$ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 对甲基橙的紫外光催化降解行为

刘 勇 寇璐垚 付孝锦 由耀辉 黄成华 郑小刚*

(内江师范学院化学化工学院,内江 641100)

摘 要 采用浸渍法制备了铁酸锌/石墨烯氮化碳($ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$)负载型光催化剂,对制得的催化剂样品进行了表征,并考察了其在紫外光下对甲基橙的降解效率。结果表明:$ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 催化剂对甲基橙的降解催化活性明显提高,并随着 $ZnFe_2O_4$ 掺杂量的增加而增大,$ZnFe_2O_4$ 掺杂量为 6.0%(wt,质量分数)制得的 $ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 对浓度 10mg/L 甲基橙 140min 后的紫外光降解率达 100%。

关键词 $ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$,掺杂效应,甲基橙,光催化活性

Photocatalytic behavior of $ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ for the degradation of methyl orange under UV-light irradiation

Liu Yong Kou Luyao Fu Xiaojin You Yaohui Huang Chenghua Zheng Xiaogang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641100)

Abstract $ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ supported photocatalyst for UV-light driven photodegradation of methyl orange was prepared used the impregnation method, and characterized by several techniques. The results showed that $ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ sample obviously enhanced the photocatalytic activity, and which was increased with increasing $ZnFe_2O_4$ doping content. The degradation efficiency of 100% for the methyl orange with concentration of 10mg/L under UV-light irradiation was achieved on $ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ solid with $ZnFe_2O_4$ doping content of 6.0wt%.

Key words $ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$, doping influence, methyl orange, photocatalytic activity

太阳能是取之不尽用之不竭的清洁能源,人们正致力于开发各种光催化剂,以实现对太阳能的高效转化。其中,半导体光催化技术是最有可能借助太阳光消除环境有机污染物的方法之一[1-3],大量研究证明利用光催化技术降解有机污染物是切实可行的[4-6]。尤其是石墨烯氮化碳($g\text{-}C_3N_4$)材料,其禁带值为 2.7eV,是氮化碳中最稳定的同素异形体,具有层状结构,理论上具有大的比表面积,作为光催化剂在对污染物的吸附和加速电子转移方面有一定的优势[7-11]。然而,通过高温聚合制得的 $g\text{-}C_3N_4$,由于在煅烧的过程中层状结构团聚现象严重[12],比表面积较小。为了提高 $g\text{-}C_3N_4$ 在光催化反应中的量子效率,主要通过非金属掺杂[13]、过渡金属离子掺杂[14]和表面光敏化[15]等方法。另外,由于双金属氧化物与 $g\text{-}C_3N_4$ 能够形成异质结构从而提升光催化氧化效率,也引起了研究者的注意[16-17]。铁酸锌($ZnFe_2O_4$)作为一种软磁性双金属氧化物材料[18],其禁带宽度只有 1.9eV,具有很高的光催化活性,也是潜在的光敏半导体催化剂[19-20]。

本研究采用浸渍法制得铁酸锌/石墨烯氮化碳($ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$)负载型催化剂,通过表征考察了 $ZnFe_2O_4$ 掺杂量、催化剂用量和甲基橙浓度等因素对甲基橙光降解活性和催化剂稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺、硝酸锌、硝酸铁、甲基橙,均为分析纯,国药集团化学制剂有限公司;去离子水,实验室自制。

X-射线衍射仪(XRD,6000 型),日本岛津公司;透射电子显微镜(TEM,Tecnai G 220 型),美国菲达康公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-5610LV/INCA 型),日本电子株式会社;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,IRPrestige-21 型),日本岛津公司;氮吸附

基金项目:国家自然科学基金(21506103);四川省教育厅重点项目(17ZA0218)

作者简介:刘勇(1975-),男,硕士,副教授,从事光电催化材料研究。

联 系 人:郑小刚(1986-),男,博士,副教授,主要从事纳米催化材料研究。

仪（N_2-sorption，NOVA 2200e 型），美国康塔公司；光电子能谱仪（XPS，ESCALAB 250 型），美国赛默飞世尔公司；等离子体发射光谱（ICP-OES，PROFILE SPEC 型），美国利曼公司；紫外分光光度计（UV-Vis，TU-1810SPC 型），北京普析通用仪器有限责任公司；光反应仪装置（BL-GHX-V 型），上海比朗仪器有限公司。

1.2　催化剂的制备

1.2.1　$g\text{-}C_3N_4$ 的制备

称取 10g 三聚氰胺以 2℃/min 升温速度加热至 550℃，保持 3h 后自然冷却至室温，即制得淡黄色粉末状的 $g\text{-}C_3N_4$。

1.2.2　$ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 的制备

以化学计量比 1∶2称取硝酸锌和硝酸铁溶于 150mL 去离子水中，室温下搅拌溶解后加入 1g $g\text{-}C_3N_4$ 再搅拌 3h，然后在 80℃水浴条件下搅拌至水分蒸发完全后，将样品在 60℃下干燥 12h，再通过氮气气氛炉以 5℃/min 的升温速率加热至 550℃焙烧 2h，自然冷却后，可得淡黄色的 $ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 负载型催化剂样品。重复上述步骤，制得 $ZnFe_2O_4$ 掺杂量为 2.0%（wt，质量分数，下同）、4.0%、6.0% 和 8.0% 的光催化剂样品分别记为 2-ZnFe/CN、4-ZnFe/CN、6-ZnFe/CN 和 8-ZnFe/CN。

1.3　光催化实验

分别称取 20mg 的 $ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 催化剂样品加入到 7 根盛有 20mL 浓度为 10mg/L 的甲基橙溶液的玻璃管中，采用光反应仪装置（BL-GHX-V 型，上海比朗仪器有限公司）在暗室中不断搅拌 2h 以达到吸附平衡。然后，打开氙灯光源以 300W 光照功率进行光催化降解反应，每 20min 取 1 管溶液用 0.22μm 的滤膜过滤后，采用紫外分光光度计（UV-Vis，TU-1810SPC 型，北京普析通用仪器有限责任公司）测定甲基橙浓度。主要考察 $ZnFe_2O_4$ 掺杂量（2.0%、4.0%、6.0% 和 8.0%）和甲基橙浓度（10mg/L、15mg/L、20mg/L、30mg/L、40mg/L）对光降解活性和催化剂光催化稳定性的影响。

2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

$ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出，$g\text{-}C_3N_4$ 催化剂在 2θ 为 13.1°和 27.5°的衍射峰分别对应于 $g\text{-}C_3N_4$ 特征峰（JCPDS 87-1526）的（110）面和（002）晶面；$ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 催化剂在 2θ 为 31.6°、36.3°、43.2°、57.8°和 63.3°的衍射峰，分别对应归属于 $ZnFe_2O_4$ 晶面的（220）面、（311）面、（511）面和（440）面，但在 $ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 谱线中，由于 $ZnFe_2O_4$ 的衍射峰强度比 $g\text{-}C_3N_4$ 的大，$g\text{-}C_3N_4$ 的衍射峰被湮没，而且随着 $ZnFe_2O_4$ 含量的增加，63.3°处的特征峰呈逐渐增强态势。

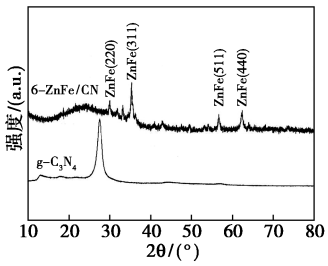

图 1　$ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 的 XRD 谱图

2.2　$ZnFe_2O_4$ 掺杂量对样品物性的影响

不同 $ZnFe_2O_4$ 掺杂量的 $ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 的物性参数见表 1。从表 1 可知，不同 $ZnFe_2O_4$ 掺杂量会引起催化剂的比表面积和孔结构的差异化，$ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 催化剂的比表面积随着 $ZnFe_2O_4$ 掺杂量的增加而呈减小态势，这主要是由于 $ZnFe_2O_4$ 粒子占据了 $g\text{-}C_3N_4$ 的表面和孔道结构引起的。

表 1　不同 $ZnFe_2O_4$ 掺杂量的 $ZnFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 的物性参数

样品	Zn 含量/%		Fe 含量/%		比表面积/	孔径/	孔容/
	名义	实测	名义	实测	($m^2 \cdot g^{-1}$)	nm	($cm^3 \cdot g^{-1}$)
$g\text{-}C_3N_4$	—	—	—	—	10.47	3.84	0.072
2-ZnFe/CN	0.73	0.68	1.27	1.19	17.36	3.90	0.067
4-ZnFe/CN	1.46	1.35	2.54	2.46	15.28	3.86	0.076
6-ZnFe/CN	2.19	2.05	3.81	3.78	13.59	3.72	0.093
8-ZnFe/CN	2.92	2.89	5.08	4.98	11.36	3.83	0.082

2.3　FT-IR 分析

6-$ZnFe_2O_4$、$g\text{-}C_3N_4$ 的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出，6-$ZnFe_2O_4$、$g\text{-}C_3N_4$ 的谱线基本一致，在 1245cm^{-1}、1320cm^{-1}、1410cm^{-1} 和 1635cm^{-1} 等处附近的特征峰均属于 CN 杂环的拉伸振动峰，805cm^{-1} 附近的衍射峰归属于三嗪结构，N—H 伸缩振动峰和 O—H 振动峰出现在 3000～3300cm^{-1} 范围内，这可能是少量未分解的三聚氰胺和表面吸附水共同作用，掺杂 6%$ZnFe_2O$ 的 6-$ZnFe_2O_4$ 催化剂在 2160cm^{-1} 附近出现了 C≡N 特征峰，这应该归因于 $ZnFe_2O_4$ 粒子的掺杂作用使 C—N 键被 C≡N 键替代并破坏了部分碳氮杂环。

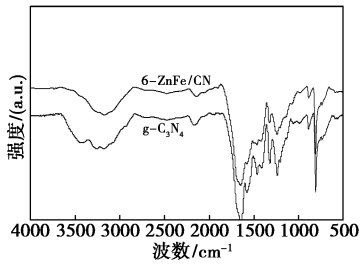

图 2 6-$ZnFe_2O_4$、g-C_3N_4 的 FT-IR 谱图

2.4 TEM 和 SEM 分析

6-$ZnFe_2O_4$ 的 TEM 和 SEM 图见图 3。从图可以看出，g-C_3N_4 表面负载着大量粒径小于 100nm 的 $ZnFe_2O_4$ 纳米粒子，表面结构较为粗糙并存在大量的微孔结构，这说明掺杂 $ZnFe_2O_4$ 粒子可能改变了 g-C_3N_4 表面结构，增大了催化剂的比表面积，这与 N_2 吸附-脱附结果相符。这说明浸渍法成功将 $ZnFe_2O_4$ 粒子成功掺杂到 g-C_3N_4。

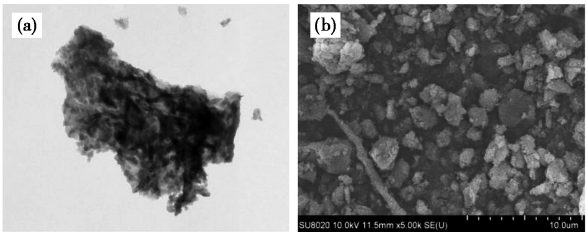

图 3 6-$ZnFe_2O_4$ 的 TEM(a)和 SEM(b)图

2.5 XPS 分析

6-$ZnFe_2O_4$ 的 XPS 谱图见图 4。从图可以看出，6-$ZnFe_2O_4$ 含有锌、氮、铁、氮和碳等元素，$Fe2p_{3/2}$ 和 $Fe2p_{5/2}$ 特征峰分别位于 737.1eV 和 713.3eV 处，$Zn2p_{3/2}$ 和 $Zn2p_{5/2}$ 特征峰分别位于 1044.7eV 和 1021.6eV 处，前者属于 ZnO 中 Zn^{2+} 离子，后者属于金属 Zn^0 粒子，这是因电荷转移所引起的峰位置偏移现象，287.2eV 的峰属于石墨型 C—N 键中的碳原子，而在 288.69eV 处的峰归属于环状结构中 sp^2 杂化的碳原子，401.1eV 处的特征峰可能是层状结构边缘的氨基 N 原子或者连接环状结构的 N 原子，而 397.8eV 处的特征峰属于 sp^2 杂化的氮原子。这些元素轨道的出峰位置发生了偏移，这与 $ZnFe_2O_4$ 粒子的掺杂效应有很大的关系。

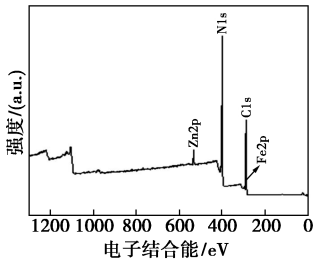

图 4 6-$ZnFe_2O_4$ 的 XPS 谱图

2.6 光催化降解活性分析

在 10mg/L 甲基橙，降解 140min 条件下，6-$ZnFe_2O_4$ 对甲基橙的降解曲线见图 5。从图可以看出，$ZnFe_2O_4$ 掺杂量为 6.0%制得的 6-$ZnFe_2O_4$，在 10mg/L 甲基橙，紫外光，降解 140min 条件下，对甲基橙的降解率达 100%，具有优良的光催化性能，随着 $ZnFe_2O_4$ 掺杂量的增加，复合材料的光催化性能呈先上升后下降态势，原因可能是过量的 $ZnFe_2O_4$ 负载会抑制光生电子向 g-C_3N_4 表面的迁移，造成催化剂量子效率降低，进而降低了复合材料的光催化性能。这主要是 $ZnFe_2O_4$ 和 g-C_3N_4 通过浸渍法复合后，g-C_3N_4 所具有的负电性形成的微小范围的电场能够使光生电子和空穴强制分离，有效抑制了光生电子和空穴的复合，从而提高了光生载流子的利用率。

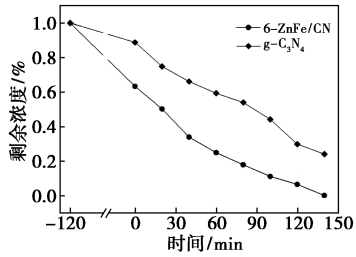

图 5 6-$ZnFe_2O_4$ 对甲基橙的降解曲线图

3 结论

利用浸渍法将 $ZnFe_2O_4$ 掺杂到 g-C_3N_4 制得 $ZnFe_2O_4$/g-C_3N_4 催化剂，$ZnFe_2O_4$ 纳米粒子高度均匀地分布于 g-C_3N_4 纳米片上而未改变 g-C_3N_4 微观结构。$ZnFe_2O_4$/g-C_3N_4 对甲基橙的可见光光催化降解的催化活性优于 g-C_3N_4。$ZnFe_2O_4$ 掺杂量为 6.0%的 $ZnFe_2O_4$/g-C_3N_4 对浓度为 10mg/L 的甲基橙紫外光催化 140min 后降解率达到 100%，具有较好的降解性能。

参考文献

[1] Crossland E J, Noel N, Sivaram V, et al. Mesoporous TiO_2 single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance[J]. Nature, 2013, 495(7440): 215-219.

[2] 李红，胥学鹏，王英臣. 二氧化钛纳米微粒的制备及对染料甲基紫的降解[J]. 环境保护科学，2008，34(4)：28-30.

[3] 梁春杰，冷利民，何军，等. 四脚状 CdSe 敏化 TiO_2 纳米管阵列薄膜光电性能研究[J]. 稀有金属，2012，36(2)：277-281.

[4] 乔仁桂，崔德明. 纳米技术的发展及纳米催化剂在水处理中的应用[J]. 能源与环境，2007，26(3)：90-91.

[5] 张理元，曹阳，刘钟馨，等. 氮掺杂二氧化钛纳米管的制备及表征[J]. 稀有金属，2011，35(4)：504-509.

（下转第 208 页）