 (TEOA), 三联吡啶氯化钌六水合物 ($Ru-PS$), 乙醇, 乙腈。

4 实验内容

4.1 材料制备。(1) UiO-67(bpydc)的制备。将30mg (0.13mmol) $ZrCl_4$ 和31.4mg (0.13mmol) H_2bpydc 加入到含15mL的DMF溶液的玻璃小瓶中, 然后超声10min, 将小瓶密封后置于100°C烘箱中保温24h, 取出后冷却至室温, 通过离心收集全部的沉淀物, 分别用DMF和乙醇洗涤3次, 在50°C下真空干燥5h。(2) Co-UiO-67(bpydc)的制备。将14.5mg (0.05mmol) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶于15mL的THF中; 然后加入10.0mg UiO-67(bpydc), 将得到的悬浮液室温下缓慢搅拌12h, 最后通过离心的方法将所得到的固体, 用DMF和乙醇分别洗涤3次, 在50°C下真空干燥5h。

4.2 Co-UiO-67(bpydc)的表征分析。在Bruker D8衍射仪上使用CuK α 1辐射 ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) 获得样品的X射线衍射 (XRD) 图谱。利用WGH-30红外光谱仪得到样品的红外谱图。样品的形态通过JSM-7800F扫描电子显微镜 (SEM) 进行。

4.3 光催化制氢性能研究。光催化析氢反应在17mL密封石英小瓶中进行。光源为450nm LED灯, 通过冷却循环水将温度控制在25°C。将2mg合成的光催化剂加入到含有2mg Ru-PS和0.3mL TEOA的5mL去离子水中。通过每30分钟提取一次气体对产品进行取样, 并使用配有5Å分子筛柱和热导率检测器 (TCD) 的气相色谱仪进行监测。

5 结果与讨论

5.1 XRD表征。为确定材料的晶体结构, 对Co-UiO-67(bpydc)进行了XRD表征, 如图3所示, Co-UiO-67(bpydc)的XRD谱图与根据UiO-67的单晶数据模拟得到的XRD谱图有着相似的出峰位置及峰形, 说明 Co^{2+} 的引入并没有影响UiO-67的骨架结构, 证明了Co-UiO-67(bpydc)是成功的合成。

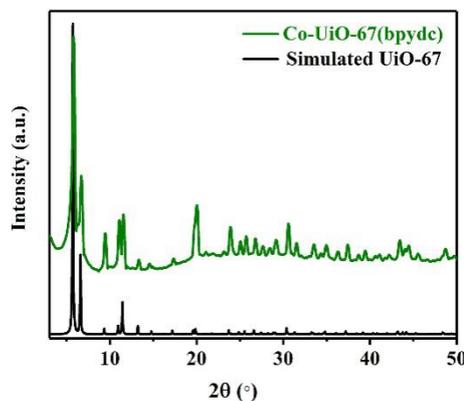


图3 Co-UiO-67(bpydc)的XRD谱图

5.2 IR表征。通过IR光谱进一步证实了Co与UiO-67(bpydc)的N基团的相互作用。UiO-67(bpydc)的IR谱图在1668, 1603, 1535, 1411 cm^{-1} 处的峰(图4)可归因于UiO-67(bpydc)中吡啶环的骨架伸缩振动; 而 Co^{2+} 与UiO-67(bpydc)复合后得Co-UiO-67(bpydc)复合材料的IR谱图在1545 cm^{-1} 和1418 cm^{-1} 处的峰强度发生了明显变化, 这是由 Co^{2+} 与联吡啶的N基团之间的相互作用引起的。

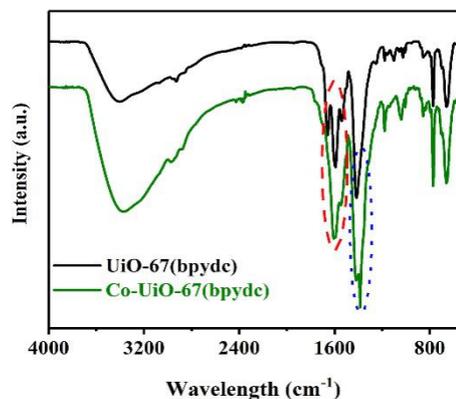


图4 UiO-67(bpydc)和Co-UiO-67(bpydc)的IR谱图

5.3 SEM表征。通过扫描电镜对Co-UiO-67(bpydc)的形貌进行了表征,结果如图5所示。图5(a)显示Co-UiO-67(bpydc)具有八面体结构,与文献报道一致,尺寸在1-2 μm 之间。图5(b)所示,元素映射图像表明Zr、O、C、N和Co元素在MOF中均匀分布。

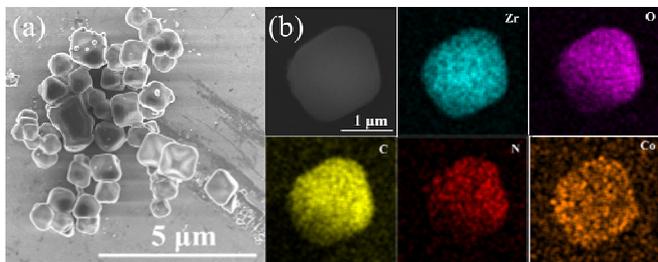


图5 Co-UiO-67(bpydc)的SEM图(a)和元素映射图(b)

5.4光催化制氢反应。图6为UiO-67(bpydc)和Co-UiO-67(bpydc)在LED灯照射下的氢气产生速率图。450nmLED灯为照射光源,以Ru-PS为光敏剂,TEOA为牺牲剂,分别以UiO-67(bpydc)和Co-UiO-67(bpydc)为催化剂在室温下进行光催化分解水制氢实验。无光照时,反应体系中无氢气产生,当反应体系中不含Ru-PS或TEOA时也都无氢气的产生;当反应体系中不加催化剂时有少量氢气产生,这是因为Ru-PS本身有一定的催化活性;当以UiO-67(bpydc)为催化剂时,也是只有少量氢气产生;而当以Co-UiO-67(bpydc)为催化剂时,产氢活性明显提升,在2.5 h内产氢活性可达4910 $\mu\text{mol/g}$ 。

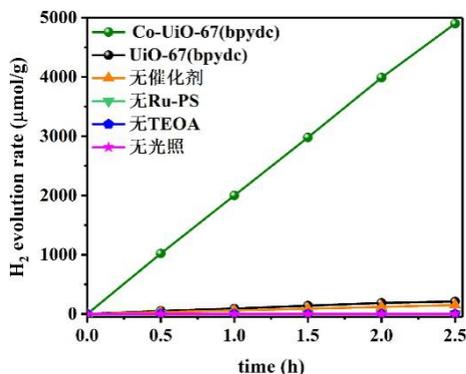


图6 不同反应体系下的光催化制氢速率图

6 实验教学实施

本综合化学实验面向化学和材料科学与工程专业本科生,具体教学实施方案如图7所示,在开始实验前要求学生查阅国内外文献,了解光催化制氢的研究背景、反应机理、MOF的合成方法及相关研究进展并撰写预习报告;实验环节要求学生2-3人一组进行材料的制备及表征、光催化制氢性能测试和机理分析等实验内容;总结反思环节要求学生如实及时记录实验数据,实验结束后要及时进行数据分析处理并完成实验报告,然后各小组交换实验报告进行小组讨论,归纳总结实验过程前后出现的问题并分析出现问题的原因。整个实验过程中,学生通过调研文献、方案设计及总结反思等过程,让学生充分自己思考,培养学生的自主学习、分析问题和解决问题的能力;巩固学生的理论

知识,拓宽学生视野,提高学生的实践操作能力;提升学生对国家新能源发展战略的认知。

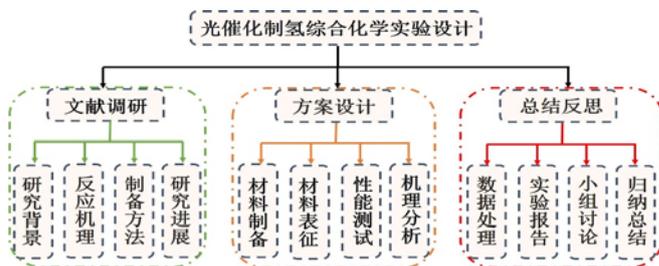


图7 综合化学实验设计

7 结语

本实验通过溶剂热法制备了MOF材料Co-UiO-67(bpydc),对其进行了结构表征和光催化制氢性能研究。作为研究性综合实验,本实验包含多项内容,涉及多学科知识,让学生在文献调研、材料制备及表征、光催化制氢性能测试等方面得到训练,旨在让学生学以致用,提高学生实践能力,为以后进一步深造学习奠定基础。

基金资助

山东省本科教学改革研究重点项目(Z2023170),教育部产学合作协同育人项目(220505940025637,220505940025637,230804697264137)。

参考文献

- [1]Hu S,Gao M-L,Huang J,etal.Introducing hydrogen-bonding microenvironment in close proximity to single-atom sites for boosting photocatalytic hydrogen production [J].J.Am.Chem. Soc.2024,146,20391-20400.
- [2]Xiao J,Hisatomi T,Domen K,Narrow-band-gap particulate photocatalysts for one-step-excitation overall water splitting[J].Acc.Chem.Res.2023,56,878-888.
- [3]Yang G,Wang D,Wang Y,Modulating the primary and secondary coordination spheres of single Ni(II)sites in metal-organic frameworks for boosting photocatalysis[J].J.Am.Chem. Soc. 2024,146:10798-10805.
- [4]孙月娜,李攀,赵文革,等.NH₂-MIL-53(Fe)/GO的制备及其光催化性能分析综合化学实验设计[J].实验室研究与探索,2021,41(10):142-146.
- [5]戴昉纳,沈国平,崔敏.多孔MOFs(Uio-66和UiO-68)合成与表征的综合性大学化学实验[J].化学教育,2020,42(10):45-50.
- [6]孙月娜,王欢.BiOClxI1-x@NH₂-MIL-125(Ti)的制备及其光催化性能综合实验[J].实验技术与管理,2023,40(5):57-62.
- [7]邓留,厉江华,陈立妙,等,新工科背景下的应用化学综合实验改革——以可见光催化分解水制氢综合实验为例[J].大学化学,2023,38(3):131-138.

作者简介:

刘蒙(1987—),男,山东平邑人,讲师,博士研究生,研究方向:光催化分解水制氢及二氧化碳还原。