

ZnO-g-C₃N₄ 多孔 Z 型异质结的合成及净化有机废水性能研究 ——推荐一个大学化学综合性实验

张晓丽, 关新新, 李朝辉*, 郑修成*

郑州大学化学学院, 郑州 450001

摘要: 介绍了一个大学化学综合性实验: ZnO-g-C₃N₄ 多孔 Z 型异质结的合成及净化有机废水性能研究。本文是以廉价化学试剂尿素、氯化铵及硝酸锌为原料, 采用直接焙烧法合成出由氧化锌和类石墨相氮化碳构成的 ZnO-g-C₃N₄ 多孔 Z 型异质结, 利用数种方法对其进行表征, 并考察所制异质结对罗丹明 B 废水的吸附性能及光催化降解活性。通过本综合性实验的实践, 将有助于提高高年级本科生的实验操作技能, 激发学生对科学研究的兴趣, 培养科研能力, 并增强其环保意识和责任意识。

关键词: ZnO-g-C₃N₄; 多孔 Z 型异质结; 吸附; 光催化; 有机污水

中图分类号: G64; O6

Synthesis and Purification Performance of Porous ZnO-g-C₃N₄ Z-Scheme Heterojunction for Organic Wastewater: An Recommendation of a Comprehensive University Chemistry Experiment

Xiaoli Zhang, Xinxin Guan, Zhaohui Li *, Xiucheng Zheng *

College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, P. R. China.

Abstract: In this paper, a comprehensive chemistry experiment named “Synthesis and purification performance of porous ZnO-g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction for organic wastewater” is introduced. The cheap chemical reagents, including urea, ammonium chloride and zinc nitrate, are used as raw materials for preparing porous ZnO-g-C₃N₄ heterojunction, which is composed of ZnO and graphitic carbon nitride, with a direct calcination method. Furthermore, the heterojunction is analyzed by several techniques. Meanwhile, the adsorption capacity and photocatalytic activity for rhodamine B were investigated. This comprehensive experiment is helpful for improving the experimental operation skills of senior undergraduates, stimulating their interest in scientific research, cultivating their scientific research capabilities, and enhancing their environmental awareness and responsibility awareness.

Key Words: ZnO-g-C₃N₄; Porous Z-scheme heterojunction; Adsorption; Photocatalysis; Organic wastewater

近年来, 由于气候变化、人口增长以及工业化的快速发展加剧了全球环境恶化。其中, 每年有大约300–400万吨包括有机合成染料在内的废液进入水域中, 造成了严重的水污染。为实现人类社会的可持续发展, 对这些污染水进行净化修复具有重大意义^[1,2]。

收稿: 2020-05-03; 录用: 2020-05-28; 网络发表: 2020-06-03

*通讯作者, Emails: zhxch@zzu.edu.cn; zhaohui.li@zzu.edu.cn

基金资助: 河南省高等教育教学改革研究与实践项目(2019SJGLX184)

光催化剂是由于光照激发光生电子-空穴对,进而发生光催化氧化还原反应,比较典型的光催化剂有CdS^[1]、ZnO^[3]、TiO₂^[4]、ZnS^[5]、SrTiO₃^[6]、g-C₃N₄^[7]和BiOI^[8]等。其中,ZnO具有成本低、氧化还原电位高、无毒和环境友好等优点,并在光降解有机污染物的过程中呈现出优于TiO₂的光催化性能。这是因为ZnO的电子迁移率(200–300 cm²·V⁻¹·s⁻¹)高于TiO₂(0.1–4.0 cm²·V⁻¹·s⁻¹)。同时,ZnO的价带(VB)位置要比TiO₂低,因而ZnO的羟基自由基的氧化电位高于TiO₂^[9]。尽管如此,其较宽的能带带隙和较高的结合能使得ZnO只能吸收紫外光(占太阳光的4%),而对可见光(占太阳光的43%)几乎不响应。此外,光生电子-空穴对的快速复合也削弱了ZnO的光催化性能^[10]。因此,有必要对ZnO进行改性或修饰,以增强对可见光的吸收并抑制光生电子-空穴对的复合。

Z型异质结光催化剂由于独特的光生电子-空穴的分离过程,大大提高了光生电子(e⁻)和空穴(h⁺)的迁移速率,同时,降低了二者之间的复合率。在这种催化体系中,可以实现在不同光催化剂上完成氧化反应和还原反应,进而有效抑制逆反应的发生,同时光还原剂中的光生空穴被来自光氧化剂中的光生电子复合,强化了体系的结构稳定性^[11]。另外,类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种非金属半导体光催化剂,具有和石墨烯相似的层状结构和较大的比表面积,在可见光照射下可表现出良好的光催化活性。因此g-C₃N₄基Z型光催化剂迅速成为相关学者的研究热点。

首先,本综合性实验采用便捷的直接焙烧法合成出由纳米氧化锌(ZnO)和类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)构成的ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结。一方面,具有高表面积的多孔结构赋予它们对诸多污染物优异的吸附性能。另一方面,这类材料在显著提高光生载流子分离效率的同时拓宽了光谱响应范围,而且具有较强的氧化和还原能力,能很好地解决单纯ZnO光催化剂光生电子与空穴容易复合及传统异质结氧化还原能力不足的问题。其次,本实验利用X-射线衍射、红外光谱以及紫外-可见漫反射光谱等方法对所制材料进行了分析表征,并考察它们对罗丹明B(RhB)废液的吸附性能及光催化降解活性。该新创实验材料合成工艺简单、可重复性强。该实验的实施将有助于提高学生的实验操作技能,培养其基本的科研素养,并增强其环保意识和责任意识。

1 实验目的

- (1) 通过文献调研,了解异质结光催化剂的研究进展情况。
- (2) 熟悉g-C₃N₄基Z型异质结的合成方法。
- (3) 熟练掌握分光光度计、红外光谱仪以及X射线衍射仪的基本操作。
- (4) 培养处理实验数据和分析结果的能力,增强创新意识。

2 实验原理

2.1 ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结合成原理

与单氰胺热缩合合成g-C₃N₄相似^[12],尿素先发生初步聚合形成三聚氰胺,随着热处理温度的升高,三聚氰胺聚合形成蜜勒胺(melem),随着热处理温度的持续升高,melem进一步聚合生成氰尿酸胺(melon),最后形成g-C₃N₄(图1)。

六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)在100 °C时分解失去三个H₂O形成三水物(Zn(NO₃)₂·3H₂O),在105–131 °C转化为无水物,350 °C左右完全分解,生成氧化锌(方程式1)。



作为动态气体模板剂,氯化铵(NH₄Cl)受热至100 °C时开始分解,337.8 °C时可以完全分解为氨气(NH₃)和氯化氢(HCl)气体(方程式2)。这些气体在逸出过程中起到剥离g-C₃N₄片层、阻止ZnO颗粒团聚的作用,同时在片层和颗粒上造孔^[13]。



因此,将上述三种廉价化合物固体粉末充分研磨混合均匀,硝酸锌和尿素同步分解生成Z型异质结,结合氯化铵的动态气体模板剂作用,最终形成ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结。另外,氯化铵的分解

反应为可逆反应，分解产生的氯化氢和氨气在马弗炉排气孔处遇冷又可以化合成氯化铵，有望实现循环使用。

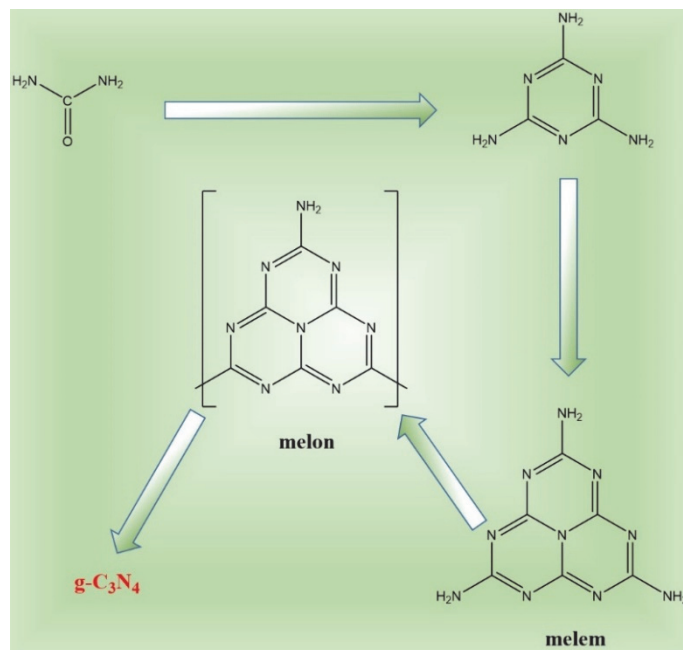


图1 尿素热缩合合成g-C₃N₄的反应路径

2.2 ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结净化有机污染物废水机理

如图2所示，光照下，ZnO和g-C₃N₄均激发产生光生e⁻和h⁺，其中ZnO导带上的e⁻将迅速与g-C₃N₄价带上的h⁺复合，进而在ZnO价带上留下h⁺，g-C₃N₄导带上留下e⁻。由于g-C₃N₄导带电势低于O₂/·O₂⁻的电势(-0.33 eV vs NHE)，而ZnO介带电势高于OH/OH· (1.99 eV vs NHE) [14]，因此g-C₃N₄导带上的e⁻与氧气反应生成超氧自由基(O₂⁻)，而ZnO价带上的h⁺与水反应形成羟基自由基(OH·)。这两类具有超强氧化性的自由基与有机污染物反应，令后者分解为CO₂和H₂O。同时，由于所制异质结材料具有多孔结构，使得它对很多有机污染物具有较强的吸附性能，进而达到净化效果。

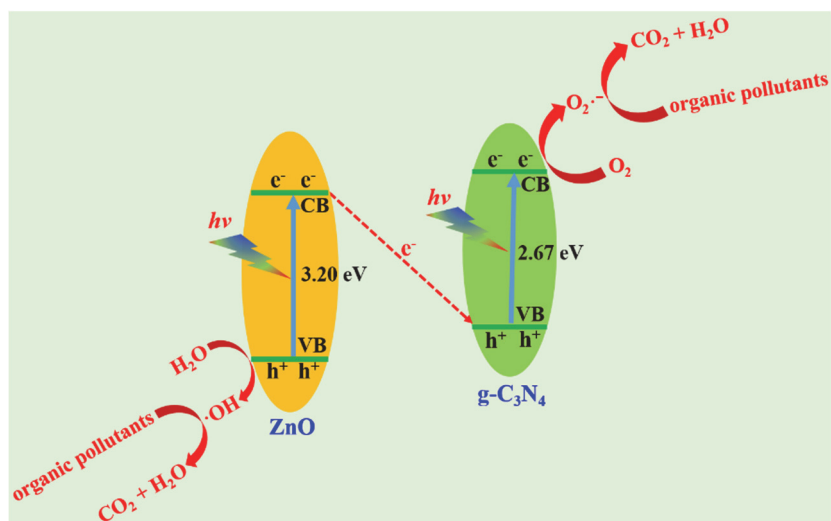


图2 ZnO-g-C₃N₄光催化降解有机污染物机理示意图

3 试剂与仪器

3.1 试剂

硝酸锌(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 尿素(天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯), 氯化铵(天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯), 罗丹明B (RhB, 天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯)。

3.2 仪器设备

马弗炉(KSL-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司); 光催化反应仪(BL-GHX-V, 西安比朗生物科技有限公司); 空气压缩机(WJK-2LB, 杭州捷岛科学仪器有限公司); 循环制冷机(SGH-300, 西安比朗生物科技有限公司); 紫外可见分光光度计(TU1901, 北京普析通用仪器有限责任公司); X射线衍射仪; 红外光谱仪。

玛瑙研钵(100 mm, 1个), 带盖刚玉坩埚(100 mL, 3个), 注射器(5 mL, 6只), 水系滤头(25 mm × 0.45 μm, 1包), 移液枪(1 mL, 2只), 烧杯(500 mL, 2个), 容量瓶(1000 mL, 2个), 容量瓶(5 mL, 22个), 玻璃棒(2根)。

4 实验内容

4.1 ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结的合成

分别称取2.0 g氯化铵、5.0 g尿素和1.0 g硝酸锌于玛瑙研钵中, 充分研磨使混合均匀, 以100 mL坩埚为容器, 放入马弗炉焙烧(520 °C, 100 min, 升温速率5 °C·min⁻¹), 冷却至室温并研磨后备用。

采用上述相同工艺, 分别焙烧2.0 g氯化铵与5.0 g尿素的混合粉体以及单纯的硝酸锌, 制得单纯g-C₃N₄和ZnO。

4.2 模拟有机染料废水的配制

称取20.0 mg RhB于500 mL烧杯中, 玻璃棒搅拌下溶于300 mL去离子水, 然后移于1000 mL容量瓶中, 用少量水洗涤烧杯三遍, 洗涤液移至容量瓶, 最后定容至1000 mL, 制得浓度为20 mg·L⁻¹的模拟废水。

4.3 ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结净化模拟有机染料废水性能研究

将20.0 mg所制材料(g-C₃N₄, ZnO以及ZnO-g-C₃N₄)分别置于50 mL的石英管中, 再分别加入25.0 mL所配RhB溶液, 通入空气(40.0 mL·min⁻¹), 在黑暗环境下, 搅拌30 min, 以达到吸附-脱附平衡, 然后打开Xe灯(300 W)和循环制冷机, 开灯前及开灯后每隔30 min用注射器取大约2 mL反应液, 水系滤头过滤得到清液。然后用移液枪移取1.0 mL清液于5 mL容量瓶中并定容, 用紫外可见分光光度计测定其吸光度(A), 设定波长为552 nm, 每隔5 s测定一次吸光度, 共测10次, 取平均值。RhB的净化率则按公式(1)计算。

$$\text{净化率} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中, C_0 为RhB的初始浓度, A_0 为RhB溶液的初始吸光度, C 为测定时刻RhB的浓度, A 为测定时刻RhB溶液的吸光度。

5 结果与讨论

图3为ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结的XRD图。位于 $2\theta = 31.6^\circ, 34.4^\circ, 36.1^\circ, 47.4^\circ, 56.4^\circ, 62.7^\circ, 66.4^\circ, 67.9^\circ, 69.1^\circ, 72.5^\circ$ 和 76.8° 的衍射峰分别归属于六方纤锌矿ZnO的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(004)和(202)晶面, $2\theta = 27.2^\circ$ 的衍射峰归属于g-C₃N₄的(002)晶面^[15]。

图4显示的ZnO-g-C₃N₄的红外光谱进一步表明了ZnO与g-C₃N₄的成功复合。其中位于500 cm⁻¹左右的吸收峰归属于ZnO中Zn—O的伸缩振动, 806 cm⁻¹处的吸收峰归属于g-C₃N₄中三嗪环的弯曲振动, 1200–1600 cm⁻¹范围内的吸收峰是g-C₃N₄中CN杂环的伸缩振动, 而3200 cm⁻¹处的峰则归属于g-C₃N₄中N—H伸缩振动, 其峰位置与来自表面吸附H₂O中的O—H伸缩振动吸收峰重叠^[7]。

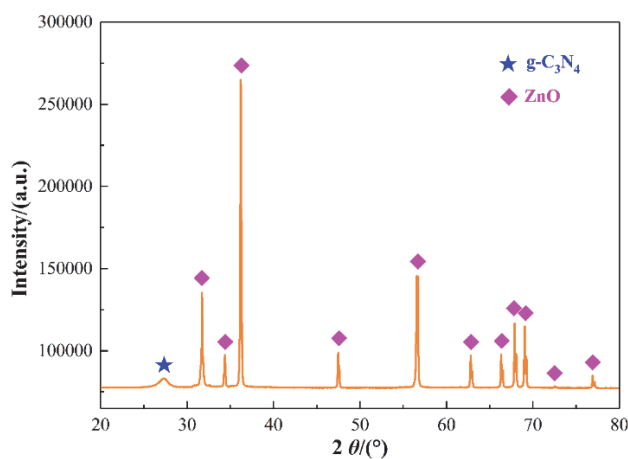
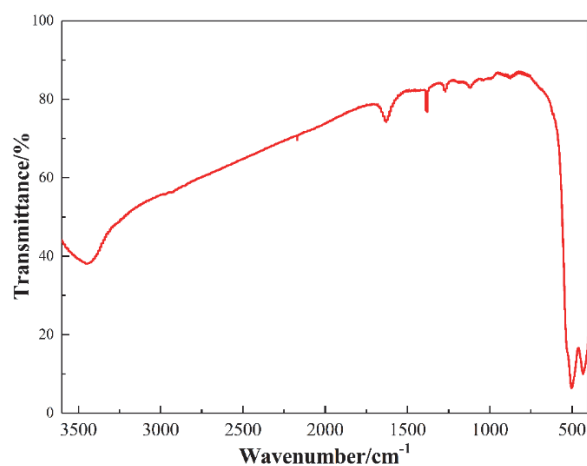
图3 ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结的XRD图图4 ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结的红外光谱

图5为g-C₃N₄、ZnO和ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结的紫外-可见漫反射光谱。单纯g-C₃N₄和ZnO的吸收边缘分别在450和390 nm处。与单纯ZnO相比，ZnO-g-C₃N₄的吸收边缘向可见光区移动，意味着g-C₃N₄的复合拓展了对辐射光的响应范围。

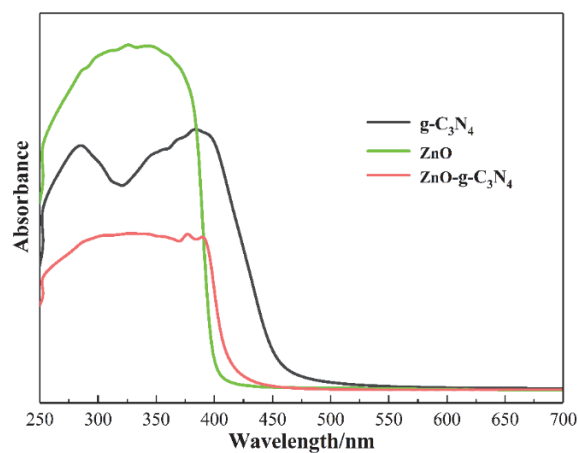
图5 ZnO、g-C₃N₄以及ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结的紫外-可见漫反射光谱

图6显示了ZnO、g-C₃N₄以及ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结对RhB废液的净化性能。可以看出,于黑暗中预吸附30 min后,ZnO-g-C₃N₄对RhB的吸附性能(14.9%)明显优于单纯的ZnO (3.2%)和g-C₃N₄ (9.4%),这与所制异质结具有适宜的孔结构有关。另外,由图6可以看出,随着光照时间的延长,单纯ZnO并未呈现出明显的光催化活性,这是因为单纯的ZnO仅对紫外光有响应。同时,在g-C₃N₄和ZnO-g-C₃N₄光催化作用下,RhB溶液浓度则持续减小。与单纯g-C₃N₄相比,由于ZnO和g-C₃N₄之间形成的直接Z型异质结效应使得ZnO-g-C₃N₄具有更优异的光催化活性,光照3 h后,ZnO-g-C₃N₄和g-C₃N₄对RhB净化率分别为86.4%和45.0%。

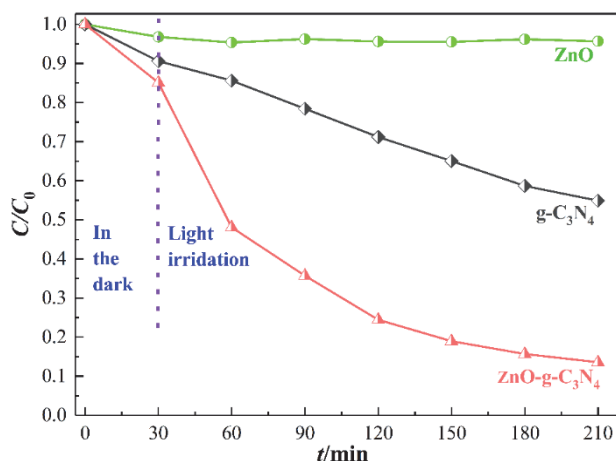


图6 ZnO、g-C₃N₄以及ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结对RhB废液的净化性能

6 思考题

- (1) ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结的合成中,加入氯化铵的作用是什么?
- (2) 如何减少光度测量时的实验误差?
- (3) 结合已掌握的知识,还有哪些物质可以提供类似于氯化铵的动态气体模板剂作用?它们有什么共同特点?
- (4) 结合已掌握的知识,采用一步焙烧法还可能制备哪些光催化剂?
- (5) g-C₃N₄基多孔Z型异质结有哪些潜在的应用?

7 注意事项

- (1) 称取硝酸锌过程中,要轻拿轻放,以避免剧烈碰撞情况下发生爆炸。
- (2) 氯化铵、尿素和硝酸锌的混合物要在研钵中进行充分地研磨,使之混合均匀。
- (3) 每个马弗炉中放置的坩埚数量不宜过多,以免氧气不足导致焙烧不完全。
- (4) 分光光度计测试样品要量取、定容精准,以减少人为误差。

8 实验教学组织建议

建议将本综合性实验设为化学、应用化学等专业的大三学生必修实验,按照学生双人单套进行配置。实验开始前,实验课老师讲授相关知识要点和注意事项,让同学们了解基本原理、掌握实验方法;实验过程中,结合实验现象和出现的问题进行即时互动讨论。设置8学时,其中,前4个学时进行理论知识的讲授与讨论、材料的合成、RhB溶液的配制、分光光度计的校正、红外、紫外-可见漫反射及XRD分析等工作;后4个学时进行吸附及光催化降解测试。

为进一步激发同学们的研究兴趣,在条件允许的情况下,不同小组的同学可以通过调变氯化铵、

尿素和硝酸锌的相对用量,来制备不同组成、不同孔结构的ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结,比较它们在不同光(单纯可见光、紫外光或没有经过滤光片过滤的Xe灯光或汞灯光)照射下对不同有机污染物的净化效果。同时,可以对所制ZnO、g-C₃N₄以及ZnO-g-C₃N₄做更为详尽的表征(如SEM、N₂吸附-脱附实验等)以获取更为精细的结构信息。

9 结语

本综合性实验采用直接焙烧法合成ZnO-g-C₃N₄多孔Z型异质结,并利用X射线衍射、红外光谱、紫外-可见漫反射光谱等分析手段对其进行分析表征,同时考察了该材料对罗丹明B废液的净化效果。结果表明,所制多孔Z型异质结对该有机污染物具有较好的吸附性能和优异的可见光光催化降解活性。

本综合性实验以廉价化学品为原料,采用固相“一锅煮”直接焙烧策略制备目标材料,工艺简单,可重复性强。有利于培养学生基本的科研素养,并增强其环保意识和责任意识。

参 考 文 献

- [1] Wei, X. N.; Ou, C. L.; Guan, X. X.; Peng, Z. K.; Zheng, X. C. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *469*, 666.
- [2] 朱宝林, 张沙沙, 霍国钠, 马露露, 李振宁, 赵臻翔, 申启捷, 邱晓航. *大学化学*, **2020**, *35* (2), 50.
- [3] Srirattapibul, S.; Tang, I. M.; Thongmee, S. *Mater. Res. Bull.* **2020**, *122*, 110705.
- [4] Tang, Q. W.; An, X. Q.; Lan, H. C.; Liu, H. J.; Qu, J. H. *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, *268*, 118394.
- [5] Jacob, J. M.; Rajan, R.; Aji, M.; Kurup, G. G.; Pugazhendhi, A. *Ceram. Int.* **2019**, *45* (4), 4857.
- [6] Atkinson, I.; Parvulescu, V.; Cusu, J. P.; Anghel, E. M.; Voicescu, M.; Culita, D.; Somacescu, S.; Munteanu, C.; Sceanovic, M.; Popovic, Z. V.; *et al. J. Photochem. Photobiol. A* **2019**, *368*, 41.
- [7] Zhang, J. Y.; Zhang, S. H.; Li, J.; Zheng, X. C.; Guan, X. X. *J. Mol. Liq.* **2020**, *310*, 113242.
- [8] Gao, P.; Yin, Z.; Feng, L.; Liu, Y. Z.; Du, Z. W.; Duan, Z. Y.; Zhang, L. Q. *Environ. Res.* **2020**, *185*, 109468.
- [9] Chandiran, A. K.; Abdi-Jalebi, M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *ACS Nano* **2014**, *8*, 2261.
- [10] Qi, K. Z.; Cheng, B.; Yu, J. G.; Ho, W. K. *J. Alloy. Compd.* **2017**, *727*, 792.
- [11] 张圆正, 谢利利, 周怡静, 殷立峰. *化学进展*, **2016**, *28* (10), 1528.
- [12] 石磊. 氮化碳基光催化材料的制备及性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [13] Li, Y. T.; Zhang, S. H.; Zheng, G. P.; Liu, P.; Peng, Z. K.; Zheng, X. C. *Appl. Catal. A, Gen.* **2020**, *595*, 117511.
- [14] Tian, J. Q.; Cheng, N. Y.; Liu, Q.; Xing, W.; Sun, X. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5493.
- [15] Mei, J. Y.; Qi, P.; Wei, X. N.; Zheng, X. C.; Wang, Q.; Guan, X. X. *Mater. Res. Bull.* **2019**, *109*, 141.