

g-C₃N₄ 基纳米材料降解多种污染物及作用机制探究

朱煜基, 吴千慧, 陈柳英, 严如玉, 宋贤良, 司徒文贝*
(华南农业大学食品学院, 广东 广州 510640)

摘要:为探究氮化碳基复合材料的光催化性能,采用水热法制备氮化碳氧化锌(g-C₃N₄/ZnO)和氮化碳氧化铈(g-C₃N₄/CeO₂)纳米材料,考察其紫外光驱动下对甲基橙(MO)、六价铬(Cr⁶⁺)及二者混合污染液的降解效果。结果表明,单一污染物降解实验中,2种复合材料的降解效果显著优于一元催化剂;协同降解混合污染液时,MO降解效果保持稳定,Cr⁶⁺降解效果明显提升。经X射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)表征分析,氮化碳(g-C₃N₄)与纳米氧化锌(ZnO)、纳米氧化铈(CeO₂)成功复合并形成能带交错结构,既降低了金属氧化物的禁带宽度,又增强了电子-空穴对(e⁻-h⁺)的转移与分离效率,进而提升催化性能。协同降解体系中,MO降解消耗空穴并产生中间产物对氨基苯磺酸(C₆H₇NO₃S),有效促进Cr⁶⁺还原,实现二者协同降解。

关键词:g-C₃N₄; ZnO; CeO₂; 光催化降解

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)09-0156-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.027

Carbon nitride-based nanomaterials for multipollutant degradation and their mechanism

ZHU Yu-ji, WU Qian-hui, CHEN Liu-ying, YAN Ru-yu, SONG Xian-liang, SITU Wen-bei*
(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China)

Abstract:To explore the photocatalytic performance of carbon nitride-based composites, Zinc Oxide/Graphitic Carbon Nitride Composite (g-C₃N₄/ZnO) and Cerium Oxide/Graphitic Carbon Nitride Composite (g-C₃N₄/CeO₂) nanomaterials were synthesized via a hydrothermal method using melamine, nano-ZnO, and nano-CeO₂ as precursors. Their degradation effects on methyl orange (MO), hexavalent chromium (Cr⁶⁺), and their mixed solution were investigated under ultraviolet light irradiation. It was found that in single-pollutant degradation, the two composites exhibited significantly superior performance compared to monocomponent catalysts. In the synergistic degradation of the mixed solution, the degradation efficiency of MO remained stable, while that of Cr⁶⁺ was significantly enhanced. Characterization via X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS) spectroscopy confirmed that g-C₃N₄ was successfully compounded with ZnO and CeO₂ to form an interlaced energy band structure. This structure not only narrowed the bandgap of the metal oxides but also improved the transfer and separation efficiency of photogenerated electron-hole pairs (e⁻-h⁺), thereby enhancing photocatalytic activity. In the synergistic degradation system, the degradation of MO consumed photogenerated holes (h⁺) and produced the intermediate product sulfanilic acid (C₆H₇NO₃S), which effectively promoted the reduction of Cr⁶⁺, realizing the synergistic degradation of the two pollutants.

Key words:g-C₃N₄; ZnO; CeO₂; photocatalytic degradation

随着工业化和城市化进程的加速,水污染问题日益严峻,其中工业废水排放的重金属及化工污染物、生活污水中的富营养物质及微塑料等多重污染物共存,这些污染物具有高毒性、难降解等特性,破坏水环境平衡,进而产生一系列问题^[1-2]。目前针对单一污染物的处理技术已经取得了一定的进展,然而实际水环境中多重污染物共存,不同污染物之间的协同效应对传统处理技术提出了更高的挑

战。对此,研究人员曾采用磁性气凝胶、纳米吸附剂超滤膜等对复杂污染物体系进行协同处理^[3-4]。

光催化是一种高效绿色的处理技术,通过半导体材料在光照条件下产生活性氧物种或直接利用光生电子实现污染物的降解与还原^[5]。在光催化材料中,ZnO具有宽禁带,能吸收广泛的紫外光,表现出很强的光催化活性^[6],而CeO₂具有丰富的氧缺陷、独特的4f电子结构和Ce³⁺/Ce⁴⁺易转换等特点,

收稿日期:2025-11-24;修回日期:2026-06-30

基金项目:广东省自然科学基金面上项目(2025A1515012209)

作者简介:朱煜基(2002-),男,硕士生,2809850733@qq.com;司徒文贝(1987-),女,博士,副教授,研究方向为物理加工技术及其食品应用研究,通讯联系人,situwenbei@scau.edu.cn。

具有良好的催化性能^[7],但由于这 2 种材料宽带隙能量以及对可见光吸收能力有限,而抑制了光催化活性。研究发现 g-C₃N₄ 掺杂,在提高纳米材料光催化性能方面有极佳的表现,纳米颗粒与 g-C₃N₄ 通过协同作用,可实现光生电荷有效分离,并拓宽材料的吸收光谱,提高其光催化性能。Li 等^[8]通过原位光引发策略,构建了具有可见光响应特性的 g-C₃N₄/CNC/PAM 纳米复合气凝胶,在 1 h 内实现了对六价铬、罗丹明 B 及四氯化碳混合污染体系的协同净化。Li 等^[9]采用一步煅烧法合成了一系列钴/硫改性的氮化碳材料 CoSCN,在模拟可见光下处理污染河水 20 min,对噻虫胺、阿特拉津和 2,4,6-三氯苯酚等污染物的降解率超 90%。相关研究也印证了 g-C₃N₄ 基光催化材料在多重污染物协同处理中的优势,为复杂水环境下混合污染物的高效净化提供了借鉴。

本文通过水热法制备了 g-C₃N₄/ZnO 和 g-C₃N₄/CeO₂ 复合材料,考察了其光催化降解 MO、Cr⁶⁺ 以及 MO 和 Cr⁶⁺ 混合污染液的性能,并表征材料结构,探讨其光催化机理及对多重污染的协同降解机制。这一结果为含复杂污染物的工业废水的高效协同处理提供了新思路,对水环境修复和可持续发展有一定的参考价值。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

三聚氰胺、无水乙醇,分析纯,购自国药集团试剂有限公司;甲基橙,分析纯,购自天津市大茂化学试剂厂;重铬酸钾,分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;纳米氧化锌,购自上海易恩化学技术有限公司;纳米氧化铈,购自武汉材料保护研究所有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30),购自上海伯奥生物科技有限公司。

1.2 仪器

紫外-可见分光光度计,上海美普达有限公司生产;傅里叶变换红外光谱仪、X 射线粉末衍射仪,德国 Bruker 公司生产;X 射线光电子能谱仪,美国赛默飞世尔科技公司生产;紫外-可见漫反射,英国 Perkin Elmer 公司生产;紫外灯(15 W,λ 为 365 nm),奔腾电器(上海)有限公司生产。

2 实验方法

2.1 光催化剂的制备与负载

在 550℃ 下,煅烧三聚氰胺粉末 2 h,冷却至室

温,研磨得到 g-C₃N₄ 产品。同时,分别将 ZnO 和 CeO₂ 粉末,置于 300℃ 下煅烧 4 h,冷却至室温后研细待用。

随后,以一定摩尔比的 ZnO(CeO₂ 粉末)和 g-C₃N₄ 粉末分散于 50 mL 蒸馏水中,磁力搅拌 30 min,600 W 超声 30 min,制得前驱体溶胶,转移反应釜中,120℃ 下反应 18 h。待反应釜充分冷却后,8 000 r/min 离心 10 min,并用蒸馏水、无水乙醇反复洗涤 3 次,沉淀物置于 50℃ 下干燥 12 h,研磨,得到 g-C₃N₄/ZnO 和 g-C₃N₄/CeO₂ 光催化剂。

称取 0.1 g 光催化剂到 10 mL 的无水乙醇中,再添加 0.1 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30),磁力搅拌 30 min 充分混匀后,在 400 W 功率下超声处理 10 min,得到均匀分散的悬浮液,吸取悬浮液于直径 30 mm、厚度 1 mm 的粗糙石英玻璃片上,每片玻片 1 mL,于 50℃ 烘箱中干燥 12 h,即得到负载型光催化剂。

同时,借助 X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等仪器,对所得 g-C₃N₄/ZnO 和 g-C₃N₄/CeO₂ 光催化剂的分子结构与离子价态等进行分析。

2.2 光催化降解实验

本研究进行光催化测试的 MO 浓度为 5 mg/L、Cr⁶⁺ 浓度为 0.5 mg/L 及二者的混合污染液,具体的实验装置如图 1 所示。取 4 片负载型光催化剂置于 50 mL 污染物溶液中,先置于黑暗条件下搅拌 30 min,进行吸附-脱附平衡,去除吸附作用对光催化性能的影响。随后,用 15 W 的紫外灯(λ 为 365 nm)照射 30 min,使用带有超滤膜(聚醚砜,孔径 0.45 μm)的注射器进行定时取样,测定吸光值,并计算污染物的降解率,计算公式如式(1)所示。

$$D = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中: D 为污染物降解率,%; C₀ 为污染物的初始浓度,mg/L; C_t 为降解 t 时的污染物浓度,mg/L; A₀ 为

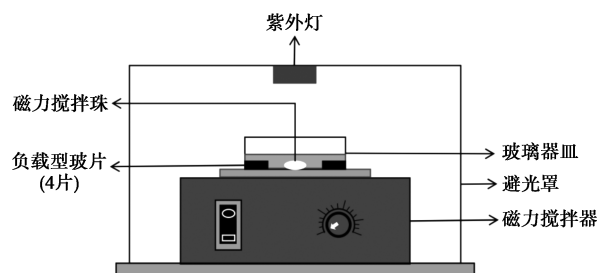


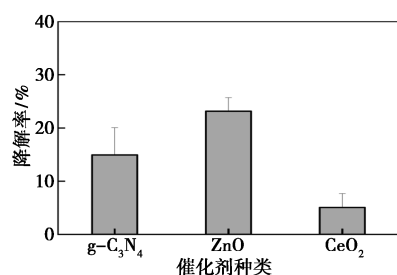
图 1 光催化装置图

污染物的初始吸光度值; A_t 为降解 t 时污染物的吸光度值。

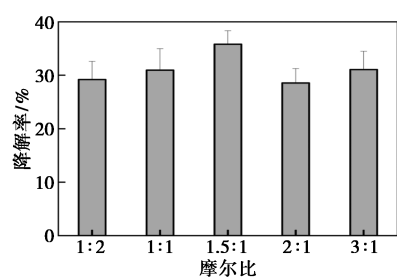
3 结果与分析

3.1 光催化剂降解污染液的性能探究

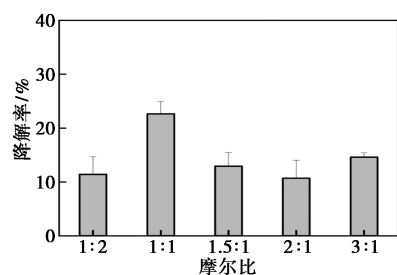
在降解 MO 污染液中(图 2),对于 ZnO 基催化剂,MO 降解率仅为 23.16%,经过水热法复合制备的 $g-C_3N_4/ZnO$ 降解能力得到了较大提升,随着摩尔比 $n(g-C_3N_4):n(ZnO)$ 逐渐增大, $g-C_3N_4/ZnO$ 对 MO 的降解率先增后降,在 1.5:1 时 MO 降解率最高可达 35.81%。对于 CeO_2 基催化剂, $g-C_3N_4/CeO_2$ 对 MO 的催化降解性能远优于纯 CeO_2 ,随着摩尔比 $n(g-C_3N_4):n(CeO_2)$ 逐渐增大, $g-C_3N_4/CeO_2$ 对 MO 的降解率也呈现先增后降的趋势,在 30 min 内对 MO 的降解率约为纯 CeO_2 的 5 倍,达到了 22.66%。这表明 $g-C_3N_4$ 与金属氧化物经水热法合成,提高了电荷分离效率,减少了电子空穴对的复合,实现了 MO 的高效光催化降解^[10]。



(a) 单元催化剂的降解率



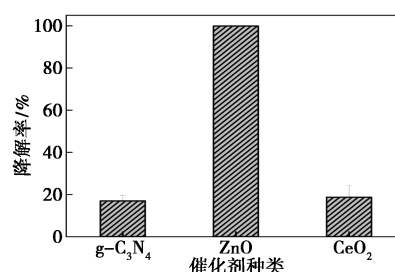
(b) $g-C_3N_4/ZnO$ 的降解率



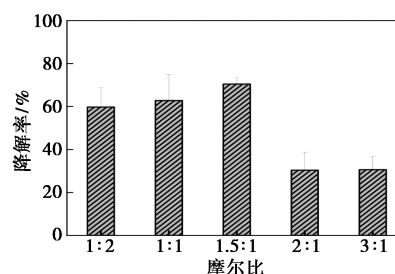
(c) $g-C_3N_4/CeO_2$ 的降解率

图 2 单元催化剂、 $g-C_3N_4/ZnO$ 和 $g-C_3N_4/CeO_2$ 对 MO 降解性能的影响

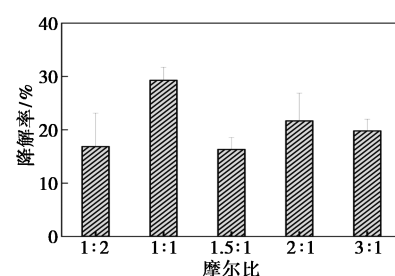
在 Cr^{6+} 污染液降解中(图 3),对于 ZnO 基催化剂,0.5 h 内 ZnO 的降解率达到了 100%,而水热法所制备的 $g-C_3N_4/ZnO$ 催化剂随着摩尔比 $n(g-C_3N_4):n(ZnO)$ 逐渐增大,其对 Cr^{6+} 的降解率先轻微上升后骤降,但降解能力都较纯 ZnO 有所下降,是因为过量的 $g-C_3N_4$ 充当了复合中心,ZnO 表面 Cr^{6+} 还原活性位点被 $g-C_3N_4$ 覆盖导致的^[11]。对于 CeO_2 基催化剂,随着摩尔比 $n(g-C_3N_4):n(CeO_2)$ 逐渐增大, $g-C_3N_4/CeO_2$ 对 Cr^{6+} 的降解效率整体趋势呈现先升后降,降解率变化虽然不大但都优于纯 CeO_2 ,表明适量添加 CeO_2 能够增强光诱导还原,过量添加 CeO_2 会发生颗粒团聚,导致活性位点被覆盖,降低 Cr^{6+} 的扩散效率^[12]。



(a) 单元催化剂的降解率



(b) $g-C_3N_4/ZnO$ 的降解率



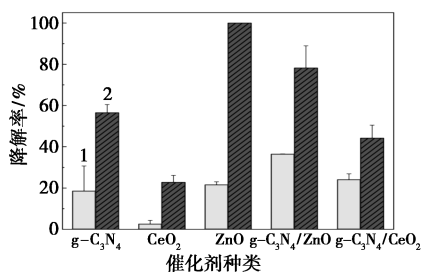
(c) $g-C_3N_4/CeO_2$ 的降解率

图 3 单元催化剂、 $g-C_3N_4/ZnO$ 和 $g-C_3N_4/CeO_2$ 对 Cr^{6+} 降解性能的影响

以摩尔比为 1.5:1 下合成的 $g-C_3N_4/ZnO$ 催化剂及摩尔比为 1:1 下合成的 $g-C_3N_4/CeO_2$ 催化剂开展协同降解混合污染物使用及结构表征探究。

图 4 可以观察到对于复合污染液中协同降解 2 种污染物时,单元材料、 $g-C_3N_4/ZnO$ 及 $g-C_3N_4/$

CeO_2 催化剂对 MO 的降解率(图 4)相较单一 MO 污染液的降解率保持稳定,但较单一污染液 Cr^{6+} 的降解率都有显著的提高,特别是 $g-C_3N_4$ 的降解率较单一污染液 Cr^{6+} 降解率上升了 39.49%,达到了 56.51%,另外, $g-C_3N_4/ZnO$ 催化剂对 Cr^{6+} 的降解率为 78.24%,较单一污染液 Cr^{6+} 降解率上升了 7.70%, $g-C_3N_4/CeO_2$ 催化剂对 Cr^{6+} 的降解率为 44.20%,较单一污染液 Cr^{6+} 降解率上升了 14.89%,说明在 MO 和 Cr^{6+} 的混合溶液体系中,电子和空穴的复合被抑制,使得其电子和空穴被充分利用,提高了催化剂的光催化效率^[13]。

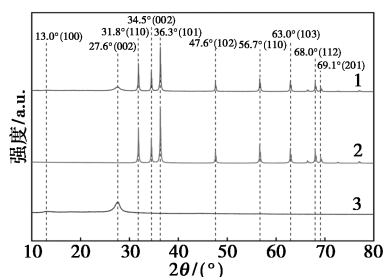


1—无填充为 MO 的降解率;2—有填充为 Cr^{6+} 的降解率

图 4 不同催化剂对 MO/ Cr^{6+} 混合污染液的降解性能的影响

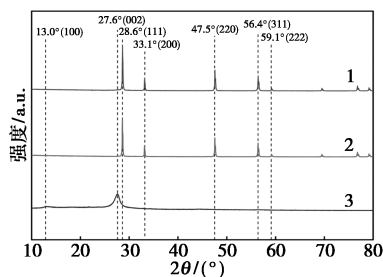
3.2 XRD 分析

在 XRD 图谱(图 5)中, $g-C_3N_4$ 在 $2\theta = 13.0^\circ$ 处的峰为三嗪单元的面内结构峰,对应晶面(100),



1— $g-C_3N_4/ZnO$; 2—ZnO; 3— $g-C_3N_4$

(a) $g-C_3N_4/ZnO$ 系列样品的 XRD 图谱



1— $g-C_3N_4/CeO_2$; 2— CeO_2 ; 3— $g-C_3N_4$

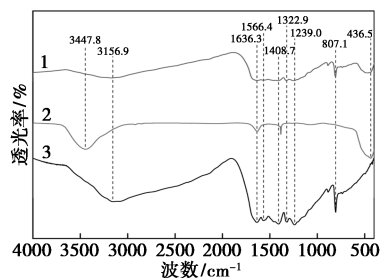
(b) $g-C_3N_4/CeO_2$ 系列样品的 XRD 图谱

图 5 $g-C_3N_4/ZnO$ 和 $g-C_3N_4/CeO_2$ 的 XRD 图谱

27.6° 处的峰为层状堆积结构的特征峰,对应晶面(002)。而 ZnO 所有峰则与六方纤锌矿相 ZnO(标准样卡 JCPDS: NO.36—1451)一致,其在 $2\theta = 31.8^\circ$ 、 34.5° 、 36.3° 、 47.6° 、 56.7° 、 63.0° 、 68.0° 、 69.1° 位置的衍射峰,分别对应的衍射晶面为(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)、(201)。 CeO_2 对应的特征峰的位置与强度也均与文献[14]报道一致。这些特征峰均出现在 $g-C_3N_4/ZnO$ 与 $g-C_3N_4/CeO_2$ 光催化剂的图谱中,未出现其他杂峰,说明材料成功复合^[11]。

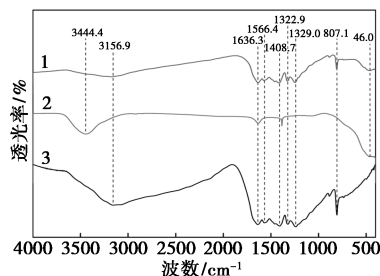
3.3 FT-IR 分析

在 FT-IR 图谱(图 6)中, $g-C_3N_4/ZnO$ 与 $g-C_3N_4/CeO_2$ 光催化剂在 807.1 cm^{-1} 处的响应峰对应着三嗪结构的简正振动, $1\ 239\sim 1\ 636\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰为芳香 C—N 的伸缩振动以及 C=N 的拉伸振动, $3\ 156.9\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰是 N—H 的伸缩和吸附在材料表面水分子的—OH。 $g-C_3N_4/ZnO$ 在 $430\sim 470\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应于 Zn—O 键的振动, $g-C_3N_4/CeO_2$ 在 460 cm^{-1} 附近的吸收峰对应 Ce—O 键的振动,这表明两种复合材料成功合成,但 $g-C_3N_4/ZnO$ 在 $1\ 239\sim 1\ 636\text{ cm}^{-1}$ 的峰强度较 $g-C_3N_4$ 有所降低,并且随着 ZnO 的结晶作用,这些峰合并成了一个宽的吸收带^[15]。



1— $g-C_3N_4/ZnO$; 2—ZnO; 3— $g-C_3N_4$

(a) $g-C_3N_4/ZnO$ 系列样品的 FT-IR 图谱



1— $g-C_3N_4/CeO_2$; 2— CeO_2 ; 3— $g-C_3N_4$

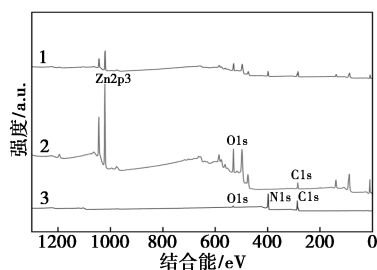
(b) $g-C_3N_4/CeO_2$ 系列样品的 FT-IR 图谱

图 6 $g-C_3N_4/ZnO$ 和 $g-C_3N_4/CeO_2$ 的 FT-IR 图谱

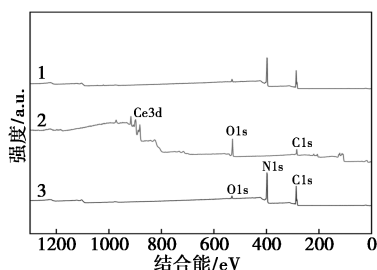
3.4 XPS 分析

采用 XPS 分析复合光催化剂(图 7), $g-C_3N_4/$

ZnO 光催化剂存在 C 1s、N 1s、O 1s 和 Zn 2p 等峰 Zn 元素成功复合在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料, 而由于 CeO_2 的负载量过小, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CeO}_2$ 的 XPS 图谱中没有检测到 Ce 3d 明显的特征峰, 这也与文献报道吻合^[16]。



1— $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$; 2—ZnO; 3— $g\text{-C}_3\text{N}_4$
(a) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 系列样品的 XPS 全谱图

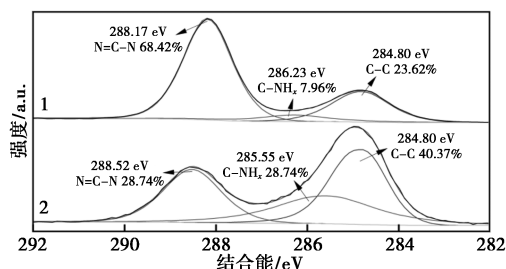


1— $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CeO}_2$; 2— CeO_2 ; 3— $g\text{-C}_3\text{N}_4$
(b) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CeO}_2$ 系列样品的 XPS 全谱图

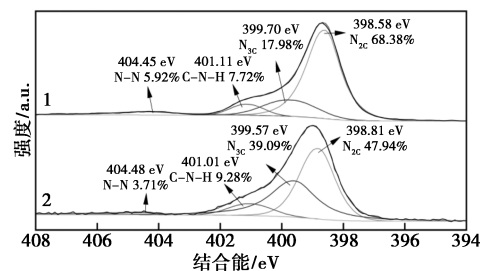
图 7 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CeO}_2$ 的 XPS 全谱图

进一步地, 对光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 的 XPS 结果进行分峰拟合, 其中, 在 284.8 eV 和 288.2 eV 附近分别对应无定形碳和 sp^2 杂化碳原子 ($\text{N}=\text{C}=\text{N}$), 在 286.2 eV 的峰与 $\text{C}-\text{NH}_x$ 键相关[图 8(a)], 这表明光催化剂 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 中存在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 同时材料中 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ 相对占比较 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 有所下降, 从 68.42% 跌至 28.74%, $\text{C}-\text{NH}_x$ 键相对占比有所提升, 从 7.96% 上升到 28.74%, 说明材料产生了更多的元素缺陷及更多的游离 $-\text{NH}_2$ 基团, 增加了表面的亲水性和对污染物的降解能力^[17]。另外, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 光催化剂的 N 1s 峰与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 N 1s 峰相比结合能有所升高, 由于所有这些都源于 $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ 配位, 故 N 1s 结合能的变化表明了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 ZnO 之间存在相互作用^[6], 材料的 $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ 键相对占比较从 68.38% 下降至 47.94%, 而 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 相对占比从 7.72% 上升到 9.28%[图 8(b)], 这与 Wu 等^[18] 研究一致。图 8(c) 中 O 1s 谱图结合能在 530.2 eV 附近对应 ZnO 晶格中的氧离子 (O^{2-}), 复合材料在 531.6 eV 附近的峰归属于 ZnO 机体缺氧区有关^[19], 同时, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 的氧空位相对占比较

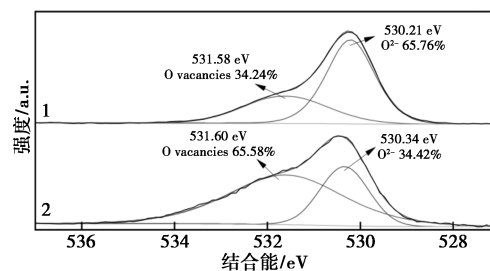
ZnO 也从 34.24% 上升到 65.58%。图 8(d) 的 Zn 2p 高分辨率 XPS 图中观察到 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 光催化剂在 Zn 2p_{3/2} 结合能为 1021.77 eV 以及 Zn 2p_{1/2} 结合能为 1044.71 eV, 结合能位置略高于纯 ZnO, 其峰间距约为 23 eV, 这也证实了复合材料中存在 ZnO, 与文献报道一致^[15]。



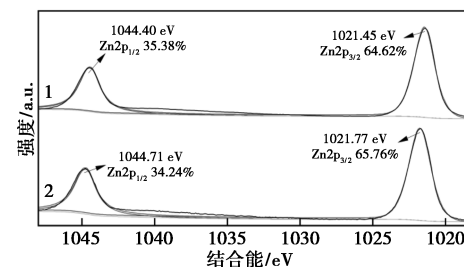
1— $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 2— $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$
(a) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 系列样品的 C 1s 精细谱图



1— $g\text{-C}_3\text{N}_4$; 2— $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$
(b) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 系列样品的 N 1s 精细谱图



1—ZnO; 2— $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$
(c) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 系列样品的 O 1s 精细谱图

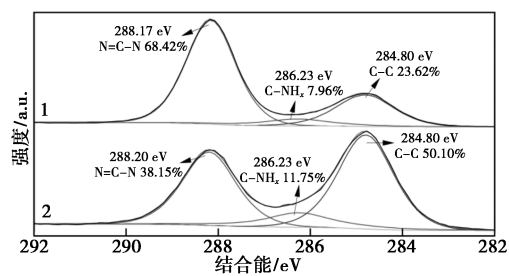


1—ZnO; 2— $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$
(d) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 系列样品的 Zn 2p 精细谱图

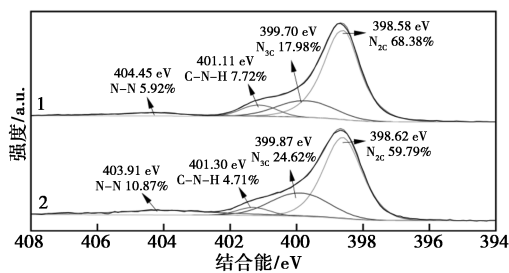
图 8 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 的精细谱图

对于光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CeO}_2$, 其 C 1s、N 1s、O 1s 精细谱的峰和结合能的位置及官能团相对占

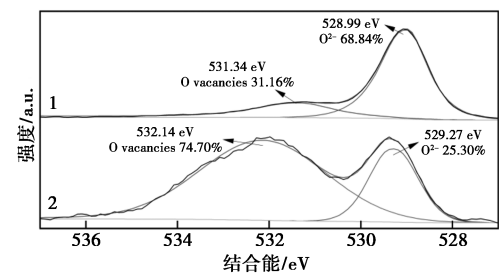
比变化,与光催化剂 $g-C_3N_4/ZnO$ 基本呈现相同的规律(图 9)。在图 9(c)中可以看到 $g-C_3N_4/CeO_2$ 的 O 1s 结合能相较 CeO_2 发生正移,表明 $g-C_3N_4$ 与 CeO_2 之间发生了相互作用,这种作用有利于促进电荷载流子的转移,增强光催化活性^[20]。另外,在结合能 882.0 eV 的峰对应 $Ce^{3+} 3d_{5/2}$ 、887.9 eV 的峰对应 $Ce^{4+} d_{5/2}$ 897.8 eV 和 900.6 eV 对应 $Ce^{4+} 3d_{3/2}$, Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 氧化还原偶对的存在可抑制光生电子-



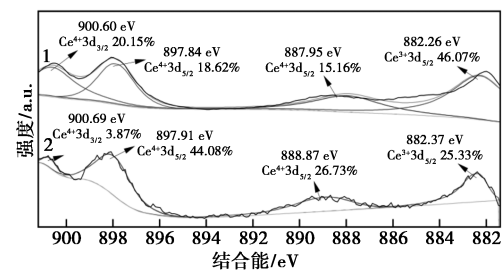
(a) $g-C_3N_4/CeO_2$ 系列样品的 C 1s 精细谱图



(b) $g-C_3N_4/CeO_2$ 系列样品的 N 1s 精细谱图



(c) $g-C_3N_4/CeO_2$ 系列样品的 O 1s 精细谱图



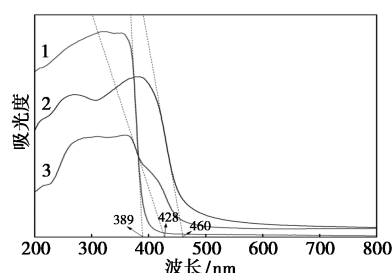
(d) $g-C_3N_4/CeO_2$ 系列样品的 Ce 3d 精细谱图

图 9 $g-C_3N_4/CeO_2$ 的精细谱图

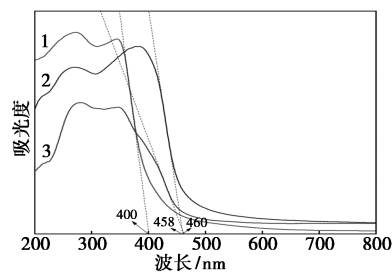
空穴对的复合,促进更多的自由基的生成提升降解污染物的效果^[21]。

3.5 UV-Vis DRS 分析

采用 UV-Vis DRS 分析复合材料的光学性质,如图 10 所示,其中, ZnO 的光吸收边缘为 389 nm,只能吸收紫外光区域,当 ZnO 加入 $g-C_3N_4$ 复合后, $g-C_3N_4/ZnO$ 的光吸收边缘红移到了 428 nm,而 $g-C_3N_4/CeO_2$ 的吸收光谱也红移至 458 nm。这种结果表明 $g-C_3N_4$ 与金属氧化物之间发生了相互作用,使得能量降低到了较低的阈值,增强了光吸收和响应范围。



1— ZnO ; 2— $g-C_3N_4$; 3— $g-C_3N_4/ZnO$
(a) $g-C_3N_4/ZnO$ 系列样品的 UV-Vis DRS 谱图



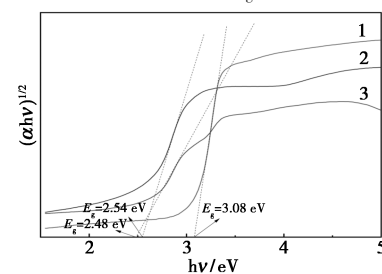
1— CeO_2 ; 2— $g-C_3N_4$; 3— $g-C_3N_4/CeO_2$
(b) $g-C_3N_4/CeO_2$ 系列样品的 UV-Vis DRS 谱图

图 10 $g-C_3N_4/ZnO$ 和 $g-C_3N_4/CeO_2$ 的 UV-Vis DRS 谱图

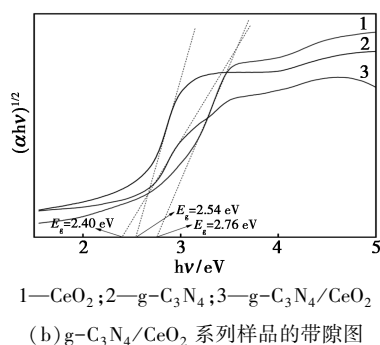
图 11 是根据 Kubelka-Munk 函数公式[式(2)]和延长切线绘制出所制备光催化剂带隙的 Tauc 关系图^[22]。

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

其中: $h\nu$ 为入射光子能量, eV; α 为光吸收系数, cm^{-1} ; A 为迁移率相关常数; E_g 为带隙宽度, eV。



1— ZnO ; 2— $g-C_3N_4$; 3— $g-C_3N_4/ZnO$
(a) $g-C_3N_4/ZnO$ 系列样品的带隙图

图 11 $g-C_3N_4/ZnO$ 和 $g-C_3N_4/CeO_2$ 的带隙图

根据图 11 的分析结果, ZnO 的禁带宽度为 3.08 eV, 复合 $g-C_3N_4$ 后, $g-C_3N_4/ZnO$ 的禁带宽度较 ZnO 缩小了 0.6 eV。同样, $g-C_3N_4/CeO_2$ 的禁带宽度较 CeO_2 也缩小了 0.36 eV。这些现象可以归因于 $g-C_3N_4$ 与 ZnO 、 CeO_2 之间发生紧密的化学键相互作用, 在界面中形成了异质结, $g-C_3N_4$ 与 ZnO 、 CeO_2 之间发生电荷载流子分离, 从而导致 $g-C_3N_4$ 的价带产生的导带中的电子可以转移到 ZnO 和 CeO_2 的导带中, 最终阻止了电荷-空穴对的复合^[16], 增强了可见光响应能力, 使复合材料光催化性能得到改善。

根据图 11 可得到, $g-C_3N_4$ 的带隙为 2.54 eV, ZnO 的带隙为 3.08 eV, CeO_2 的带隙为 2.76 eV, 因此 3 种样品的价带(E_{VB})与导带(E_{CB})边缘位置可通过式(3)、(4)计算得出。

$$E_{CB} = X - E_C - 0.5E_g \quad (3)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (4)$$

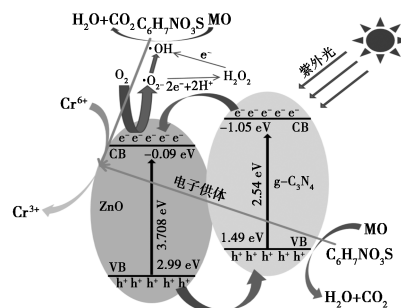
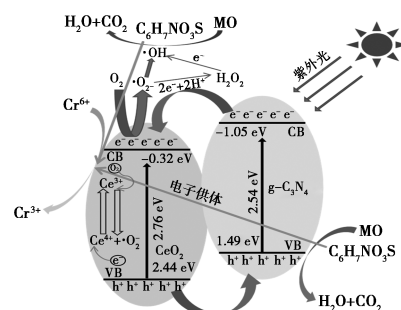
式中, E_g 为带隙宽度, eV; E_{CB} 为导带位置, eV; E_{VB} 为价带位置, eV; X 为半导体的电负性, eV; E_C 为电子自由能, eV。

X 为半导体的电负性, 它是组成原子电负性的几何平均值, 结合文献资料, $g-C_3N_4$ 的电负性取值为 4.72 eV^[23], ZnO 的电负性取值为 5.95 eV^[23], CeO_2 的电负性取值为 5.56 eV^[24]。 E_C 取值为 4.5 eV, 通过上述方程得到 $g-C_3N_4$ 的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 -1.05 eV 和 1.49 eV; ZnO 的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 -0.09 eV 和 2.99 eV; CeO_2 的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 -0.32 eV 和 2.44 eV。因此 $g-C_3N_4$ 与 ZnO 或 CeO_2 的价带与导带之间形成能带交错, 使得电子和空穴通过异质结结构相互传递, 增强电子-空穴对的转移和分离。

3.6 光催化机理分析

$g-C_3N_4/ZnO$ 和 $g-C_3N_4/CeO_2$ 的光催化反应机理类似(图 12)。对于降解单一污染物, 在紫外光的

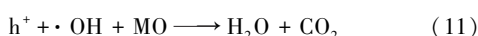
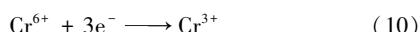
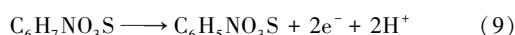
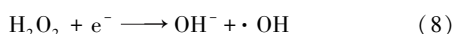
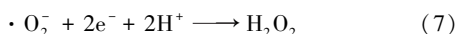
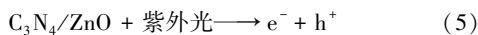
照射下, $g-C_3N_4$ 和 ZnO 、 CeO_2 都被激发产生光生电子-空穴对, 由于 $g-C_3N_4$ 的导带边缘位置(-1.22 eV)比 ZnO (-0.5 eV) 及 CeO_2 (-0.32 eV) 都要更低, 故当二者接触就会形成 II 型异质结结构, 这种异质结结构会形成内部电场, $g-C_3N_4$ 表面上的光生电子(e^-)将会自发转移到 ZnO 和 CeO_2 的导带上, 从而将 ZnO 或 CeO_2 颗粒表面上的 Cr^{6+} 还原^[25]。此外, 光生电子还能与催化剂表面的吸附氧(O_2)发生反应, 形成超氧离子自由基($\cdot O_2^-$), 其与 H^+ 和 e^- 反应形成 H_2O_2 , H_2O_2 与光生电子反应就会产生羟基自由基($\cdot OH$), $\cdot OH$ 或光生空穴(h^+)可将 MO 氧化为各种降解产物^[26]。

(a) $g-C_3N_4/ZnO$ 降解污染物机理图(b) $g-C_3N_4/CeO_2$ 降解污染物机理图图 12 $g-C_3N_4/ZnO$ 和 $g-C_3N_4/CeO_2$ 的降解污染物机理图

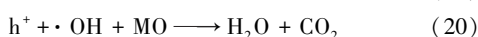
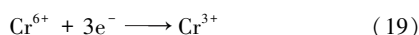
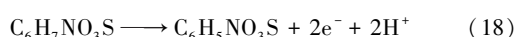
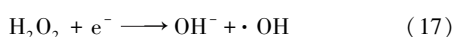
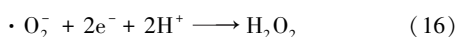
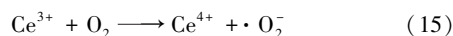
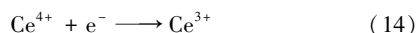
在协同降解多重污染物时, 混合体系中 MO 作为有机污染物, 可被 h^+ 直接氧化, 或通过生成的 $\cdot OH$ 间接氧化, 而 MO 的氧化过程消耗了 h^+ , 进一步抑制了电子-空穴复合, 同时 MO 降解过程中产生具有还原性的中间产物对氨基苯磺酸($C_6H_7NO_3S$)^[27], 它可作为电子供体, 被氧化产生醌亚胺和 e^- , 进一步促进 Cr^{6+} 的还原^[28], 因此在协同降解多种污染物时 Cr^{6+} 的降解率较于单一污染物的降解率有所提升。

另外, 对于 $g-C_3N_4/ZnO$ 纳米材料, 其 XPS 分峰拟合数据中能观察到 $g-C_3N_4/ZnO$ 在 531.60 eV 峰与 530.34 eV 峰的面积比为 1.90, 而纯 ZnO 面积比

仅为 0.52, 两峰面积之比越大表明氧空位的数量越多, Wang 等^[29]在煅烧 ZnO 时也出现了相同的情况, 并且高浓度的氧空位会在价带附近形成杂质层, 导致带隙变窄。g-C₃N₄/ZnO 纳米材料光催化降解 MO 和 Cr⁶⁺的过程, 如式(5)~式(11)所示。



对于 g-C₃N₄/CeO₂ 纳米材料, 其 XPS 分峰拟合数据中能观察到 Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 的共存, 而 Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 可以进行相互转化, 如 Ce⁴⁺ 捕获 e⁻ 转化 Ce³⁺, Ce³⁺ 与表面吸附氧反应可生成 Ce⁴⁺ 和 ·O₂⁻ 等活性氧物种^[24], 这些都能够提高光催化效率。g-C₃N₄/CeO₂ 纳米材料光催化降解 MO 和 Cr⁶⁺的过程, 如式(12)~式(20)所示。



4 结论

针对多重污染物的协同治理, 本文采用水热法制备了 g-C₃N₄/ZnO 和 g-C₃N₄/CeO₂ 材料, 研究了在紫外条件下, 不同摩尔比掺杂制备的催化剂对 MO、Cr⁶⁺ 及二者混合污染液的降解规律。结果表明, g-C₃N₄ 与 ZnO、CeO₂ 形成的复合材料较一元催化剂表现出较强的光催化降解能力, 特别是 g-C₃N₄/CeO₂ 对 MO 的催化降解性能较纯 CeO₂ 在 30 min 内的降解率提升了约 5 倍。经 XRD、FT-IR、XPS 等分析, g-C₃N₄ 与 ZnO、g-C₃N₄ 与 CeO₂ 之间成功复合; 同时, 紫外-可见漫反射光谱分析也表明, 所合成的两类光催化剂 (g-C₃N₄/ZnO、g-C₃N₄/CeO₂), g-C₃N₄ 与 ZnO 或 CeO₂ 的价带与导带之间形成能带交错, 使得电子和空穴通过异质结结构相互传递, 增强电子-空穴对的转移和分离, 从而提高

了光催化活性。此外, 在协同降解混合污染液时, MO 被当作捕获剂消耗空穴, 进一步抑制电子-空穴的复合且 MO 分解的中间产物 C₆H₇NO₃S 能够促进 Cr⁶⁺ 的还原, 从而实现了 MO 与 Cr⁶⁺ 的协同降解。本研究为氮化碳基纳米材料的设计与应用提供一定的参考, 也为多重污染物高效协同处理提供新思路。

参考文献

- [1] Ashiegbu D C, Potgieter H J. ZnO-based heterojunction catalysts for the photocatalytic degradation of methyl orange dye [J]. *Heliyon*, 2023, 9(10): e20674.
- [2] Haripriya P, Vijayakrishna K. A multifaceted poly(ionic liquid)-based superabsorbent hydrogel for simultaneous removal of heavy metals and synthetic dyes [J]. *Polymer Chemistry*, 2025, 16(34): 3875-3885.
- [3] Pan S, Li J, Noonan O, et al. Dual-functional ultrafiltration membrane for simultaneous removal of multiple pollutants with high performance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(9): 5098-5107.
- [4] Zeng X, Zhu J, Zhang G, et al. Molecular-level understanding on complexation-adsorption-degradation during the simultaneous removal of aqueous binary pollutants by magnetic composite aerogels [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143536.
- [5] Zhang J, Wu H, Shi L, et al. Photocatalysis coupling with membrane technology for sustainable and continuous purification of wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 329: 125225.
- [6] 沈艳荣. 氧化锌与石墨相氮化碳复合体系的构建及在光电催化污染物降解中的应用 [D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
- [7] 孙富丽, 张炜, 俞一帆, 等. 二氧化铈负载型催化剂的研究进展 [J]. *材料导报*, 2023, 37(3): 83-94.
- [8] Li K, Wen Y, Song Y, et al. Visible light-responsive nanocomposite g-C₃N₄/CNC/PAM aerogel constructed through in-situ photoinitiation for management of wastewater containing organic/heavy metal compound contaminants [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 663: 131101.
- [9] Li W, Zeng H, Zhou Z, et al. Sulfur-synergized dual-cobalt anchoring configuration in carbon nitride: Deciphering cooperative mechanisms for boosted peroxymonosulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 520: 166214.
- [10] Suhag M H, Khatun A, Tateishi I, et al. One-step fabrication of the ZnO/g-C₃N₄ composite for visible light-responsive photocatalytic degradation of bisphenol E in aqueous solution [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(13): 11824-11836.
- [11] Yuan X, Zhou C, Jing Q, et al. Facile synthesis of g-C₃N₄ nanosheets/ZnO nanocomposites with enhanced photocatalytic activity in reduction of aqueous chromium(VI) under visible light [J]. *Nanomaterials*, 2016, 6(9): 173.
- [12] 杨志雪, 陈建军, 王荣荣, 等. Ag/多孔 g-C₃N₄ 复合光催化剂的制备及其降解四环素性能 [J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(2): 335-340.
- [13] Wang Y, Jiang L, Feng C. Visible-light simultaneous photocatalysis

- of methyl orange and Cr(VI) in water by rare earth modified titanium dioxide[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(25/27):4802–4809.
- [14] Sreekanth T V M, Nagajyothi P C, Dillip G R, *et al.* Determination of band alignment in the synergistic catalyst of electronic structure-modified graphitic carbon nitride-integrated ceria quantum-dot heterojunctions for rapid degradation of organic pollutants[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(45):25229–25242.
- [15] Paul D R, Gautam S, Panchal P, *et al.* ZnO-modified g-C₃N₄: A potential photocatalyst for environmental application[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(8):3828–3838.
- [16] Xu F, An N, Lai C, *et al.* Nitrogen-doping coupled with cerium oxide loading co-modified graphitic carbon nitride for highly enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light[J]. *Chemosphere*, 2022, 293:133648.
- [17] Lin H, Xu K, Chen W, *et al.* Structural engineering and nitrogen doping of graphitic carbon nitride for photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2024, 58:100765.
- [18] Wu W, Zhang J, Fan W, *et al.* Remedying defects in carbon nitride to improve both photooxidation and H₂ generation efficiencies[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(5):3365–3371.
- [19] Wang Y, Kim M, Chabungbam A S, *et al.* Suppressed oxygen vacancy in pristine/N doped ZnO and improved ZnO homogenous p-n junction performance by H₂O₂ oxidant[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 579:152170.
- [20] Zhang S, Su C, Ren H, *et al.* In-situ fabrication of g-C₃N₄/ZnO nanocomposites for photocatalytic degradation of methylene blue: Synthesis procedure does Matter[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(2):215.
- [21] 梁瑞钰, 徐冬冬, 查文莹, 等. 铈掺杂石墨相氮化碳的合成及可见光光催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(11):1953–1959.
- [22] Malebadi K A, Scheri N H, Ojelere O, *et al.* ZnO nanoparticles modified with g-C₃N₄: Optical and structural properties[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2024, 310:117676.
- [23] Kuang P, Su Y, Chen G, *et al.* g-C₃N₄ decorated ZnO nanorod arrays for enhanced photoelectrocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 358:296–303.
- [24] Olatunde O C, Waziri I, Onwudiwe D C, *et al.* Design of S-scheme CuInS₂/CeO₂ heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of pharmaceuticals in wastewater[J]. *Langmuir*, 2025, 41(4):2480–2491.
- [25] Khatun A, Suhag M H, Tateishi I, *et al.* Facile synthesis of ZnO/g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic performance for the reduction of Cr(VI) in presence of EDTA under visible light irradiation[J]. *International Journal of Environmental Research*, 2023, 17(2):32.
- [26] 张霞, 张灏昱, 黄姝姝. Sn₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料的合成及光催化降解甲基橙性能研究[J]. *内蒙古工业大学学报(自然科学版)*, 2024, 43(4):373–378.
- [27] 虞洋. 共基型微生物燃料降解甲基橙的实验研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [28] Yao L, Chen Z, Li J, *et al.* Creation of oxygen vacancies to activate lanthanum-doped bismuth titanate nanosheets for efficient synchronous photocatalytic removal of Cr(VI) and methyl orange[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 314:113613.
- [29] Wang J, Wang Z, Huang B, *et al.* Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(8):4024–4030. ■

(上接第 155 页)

- [18] Wang Y, Li Y, Wang X, *et al.* Effects of redox mediators on α -Fe₂O₃ exposed by {012} and {104} facets for photocatalytic water oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206:216–220.
- [19] Xu D, Ding M, Hong X, *et al.* Selective C₂₊ alcohol synthesis from direct CO₂ hydrogenation over a Cs-promoted Cu-Fe-Zn catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(9):5250–5260.
- [20] Dong X, Li F, Zhao N, *et al.* CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by precipitation-reduction method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 191:8–17.
- [21] 王榆源. 二氧化碳加氢合成乙醇催化剂的制备及性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2020.
- [22] Zhao Q, Fan G, Li F. Unique CuO-FeO interfaces in Cu-decorated Fe-based catalysts facilitating CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495:153309.
- [23] Jia X, Zhang X, Rui N, *et al.* Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244:159–169.
- [24] Huang S, Fang L, Luo S, *et al.* Tailoring electronic and interfacial synergy in Cu-FeGa/Al₂O₃ for direct CO₂ hydrogenation to ethanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 531:173969.
- [25] Bai S, Shao Q, Wang P, *et al.* Highly active and selective hydrogenation of CO₂ to ethanol by ordered Pd-Cu nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(20):6827–6930.
- [26] Zhang D, Virchenko V, Jansen C, *et al.* Characterization of CO adsorbed to clean and partially oxidized Cu(211) and Cu(111)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127:24158–24167.
- [27] Wang S, Zhang L, Wang P, *et al.* Highly effective conversion of CO₂ into light olefins abundant in ethene[J]. *Chem*, 2022, 8:1376–1394.
- [28] Wang Y, Xu D, Zhang X, *et al.* Selective C₂₊ alcohol synthesis by CO₂ hydrogenation via a reaction-coupling strategy[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12:1539–1550.
- [29] Wang Y, Zhang X, Hong X, *et al.* Sulfate-promoted higher alcohol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2022, 10:8980–8987.
- [30] Ochoa J V, Trevisanut C, Millet J M, *et al.* In situ DRIFTS-MS study of the anaerobic oxidation of ethanol over spinel mixed oxides[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117:23908–23918. ■