

碳点/ZnO 复合材料的制备及其光催化性能的研究

张杰*, 赵玉娟, 王晓红, 付凤艳, 樊静, 王超
(衡水学院化学系, 河北衡水 053000)

摘要:以煤沥青粉为制备碳点的原材料,醋酸锌为制备 ZnO 的原材料,通过水热法将碳点和 ZnO 复合,制备了碳点/ZnO 复合材料。采用荧光分光光度计和傅里叶红外光谱仪对复合材料进行表征。以亚甲基蓝溶液模拟染料废水,研究碳点/ZnO 复合材料在不同条件下的光催化性能。实验结果表明,当碳点占复合材料的 50%、光催化降解亚甲基蓝溶液的 pH 为 3、复合温度为 90°C 时,可见光催化降解效果最佳,降解率达到 90.26%。ZnO 经碳点修饰后,其活化能由 29.43 kJ/mol 降低至 22.65 kJ/mol,表明碳点的存在可显著提升 ZnO 在可见光下的光催化能力。

关键词:碳点; ZnO; 复合材料; 光催化降解; 亚甲基蓝

中图分类号: O643.12

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)06-0179-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.030

Preparation and photocatalytic performance study of carbon dot/ZnO composites

ZHANG Jie*, ZHAO Yu-juan, WANG Xiao-hong, FU Feng-yan, FAN Jing, WANG Chao

(Department of Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000, China)

Abstract: Carbon dot made from coal tar pitch powder and ZnO made from zinc acetate are used to prepare carbon dot/ZnO composites via a hydrothermal method. The composites prepared are characterized by using fluorescence spectrophotometry and Fourier-transform infrared spectroscopy. Methylene blue solution is used to simulate dye wastewater to study the photocatalytic performance of the prepared carbon dot/ZnO composites under different conditions. Experimental results show that the optimal visible light photocatalytic degradation effect is achieved with a degradation rate of 90.26% when carbon dot accounts for 50% of the composites, composite temperature is 90°C, and pH of methylene blue solution to be degraded is 3. After ZnO is modified with carbon dot, its activation energy decreases from 29.43 kJ/mol to 22.65 kJ/mol, indicating that the presence of carbon dot significantly enhances the photocatalytic ability of ZnO under visible light.

Key words: carbon dot; ZnO; composite materials; photocatalytic degradation; methylene blue

随着社会经济的快速发展,化石能源的过度消耗导致大量污染物的排放,进而加剧了环境污染。尤其是在水资源方面,这种污染严重影响了人民的生活和身体健康。随着技术的不断提高,利用科技手段有效治理环境污染引起了世界各国的重视^[1]。

光催化技术的飞速发展使得许多光催化材料被相继开发和利用,例如金属氧化物。金属氧化物因其晶型多样、毒性低、化学性质稳定、制备成本低等优点而受到研究人员的青睐^[2]。其中,ZnO 因价格低廉、毒性小、化学稳定性强而被广泛应用。ZnO 具有较宽的带隙,其光生空穴能将水分子或 OH⁻ 转化为具有强氧化性的羟基自由基(·OH),能净化难降解的有毒有机物^[3]。然而,ZnO 的宽带隙只能在紫外光下被激发,且其光生电子(e⁻)易与空穴(h⁺)复合、易被光腐蚀,这些问题极大地限制了 ZnO 材料

的使用。研究者们对其进行了各种改性^[4],包括离子掺杂^[5]、贵金属沉积^[6]、与其他半导体复合形成异质结构和碳纳米结构修饰等^[2],这些修饰增强了电荷的分离,促进了活性氧自由基的生成,从而提高了 ZnO 的光催化性能^[7]。

碳点泛指尺寸小于 20 nm、具有荧光性质的碳颗粒,包括石墨烯量子点、碳量子点、碳化聚合物点,是纳米技术领域的核心材料和零维新型碳材料^[8]。它们具有优异的物理化学性质、电子传导性、上转换光敏特性,且毒性低、成本低廉,可以用于修饰半导体材料组成复合光催化剂,提高光催化剂的光催化性能^[9]。许多研究表明,碳点的引入可以显著增强催化剂在可见光区的光吸收能力,减少光生载流子的复合。周龙杰等^[10]对碳点修饰后的 ZnO 进行了结构研究,发现 ZnO 的形貌更好,结构更加均一,不

收稿日期:2024-09-09;修回日期:2025-04-17

基金项目:2023 年度“河北省湿地保护与绿色发展协同创新中心”专项课题(2023XTCX023,2023XTCX033);2024 年度“河北省湿地保护与绿色发展协同创新中心”专项课题(2024XTCX023)

作者简介:张杰(1982-),女,博士,副教授,研究方向为光催化材料,通讯联系人,chinazj-2010@126.com。

会出现结构过密或过疏的现象,这种结构更有利于光催化降解亚甲基蓝(MB)等有机污染物。活性炭特殊的结构和较大的比表面积可以很好地吸附光催化剂,本文选择煤沥青粉碳点对 ZnO 进行修饰改性,碳点的引入促进了光生电荷的转移,显著增加了催化剂的比表面积,从而表现出优异的光催化性能^[11]。

1 材料与试剂

1.1 材料

煤沥青粉,河北天越环保科技有限公司生产。

1.2 仪器及试剂

精密电子天平,浙江纳德科学仪器有限公司生产;傅里叶变换红外光谱仪,北京得利特科技有限公司生产;电热鼓风干燥箱、箱式电阻炉,上海一恒科学仪器有限公司生产;超声波清洗机、光化学反应仪,上海比朗仪器有限公司生产;台式低速离心机,湖南赫西仪器装备有限公司生产;荧光分光光度计,日立高新技术公司生产;紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产;万用电炉,北京中兴伟业仪器有限公司生产;磁力加热搅拌器,群安科学仪器(浙江)有限公司生产;旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂生产;循环水多用真空泵,上海秋佐科学仪器有限公司生产。

醋酸锌、氢氧化钠、硫酸、无水乙醇、亚甲基蓝、甲酸、过氧化氢。

2 实验部分

2.1 碳点的制备

采用水热法以煤沥青粉为原料制备碳点^[12]。取 1 g 煤沥青粉置于 250 mL 烧杯中,加入 80 mL 质量分数为 88% 的甲酸和 6 mL 质量分数为 30% 的过氧化氢,在磁力搅拌器上连续搅拌 20 h。搅拌完成后,在离心机中以 4 000 r/min 的转速离心 10 min,取上清液在 85℃ 下进行旋蒸处理。当旋蒸瓶中剩余物质为黄色黏稠状时,停止旋蒸并记录此时旋蒸瓶的质量。此时的质量与旋蒸瓶净重的差值即为碳点的量。稍冷后,取下旋蒸瓶,加入 15 mL 无水乙醇超声 10 min,得到土黄色的液体即为碳点溶液。

2.2 ZnO 的制备

通过固相反应法制备 ZnO^[13]。称取 15 g 二水合醋酸锌,放入研钵中研磨均匀。将研磨后的粉末倒入坩埚,并放入马弗炉中,在 550℃ 下煅烧 2 h。自然冷却后,取出坩埚,进行再次研磨,得到 ZnO。

2.3 碳点/ZnO 复合材料的制备

采用水热法制备碳点/ZnO 复合材料^[14]。根据

所需质量分数,将相应量的碳点和 ZnO 充分搅拌均匀。然后,加入适量的蒸馏水,放入内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中,在适宜的温度下反应 6 h。自然冷却至室温后,取出混合液,放入蒸发皿中加热得到固体。最后,将固体研磨成粉末状,即为碳点/ZnO 复合材料。

2.4 实验方法

称取 60 mg 亚甲基蓝,溶于 1 L 水中,配成 60 mg/L 的亚甲基蓝溶液。取 30 mL 亚甲基蓝溶液,加入 50 mg 复合材料作为光催化剂。复合材料中碳点的质量分数分别为 30%、50%、70%、80%、90%。将 pH 分别调至 2、3、5、7、9、11。碳点和 ZnO 分别在 50、70、90、110、130℃ 下进行复合。在暗处搅拌使其达到吸附饱和,并记录吸附饱和时间 t (min),同时在最大吸收波长处测得吸附饱和时的吸光度 A_0 。吸附饱和后,将制备的复合材料在光催化仪中进行光催化,每隔 30 min 取样测量吸光度 A_t ,并计算降解率 ω (%)。

$$\omega = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

利用 Langmuir Hinshelwood (L-H) 一级动力学模型对碳点/ZnO 光催化反应动力学进行拟合:

$$\ln(C_0/C_t) = kt + b \quad (2)$$

式中: C_0 为初始浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻的浓度,mg/L; k 为反应速率常数, min^{-1} ; b 为通过式(2)推导出半衰期 $t_{1/2}$ (min),其计算式为:

$$t_{1/2} = k^{-1} \ln 2 \quad (3)$$

根据阿伦尼乌斯公式计算活化能:

$$\ln(k_2/k_1) = -E_a/R \times (1/T_2 - 1/T_1) \quad (4)$$

其中: k_1 、 k_2 分别为 T_1 、 T_2 的反应速率常数, min^{-1} ; E_a 为活化能,kJ/mol; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T_1 、 T_2 为不同的反应温度,K。

3 结果和讨论

3.1 荧光分析

图 1 是纯 ZnO 和碳点/ZnO 复合材料在 325 nm 波长激发下的荧光光谱。从图 1 可见,当光催化剂 ZnO 中引入碳点后,光催化剂的荧光强度明显降低,表明碳点能够抑制 ZnO 中光生电子和空穴的复合,从而提升 ZnO 的光催化能力。原因是碳点增加了反应活性位点,改性后的光催化剂 ZnO 在可见光下发生电子迁移时光生电子-空穴对的复合率降低,使复合材料的光生电子和空穴能够有效参与到光催化反应中^[15]。

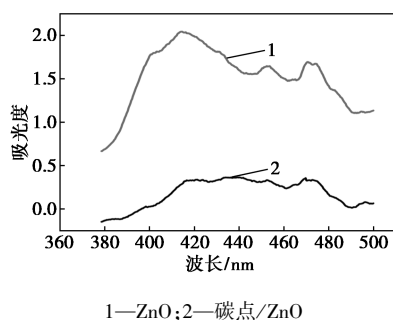


图1 ZnO和碳点/ZnO荧光光谱图

3.2 红外分析

ZnO和50%碳点/ZnO红外光谱图如图2所示。从图2中可以看出,碳点/ZnO复合材料在 $500 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内显示强烈的吸收峰,这是ZnO中Zn—O键的弯曲振动。在 $1600 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了弱吸收峰,对应于ZnO分子的振动。碳点修饰的ZnO也显示了类似的吸收峰,但略有不同,这是因为碳点的引入改变了部分分子振动的特性。由于碳点表面含有多种官能团,在红外光谱中可以观察到不同的吸收峰,如在 3000 cm^{-1} 左右O—H的伸缩振动吸收峰、 $1850 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ 范围内不饱和双键的伸缩振动吸收峰以及 1340 cm^{-1} 左右C—H的弯曲振动吸收峰^[16]。碳点/ZnO复合材料的红外光谱中出现了 751 、 1381 、 1590 、 1719 、 2854 cm^{-1} 和 2921 cm^{-1} 的吸收峰,分别对应碳点中C—O、—CH₃、C=C、C=O、—CH₂和—CH₃官能团的振动^[17]。

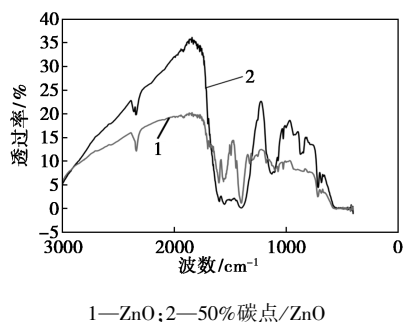


图2 ZnO和50%碳点/ZnO红外光谱图

3.3 光催化性能测试

3.3.1 暗反应下复合材料对亚甲基蓝的吸附率

将50 mg碳点/ZnO复合材料添加到30 mL质量浓度为60 mg/L的亚甲基蓝溶液中,在暗处进行吸附,并且每隔10 min进行一次取样检测,以研究碳点/ZnO复合材料在不同吸附时间下的吸附率,结果如图3所示。从图3可知,在暗反应接触的前30 min内,吸附率随时间逐渐增加;而在30 min之后,吸附率则呈现出缓慢的变化趋势,表明在30 min

左右,复合材料的吸附达到了平衡状态。

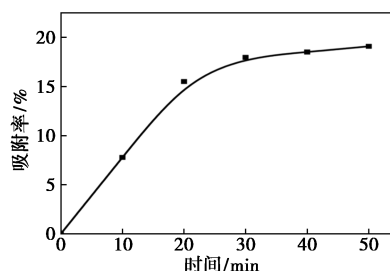


图3 暗反应下复合材料对亚甲基蓝的吸附率

3.3.2 碳点质量分数对光催化降解亚甲基蓝的影响

不同碳点质量分数复合光催化剂的降解率如图4所示。从图4可知,碳点的存在增强了光催化剂ZnO对可见光的吸收能力,碳点质量分数为50%时,光催化降解亚甲基蓝的能力相对较好。这进一步证明了碳点的存在有效促进了光发载流子的运动,减少了光生电子-空穴对的复合,并增加了反应活性位点,从而使得亚甲基蓝分子更容易吸附在光催化剂的表面^[18]。随着碳点含量的进一步增加,光催化剂的催化能力下降,这是因为碳点含量增多会阻碍光生电子的转移,从而降低了光催化剂的催化能力。

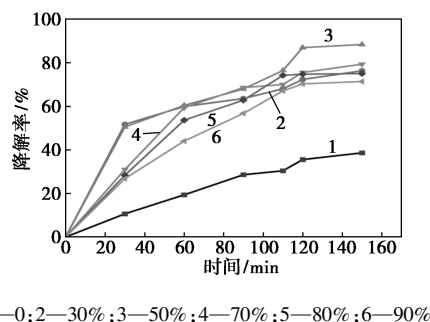


图4 不同碳点质量分数复合光催化剂的降解率

不同碳点质量分数复合催化剂的线性拟合曲线如图5所示。由图5可知, $\ln(C_0/C_t)$ 与时间 t 之间呈线性关系,根据式(2)可以推断,ZnO光催化降解亚甲基蓝反应符合一级反应动力学。当碳点质量分数为50%时,其光催化降解亚甲基蓝的能力相对较好。

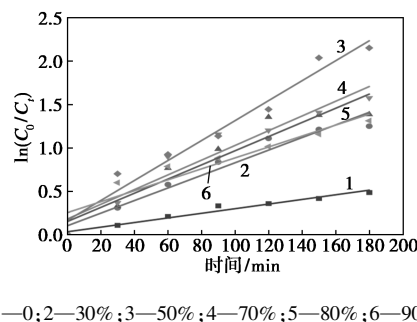
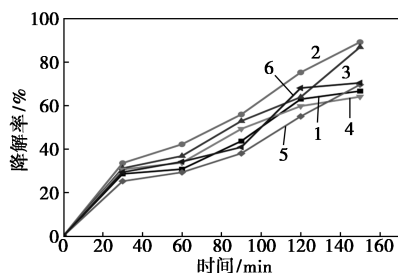


图5 不同碳点质量分数复合催化剂的线性拟合曲线

3.3.3 pH 对光催化降解亚甲基蓝的影响

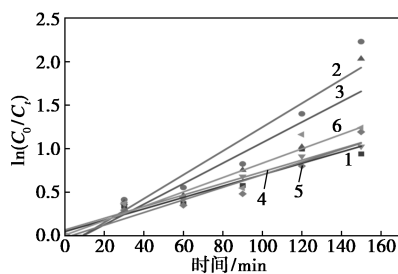
pH 会影响光催化剂的表面电荷和活性位点, 从而影响光催化反应的效率, 如图 6 所示。从图 6 可知, 在酸性条件下 (pH=3), ZnO 表面的正电荷有助于吸引带负电的亚甲基蓝分子, 提高其降解率, 有助于抑制复合材料中光生电子和空穴对的复合, 从而增加电子和空穴的生存时间, 提高光催化反应的效率^[19]。极端的酸性 (pH=2) 和碱性 (pH=9 和 11) 条件下, 会导致光催化剂的稳定性下降或表面活性位点被中和, 从而降低降解效率。



1—pH=2; 2—pH=3; 3—pH=5; 4—pH=7; 5—pH=9; 6—pH=11

图 6 不同 pH 下复合材料光催化降解效率

不同 pH 下复合材料的线性拟合曲线, 如图 7 所示。从图 7 可知, 不同 pH 条件下亚甲基蓝溶液 $\ln(C_0/C_t) - t$ 基本呈线性关系。根据式 (2) 可以得出, 碳点/ZnO 降解亚甲基蓝的反应符合一级反应动力学。



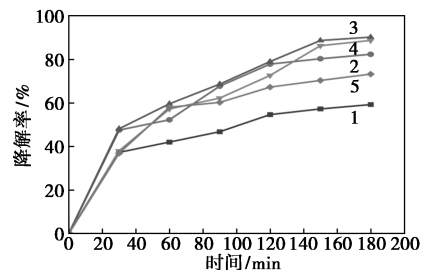
1—pH=2; 2—pH=3; 3—pH=5; 4—pH=7; 5—pH=9; 6—pH=11

图 7 不同 pH 下复合材料的线性拟合曲线

3.3.4 复合温度对光催化亚甲基蓝的影响

不同复合温度下碳点/ZnO 的降解率如图 8 所示。从图 8 可以看出, 碳点/ZnO 在不同复合温度下对亚甲基蓝溶液的降解率存在差异, 特别是在复合温度为 90℃ 时, 光催化效果相对较好。这是因为过高的复合温度会破坏碳点的结构, 使得碳点无法充分促进光生电荷的转移, 从而降低了光催化效率, 甚至可能降低纯相 ZnO 的光催化能力^[20]。相反, 过低的温度则会限制碳点的作用。适当的温度能够提高碳点修饰 ZnO 的效果, 使碳点更有效地促进光生载流子的转移并增加催化剂的比表面积。因此, 过高

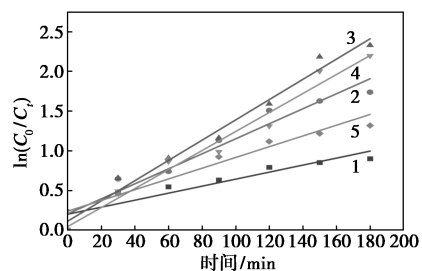
和过低的温度都不利于碳点光催化降解亚甲基蓝。



1—50℃; 2—70℃; 3—90℃; 4—110℃; 5—130℃

图 8 不同复合温度下碳点/ZnO 的降解率

不同复合温度下碳点/ZnO 的线性拟合曲线如图 9 所示。从图 9 可知, 不同复合温度下 $\ln C_0/C_t - t$ 曲线呈现线性相关, 这表明反应符合一级反应动力学。复合温度 90℃ 时光催化剂表现出较好的光催化效率。

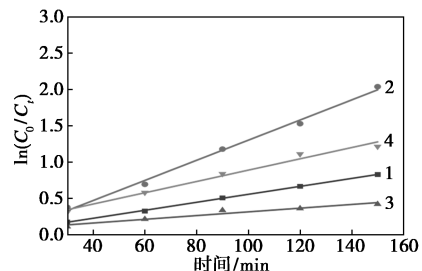


1—50℃; 2—70℃; 3—90℃; 4—110℃; 5—130℃

图 9 不同复合温度下碳点/ZnO 的线性拟合曲线

3.4 活化能

图 10 为不同反应温度下纯相 ZnO 和碳点/ZnO 光催化反应的拟合结果。



1—20℃ 碳点/ZnO; 2—30℃ 碳点/ZnO; 3—20℃ ZnO; 4—30℃ ZnO

图 10 不同反应温度下纯相 ZnO、碳点/ZnO 的线性拟合曲线

实验中, 将亚甲基蓝模拟的废水在暗处使其达到吸附饱和后进行光催化反应。在反应温度为 20℃ 和 30℃、碳点质量分数为 50%、pH 为 3、复合温度为 90℃ 的条件下, 碳点/ZnO 的反应速率分别为 0.054 9 min⁻¹ 和 0.013 85 min⁻¹, 而纯相 ZnO 在相同条件下的反应速率分别为 0.002 55 min⁻¹ 和

0.007 78 min⁻¹。

根据式(4)得出,纯相 ZnO 的表观活化能为 29.43 kJ/mol,而复合材料的表观活化能为 22.65 kJ/mol。纯相 ZnO 的活化能更高,而活化能越小反应更易进行,这是复合材料降解亚甲基蓝速率提高的重要原因之一。

3.5 光催化机理

当外界光源照射到光催化材料表面时,碳点/ZnO 复合材料吸收光能,导致复合催化剂中的电子跃迁至导带(CB)之上。这些自由电子不断在价带(VB)和空穴之间传递,形成能够自由移动的电子^[21]。同时,光能的吸收还在价带间产生了许多具有强氧化还原能力的中间体,在电子转移过程中与周围的污染物分子发生氧化还原反应。

当碳点/ZnO 复合材料暴露在外界光源下时,催化剂获得能量,导致 ZnO 中的电子-空穴对产生 H⁺,自由电子移动至碳点的价带中。在溶液中存在的 O₂ 分子具有较强的氧负性,会从碳点上抢夺电子形成 ·O₂⁻。同时,水中的有机污染物亚甲基蓝接受电子形成 MB⁺。水和超氧阴离子反应产生羟基自由基。MB⁺会在光催化反应中与羟基自由基结合使有机物分解为无害的水和二氧化碳。图 11 为光催化机理图,式(5)~(10)为光催化反应式。

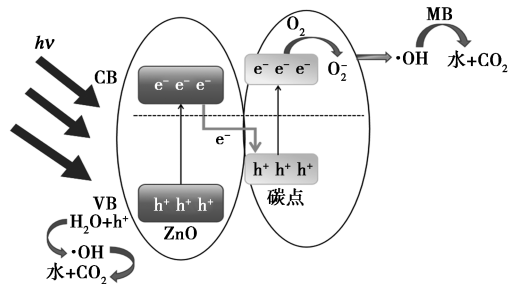
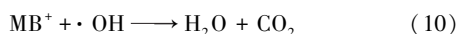
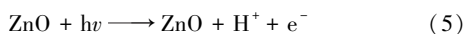


图 11 光催化机理图



4 结论

(1) 使用煤沥青粉制备的碳点与醋酸锌制备的 ZnO 以不同的质量分数进行复合,当碳点占复合材料 50%、光催化降解亚甲基蓝的 pH 为 3、复合温度为 90℃ 时,光催化降解效率最高,达到 90.26%。

(2) 对制备的复合材料进行表征分析发现,ZnO

引入碳点后,光催化剂的荧光强度明显降低。这表明碳点可以抑制 ZnO 中光生电子和空穴的复合。此外,红外分析进一步证明了复合材料中碳点的存在能够提升 ZnO 的催化能力。

(3) 与纯相 ZnO 相比,碳点/ZnO 复合材料的活化能更低,这意味着反应更易进行。这是复合材料降解亚甲基蓝速率提高的重要原因之一。

参考文献

- [1] 马佳麟,王恩革,张雪洁,等.光催化氧化在难降解废水处理中的应用进展[J].山东化工,2021,50(8):266-268,271.
- [2] 吴敏科,任璐,任瑞祥,等.ZnO 基 Z 型异质结构光催化性能研究进展[J].表面技术,2023,52(11):200-215.
- [3] 张进峰,富笑男,郭叶飞,等.ZnO/g-C₃N₄ 复合光催化剂降解及产氢性能研究[J].人工晶体学报,2023,52(11):2057-2067.
- [4] 高鑫椿,李佳昕,宋沐遥,等.ZnO 的改性及其在能源催化领域中的应用新进展[J].化工新型材料,2022,50(9):65-69.
- [5] 富笑男,郭叶飞,苏行松.Ag/ZnO 的水热法制备及光催化性能研究[J].化工新型材料,2021,49(7):175-178.
- [6] 王远港,赵显一.金属掺杂氧化锌光催化性能的研究进展[J].当代化工,2023,52(7):1691-1695.
- [7] Li S, Chen X, Cheng Z, et al. Promoting effect of cellulose-based carbon dots at different concentrations on multifunctional photocatalytic degradation of dyes by ZnO[J]. Optical Materials, 2021, 121: 111591.
- [8] 刘迦敏,丁蕾,孙海珠,等.ZnO/CoO/CDs Z 型异质结光催化剂的制备及其在光催化产氢中的应用[J].分子科学学报,2021,37(5):461-470.
- [9] 杨明杰,黄子芮,赵会,等.基于金属或杂原子掺杂碳量子点的合成及应用[J].复合材料学报,2024,42(3):1-21.
- [10] 周龙杰,王航,刘硕,等.氧化锌/锡酸锌/二氧化锡双异质结纳米阵列的构建及其光电性能[J].硅酸盐学报,2024,52(7):1-9.
- [11] 张英,任旺,郑兴文,等.薄荷碳点/TiO₂ 复合光催化剂的制备及其性能研究[J].钢铁钒钛,2024,45(3):79-85.
- [12] 程仲富,吴雪岩,刘磊,等.水溶性煤基发光碳点的室温快速合成及其在 Fe³⁺ 离子检测中的应用(英文)[J].新型炭材料(中英文),2023,38(6):1104-1115.
- [13] 张平,王相统,李宁,等.氧化锌/石墨相氮化碳复合材料的制备及其光催化研究进展[J].化工新型材料,2024,52(4):197-203.
- [14] 于巧玲,刘成宝,金涛,等.CuS/CQDs/g-C₃N₄ 复合材料的合成及光催化性能[J].材料导报,2024,38(11):45-51.
- [15] 刘红,刘花蓉,范希梅.氧化亚铜改性四针状氧化锌晶须表面及其光催化性能研究[J].人工晶体学报,2024,53(6):1042-1050.
- [16] 范文卓,于卓弘,王猛,等.碳点的合成与表征及其在潜在手印显现中的应用[J].分析化学,2024,52(4):492-503.
- [17] 白静静,全锡杰,马滢宇,等.碳点/聚氨酯荧光泡沫复合材料的制备及性能研究[J].化工新型材料,2024,52(7):1-12.
- [18] 王建华,张儒男,惠鑫.光激性 ZnO@g-C₃N₄ 异质结的制备与可见光降解亚甲基蓝[J].沈阳大学学报(自然科学版),2024,36(2):88,91-97,120.
- [19] 郭丁萌,李晓玉,孙天懿,等.热敏型碳点作为温度传感材料的研究进展[J].材料导报,2024,38(7):1-18.
- [20] 周涛,艾建平,陈智琴,等.pH 对水热合成氧化锌粉体形貌及光催化性能的影响[J].陶瓷学报,2017,38(5):655-659.
- [21] 马超,余飞,孙翼飞,等.具有高催化活性的 Ag 复合 Sm₂ZnO 纳米复合材料的制备、表征以及光催化机理研究[J].材料导报,2022,36(8):46-53. ■