

# 复合光催化剂CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的制备及其可见光下光催化活性的增强

岑佳怡<sup>1</sup>, 翁芳蕾<sup>2</sup>, 梅 瑜<sup>1</sup>, 丁佳彦<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>浙江树人学院生物与环境工程学院, 浙江 杭州

<sup>2</sup>嘉兴市港航管理服务中心, 浙江 嘉兴

收稿日期: 2023年10月20日; 录用日期: 2023年11月20日; 发布日期: 2023年11月28日

## 摘 要

通过煅烧法制备了不同ZnO含量的CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化材料, 对材料进行了SEM和XDR表征, 并建立了CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化降解实验体系。实验结果表明, CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在可见光照射下, 光催化剂可在80分钟内降解97%的甲基橙。光催化性能的提高可归因于ZnO和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>之间的协同效应, 增强了电荷分离效率。

## 关键词

掺杂, 复合材料, 可见光, 光催化降解

# Fabrication of Composite Photocatalyst CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Enhancement of Photocatalytic Activity under Visible Light

Jiayi Cen<sup>1</sup>, Fanglei Weng<sup>2</sup>, Yu Mei<sup>1</sup>, Jiayan Ding<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang

<sup>2</sup>Jiaxing Port and Channel Management Service Center, Jiaxing Zhejiang

Received: Oct. 20<sup>th</sup>, 2023; accepted: Nov. 20<sup>th</sup>, 2023; published: Nov. 28<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalytic materials with different ZnO contents were prepared

\*通讯作者。

文章引用: 岑佳怡, 翁芳蕾, 梅瑜, 丁佳彦. 复合光催化剂 CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备及其可见光下光催化活性的增强[J]. 化学工程与技术, 2023, 13(6): 430-436. DOI: 10.12677/hjct.2023.136049

by calcination method. The materials were characterized by SEM and XDR, and an experimental system for CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalytic degradation was established. The experimental results show that under visible light irradiation, CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst can degrade 97% of methyl orange within 80 minutes. The improvement in photocatalytic performance can be attributed to the synergistic effect between ZnO and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, which enhances the charge separation efficiency.

## Keywords

Doped, Composite, Visible Light, Photocatalytic Degradation

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 绪论

由于太阳能是一种取之不尽、用之不竭、成本低廉、环境友好的能源，光催化在去除污染方面受到了广泛而持续的关注。光催化是在光子照射下在半导体材料表面发生的催化过程[1] [2]。尽管在这方面取得了巨大进步，存在的主要问题集中在大规模工业应用中的光催化剂的效率较低。迄今为止，大量的半导体材料如金属氧化物和硫化物(如 TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、CdS、ZnS、ZnO)已被鉴定为用于光降解有机污染物的活性光催化剂[3] [4] [5] [6] [7]。其中，ZnO 对污染水中某些染料的光降解表现出较高的效率[8] [9] [10]。但是 ZnO 和大多数金属基光催化剂仅在紫外区具有催化性能。因此，一些科学家现在致力于研究利用这些材料在可见光中实现高光催化效率。

Wang 等人[11]首次报道的一种新型非金属聚合物光催化剂，石墨氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)，它在将水分解成氢气方面表现出优异的太阳能光催化性能。这种新型光催化剂还表现出在可见光照射下去除有机污染物的活性，表明非金属 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂具有的电子特性以及高热稳定性和化学稳定性，因此使它们成为有价值的光催化驱动应用材料[12]。然而，迄今为止，由于光生电子 - 空穴对的高复合率，纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化效率仍然受到限制。研究者们开发了几种途径来提高 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化性能。如在催化剂表面负载一些助催化剂可以明显促进光生电子 - 空穴对的分离效率[13]。另一种可行的策略是形成通过设计适当的结构孔隙率[14] [15]、掺杂[16] [17]、或将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与过渡金属结合来制备复合光催化剂提高其电导率和催化性能。最近，Zhu 等人[18]报道了通过研磨热处理方法制备的与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 杂化的 ZnO 光催化剂及其在光降解亚甲基蓝(MB)中的应用，结果表明，研磨热处理方法提高了复合材料的光催化活性。

在本文中，通过煅烧 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 ZnO 前体(即三聚氰胺用于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和醋酸锌)合成 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料。仅用一步成功合成了一系列具有不同 ZnO 重量百分比的 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料。将光催化剂固定在载体材料上是将粉末状催化剂回收的方法之一。碳布，由于其化学性质稳定性和高比表面积是很合适的一种材料[19] [20]。在本实验中，将合成 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料负载在碳布上，形成 CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料，能有效解决催化剂的回收再利用问题。

通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外可见漫反射光谱等进行了材料表征。与纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 或 ZnO 相比，CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在可见光照射下对甲基橙(MO)的光降解活性大大增强，这是由于 CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料中光生电子 - 空穴对的分离效率的显著提高。

## 2. 实验

### 2.1. 材料

乙酸锌, 三聚氰胺均为阿拉丁公司的分析级化学品, 使用时无需进一步纯化。碳布购自香港理化公司。

### 2.2. 光催化剂制备

以三聚氰胺和醋酸锌为前驱体, 得到  $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂。将乙酸锌(0.125 g, 0.57 mmol)溶解在 20 mL 去离子水中, 然后添加三聚氰胺粉末(10 g, 79 mmol)。在剧烈搅拌下将三聚氰胺分散在乙酸锌溶液中 1 小时后, 得到的凝胶溶液涂抹在碳布上, 最后在  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 小时。将所得催化剂放入带盖的坩埚中, 然后在马弗炉中  $500^\circ\text{C}$  下加热 2 小时, 加热速率为  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ 。在  $520^\circ\text{C}$  下分别进一步热处理 6、8、8.5、9.5 h, 从而得到具有不同 ZnO 含量的  $\text{CF-ZnO/g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂。然后将最终产物用乙醇洗涤 3 次以除去任何可能的杂质。样品 A、B、C 和 D 也被标记为 A-6、B-8、C-8.5 和 D-9.5。为了进行比较, 还通过将三聚氰胺在  $500^\circ\text{C}$  下加热 2 h, 加热速率为  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  制备纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 并进一步制备  $520^\circ\text{C}$  热处理 2 h。通过将乙酸锌在  $800^\circ\text{C}$  下以  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  的加热速率加热 2 小时来制备纯 ZnO。

### 2.3. 光催化剂表征

$\text{CF-ZnO/g-C}_3\text{N}_4$  催化剂的表面形貌通过扫描电子显微镜(SEM)观察。采用 X 射线衍射(XRD), 铜靶(XD-3, 36 kV, 25 mA)从  $5^\circ$  至  $80^\circ$  进行催化剂物相分析。采用紫外分光光度计测定甲基橙(MO)的浓度。

### 2.4. 光催化反应

选择甲基橙和对硝基苯酚作为模型污染物来测试所制备的  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO-CF}$  催化剂的光催化活性。在光催化实验中, 将 0.3 g 催化剂分散在 MO 或 NP 水溶液(100 mL,  $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )中。 $\text{CF-ZnO/g-C}_3\text{N}_4$  的光催化活性在光照射系统(疝灯 XQ-500W, 中国)的在可见光照射下, 在室温下光降解 MO 来评估光催化性能。光源和含有反应混合物的烧杯之间的距离固定为 15 cm。所有实验中, MO 光降解的反应溶液首先在黑暗中搅拌 40 分钟, 以达到 MO 在催化剂上的吸附-解吸平衡。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 催化剂表征

图 1 是  $\text{CF-ZnO/g-C}_3\text{N}_4$  复合材料的电镜图。如图 1(a)为负载了  $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$  的碳布纤维表面形态。如图 1(b)所示, 样品表面有气孔存在, 表面较为松散, 可能是三聚氰胺分解的时候释放了气体导致。如图 1(c)所示, ZnO 以颗粒状附在片状的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  上。

图 2 显示了所制备的  $\text{CF-ZnO/g-C}_3\text{N}_4$  复合材料以及纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、ZnO 的 XRD 图。在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 XRD 图中有两处明显的峰值, 分别在  $27.4^\circ$  和  $13.1^\circ$  处, 分别对应芳香体系和层间结构的特征峰。此外, XRD 图显示合成的  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$  复合材料由 ZnO 和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  组成, 并且 ZnO 峰强度随着煅烧时间的增加而逐渐增加, 表明 ZnO 复合材料中的含量随着煅烧时间的增加而增加。在实验中, 三聚氰胺和醋酸锌被用作前体来合成  $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$  复合材料。在煅烧和热处理过程中, 三聚氰胺颗粒可能附着在形成的 ZnO 纳米晶的表面, 从而形成  $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$  复合材料。在  $\text{TiO}_2$  和三聚氰胺混合物的煅烧过程中也发现了类似的情况。三聚氰胺的氨基可以在  $400^\circ\text{C}$  下与  $\text{TiO}_2$  表面羟基反应, 生成氮掺杂  $\text{TiO}_2$  和三聚氰胺的复合催化剂通过生成 Ti-N 键。对于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和 ZnO 复合光催化剂, 化学键合可能是通过三嗪氨基与 ZnO 表面羟基之间的缩合反应生成 Zn-N 键。

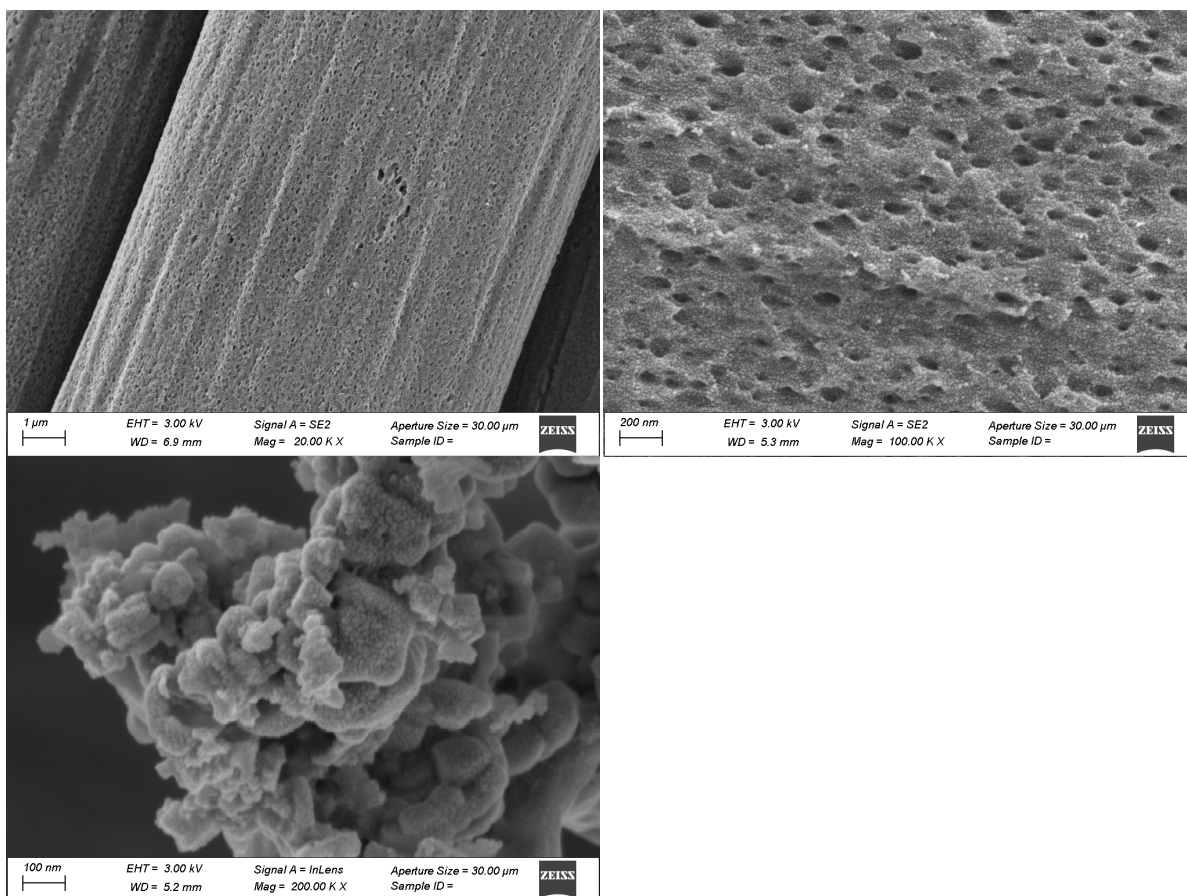


Figure 1. SEM figure of CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

图 1. CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 电镜图

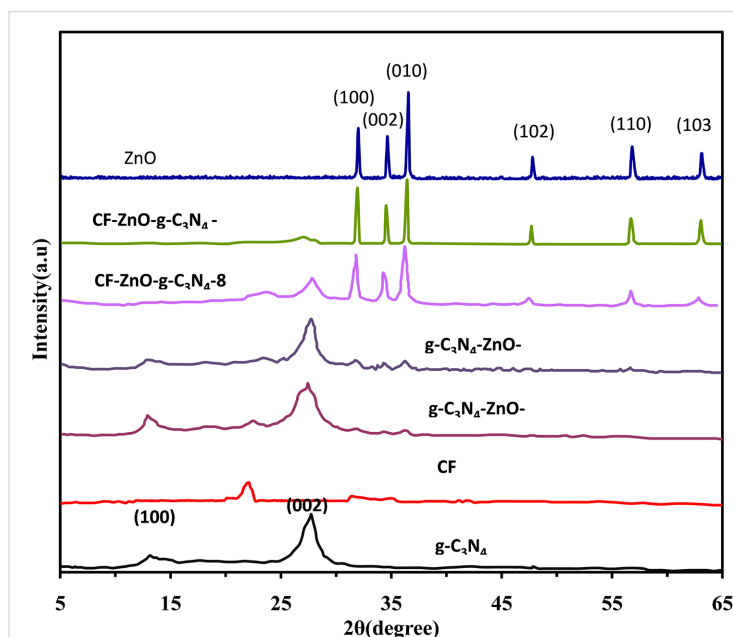


Figure 2. XRD diagram of CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

图 2. CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> XRD 图

### 3.2. 光降解实验

通过可见光( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )照射下的 MO 光降解实验研究了所有样品的光催化活性, 如图 3 所示。在没有催化剂存在的情况下, 可见光照射 5 h 后, 没有观察到 MO 的光解作用, 如图 3 所示, 这也证明了在没有光催化剂参与的情况下, MO 在可见光照射下是稳定的。纯 ZnO 在可见光照射下也没有降解 MO 的作用, 因为 ZnO 不能被可见光照射激发。纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在本工作中在可见光下具有良好的光降解性能, 与已有的报道结果类似。显然, 随着加热时间变长, ZnO 含量比例逐渐提升时, A-6、B-8、C-8.5 的光催化剂活性显著增加, 均优于纯的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。煅烧 8.5 h 的 CF-ZnO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有最高的光催化活性, 光催化剂可在 80 分钟内降解 97% 的 MO。CF-ZnO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂在光降解有机污染物比在相似合成条件下制备的原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有更好的催化性能。然而, 在相同的光解条件下, 进一步增加复合材料中 ZnO 的比例, 煅烧时间加长, 会导致 MO 的降解率显著降低, D-9.5 的降解效率比 A-6、B-8 和 C-8.5 低。这可能归因于复合材料中过多的 ZnO 使得 ZnO 和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  之间的比例不合适。这可能会降低  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  颗粒表面光生电子向 ZnO 的电子转移效率, 从而导致光催化剂在可见光照射下的响应较差。这一结果明显揭示了 ZnO 和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在复合催化剂中的比例在提高光催化活性方面具有重要作用。

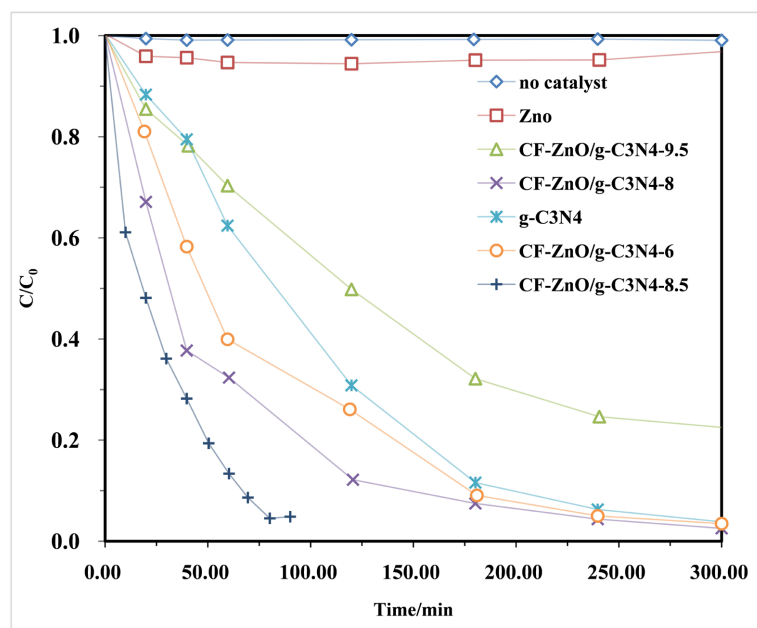


Figure 3. Photocatalytic degradation diagram

图 3. 光催化降解图

对 MO 的降解效率进行反应动力学模拟发现, MO 的光催化降解过程符合一级动力学, 速率常数  $k$  由以下式子计算得出:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt$$

其中,  $k$  为反应速率,  $C_0$  和  $C$  为 MO 的初始浓度和降解时间为  $t$  的浓度。图 4 所示, A-6、B-8 的降解速率没有很大变化, 在 C-8.5 时, 降解速率最高( $0.036 \text{ min}^{-1}$ ), 为同样条件下纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的值( $0.0115 \text{ min}^{-1}$ )的三倍。因此煅烧 8 h 的 CF-ZnO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  是性能最好的光催化材料。

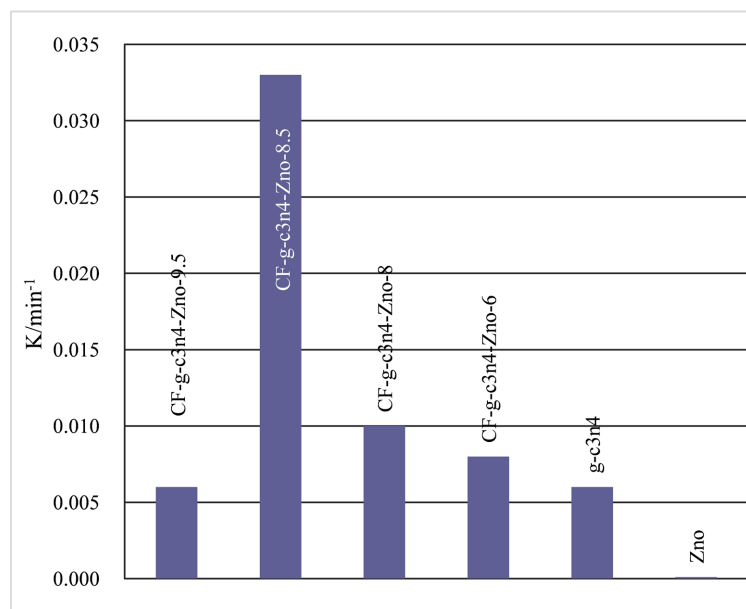


Figure 4. Degradation rate chart

图 4. 降解速率图

#### 4. 结论

综上所述, 通过加热三聚氰胺和醋酸锌的混合物, 成功制备了不同 ZnO 含量的 CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂。与纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, 复合材料的吸收边移动至较低能量区域。CF-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在可见光照射下的光催化速率提高了 3 倍, 降解速率由 0.0115 min<sup>-1</sup> 提高到 0.036 min<sup>-1</sup>。

#### 基金项目

本项目由浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)和浙江树人学院大学生创新创业训练计划资助。

#### 参考文献

- [1] Akira, F. and Kenichi, H. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] Prashant, V.K. (1993) Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces. *Chemical Reviews*, **93**, 267-300. <https://doi.org/10.1021/cr00017a013>
- [3] Steven, N.F. and Allen, J.B. (1977) Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders. *The Journal of Physical Chemistry*, **81**, 1484-1488. <https://doi.org/10.1021/j100530a011>
- [4] Sencer, S. and Annabella, S. (2016) Facet-Dependent Trapping and Dynamics of Excess Electrons at Anatase TiO<sub>2</sub> Surfaces and Aqueous Interfaces. *Nature Materials*, **15**, 1107-1112. <https://doi.org/10.1038/nmat4672>
- [5] Zhou, Y., Yang, Z.L., Yang, H., *et al.* (2017) Reaction Mechanisms of DNT with Hydroxyl Radicals for Advanced Oxidation Processes—A DFT Study. *Journal of Molecular Modeling*, **23**, Article No. 139. <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3277-0>
- [6] Tahir, M.B., Nabi, G., Rafique, M. and Khalid, N.R. (2017) Nanostructured-Based WO<sub>3</sub> Photocatalysts: Recent Development, Activity Enhancement, Perspectives and Applications for Wastewater Treatment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **14**, 2519-2542. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1394-z>
- [7] Li, X.Y., Li, X., Zhang, B.Y., Wang, J.S., Li, H.X. and Chang, X.B. (2017) Synthesis of Porous ZnS, ZnO and ZnS/ZnO Nanosheets and Their Photocatalytic Properties. *RSC Advances*, **7**, Article No. 30956.

- <https://doi.org/10.1039/C7RA03243A>
- [8] Jin, Z., Zhang, Y.X., Meng, F.L., Jia, Y., Luo, T., Yu, X.Y., Wang, J., Liu, J.H. and Huang, X.J. (2014) Facile Synthesis of Porous Single Crystalline ZnO Nanoplates and Their Application in Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in the Presence of Phenol. *Journal of Hazardous Materials*, **276**, 400-407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.059>
- [9] Qamar, M., Gondal, M.A. and Yamani, Z.H. (2011) Laser-Induced Efficient Reduction of Cr(VI) Catalyzed by ZnO Nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, **187**, 258-263. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.007>
- [10] Wang, Y., Shi, R., Lin, J. and Zhu, Y. (2011) Enhancement of Photocurrent and Photocatalytic Activity of ZnO Hybridized with Graphite like C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Energy & Environmental Science*, **4**, 2922-2929. <https://doi.org/10.1039/c0ee00825g>
- [11] Wang, X.C., Kazuhiko, M., Arne, T., Kazuhiro, T., Xin, G., Johan, M., Kazunari, D. and Markus, A. (2009) A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nature Materials*, **8**, 76-80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>
- [12] Yan, S.C., Li, Z.S. and Zou, Z.G. (2009) Photodegradation Performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Fabricated by Directly Heating Melamine. *Langmuir*, **25**, 10397-10401. <https://doi.org/10.1021/la900923z>
- [13] Frank, E.O. (2008) Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water. *Chemistry of Materials*, **20**, 35-54. <https://doi.org/10.1021/cm7024203>
- [14] Zhang, J.S., Chen, X.F., Takanabe, K., Domen, K., Epping, J.D., Fu, X.Z., Antonietti, M. and Wang, X.C. (2010) Synthesis of a Carbon Nitride Structure for Visible-Light Catalysis by Copolymerization. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 441-444. <https://doi.org/10.1002/anie.200903886>
- [15] Zhang, Y.J., Thomas, A., Antonietti, M. and Wang, X.C. (2009) Synthesis of Bulk and Nanoporous Carbon Nitride Polymers from Ammonium Thiocyanate for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 50.
- [16] Chen, X.F., Zhang, J.S., Fu, X.Z., Antonietti, M. and Wang, X.C. (2009) Fe-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Catalyzed Oxidation of Benzene to Phenol Using Hydrogen Peroxide and Visible Light. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 11658-11659. <https://doi.org/10.1021/ja903923s>
- [17] Guo, Y., Chu, S., Yan, S.C., Wang, Y. and Zou, Z.G. (2010) Developing a Polymeric Semiconductor Photocatalyst with Visible Light Response. *Chemical Communications*, **46**, 7325-7327. <https://doi.org/10.1039/c0cc02355h>
- [18] Wang, Y.J., Shi, R., Lin, J. and Zhu, Y.F. (2011) Enhancement of Photocurrent and Photocatalytic Activity of ZnO Hybridized with Graphite-Like C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Energy & Environmental Science*, **4**, 2922-2929. <https://doi.org/10.1039/c0ee00825g>
- [19] Saito, N., Aoki, K., Usui, Y., Shimizu, M., Hara, K., Narita, N., Ogihara, N., Nakamura, K., Ishigaki, N., Kato, H., Haniu, H., Taruta, S., Kim, Y.A. and Endo, M. (2011) Application of Carbon Fibers to Biomaterials: A New Era of Nano-Level Control of Carbon Fibers after 30-Years of Development. *Chemical Society Reviews*, **40**, 3824-3834. <https://doi.org/10.1039/c0cs00120a>
- [20] Shen, X., Zhang, T., Xu, P., Zhang, L., Liu, J. and Chen, Z. (2017) Growth of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets on Carbon-Fiber Cloth as Flexible and Macroscale Filter-Membrane-Shaped Photocatalyst for Degrading the Flowing Wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*, **219**, 425-431. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.059>