高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

配体功能化MIL-101(Fe)金属有机骨架的制备及光催化还原CO_2性能

李　欣, 吕　泽, 钟　毅, 徐　红, 毛志平, 张琳萍
(东华大学化学与化工学院, 纺织染整可持续低碳技术教育部重点实验室, 上海 201620)

摘要　将太阳能驱动的CO_2光催化还原为高附加值化学品(如甲酸、甲醇等)是缓解温室效应与实现碳资源循环利用的前沿策略之一. 本文采用溶剂热法引入—NH_2, —OCH_3, —Br和—NO_2等官能团修饰的对苯二甲酸, 制备了系列不同配体功能化的X-MIL-101(Fe)金属有机骨架(MOFs)催化材料. 通过X射线衍射(XRD)、元素分析(EA)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、光电流响应谱(*I-t*)、电化学阻抗谱(EIS)和荧光光谱(PL)等手段表征了材料的结构、形貌与光电性质. 研究结果表明, 官能团的电子性质显著调控材料的光吸收、能带结构与载流子行为: 给电子基团(—NH_2, —OCH_3)可增强光响应并促进电荷分离; 吸电子基团(—Br, —NO_2)则抑制光吸收与电子转移. 在苯环取代基中, 氨基的给电子能力通常强于甲氧基, 因此, 在模拟太阳光下进行光催化还原CO_2性能测试时, 氨基修饰的NH_2-MIL-101(Fe)表现最优, 其光电流响应最强、电荷分离效率最高, 在纯水体系中甲酸生成速率达28.13 μmol·g^{-1}·h^{-1}; 加入牺牲剂后进一步提升至42.61 μmol·g^{-1}·h^{-1}, 较未修饰的MIL-101(Fe)提升3.45倍. 该材料同时展现出良好的可重复使用性, 循环4次后活性保持率达93.92%. 本研究从配体官能团结构角度, 为设计高效稳定的MOFs基CO_2光还原催化剂提供了理论依据与实验参考.

关键词　金属有机骨架; 配体; 光催化; 二氧化碳还原
中图分类号　O611; O644　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20260039

Preparation of Ligand-functionalized MIL-101(Fe) MOFs and Their Photocatalytic Performance for CO_2 Reduction

LI Xin, LV Ze, ZHONG Yi, XU Hong, MAO Zhiping, ZHANG Linping*
(*Key Laboratory of Sustainable Low-carbon Technologies for Textile Dyeing and Finishing*, *Ministry of Education*, *College of Chemistry and Chemical Engineering*, *Donghua University*, *Shanghai* 201620, *China*)

Abstract　Solar-driven photocatalytic reduction of CO_2 into high-value-added chemicals(*e.g.*, formic acid, methanol) represents a cutting-edge strategy for mitigating the greenhouse effect and achieving carbon resource recycling. A series of ligand-functionalized X-MIL-101(Fe) MOFs catalytic materials was prepared by introducing functional groups such as —NH_2, —OCH_3, —Br and —NO_2 by one-pot solvothermal method. The morphology, structure and optoelectronic properties of the catalysts were characterized by X-ray diffractometer(XRD), element analyzer(EA), scanning electron microscope (FE-SEM), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), photocurrent response spectroscopy(*I-t*), electrochemical impedance spectroscopy(EIS) and fluorescence emission spectroscopy (PL). The study demonstrates that the electronic properties of functional groups significantly modulate the light absorption, band structure, and charge carrier behavior of material: electron-donating groups(—NH_2, —OCH_3) enhance light response and promote charge separation; electron-withdrawing groups(—Br, —NO_2) suppress light

收稿日期: 2026-01-20. 网络首发日期: 2026-03-25.
联系人简介: 张琳萍, 女, 博士, 教授, 主要从事MOF基光催化材料方面的研究. E-mail: zhang_lp@dhu.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21872025)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21872025).

absorption and electron transfer. The —NH_2 group exhibits a stronger electron-donating ability than the —OCH_3 group bonded to the benzene ring. Consequently, under simulated sunlight, amino-modified NH_2-MIL-101(Fe) demonstrated optimal photocatalytic performance for CO_2 reduction, exhibiting the strongest photocurrent response and highest charge separation efficiency. In pure water, its formic acid production rate reached 28.13 μmol·g^{-1}·h^{-1}, which further increased to 42.61 μmol·g^{-1}·h^{-1} with the addition of a sacrificial agent, representing a 3.45-fold improvement over unmodified MIL-101(Fe). The material also demonstrated excellent reusability, maintaining 93.92% of its activity after four cycles. This study provides theoretical foundations and experimental references for designing highly efficient and stable MOF-based CO_2 photoreduction catalysts from the perspectives of the ligand structure.

Keywords Metal-organic framework; Ligand; Photocatalysis; Carbon dioxide reduction

随着全球能源危机的加剧和对化石能源的过度依赖，二氧化碳(CO_2)的大量排放导致全球变暖与极端气候频发，这已成为亟待解决的环境问题[1~3]. 在此背景下，CO_2的捕捉、储存与资源化利用，尤其是将其转化为高附加值的能源燃料(如CH_4，CH_3OH，C_2H_4等)，具有重要的研究价值与现实意义[4,5]. 光催化还原CO_2技术因在温和条件下利用太阳能驱动反应而备受关注[6,7]. 金属有机骨架材料(Metal-organic frameworks，MOFs)是一类由金属离子或团簇与有机配体通过配位键自组装形成的多孔晶体材料，具备高比表面积、可调控的孔道结构以及良好的化学修饰性，因此在气体吸附、催化、传感及能源转化等领域展现出广阔的应用前景[8~10]. 近年来，MOFs在光催化方面的研究逐渐深入，其半导体特性与可调的能带结构使其成为替代传统无机半导体(如TiO_2)的理想材料[11]. 通过合理设计配体结构或引入功能基团，可有效调控MOFs的光吸收性能、电子结构以及表面反应活性，进而提升其光催化效率.

在众多MOFs材料中，MIL-101(Fe)以铁为金属中心，因其具有高比表面积、多孔性和Fe^{3+}/Fe^{2+}金属节点的氧化还原活性，成为光催化还原CO_2研究中的热点材料[12,13]. 其独特的笼状结构和丰富的孔道利于反应物的吸附与扩散，进一步提升催化效率. 然而，MIL-101(Fe)材料本身光吸收范围较窄，对可见光区的响应能力有限，主要依赖于紫外光及部分可见光波段，导致太阳能的利用效率低，并且表面反应活性位点数量不足[14]. 此外，该材料的水热稳定性相对较差，在水相环境中易发生水解或结构破坏等问题，这严重限制了其实际应用效能[15]. 近年来，通过配体功能化策略引入具有不同电子效应(如给电子与吸电子)的官能团，以调控MOFs的光电性质与表面反应活性，为开发高效CO_2还原催化剂提供了有力平台[16~18].

本文通过水热法将一系列具有不同电子效应的官能团(—NH_2，—OCH_3，—NO_2及—Br等)引入MIL-101(Fe)骨架，制备了功能化的X-MIL-101(Fe)系列材料. 本研究旨在通过对比研究阐明官能团的电子性质对材料光吸收、电荷分离以及CO_2还原性能的调控规律与机制，从而为设计开发高性能MOF光催化剂提供理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-氨基对苯二甲酸(NH_2-H_2BDC)、2-甲氧基对苯二甲酸(CH_3O-H_2BDC)、2-硝基对苯二甲酸(NO_2-H_2BDC)、2-溴对苯二甲酸(Br-H_2BDC)、对苯二甲酸(H_2BDC)、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)和磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)，分析纯，上海阿拉丁有限公司；六水合氯化铁($FeCl_3$·$6H_2O$)、无水乙醇(CH_3CH_2OH)和三乙醇胺(TEOA)，分析纯，甲醇(CH_3OH)和甲酸(HCOOH)，色谱纯，国药集团化学试剂有限公司.

Nicolet IS50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，美国赛默飞世尔科技公司；TD-3500型X射线衍射仪(XRD)，丹东通达科技有限公司；Regulus 8230型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)，日本日立公司；VarioELIII型元素分析仪(EA)，德国Bruker公司；UV3600 PLUS型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)、LC-16型液相色谱仪(LC)和GC-2014C型气相色谱仪(GC)，日本岛津公司；FS-5型瞬态/稳态荧光光谱仪(PL)，美国PTI公司；CHI660E型电化学工作站，上海辰华仪器有限公司；Autosorb-IQ型全自动快速比表面与孔隙度分析仪(BET)，美国康塔仪器公司.

1.2 实验过程

1.2.1 MIL-101(Fe)的制备 称取0.54 g(2 mmol) $FeCl_3·6H_2O$和0.16 g(1 mmol) H_2BDC加入30 mL DMF中，超声处理2 h. 然后转移到50 mL聚四氟乙烯内衬中，在110 ℃下反应24 h，得到橙黄色浓稠液体. 分别用DMF和乙醇洗涤3次后，以9000 r/min离心5 min，得到橙黄色粉末MIL-101(Fe).

1.2.2 X-MIL-101(Fe)的制备 X-MIL-101(Fe)的制备过程与MIL-101(Fe)相同，只是用NH_2-H_2BDC、CH_3O-H_2BDC、Br-H_2BDC或NO_2-H_2BDC代替H_2BDC配体. 将得到的产物分别记为NH_2-MIL-101(Fe)、CH_3O-MIL-101(Fe)、Br-MIL-101(Fe)和NO_2-MIL-101(Fe). 合成过程如Scheme 1所示.



Scheme 1 Schematic of the X-MIL-101(Fe) synthesis process

1.2.3 光电化学性能测定 电化学测试在电化学工作站上进行. 以300 W氙灯为光源，电解质为0.2 mol/L Na_2SO_4溶液. 将样品(10 mg)分散到含有Nafion溶液(50 μL，质量分数0.5%)和乙醇(450 μL)的溶液(0.5 mL)中. 超声处理后，将分散的水性浆料滴铸到FTO玻璃基板上，在环境温度下自然干燥后制得工作电极. 分别以铂片和Ag/AgCl作为对电极和参比电极，在0.01~10^6 Hz的频率范围内测试电化学阻抗. 在−1.0~1.0 V(*vs*. Ag/AgCl)之间，在1000 Hz的频率下测试了Mott-Schottky曲线.

1.2.4 光催化还原CO_2活性测试 室温下，使用带有紫外线截止滤光片($\lambda > 420$ nm)的300 W氙灯作为光源，进行CO_2光催化还原. 将光催化剂(10 mg)分散在含有18 mL去离子水(H_2O)和2 mL三乙醇胺(TEOA)的20 mL溶液中. 超声处理20 min，用CO_2(99.999%，体积分数)吹扫30 min以除去溶解的O_2，密封后将反应管置于光反应仪中的磁力搅拌器上，使用300 W氙灯光照5 h，每隔1 h取样一次进行产物分析. 反应管所在位置的光照强度为120 mW/cm^2. 气体产物采用气相色谱法检测，液体产物采用液相色谱法、离子色谱法或核磁共振氢谱法检测.

2 结果与讨论

2.1 X-MIL-101(Fe)的结构与形貌表征

为了证实配体的成功修饰，对系列X-MIL-101(Fe)样品进行了FTIR分析. 由图1(A)可见，样品均在1595与1390 cm^{-1}附近出现了归属于对苯二甲酸羧基的伸缩振动特征峰，表明MIL-101(Fe)的基本骨架结构得以保留[19]，在516 cm^{-1}处的谱带归属于Fe—O振动[20]. 与未修饰的MIL-101(Fe)相比，各功能化样品均在对应波数区出现了其特定官能团的特征吸收峰，确证了成功修饰. NH_2-MIL-101(Fe)在1336 cm^{-1}附近出现了芳香胺中C—N键的伸缩振动峰，在3328和3454 cm^{-1}的宽吸收峰归属于游离氨基N—H的拉伸振动和表面吸附水的O—H振动，证实了—NH_2基团的成功引入[21,22]. CH_3O-MIL-101(Fe)在约1250和1020 cm^{-1}附近出现的强吸收峰可归于芳香醚键(Ar—O—CH_3)中C—O—C的不对称与对称伸缩振动. Br-MIL-101(Fe)在1053和676 cm^{-1}处的吸收峰分别对应于芳香环上C—Br键的伸缩和弯曲振动. NO_2-MIL-101(Fe)则表现出硝基的典型特征，在约1525和1348 cm^{-1}处的强吸收峰分别归属于硝基(—NO_2)的不对称和对称伸缩振动. 这些结果表明，目标官能团已通过配体修饰的方法成功引入到MIL-101(Fe)骨架中.

利用XRD对系列X-MIL-101(Fe)的组成和晶体结构进行了测试[图1(B)]. 所有样品的XRD谱图均与文献[23]报道的MIL-101(Fe)标准谱图高度吻合. 其中，在2θ=8.9°，10.4°及16.6°等处出现的特征衍射峰分别归属于MIL-101(Fe)的(022)，(113)和(224)晶面[24]. 与MIL-101(Fe)相比，功能化样品

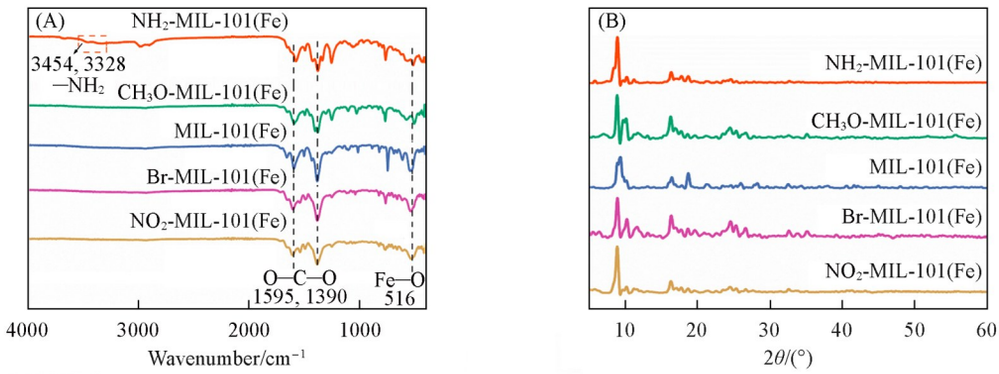


Fig. 1　FTIR spectra(A), XRD patterns(B) of MIL-101(Fe) and ligand-modified X-MIL-101(Fe)(X=NH_2, CH_3O, Br, NO_2)

的特征衍射峰位置出现了轻微偏移. 以NH_2-MIL-101(Fe)为例, 其主衍射峰均向更低的角度发生轻微移动. 这主要是由于引入的氨基官能团(—NH_2)具有给电子效应及一定的空间位阻, 其整合入有机配体骨架后, 可能引起了晶体晶格的微膨胀[18]. 值得注意的是, 所有XRD谱图中均未检测到明显的杂相衍射峰, 证明合成产物具有较高的相纯度.

为进一步定量分析材料的结构组成, 进行了元素分析(EA)测试(表1). 各催化剂的C, H, N元素实际测量值与理论计算值高度接近, 误差较小, 进一步证明了目标MOF材料的成功合成与官能团的有效引入.

Table 1　Elemental analysis(mass fraction) for MIL-101(Fe) and ligand-modified X-MIL-101(Fe)(X=NH_2, CH_3O, Br, NO_2)

Photocatalyst	Measured value(%)			Theoretical value(%)			Structural formula
	C	H	N	C	H	N	
NH_2-MIL-101(Fe)	33.20	3.91	5.69	32.90	3.48	5.68	$C_{24}H_{19}ClO_{18}N_3Fe_3$
CH_3O-MIL-101(Fe)	36.81	3.95	2.10	36.51	3.90	2.58	$C_{27}H_{22}ClO_{21}Fe_3$
MIL-101(Fe)	38.66	4.29	4.08	38.48	4.31	4.99	$C_{24}H_{16}ClO_{18}Fe_3$
Br-MIL-101(Fe)	30.00	2.54	1.29	30.12	2.44	1.34	$C_{24}H_{13}ClO_{18}Br_3Fe_3$
NO_2-MIL-101(Fe)	29.01	3.69	4.99	29.09	3.66	5.65	$C_{24}H_{13}ClO_{24}N_3Fe_3$

通过FE-SEM分析所制备材料的形貌特征. 由图2可见, 配体改性材料均呈现出与MIL-101(Fe)相似的八面体形貌. 材料具有较好的结晶度, 这与XRD结果一致. Br-MIL-101(Fe)和NO_2-MIL-101(Fe)

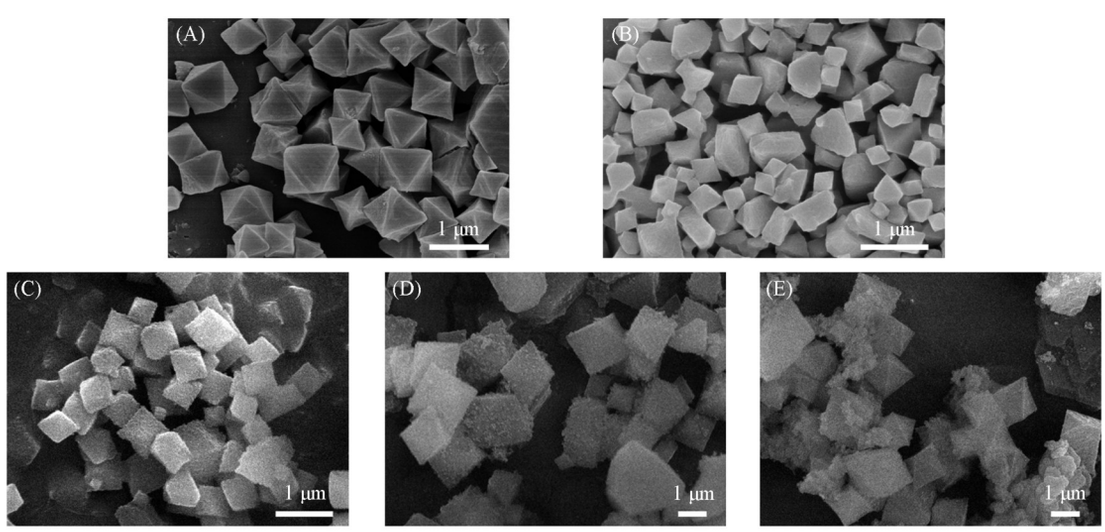


Fig. 2　FE-SEM images of NH_2-MIL-101(Fe)(A), CH_3O-MIL-101(Fe)(B), MIL-101(Fe)(C), Br-MIL-101(Fe)(D) and NO_2-MIL-101(Fe)(E)

晶体尺寸不均一且表面轻微粗糙的原因可能是配体的吸电子效应对晶体的生长速率产生了影响.

2.2 催化剂的光电特性

材料的光吸收能力是决定其光催化性能的关键因素. 为探究官能团修饰对X-MIL-101(Fe)光学特性的影响, 进行了UV-Vis DRS测试, 并利用Tauc Plot方法计算了其光学带隙(E_g, eV)[25], 结果如图3所示. 不同官能团的引入对材料可见光区的吸收能力产生了不同的影响[26]. 由图3(A)可见, 与未功能化的MIL-101(Fe)相比, NH_2-MIL-101(Fe)的吸收边发生显著的红移, 能够利用能量更低、波长更长的可见光, 这与—NH_2基团的给电子效应有关, 引起带隙的减小. 相比之下, 引入吸电子基团(如—Br和—NO_2)的样品, 其吸收边仅发生轻微红移甚至蓝移, 表明其对可见光的利用能力改善有限. 另外, 根据Tauc方程: $(\alpha h\nu)^{1/n}=A(h\nu-E_g)$(其中$A$, E_g, α, h和ν分别代表比例常数、带隙、吸收系数、普朗克常数和光子频率[27,28], α=2.303A, $h\nu=hc/\lambda$=1240/λ, 指数n取决于半导体材料的性质, 直接带隙半导体的n=1/2, 间接带隙半导体的n=2)计算了样品的带隙. 根据DRS谱图得到Tauc曲线, 得到CH_3O-MIL-101(Fe)、NH_2-MIL-101(Fe)、MIL-101(Fe)、Br-MIL-101(Fe)和NO_2-MIL-101(Fe)的禁带宽度(E_g)分别为2.61, 2.52, 2.72, 2.78和2.86 eV[图3(B)]. 给电子官能团(—NH_2, —OCH_3)能有效调控MIL-101(Fe)的电子结构, 通过增强LMCT效应窄化其光学带隙, 从而显著提升其可见光捕获能力. Br-MIL-101(Fe)和NO_2-MIL-101(Fe)较宽的带隙限制了其对可见光的吸收和利用, 导致光生电子数量有限.

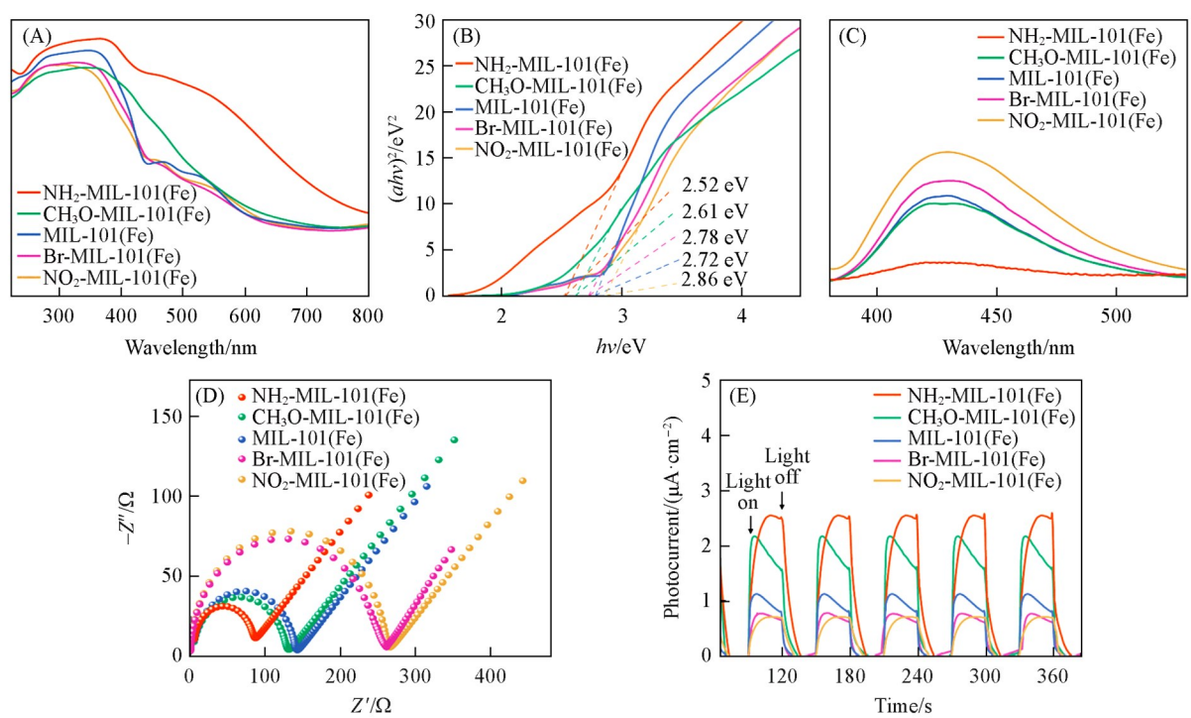


Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra(A), $(\alpha h\nu)^2$-$(h\nu)$ curves(B), PL spectra(C), electrochemical impedance spectra(D), photocurrents(E) of MIL-101(Fe) and X-MIL-101(Fe)(X=NH_2, CH_3O, Br, NO_2) samples

为了进一步评价所有样品光激发电荷载流子的分离效率, 通过光致发光(PL)光谱进行了测试[29]. 由图3(C)可见, MIL-101(Fe)在435 nm处存在一个较强的发射峰. 荧光强度越高, 说明光生电子和空穴复合效率越高, 载流子无法有效地参与到光催化反应中[30]. NH_2-MIL-101(Fe)的荧光强度显著降低. —NH_2和—OCH_3等给电子官能团在通过共轭效应提升配体给电子能力、窄化带隙的同时, 对晶体结构的完整性破坏较小, 甚至能促进光生电子从配体向金属节点的定向转移, 从而实现了光吸收与电荷分离效率的同步优化.

通过EIS探究了不同官能团对材料界面电荷分离与迁移能力的影响. 圆弧半径直接对应于材料界面处的电荷转移阻抗, 半径越小, 表明电荷分离与传输效率越高, 光生电子-空穴对的复合概率越

低[31]. 由图3(D)可见，所有功能化材料的EIS谱图均呈现单一圆弧，其圆弧半径大小顺序为NO_2-MIL-101(Fe)>Br-MIL-101(Fe)>MIL-101(Fe)>CH_3O-MIL-101(Fe)>NH_2-MIL-101(Fe). NH_2-MIL-101(Fe)表现出最小的阻抗弧，表明该材料具有最低的电荷传输阻抗和更高的电荷分离效率. 这意味着引入—NH_2官能团配体后，材料的光生电子和空穴复合速率得到了有效抑制，促进了光生电子的迁移，增强了其光催化性能.

瞬态光电流响应是直接表征光生电子-空穴对分离与迁移效率的关键技术. 由图3(E)可见，在周期性开关光照下，样品均能产生快速且可重复的光电流响应，但强度存在一定差异，其大小顺序为NH_2-MIL-101(Fe)>CH_3O-MIL-101(Fe)>MIL-101(Fe)>Br-MIL-101(Fe)>NO_2-MIL-101(Fe)，与官能团的电子性能一致，并与光催化产甲酸活性及电化学阻抗顺序高度一致. NH_2-MIL-101(Fe)表现出最强的光电流响应，这直接证明了其具有最高的光生电荷分离效率.

2.3 催化剂的比表面积和孔结构分析

采用N_2吸附法测定光催化剂的孔隙率与比表面积，进一步研究材料的微观结构. 由图4(A)可见，所有催化剂的氮吸附-脱附等温线均呈现IV型曲线，并在高相对压力区出现H_4型滞后环，表明材料具有以微孔和介孔为主的狭缝状孔结构. 孔径分布图显示，NH_2-MIL-101(Fe)的孔径集中分布在约0.93和1.30 nm处[图4(B)和(C)]，与典型MIL-101材料的介孔笼尺寸相符. 如表2所示，各催化剂的BET比表面积(S_{BET})分别为NH_2-MIL-101(Fe)(595 m^2/g)、CH_3O-MIL-101(Fe)(443 m^2/g)、MIL-101(Fe)(275 m^2/g)、Br-MIL-101(Fe)(373 m^2/g)和NO_2-MIL-101(Fe)(411 m^2/g). 其中，NH_2-MIL-101(Fe)具有最大的比表面积和集中的双峰孔径分布[32].

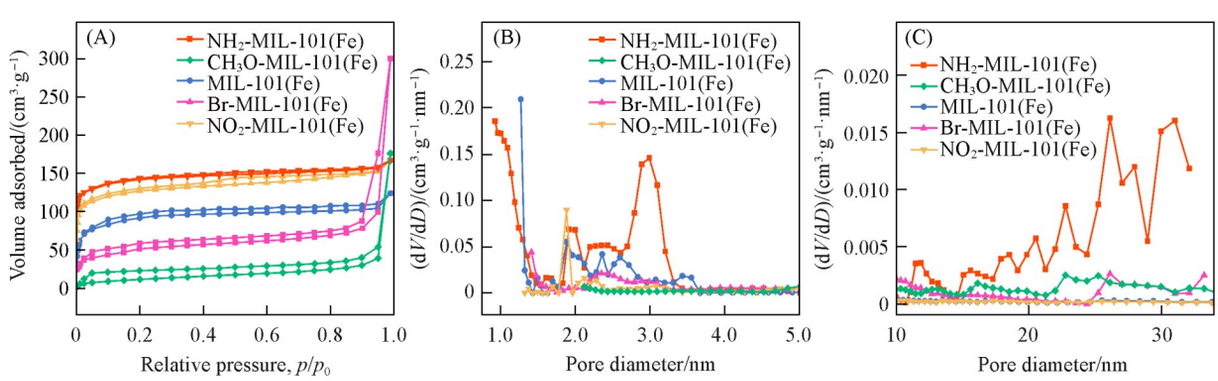


Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(A), pore size distributions(B,C) of MIL-101(Fe) and X-MIL-101(Fe)(X=NH_2, CH_3O, Br, NO_2)

Table 2 Specific surface area, pore volume and pore diameter of MIL-101(Fe) and X-MIL-101(Fe)(X=NH_2, CH_3O, Br, NO_2)

Photocatalyst	S_{BET}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Pore diameter/nm
NH_2-MIL-101(Fe)	595	0.63	0.93
CH_3O-MIL-101(Fe)	443	0.14	1.15
MIL-101(Fe)	275	0.12	1.26
Br-MIL-101(Fe)	373	0.18	1.42
NO_2-MIL-101(Fe)	411	0.20	1.27

所有引入官能团的样品的比表面积均高于未修饰的MIL-101(Fe). 这可能是因为功能化配体在参与骨架构建时，其电子特性与空间位阻影响了晶体成核与生长过程，从而改变了最终产物的晶粒尺寸或聚集状态. 然而，比表面积并非决定光催化活性的主导因素. 如，NO_2-MIL-101(Fe)的比表面积虽高于未修饰样品，但其光催化活性却最低. 这表明，官能团自身的电子效应是调控材料光催化CO_2还原性能的关键. 如，—NO_2作为强吸电子基团，会降低材料导带位置，削弱其还原能力，从而抑制光催化活性.

2.4 光催化 CO_2 还原性能

为了评估催化剂X-MIL-101(Fe)在实际光催化体系中的性能、稳定性并优化反应条件，对比了其在纯水及含有牺牲剂三乙醇胺(TEOA)的水溶液中的CO_2还原性能. 如图5(A)所示，NH_2-MIL-101(Fe)表现出最优异的光催化性能，其在纯水中的甲酸产生速率高达28.13 μmol·g^{-1}·h^{-1}，添加牺牲剂TEOA后甲酸产生速率可达到42.61 μmol·g^{-1}·h^{-1}. 由表3可见，NH_2-MIL-101(Fe)相较于其它光催化剂具有较好的光催化活性. 气相色谱(GC)中未检测到甲醇生成，表明该催化剂具有较高的选择性. 其它官能团修饰的样品产生甲酸的速率顺序为NO_2-MIL-101(Fe)<Br-MIL-101(Fe)<MIL-101(Fe)<CH_3O-MIL-101(Fe). 这一性能差异主要源于官能团的电子效应. 作为强给电子基团，—NH_2能够显著提升催化剂配体及骨架的电子云密度. 该效应有助于促进光生电子的生成与迁移，同时强化CO_2在材料表面的吸附与活化，并加速质子耦合电子转移(PCET)关键步骤，从而高效驱动CO_2还原生成甲酸. 相比之下，吸电子基团(—NO_2，—Br)虽可调节能带结构，但其降低电子云密度的特性不利于CO_2的吸附与初始活化，因而对催化活性的提升作用较有限.

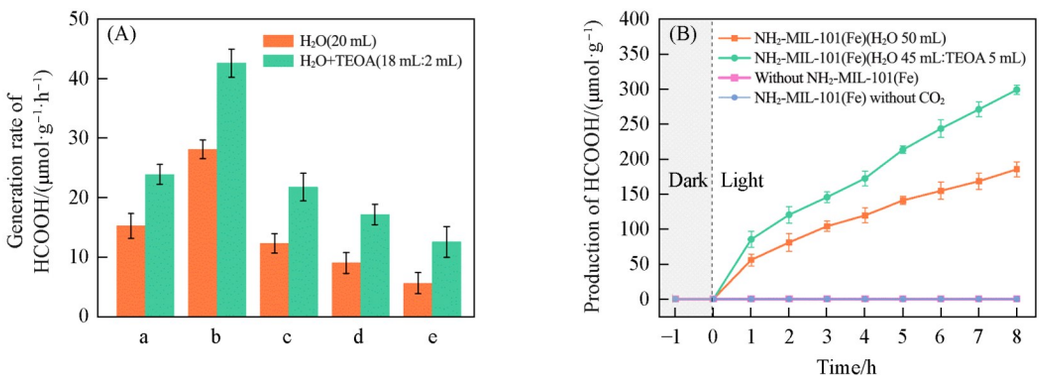


Fig. 5 HCOOH generation rates of MIL-101(Fe) and X-MIL-101(Fe) in different systems(A), HCOOH production curves under visible-light irradiation with NH_2-MIL-101(Fe), no catalyst and NH_2-MIL-101(Fe) without CO_2(B)

(A) a. CH_3O-MIL-101(Fe); b. NH_2-MIL-101(Fe); c. MIL-101(Fe); d. Br-MIL-101(Fe); e. NO_2-MIL-101(Fe).

Table 3 Comparison of photocatalytic performance of NH_2-MIL-101(Fe) with the reported work

Photocatalyst	Light source	Solvent	Sacrificial	Generation rate of HCOOH/(μmol·g^{-1}·h^{-1})(selectivity, %)	Ref.
NH_2-MIL-101(Fe)	300 W Xe lamp	H_2O	TEOA	42.61(100)	This work
NH_2-MIL-125(Ti)	300 W Xe lamp(420—800 nm)	MeCN	TEOA	16.28(100)	[33]
PCN-222	300 W Xe lamp(420—800 nm)	MeCN	TEOA	60(100)	[34]
Eu-Ru(phen)$_3$-MOF	300 W Xe lamp(420—800 nm)	MeCN	TEOA	94(100)	[35]
PFC-58-30	300 W Xe lamp(λ>400 nm)	H_2O	No	29.8(80)	[36]
NNU-31-Ni	300 W Xe lamp(λ ≥ 420nm)	H_2O	No	26.3(100)	[37]
FeTCP-OH-Co	300 W Xe lamp(λ ≥ 420nm)	H_2O	No	17.72(>97)	[38]

对照实验结果表明，在所有测试条件，包括无光照、催化剂或CO_2情况下均未检测到甲酸[图5(B)]. 这表明光照、催化剂的存在以及CO_2作为碳源是高效CO_2还原不可或缺的要素. 在可见光照射下，纯水体系中甲酸产量较低，且增长缓慢. 这是因为缺乏有效的空穴捕获剂，导致光生空穴(h^+)积累. 在TEOA/H_2O混合体系中，甲酸产率实现了显著的增长，且在长达8 h的持续光照下，产率随时间呈近乎线性增长，未出现活性衰减平台. 这一现象有力地表明，NH_2-MIL-101(Fe)催化剂在整个反应过程中保持了优异的结构稳定性和催化活性.

对催化剂在纯水与TEOA/H_2O混合溶液中进行了连续5次的光催化循环实验，以评估可重复使用性与稳定性. 如图6(A)和(B)所示，无论在纯水中还是TEOA/H_2O中，NH_2-MIL-101(Fe)在4次循环后均仅表现出轻微的活性下降，产率可达到第一次性能测试的96.00%或93.92%. 产率的轻微下降可能源于物理性损失(回收催化剂过程样品的微量损失)和表面可逆钝化(催化剂表面被反应中间体或副产

物暂时覆盖），而非催化剂骨架的根本性破坏．此外，NH_2-MIL-101(Fe)的FTIR谱图[图6(C)]、XRD谱图[图6(D)]和晶体形貌[图6(E)]在循环后均没有明显变化．这些结果清楚地表明，NH_2-MIL-101(Fe)催化剂对光催化CO_2还原具有优异的循环稳定性和结构耐久性．

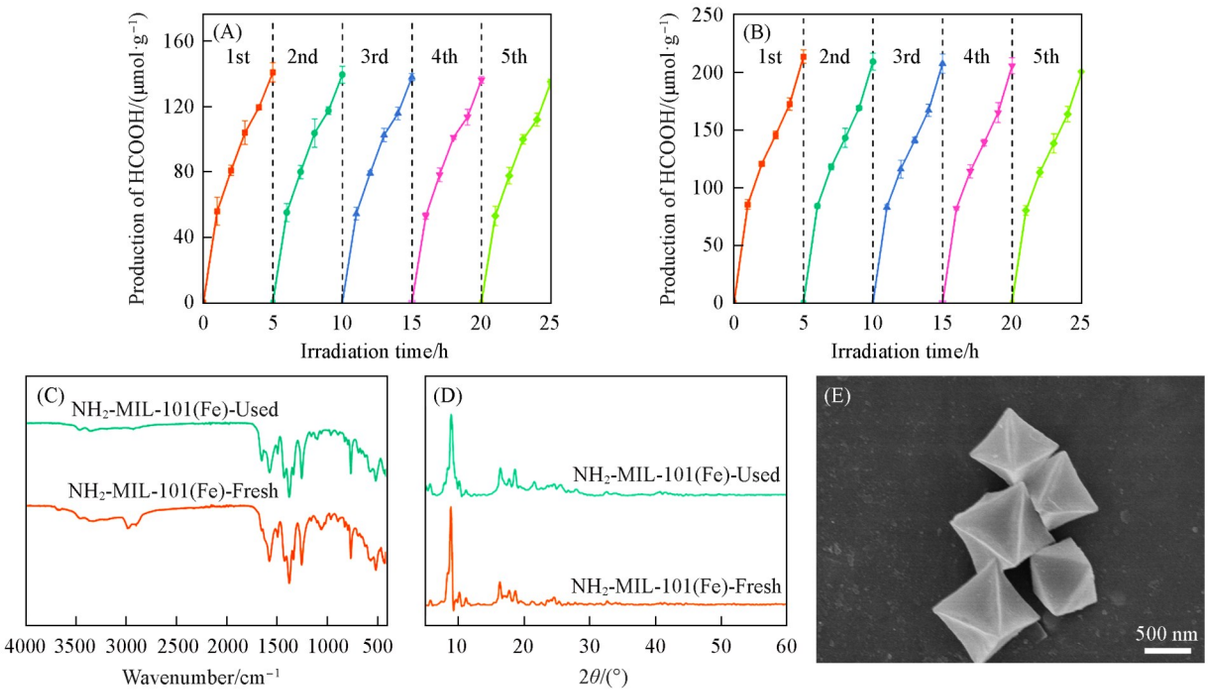


Fig. 6 Cyclic performance of NH_2-MIL-101(Fe) in aqueous solution(A) and with addition of sacrificial agent(B), FTIR spectra(C) and XRD patterns(D) of NH_2-MIL-101(Fe) before and after the photocatalytic reaction, and FE-SEM image of NH_2-MIL-101(Fe) after the the photocatalytic reaction(E)

2.5 光催化还原机理

通过莫特-肖特基曲线(Mott-Schottky)对MIL-101(Fe)和X-MIL-101(Fe)的能带位置及半导体类型进行研究．负的斜率证明材料为n型半导体，其导带位置相比所测得的平带电位(E_{fb})更负0.1 V[39]．由图7可以看出，MIL-101(Fe)和X-MIL-101(Fe)(X=NH_2，CH_3O，Br，NO_2)均为n型半导体，切线位置即为材料的平带电位(E_{fb})，则导带(CB)位置分别为−0.62和−0.64，−0.63，−0.62，−0.61 V(*vs.* NHE)．由图3(B)已知，MIL-101(Fe)和X-MIL-101(Fe)(X=NH_2，CH_3O，Br，NO_2)的E_g分别是2.72和2.52，2.61，2.78，2.86 eV，根据公式$E_g=E_{VB}-E_{CB}$，得到MIL-101(Fe)和X-MIL-101(Fe)(X=NH_2，CH_3O，Br，NO_2)的价带(VB)分别为2.10和1.88，1.98，2.16，2.25 V．—NH_2功能化降低了材料的禁带宽度，拓展了MIL-101(Fe)的光响应范围，加快了电荷分离和转移速率，增强了材料的稳定性，光催化还原能力得到一定提高．

基于上述实验结果，提出了NH_2-MIL-101(Fe)光催化还原CO_2生成甲酸的可能反应机理．该机理整合并扩展了铁基MOFs的已知光活化途径，其核心在于Fe-O簇的直接激发与—NH_2基团介导的敏化作用之间的协同[40]．在可见光照射下，NH_2-MIL-101(Fe)通过双路径实现高效电荷分离[41]：一方面，骨架中的Fe-O簇可直接被激发，发生晶格O^{2-}向Fe^{3+}的电子转移，生成具有还原活性的Fe^{2+}物种；另一方面，作为辅助光捕获单元的—NH_2官能团被激发后，可通过连接体-簇间电荷转移过程向Fe-O簇注入电子，进一步促进Fe^{2+}的生成．其给电子效应同时提升了配体电子密度，加速光生电子向Fe活性位点迁移，形成富电子表面，有利于CO_2的吸附并活化为$^{\bullet}CO_2^-$中间体．在纯水反应体系中，仅H_2O被氧化消耗电子空穴，如果体系中有牺牲剂TEOA，则TEOA一同被氧化以消耗光生空穴，体系中CO_3^{2-}/HCO_3^-的平衡物种也可解离，共同提供质子．因此添加牺牲剂催化性能更好．最终，Fe^{2+}位点上的光生电子在质子协同下，通过质子耦合电子转移机制逐步还原$^{\bullet}CO_2^-$，高选择性生成甲酸．该过程的关键反应步骤如下：

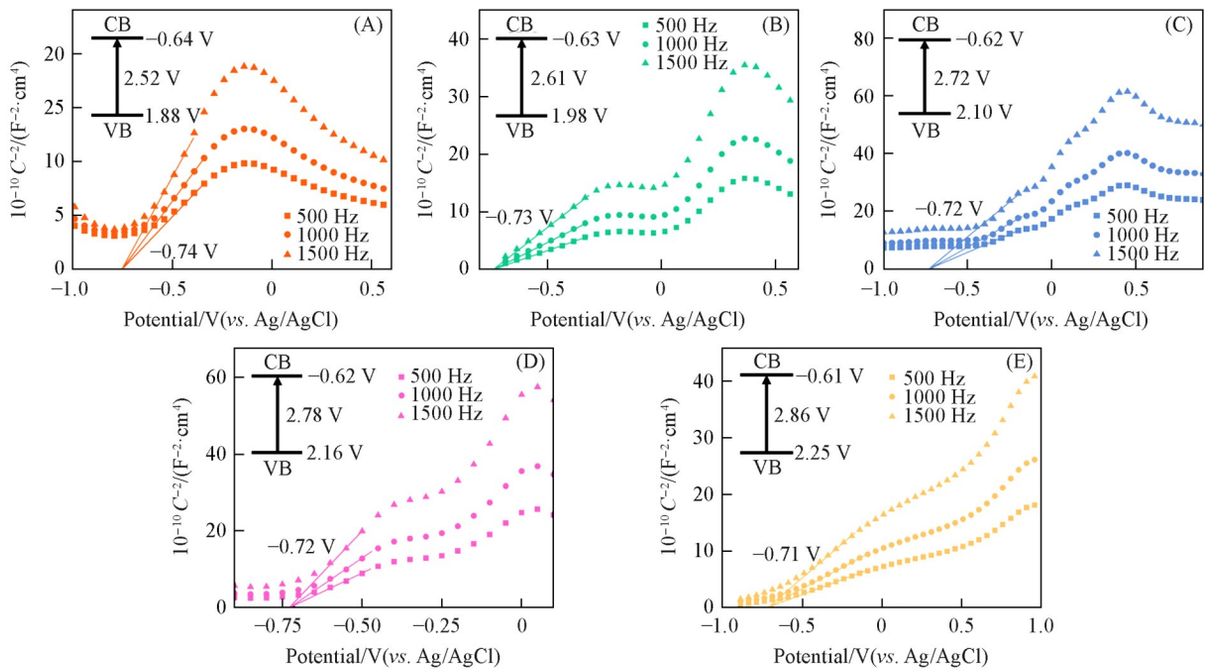


Fig. 7 Mott-Schottky plots of NH_2-MIL-101(Fe)(A), CH_3O-MIL-101(Fe)(B), MIL-101(Fe)(C), Br-MIL-101(Fe)(D), NO_2-MIL-101(Fe)(E) in 0. 2 mol/L Na_2SO_4 aqueous solution

$$NH_2\text{-MIL-101(Fe)} + h\nu \longrightarrow h^+_{VB} + e^-_{CB} \quad (1)$$

$$CO_2 + e^- \longrightarrow {}^{\bullet}CO_2^-(\text{ad.}) \quad (2)$$

$$H_2O + h^+_{VB} \longrightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ \quad (3)$$

$$2H_2O + 2h^+_{VB} \longrightarrow H_2O_2 + 2H^+ \quad (4)$$

$$2H_2O_2 + 4h^+_{VB} \longrightarrow O_2 + 4H^+ \quad (5)$$

$$h^+_{VB} + CO_3^{2-} \longrightarrow CO_3^- \quad (6)$$

$$h^+_{VB} + HCO_3^- \longrightarrow CO_3^- + H^+ \quad (7)$$

$${}^{\bullet}CO_2^-(\text{ad.}) + 2H^+ + e^- \longrightarrow HCOOH \quad (8)$$

3 结　　论

通过溶剂热法制备了一系列不同配体功能化的X-MIL-101(Fe)材料(X=NH_2, CH_3O, Br, NO_2), 考察了其在光催化CO_2还原中的性能与机理. 结果表明, 官能团的电子效应是调控材料光学带隙与载流子分离行为的核心因素. 其中, 强供电子基团—NH_2修饰的样品表现出最优的催化活性, 在无牺牲剂条件下HCOOH生成速率达28. 13 μmol·g^{-1}·h^{-1}, 引入牺牲剂后进一步提升至42. 61 μmol·g^{-1}·h^{-1}, 较未修饰材料提高3. 45倍, 且循环4次后仍保持初始活性的93. 92%, 展现出良好的稳定性. 催化性能总体遵循配体官能团—NH_2>—CH_3O>—H>—Br>—NO_2的顺序, 这与官能团调控配体-金属电荷转移过程的强度一致: 供电子基团增加电子云密度, 促进光生电荷分离与迁移; 而吸电子基团则抑制该过程, 限制光生活性物种的生成. 本研究表明通过合理选择官能团可有效协调材料的光吸收与电荷分离效率, 为定向设计高效、稳定的MOF基光催化材料提供了明确的电子结构调控策略.

参　考　文　献

[1] Bonchio M., Bonin J., Ishitani O., Lu T. B., Morikawa T., Morris A. J., Reisner E., Sarkar D., Toma F. M., Robert M., *Nat. Catal.*, **2023**, *6*, 657

[2] Helveston Davidson M. R., *Nature*, **2022**, *612*, 83—100

[3] Fang Z., Ren R., Wang Y. Q., Hu Y., Dong M. Y., Ye Z., He Q., Peng X., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, *318*, 121878

[4] Kong T. T., Jiang Y. W., Xiong Y. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, 6579—6592
[5] Zheng H. L., Huang S. L., Luo M. Wei B., Chen Q., He E., Lin L. Q., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 23588—23592
[6] Zhong D. C., Gong Y. N., Zhang C., Lu T. B., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, *52*, 3170—3215
[7] Tang L. G., Xu H., Xu Y. R., Cheng Y., Chu Y. S., Feng S., Liu H. X., Liu X. L., Song M. S., Lu Z. Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, *41*(4), 812—821
[8] Pi Y. H., Feng X. Y., Song Y., Xu Z. W., Li Z., Lin W. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 10302—10308
[9] Mu Q. Q., Zhu W., Li X., Zhang C. F., Su Y. H., Lian Y., Qi P., Deng Z., Zhang D., Wang S., Zhu X., Peng Y., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2020**, *262*, 118144
[10] Hu K. Q., Huang Z. W., Zeng L. W., Zhang Z. H., Mei L., Chai Z. F., Shi W. Q., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2022**, *2022*, e202100748
[11] Li R., Zhang W., Zhou K., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1705512
[12] Ahmad I., Alshimaysawee S., Romero-Parra R. M., Al-Hamdani M. M., Rahimpoor R., Mengelizadeh N., Balarak D., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2023**, *30*, 100018
[13] Hu T. D., Jia Q. M., He S. C., Shan S. Y., Su H. Y., Zhi Y. F., He L., *J. Alloys Compd.*, **2017**, *727*, 114—123
[14] He L., Dong Y. N., Zheng Y. N., Jia Q. M., Shan S. Y., Zhang Y. Q., *J. Hazard. Mater.*, **2019**, *361*, 85—95
[15] Dao X. Y., Xie X. F., Guo J. H., Zhang X. Y., Kang Y. S., Sun W. Y., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, *3*, 3946—3955
[16] Zhang Q. Y., Wu Y. P., Hong X. Y., Li Z. Y., Lei Y. T., Yu R., Deng T., Zhang Y., Ma P., *Sustain. Chem. Pharm.*, **2024**, *37*, 101344
[17] Chen H. L., Liu C., Guo W., Wang Z. W., Shi Y. Z., Yu Y., Wu L., *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, *12*, 1812—1824
[18] Xue Y. W., Gao R., Lin S. J., Zhong Q., Zhang Q., Hong J. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **2024**, *663*, 358—369
[19] Huo Q., Liu G. Q., Sun H. H., Fu Y. F., Ning Y., Zhang B., Zhang X., Gao J., Miao J., Zhang X., Liu S., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *422*, 130036
[20] Liu N., Tang M. Q., Wu J. X., Tang L., Huang W. Y., Li Q., Lei J., Zhang X., Wang L., *Adv. Mater. Interfaces*, **2020**, *7*, 2000468
[21] Su S. Y., Xing Z. P., Zhang S. Y., Du M., Wang Y., Li Z., Chen P., Zhu Q., Zhou W., *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, *537*, 147890
[22] Wu T., Zhong Y., Zhao W. M., Xu H., Mao Z. P., Zhang L. P., *Chinese J. Inor. Chem.*, **2025**, *41*(9), 1765—1775(吴桐, 钟毅, 赵伟民, 徐红, 毛志平, 张琳萍. 无机化学学报, **2025**, *41*(9), 1765—1775)
[23] Bauer S., Serre C., Devic T., Horcajada P., Marrot J., Férey G., Stock N., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 7568—7577
[24] Islam D. A., Chakraborty A., Acharya H., *New J. Chem.*, **2016**, *40*, 6745—6752
[25] Wu C. Y., Zuo H. R., Zhao S. J., Cheng Y. N., Guo Z. Y., Yan Q. S., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *454*, 140157
[26] Li S., Sun S., Wu H., Wei C., Hu Y., *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, *8*, 1696—1704
[27] Li S. J., Cai M. J., Liu Y. P., Wang C. C., Yan R. Y., Chen X. B., *Adv. Powder Mater.*, **2023**, *2*, 100073
[28] Qin Y. F., Peng X. Y., Wu T., Zhong Y., Xu H., Mao Z. P., Zhang L. P., *Catalysts*, **2025**, *15*, 15—29
[29] Shi L., Li P., Zhou W., Wang T., Chang K., Zhang H., Kako T., Liu G., Ye J., *Nano Energy*, **2016**, *28*, 158—164
[30] Li B. F., Wei F., Su B., Guo Z., Ding Z. X., Yang M. Q., Wang S. B., *Mater. Today Energy*, **2022**, *24*, 100943
[31] La Porta F. A., Nogueira A. E., Gracia L., Pereira W. S., Botelho G., Mulinari T. A., Andrés J., Longo E., *J. Phys. Chem. Solids*, **2017**, *103*, 179—190
[32] Dong Y. N., Hu T. D., Pudukudy M., Su H. Y., Jiang L. H., Shan S. Y., Jia Q. M., *Mater. Chem. Phys.*, **2020**, *251*, 123060
[33] Fu Y., Sun D. R., Chen Y. J., Huang R. K., Ding Z. X., Fu X. Z., Li Z. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 3364—3368
[34] Xu H. Q., Hu J. H., Wang D. K., Li Z. H., Zhang Q., Luo Y., Yu S. H., Jiang H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 13440—13443
[35] Yan Z. H., Du M. H., Liu J., Jin S., Wang C., Zhuang G. L., Kong X. J., Long L. S., Zheng L. S., *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 3353—3362
[36] Zhang A., Si D., Huang H., Xie L., Fang Z., Liu T., Cao R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202203955
[37] Dong L., Zhang L., Liu J., Huang Q., Lu M., Ji W., Lan Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 2659—2663
[38] Chen E., Qiu M., Zhang Y., He L., Sun Y., Zheng H., Wu X., Zhang J., Lin Q., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202111622
[39] Cao T. P., Li Y. J., Sun D. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(12), 20240298(曹铁平, 李跃军, 孙大伟. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(12), 20240298)
[40] Wang D. K., Huang R. K., Liu W. J., Sun D. R., Li Z. H., *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 4254—4261
[41] Li X., Lv Z., Wu T., Ji B. L., Wu W., Zhong Y., Xu H., Mao Z. P., Zhang L. P., *J. Colloid Interface Sci.*, **2026**, *708*, 139853

(Ed.: Y, K, M)