

金属有机骨架和 g-C₃N₄ 共掺杂 改性 TiO₂ 光催化性能

李 宁^{1,2}, 臧书杰^{1,2}, 蒋托红^{1,2}, 赵 鹍^{1,2*}

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 甘肃省低碳能源化工重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 以钛酸四丁酯、三聚氰胺、二甲基咪唑和 Co(NO₃)₂·6H₂O 为原料, 采用溶胶-凝胶法、高温煅烧法, 将类石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 和二甲基咪唑钴 (ZIF-67) 与 TiO₂ 共掺杂, 制备了 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 光催化剂。采用 XRD、XPS、SEM 和紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 对 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 进行了表征, 对 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 光催化降解甲基橙的催化活性进行了评价, 并对其催化机理进行了推测。结果表明, TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 同时包含锐钛矿及少量金红石相 TiO₂、g-C₃N₄ 及 ZIF-67; g-C₃N₄ 的加入使 TiO₂ 的带隙降至 2.45 eV, ZIF-67 将带隙进一步降至 1.91 eV; g-C₃N₄ 和 ZIF-67 的共掺杂降低了带隙, 显著提高了 TiO₂ 可见光吸收范围 (492~649 nm); TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 形成了 II 型异质结, TiO₂-g-C₃N₄ 与金属有机骨架的结合增强了 TiO₂ 光催化降解甲基橙的能力。Co 质量分数 21.5% 的 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 具有最佳的光催化降解甲基橙活性, 在可见光照射 40 min 时, 甲基橙降解率可达 79.92%, 3 次循环后甲基橙降解率为 58.86% (90 min), 光催化反应对 ZIF-67 的结晶度有所影响, 进而影响了循环时的光催化活性。

关键词: 光催化; 溶胶-凝胶法; 高温煅烧法; TiO₂; g-C₃N₄; ZIF-67; 功能材料

中图分类号: O643.36; O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 09-1941-08

Photocatalytic performance of TiO₂ co-doped with metal organic framework and g-C₃N₄

LI Ning^{1,2}, ZANG Shujie^{1,2}, JIANG Tuohong^{1,2}, ZHAO Yu^{1,2*}

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. Gansu Provincial Key Laboratory of Low Carbon Energy and Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 photocatalysts were prepared by co-doping graphite-like phase carbon nitride (g-C₃N₄) and dimethylimidazole cobalt (ZIF-67) with TiO₂ using sol-gel and high temperature calcination method using tetrabutyl titanate, melamine, dimethylimidazole and Co(NO₃)₂·6H₂O as raw materials, and then characterized by XRD, XPS, SEM, and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The photocatalytic activity of TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 on Methyl Orange degradation was evaluated, with the catalytic mechanism speculated. The results showed that TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 contained both anatase and a small amount of rutile-phase TiO₂, g-C₃N₄ and ZIF-67. The addition of g-C₃N₄ decreased the bandgap of TiO₂ to 2.45 eV, while the addition of ZIF-67 further reduced it to 1.91 eV, which significantly increased the visible light absorption range of TiO₂ (492~649 nm). Meanwhile, TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 formed a type II heterojunction, and the combination of TiO₂-g-C₃N₄ with metal-organic framework enhanced the photocatalytic degradation of Methyl Orange, with TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 with Co mass fraction of 21.5% exhibiting the best photocatalytic performance of degradation rate

收稿日期: 2023-08-20; 定用日期: 2023-10-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230690

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21763016); 甘肃省高等学校产业支撑计划项目 (2020C-06)

作者简介: 李 宁 (1985—), 男, 副教授, E-mail: lining8711253@tom.com。联系人: 赵 鹍 (1981—), 男, 教授, E-mail: yzhao@lut.edu.cn。

reaching 79.92% at 40 min of visible light illumination and 58.86% (90 min) after three cycles, showing good stability of catalyst. The photocatalytic reaction had an effect on the crystallinity of the ZIF-67, thus affecting the photocatalytic activity during the cycles.

Key words: photocatalysis; sol-gel method; high-temperature calcination method; TiO_2 ; $\text{g-C}_3\text{N}_4$; ZIF-67; functional materials

当今世界面临严重的环境污染问题, 印染行业中的废水是其中的一种污染源。印染废水降解难度大、降解不完全、回收难度大, 传统治理污染方法收效甚微, 而具有低成本和环境友好的光催化技术有望提升治理效果。因此, 在可见光照射下进行反应的半导体光催化材料吸引了研究人员的极大研究兴趣^[1-3]。

TiO_2 是白色粉末状的无机半导体材料^[4-7], 在适当的波长激发下, TiO_2 中的电子-空穴对表现出强大的氧化和还原能力^[8-10], 但 TiO_2 具有电子-空穴易复合、只有紫外光能引发其降解能力的缺点, 限制了其在光催化领域的应用。为了提高 TiO_2 光催化活性, 可以通过与类石墨相氮化碳 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 和二甲基咪唑钴 (ZIF-67) 进行复合来抑制光生电子-空穴的复合, 提高本身的稳定性及比表面积, 从而实现光催化活性的提高。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是一种类石墨烯光催化材料, 具有化学稳定性和热稳定性, 能实现对污染物的降解, 近年来备受关注^[11-12]。 TiO_2 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的复合材料 ($\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4$) 能使 TiO_2 减少团聚, 提高光催化降解性能^[13-14]。但 $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 较小的比表面积、低的量子效率影响了其光催化性能及应用, 将 $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 与沸石咪唑酯骨架结构材料 (ZIF) 复合, 形成光催化材料, 能进一步提高 TiO_2 的光催化效率和稳定性^[15-17]。

ZIF 是以咪唑骨架为基础, 与金属离子形成的配合物^[18-20]。ZIF 具有大的比表面积、可调孔径和良好的稳定性^[21-23]。ZIF-67 掺杂 TiO_2 能提高复合材料的比表面积、活性位点, 并且 ZIF 具有的低带隙能减小复合材料的带隙, 增加对可见光的吸收。但 ZIF 结构非常不稳定性, 容易受到外界环境的影响, 导致结构破坏或者相变, 所以, 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 能有效提高复合材料的稳定性^[24-26]。

本文拟采用溶胶-凝胶、高温煅烧法来制备 $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-ZIF-67}$ 纳米复合材料, 将其作为光催化剂来光降解甲基橙, 评价 $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-ZIF-67}$ 的光催化活性, 对其形貌、晶体结构、催化性能和催化机理进行分析。以期为解决印染行业废水光催化处理提供一种可行方案。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯, AR, 上海易恩化学技术有限公司;

甲基橙、三聚氰胺、聚酯 P123、甲醇、二甲基咪唑 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 上海中泰化学试剂有限公司。

SXL-1008 型程控箱式电炉, 杭州卓驰仪器有限公司; KQ5200B 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; UH-4150 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 日本 Hitachi 公司; D/Max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; MIRA LMS 型扫描电子显微镜 (SEM), 捷克 Tescan 公司; UV-3600i Plus 型紫外-可见-近红外漫反射光谱仪, 日本 Shimadzu 公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国赛默飞世尔科技有限公司; PLS-SXE300+ 氙灯, 北京泊菲莱科技有限公司; UV-4802 型紫外分光光度计, 尤尼柯 (上海) 仪器有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 TiO_2 光催化剂的制备

首先, 将 10 mL 去离子水、10 mL 乙腈和 0.20 g 聚酯 P123 混合, 超声 (功率 180 W, 频率 40 kHz) 15 min, 再磁力搅拌 1 h; 在磁力搅拌过程中将 1 mL 钛酸四丁酯以 1 mL/min 滴入上述溶液中, 再磁力搅拌 2 h; 最后, 混合液静置 18 h, 以 7000 r/min 离心 5 min, 去离子水洗涤 3 次, 固体置于电热恒温鼓风干燥箱中 60 °C 下干燥 12 h, 制得 1.50 g TiO_2 。

1.2.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的制备

将三聚氰胺放入瓷舟, 置于程控箱式电炉中, 以 5 °C/min 速率升温至 500 °C, 在此温度下煅烧 2 h, 得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

1.2.3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 掺杂 TiO_2 光催化剂的制备

将 0.20 g TiO_2 和 2.00 g 三聚氰胺混合, 研磨 30 min, 放入瓷舟后置于电炉中, 以 5 °C/min 速率升温至 500 °C, 在此温度下煅烧 2 h, 得到 0.76 g $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 。

1.2.4 ZIF-67 光催化剂的制备

将 0.657 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ 和 0.582 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 40 mL 甲醇中, 然后, 磁力搅拌 2 h, 室温下陈化 24 h, 获得的固体用无水乙醇离心洗涤 3 次后, 置于电热恒温鼓风干燥箱中 60 °C 下干燥 12 h 后, 得到 ZIF-67 光催化剂。

1.2.5 ZIF-67 掺杂 TiO₂-g-C₃N₄ 光催化剂的制备

取 1.2.2 节制备的 0.100 g TiO₂-g-C₃N₄ 放入到 40 mL 甲醇中, 超声 1 h 后, 加入 0.657 g (8 mmol) C₄H₆N₂ 和 0.582 g (2 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O, 其中, $n[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : n(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2) = 1 : 4$; 然后, 磁力搅拌 2 h, 室温下陈化 24 h, 获得的固体用无水乙醇离心洗涤 3 次, 在电热恒温鼓风干燥箱中 60 °C 下干燥 12 h 后得到 1.100 g TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 光催化剂 (Co 的质量分数为 21.5%), 将 Co(NO₃)₂·6H₂O 用量为 2 mmol 的光催化剂记为 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2。

保持上述其他条件不变, 调整 Co(NO₃)₂·6H₂O 用量, 将 Co(NO₃)₂·6H₂O 用量分别为 1 和 3 mmol, 即 Co 的质量分数分别为 18.2% 和 23.0% 制备的光催化剂记为 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-*x* (*x*=1、3)。

1.3 表征方法和性能测试

XRD 测试: Cu 靶 K_α 辐射源 ($\lambda=0.1542 \text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 50 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 。XPS 测试: 电压 16 kV, 电流 14.9 mA, 束斑直径 650 μm 。SEM 测试: 加速电压 0.02~30 kV, 10 V 步进连续可调。UV-Vis DRS 测试: 扫描范围为 200~800 nm。

1.4 带隙计算

TiO₂、TiO₂-g-C₃N₄ 光催化剂的带隙采用 $ah\nu=A(h\nu-E_g)^n/2$ 计算, 其中: a 为半导体的光吸收, cm^{-1} ; E_g 为半导体的带隙能, eV; ν 为光子频率, Hz; h 为普朗克常量, $6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; A 为常数; n 与半导体类型直接相关, 直接带隙 $n=1$, 间接带隙 $n=4$ ^[27-28]。

TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 的带隙采用截线法, 以其使用波长与吸光度作图, 对该图求微分, 过极值点作内切线, 得到该截线与横坐标轴的交点即为吸收波长的阈值 (λ_g), 通过 $E_g=1240/\lambda_g$ 来求复合材料的禁带宽度^[29-30]。

1.5 光催化性能测试

采用氙灯为光源, 模拟污染物为甲基橙溶液, 具体实验步骤为: 先配制质量浓度为 10 mg/L 的甲基橙水溶液, 再将 50 mg TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 放入到 80 mL 甲基橙水溶液中, 然后在黑暗环境中搅拌 30 min, 随后开启氙灯, 每隔 10 min 取样 1.5 mL, 经离心后取上清液, 使用紫外-可见分光光度计, 在甲基橙的最大吸收波长 (465 nm) 处进行吸光度测定。按式 (1) 计算甲基橙的降解率, 一级动力学方程如式 (2) 所示:

$$\eta/\%=(A_0-A_t)/A_0 \times 100=(\rho_0-\rho_t)/\rho_0 \times 100 \quad (1)$$

$$\ln(\rho_0/\rho_t)=-\ln(\rho_t/\rho_0)=kt \quad (2)$$

式中: η 为甲基橙的降解率, %; A_0 为降解前甲基橙水溶液的吸光度; A_t 为降解一定时间 t 后甲基橙水溶液的吸光度; ρ_0 为降解前甲基橙水溶液的质量

浓度, mg/L; ρ_t 为降解一定时间 t 后甲基橙水溶液的质量浓度, mg/L; k 为一级动力学方程斜率, min^{-1} ; t 为反应时间, min。

1.6 光催化稳定性实验

对催化剂进行循环实验来探究降解甲基橙的稳定性。光催化步骤与 1.5 节相同, 实验结束后, 将剩余固体用无水乙醇和去离子水进行洗涤, 经过 3 次洗涤, 置于电热恒温鼓风干燥箱中 60 °C 下干燥 12 h。烘干后用于下次光催化实验。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 TiO₂、ZIF-67、g-C₃N₄、TiO₂-g-C₃N₄ 和 3 种 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 的 XRD 谱图。

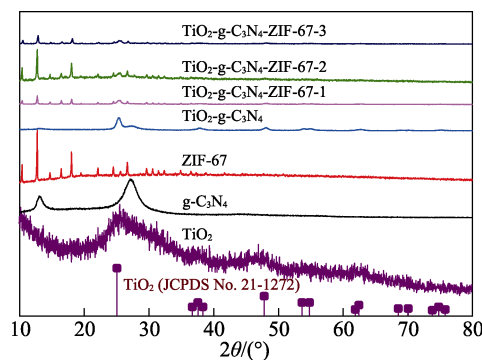


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of catalysts

从图 1 可以看出, TiO₂ 为非晶态结构, 并且结晶度低, 与锐钛矿相 (JCPDS No. 21-1272) 和少量金红石相 TiO₂ 特征衍射峰吻合; TiO₂-g-C₃N₄ 在 $2\theta=25.30^\circ$ 的特征峰与锐钛矿相 TiO₂ 的 (101) 晶面对应, 说明 TiO₂ 与 C₄H₆N₂ 复合时没有改变 TiO₂ 晶型, $2\theta=27.70^\circ$ 与 g-C₃N₄ (JCPDS No. 87-1526) (002) 晶面对应, 主要是由共轭芳香系统 $\pi-\pi$ 晶面堆叠形成的^[31], 而属于 g-C₃N₄ 中 $2\theta=14.20^\circ$ 的特征峰消失, 可能是由于复合材料中 TiO₂ 在复合材料的表面, 更多 TiO₂ 暴露出来, 导致 g-C₃N₄ (100) 晶面减小。另外, TiO₂ 掺杂 g-C₃N₄ 时衍射峰变强, 并且使 TiO₂ (101) 晶面发生较小的偏移, 可能是因为 g-C₃N₄ 在 TiO₂ 原位生成时将其包裹起来, 导致晶格缺陷。

ZIF-67 在 $2\theta=10.62^\circ$ 、 12.98° 、 22.42° 、 24.78° 特征衍射峰对应 (002)、(112)、(114)、(233) 晶面^[32]。当 ZIF-67 掺杂后, 样品中同时出现 TiO₂ 及 g-C₃N₄ 的特征衍射峰, 表明 ZIF-67 与 TiO₂-g-C₃N₄ 复合后晶格未发生改变。其中, TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 比 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-1 和 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-3 具有更尖锐的特征衍射峰, 说明其结晶度更高。

2.1.2 XPS 分析

图 2 为 TiO₂-g-C₃N₄、TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 的 XPS 表征结果。

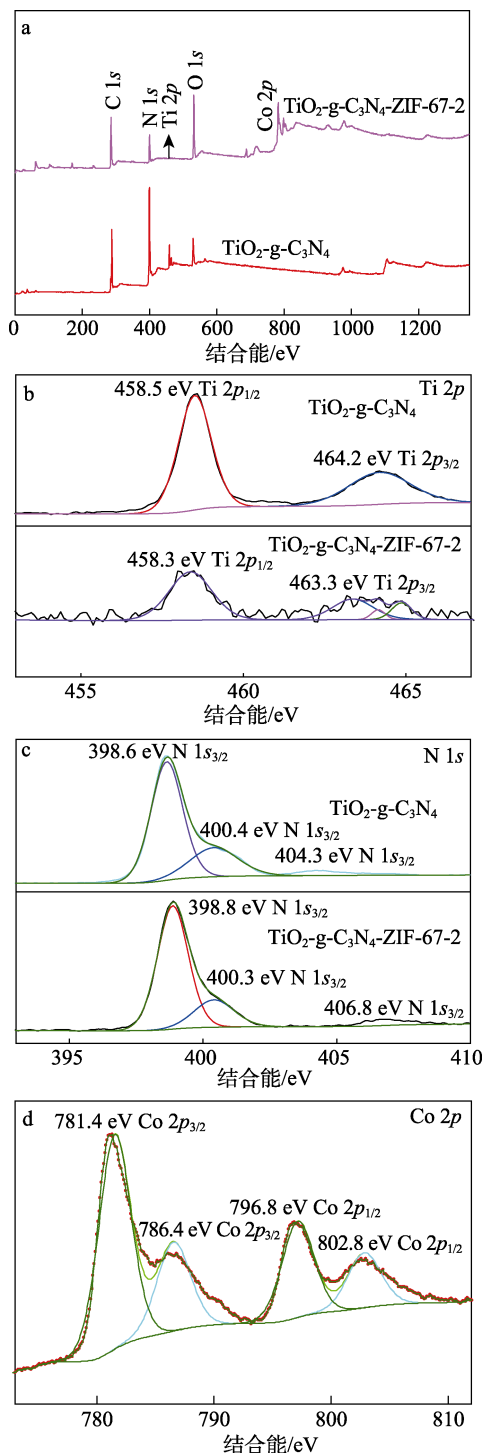


图 2 TiO₂-g-C₃N₄、TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 的 XPS 全谱图 (a)、Ti 2p (b)、N 1s (c) 和 Co 2p (d) 高分辨 XPS 谱图
Fig. 2 Full XPS spectrum (a), high-resolution Ti 2p (b), N 1s (c), and Co 2p (d) XPS spectra of TiO₂-g-C₃N₄ and TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2

从图 2a 可以看出, TiO₂-g-C₃N₄ 具有 C、O、Ti、N 元素, TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 具有 C、O、Ti、N、Co 元素。从图 2b 可以看出, TiO₂-g-C₃N₄ 的 Ti 2p

结合能与 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 的相比发生了少许偏移, 主要是由 ZIF 骨架减少了 Ti—O, 增加了 Ti—C 键所致^[33]。

从图 2c 可以看出, 3 个 N 1s 峰是 C—N=C 键结构中 sp² 杂化的 N 原子、N—C 键和氨基 N 键^[34]。在 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 中, ZIF 骨架为复合材料提供了更多的含氮芳香族化合物, 具有较弱的 π-π 特征, 其结合能较 TiO₂-g-C₃N₄ 发生了偏移。从图 2d 可以看出, Co 2p 的高分辨谱图可分峰拟合为 4 个特征峰, 其中, 结合能 781.4、786.4 eV 和 796.8、802.8 eV 处的 4 个特征峰分别对应 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 轨道, 786.4 和 802.8 eV 特征峰为 Co 2p 主峰的卫星峰。主峰与卫星峰之间的能隙差可用于判断 Co 离子的氧化态, Co²⁺ 能隙差约为 6 eV, 而 Co³⁺ 能隙差为 9~10 eV, 说明 +2 价 Co 居多, 图中没有出现单质 Co 峰。

2.1.3 SEM 分析

图 3 为 TiO₂、TiO₂-g-C₃N₄、TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 的 SEM 图。

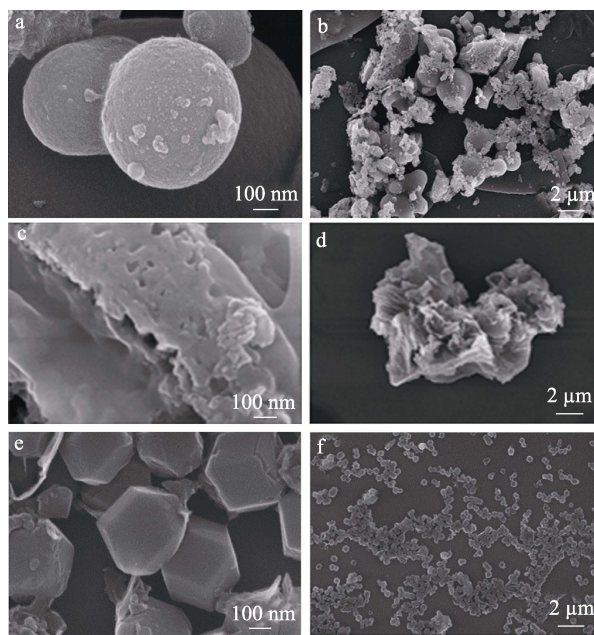


图 3 TiO₂ (a、b)、TiO₂-g-C₃N₄ (c、d) 及 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 (e、f) 的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of TiO₂ (a, b), TiO₂-g-C₃N₄ (c, d) and TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 (e, f)

从图 3 可以看出, 制备的 TiO₂ 为直径约 40 nm 的球形 (图 3a、b); TiO₂ 与 g-C₃N₄ 掺杂后变成花簇状与层状 (图 3c、d), 并且尺寸增加, 表面粗糙, 且为多层结构, 说明 g-C₃N₄ 的加入能增大复合材料的比表面积; ZIF-67 的掺杂使该复合材料变为尺寸均匀的菱形多面体结构 (图 3e、f), 并且具有大的比表面积, 将有利于吸附活性物质及反应物, 促进光催化反应进行。

2.2 UV-Vis DRS 分析

图 4 为 TiO₂、TiO₂-g-C₃N₄ 和 3 种 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 的 UV-Vis DRS 谱图, 具体带隙数据见表 1。

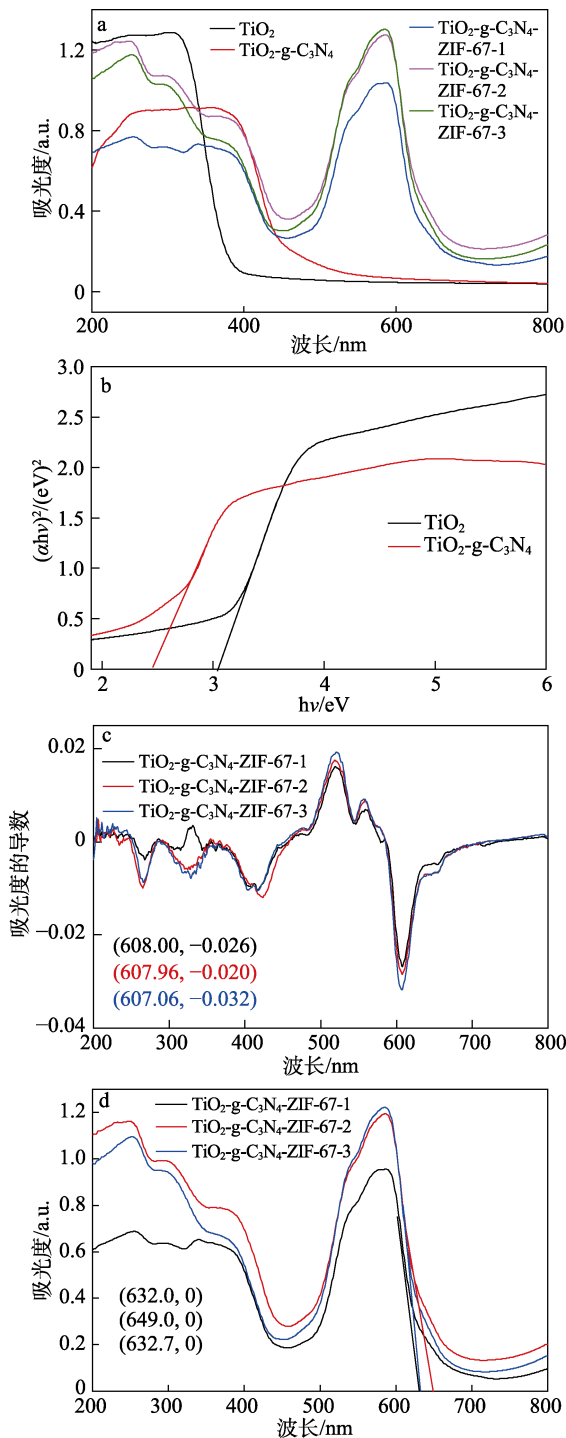


图 4 催化剂的 UV-Vis DRS 谱图 (a); TiO₂ 和 TiO₂-g-C₃N₄ 能带图 (b); TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-1、TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 和 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-3 的微分图 (c) 及 UV-Vis DRS 截线图 (d)

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of catalysts (a); Energy band diagrams of TiO₂ and TiO₂-g-C₃N₄ (b); Differential diagrams (c) and UV-Vis DRS transversal spectra (d) of TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-1, TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 and TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-3

表 1 催化剂的带隙

光催化剂	带隙/eV
TiO ₂	3.04
TiO ₂ -g-C ₃ N ₄	2.45
TiO ₂ -g-C ₃ N ₄ -ZIF-67-1	1.96
TiO ₂ -g-C ₃ N ₄ -ZIF-67-2	1.91
TiO ₂ -g-C ₃ N ₄ -ZIF-67-3	1.95

从图 4a 可以看出, TiO₂、TiO₂-g-C₃N₄ 的 UV-Vis DRS 谱图相似, 而经 ZIF-67 掺杂后, TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 在 500 nm 处出现明显的峰。所以, TiO₂ 和 TiO₂-g-C₃N₄ 的带隙计算方法和 3 种 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 的带隙计算方法不同。

从图 4b 和表 1 可以看出, TiO₂ 的带隙为 3.04 eV, TiO₂-g-C₃N₄ 带隙为 2.45 eV, 说明 g-C₃N₄ 的掺杂使 TiO₂ 对应的光谱明显红移, 改善了 TiO₂ 的光响应范围, 该复合材料能吸收 496~512 nm 的可见光。

从图 4c、d 可以看出, TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 的吸收带边为 649 nm, 带隙为 1.91 eV, 小于 TiO₂ (3.04 eV) 和 TiO₂-g-C₃N₄ (2.45 eV), 所以 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 能吸收 492~649 nm 的可见光, 说明 ZIF-67 掺杂进一步提高了 TiO₂-g-C₃N₄ 的光响应范围。

2.3 光催化降解甲基橙性能分析

图 5a 为 TiO₂、g-C₃N₄、TiO₂-g-C₃N₄ 和 3 种 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 降解水溶液中的甲基橙测试结果。

从图 5a 可以看出, 6 种催化剂对甲基橙降解率在反应的前 10 min 迅速增加, 主要是由于甲基橙的吸附。随着反应时间从 10 min 延长到 90 min, TiO₂ 对甲基橙的降解率变化不明显, 90 min 时 < 8.60%; 而 TiO₂-g-C₃N₄ 对甲基橙的降解能力显著提高, 90 min 时光降解率为 49.90%; 3 种 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 表现出了高效的光降解甲基橙的能力, 可以看出, 随着 Co 质量分数的增加, TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 的光催化降解能力先升高后降低, 其中, TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 具有最优的光催化降解能力, 40 min 时对甲基橙的降解率可达 79.92%; 90 min 时对甲基橙的降解率可达 89.50%。而 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-3 对甲基橙的降解率在 90 min 时降至 69.1%, 说明过量的 ZIF-67 掺杂会抑制光催化效果。

图 5b 为一级动力学方程与反应时间的线性拟合, 拟合曲线的斜率能反映光催化剂的稳定性及降解能力。经计算得知, TiO₂、g-C₃N₄、TiO₂-g-C₃N₄ 和 3 种 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 对应的曲线斜率分别为 0.00123、0.00187、0.00734、0.00507、0.02144、0.01072 min⁻¹。TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 降解甲基橙的曲线斜率 (0.02144 min⁻¹) 最大, 是 TiO₂ (0.00123 min⁻¹) 的

17.4 倍。表明 $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-ZIF-67-2}$ 具有更好的光催化降解能力。

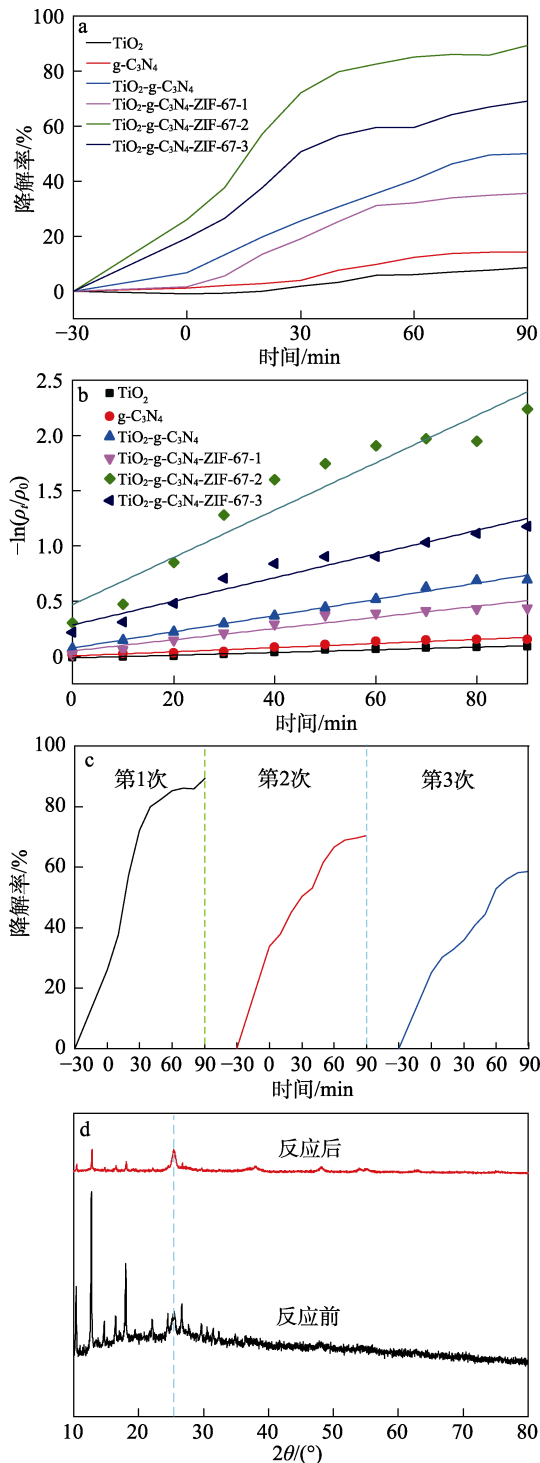


图 5 不同催化剂在可见光照射下的甲基橙降解率 (a) 及其 $-\ln(\rho_t/\rho_0)$ 与时间的关系 (b); $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-ZIF-67-2}$ 对甲基橙的循环降解实验 (c) 及其反应前后的 XRD 谱图 (d)

Fig. 5 Methyl Orange degradation rate of different catalysts under visible light irradiation (a) and relationship between $-\ln(\rho_t/\rho_0)$ and time (b); Cyclic degradation experiment of Methyl Orange by $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-ZIF-67-2}$ (c) and XRD pattern before and after reaction of $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-ZIF-67-2}$ (d)

图 5c 为 $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-ZIF-67-2}$ 催化剂循环实验测试结果。从图 5c 可以看出, 经过 3 次循环实验后, $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-ZIF-67-2}$ 仍具有较高的光催化活性, 90 min 时, 其对甲基橙的降解率为 58.86%, 可见比首次 (89.50%) 降低 30.64%。甲基橙降解率下降的原因可能是催化剂每次反应完进行离心、干燥过程中会造成一定的质量损失, 以及在前一次降解中仍有部分吸附物覆盖在催化剂表面和活性位点上导致的。从图 5d 可见, $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-ZIF-67-2}$ 反应后的 ZIF-67 特征峰强度有所减弱, 说明光催化反应对 ZIF-67 的结晶度有所影响。因此, 影响了循环时的光催化活性。

表 2 对比了 $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-ZIF-67-2}$ 和文献报道的一些同类催化剂对甲基橙的光降解反应结果。从表 2 可以看出, $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-ZIF-67-2}$ 在 40 min 对甲基橙的降解率为 79.92%, 比表 2 中其他类型的催化剂用时更少, 降解率更高。因此, 本文开发的催化剂具有一定优势。

表 2 类似催化剂光降解性能对比

Table 2 Comparison of photodegradation performance of similar catalysts

光催化剂	时间/min	降解率/%	降解物	文献
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	60	61.00	甲基橙	[35]
Nb-TiO_2	60	72.20	甲基橙	[36]
TiO_2	60	75.00	甲基橙	[37]
BiOBr-TiO_2	60	78.60	甲基橙	[38]
Mo-TiO_2	60	73.40	甲基橙	[39]
$\text{TiO}_2\text{-TiS}$	50	70.00	甲基橙	[40]
ZnO-GO-TiO_2	160	60.40	甲基橙	[41]
$\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4\text{-ZIF-67}$	40	79.92	甲基橙	本文

注: GO 为氧化石墨烯。

2.4 光催化活性提高机理推测

根据价带 (VB) 和导带 (CB) 的计算公式^[42]: $E_{\text{VB}}=X-E_{\text{C}}+0.5E_{\text{g}}$ 和 $E_{\text{CB}}=E_{\text{VB}}-E_{\text{g}}$ (X 为电导体绝对电负性, eV; $E_{\text{C}}=4.5$ eV; E_{g} 为复合材料的禁带宽度, eV) 可以计算出, TiO_2 的 X 为 5.81 eV, E_{CB} 为 -0.21 eV, E_{VB} 为 2.83 eV; $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 X 为 6.84 eV, E_{CB} 为 1.33 eV, E_{VB} 为 3.55 eV。可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 E_{CB} 高于 TiO_2 的 E_{CB} (1.33 eV > -0.21 eV), $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 E_{VB} 大于 TiO_2 的 E_{VB} (3.55 eV > 2.83 eV)。所以, $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 能形成传统 II 型异质结, 从而具有良好的光催化能力, 能实现光生电子的有效分离, 在 TiO_2 导带上的氧由于电势能小, 易形成超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带上的空穴的电势比 OH^- 低, 形成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 从而对甲基橙进行矿化^[43-46]。但 II 型异质结在低能级态积累电子, 会使氧化还原能力降低; ZIF-67 为沸石咪唑骨架, 具有高孔隙率和高稳定性,

并且在电荷转移到催化剂表面时, 通过高孔隙率和高比表面积能提高电荷转移效率, 从而提高光催化降解性能。与 TiO₂-g-C₃N₄ 相比, TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 中 Co 的加入能使半导体的电子在低能级态向 Co 转移, 形成电场。在光照下, Co 使光生电子无法转移到半导体, 从而实现光生电子的有效分离, 抑制光生电子的复合, 并且有利于电子传输到复合材料的表面, 促进对降解物质(甲基橙)的矿化分解。

3 结论

本文通过溶胶-凝胶法、高温煅烧法, 将 g-C₃N₄、ZIF-67 与 TiO₂ 掺杂, 制备了 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67 光催化剂, 将其用于光催化降解甲基橙。Co 质量分数为 21.5% 的 TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 具有最佳的光催化降解甲基橙能力, 在可见光照射 40 min 时, 甲基橙降解率可达 79.92%。XRD 表征显示, TiO₂-g-C₃N₄-ZIF-67-2 同时包含锐钛矿及少量金红石相 TiO₂、g-C₃N₄ 及 ZIF-67 的特征衍射峰。UV-Vis DRS 分析表明, g-C₃N₄ 的加入能使 TiO₂ 的带隙降到 2.45 eV, 而 ZIF-67 的加入能使复合材料的带隙进一步降到 1.91 eV, 进而显著提高了 TiO₂ 可见光吸收范围。

g-C₃N₄、ZIF-67 共掺杂 TiO₂ 可为光催化降解材料制备提供一种新思路, 有望在可见光催化研究领域发挥重要作用。

参考文献:

- [1] BIAN X J (卞晓静), LI M (李渺), FENG W N (冯伟男). Introduction to the textile printing and dyeing in the detection and treatment of wastewater and exhaust gas[J]. China Fiber Inspection (中国纤检), 2023(4): 110-112.
- [2] GUO Z (郭钊). Pollution and treatment of metallurgical wastes[J]. Shanxi Metallurgy (山西冶金), 2023, 46(2): 67-68.
- [3] REN H, KOSHY P, CHEN W F, *et al.* Photocatalytic materials and technologies for air purification[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 325(5): 340-366.
- [4] GAO C, LIU J X, LONG R, *et al.* Heterogeneous single-atom photocatalysts: Fundamentals and applications[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(21): 12175-12216.
- [5] OKEIL S, YADAV S, BRUNS M, *et al.* Photothermal catalytic properties of layered titanium chalcogenide nanomaterials[J]. Dalton Transactions, 2020, 49(4): 1032-1047.
- [6] LIU J Y, MA X C, LI X T, *et al.* In-situ measurements of reconstructed anatase TiO₂(001) surface by variable-temperature STM[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2023, 36(2): 125-131.
- [7] YAO H W (姚海伟), WANG H Q (王荟琪), PU Z L (蒲卓林), *et al.* Research progress on photocatalysis of two-dimensional materials/titanium dioxide composites[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment (材料热处理学报), 2023, 44(2): 13-29.
- [8] ZHAI L Z, QIAN Y H, WANG Y X, *et al.* In-situ formation of micropore-rich titanium dioxide from metal-organic framework templates[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(43): 36933-36940.
- [9] WANG Y, LI X, WATERHOUSE G I N, *et al.* Photoelectrochemical biosensor for protein kinase A detection based on carbon microspheres, peptide functionalized Au-ZIF-8 and TiO₂/g-C₃N₄ [J]. Talanta, 2019, 196: 197-203.
- [10] MAN Z, MENG Y, LIN X C, *et al.* Assembling UiO-66@TiO₂ nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of dimethyl sulfide[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431(4): 133952.
- [11] YANG L, PENG Y T, LUO X D, *et al.* Beyond C₃N₄ π -conjugated metal-free polymeric semiconductors for photocatalytic chemical transformations[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(3): 2147-2172.
- [12] ZHOU Y (周勇). Research progress of nonmetallic ion doped nano titanium dioxide composite photocatalyst for reducing pollutants in water[J]. Liaoning Chemical Industry (辽宁化工), 2023, 52(3): 405-408.
- [13] LI J Q (李军奇). Construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学学报), 2016, 34(2): 59-63.
- [14] WANG J, WANG G H, CHENG B, *et al.* Sulfur-doped g-C₃N₄/TiO₂ S-scheme heterojunction photocatalyst for Congo red photodegradation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(1): 56-68.
- [15] ZHANG R, YU Y Q, WANG H B, *et al.* Mesoporous TiO₂/g-C₃N₄ composites with O—Ti—N bridge for improved visible-light photodegradation of enrofloxacin[J]. Science of the Total Environment, 2020, 724: 1-10.
- [16] LIU C Z (刘成泽), LI H Y (李海洋), LIAO C S (廖常盛). Titanium dioxide-carbon nitride-graphene oxide composite catalyst and preparation method thereof: CN115672372A[P]. 2023-02-03.
- [17] GUO F R (郭福荣), ZHOU B (周彪), LIU X P (刘旭鹏), *et al.* Enhancement of photocatalytic oxidation NO by nitrogen doped defective TiO₂[J]. Chinese Journal of Rare Metals (稀有金属), 2023, 47(1): 145-155.
- [18] LIU Q B, LIU Z H, ZHANG J H, *et al.* Decoration of alkalization-intercalated Ti₃C₂ with ZIF-8@ZIF-67-derived N-doped carbon nanocage for detecting 4-nitrophenol[J]. Microchimica Acta, 2023, 190(4): 1-13.
- [19] ZHANG Y T (张亚婷), LI S Y (李思祎), ZHANG N N (张娜娜), *et al.* A carbon catalyst doped with Co and N derived from the metal-organic framework hybrid (ZIF-8@ZIF-67) for efficient oxygen reduction reaction[J]. New Carbon Materials (新型炭材料), 2023, 38(1): 200-210.
- [20] ZHANG L, GUO Y, GUO C Y, *et al.* Construction of defective zeolitic imidazolate frameworks with improved photocatalytic performance via vanillin as modulator[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 421(3): 127839.
- [21] CHEN Z, WANG R, MA T, *et al.* Large-area crystalline zeolitic imidazolate framework thin films[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(25): 14124-14130.
- [22] LIU Y, CHENG H, CHENG M, *et al.* The application of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) and their derivatives based materials for photocatalytic hydrogen evolution and pollutants treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 417(16): 127914.
- [23] PATTENGAL B, YANG S Z, LEE S, *et al.* Mechanistic probes of zeolitic imidazolate framework for photocatalytic application[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(12): 8446-8453.
- [24] WANG Z F (汪朱峰), HUANG J W (黄嘉玮), LUO B B (罗冰冰), *et al.* Selective catalytic reduction of NO by CO over Cu-doped Co₃O₄/C catalysts derived from ZIF-67[J]. Journal of Molecular Catalysis (分子催化), 2023, 37(1): 33-42.
- [25] LI J L (李金岭), LAI S Q (赖石清), LIU C J (刘婵娟), *et al.* Preparation of ZIF-67@PDA/fluorine-containing polyimide mixed matrix membrane and gas separation performance[J]. Acta Materialia Compositae Sinica (复合材料学报), 2023, 40(2): 950-958.
- [26] MA X J (马晓佳), TANG X J (唐学静), JIN F X (靳凤先), *et al.* Research advancements in the use of TiO₂-based materials for the photocatalytic degradation of volatile organic compounds[J]. Chinese Journal of Engineering (工程科学学报), 2023, 45(4): 590-601.
- [27] WANG J J (王集锦), PU W R (普文冉), MA J (马骏), *et al.* Analysis of band gap of inorganic ruddlesden-popper perovskite by ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy and tauc plot method[J]. Physics Experiments of College (大学物理实验), 2022, 35(4): 13-16.

- [28] ZHAO H, ZALFANI M, LI C F, *et al.* Cascade electronic band structured zinc oxide/bismuth vanadate/three-dimensional ordered macroporous titanium dioxide ternary nanocomposites for enhanced visible light photocatalysis[J]. *Colloid Interface Sci*, 2019, 539: 585-597.
- [29] SUN M X. N/Ti³⁺ codoping triphasic TiO₂/g-C₃N₄ heterojunctions as visible-light photocatalysts for organic contaminants degradation[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(6): 2665-2675.
- [30] JOHANNES A Z, PINGAK R K, BUKIT M. Tauc plot software: Calculating energy gap values of organic materials based on ultraviolet-visible absorbance spectrum[J]. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 2020, 823(1): 012030.
- [31] LI Y, LIU M Y, ZHANG M Q, *et al.* Preparation of g-C₃N₄/TiO₂ Heterojunction composite photocatalyst by NaCl template method and its photocatalytic performance enhancement[J]. *Nano*, 2023, 18(2): 126756.
- [32] HUANG R K (黄仁昆), LU Y (卢沂), XU H H (徐欢欢), *et al.* Synthesis of ZIF-67 and its visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)* (福建师范大学学报: 自然科学版), 2022, 38(3): 46-49.
- [33] CHENG Y L (程余磊), ZHOU Q F (周沁锋), ZHANG Z X (张子璇), *et al.* Preparation of Ti₃C₂/N-TiO₂ composites and their adsorption/photocatalytic properties for pollutant removal[J]. *Micronanoelectronic Technology (微纳电子技术)*, 2023, 60(3): 7.
- [34] MA J (马健). Preparation and photocatalytic properties of TiO₂/g-C₃N₄ composite materials[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [35] GUO T T (郭婷婷), YIN Y J (尹云军), YU M (于森). Preparation of Bi-doped TiO₂ nanoparticles based on titanium dioxide and its visible light photocatalytic performance[J]. *Energy Saving of Nonferrous Metallurgy (有色冶金节能)*, 2022, 38(3): 37-42.
- [36] YUAN Y F (阮运飞), LIANG C H (梁春华). Adsorption and photocatalytic property of neodymium doped TiO₂[J]. *Textile Auxiliaries (印染助剂)*, 2022, 39(8): 39-42.
- [37] LI W (李伟). Research progress in photocatalytic degradation of Methyl Orange wastewater by titanium dioxide[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 2022, 49(19): 84-85.
- [38] WANG L (王磊), KANG K (康凯), HAN H (韩浩), *et al.* Photocatalysis of chloridized BiOBr/TiO₂ under visual light[J]. *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, 2022, 48(3): 70-73.
- [39] KANAKARAJU D, JASNI M A A, LIM Y C. A highly photoresponsive and efficient molybdenum-modified titanium dioxide photocatalyst for the degradation of Methyl Orange[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021, 19(6): 5579-5594.
- [40] LIU R R, JI Z J, WANG J, *et al.* Mesocrystalline TiO₂/sepiolite composites for the effective degradation of Methyl Orange and methylene blue[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2018, 12(3): 292-303.
- [41] RALIYA R, AVERY C, CHAKRABARTI S, *et al.* Photocatalytic degradation of Methyl Orange dye by pristine titanium dioxide, zinc oxide, and graphene oxide nanostructures and their composites under visible light irradiation[J]. *Applied Nanoscience*, 2017, 7(5): 253-259.
- [42] WEN S S (文尚胜), FAN G H (范广涵), LIAO C J (廖常俊), *et al.* A simplified method for calculation of hetero-junction valence and conduction-band discontinuity[J]. *Semiconductor Optoelectronics (半导体光电)*, 2001, 22(2): 147-148.
- [43] WANG K L, BIELAN Z, ENDO-KIMURA M, *et al.* On the mechanism of photocatalytic reactions on Cu₂O@TiO₂ core-shell photocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 16(9): 10135-10145.
- [44] MA L B (马立标), ZHANG B (张宾), LIU R Z (柳荣展), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of potassium doped g-C₃N₄ sludge-based composite[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(11): 2255-2261.
- [45] LI J T (李金田), GENG S B (耿世彬). The analysis of nano-TiO₂ photocatalysis mechanism and application[J]. *Contamination Control & Air-conditioning Technology (洁净与空调技术)*, 2006(1): 23-25.
- [46] LUO L J (罗利军), MENG D H (孟德梅), DAI J H (戴建辉), *et al.* The degradation mechanism study of 17 α -ethinylestradiol by TiO₂ nanobelt/pg-C₃N₄ photocatalyst under visible light irradiation[J]. *China Environmental Science (中国环境科学)*, 2022, 42(2): 654-664.

(上接第 1924 页)

- [21] SHANG W (尚伟), WANG X F (王旭峰), WEN Y Q (温玉清), *et al.* Preparation of battery material manganese dioxide using electrolytic manganese anode mud[J]. *Hydrometallurgy of China (湿法冶金)*, 2015, 34(2): 123-125.
- [22] CHEN Y L (陈玉亮). Study on crystal shape control rule of MnO₂ and discharge performance for electrolytic manganese anode slime[D]. Chongqing: Chongqing University (重庆大学), 2016.
- [23] FU L (符磊), MAN R L (满瑞林), FU Q (扶强), *et al.* Crystal structure change and discharge performance of manganese dioxide inelectrolytic manganese anode slime treated by high-temperature roasting[J]. *Journal of Hunan University of Technology (湖南工业大学学报)*, 2018, 32(6): 90-94.
- [24] SHEN Y Q (申永强), FU Z R (符智荣), HUANG Y F (黄养逢), *et al.* The research on manganese anode slime recycle to produce into chemical manganese dioxide[J]. *China Manganese Industry (中国锰业)*, 2007, 25(3): 14-16.
- [25] HUANG L Q, BI Y F, MU L L, *et al.* The process and mechanism of electrolytic manganese anode slime lead removal[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 878: 163-170.
- [26] SHU J C, LIU R L, LIU Z H, *et al.* Enhanced discharge performance of electrolytic manganese anode slime using calcination and pickling approach[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 806: 15-21.
- [27] ZHANG T (张涛), ZHOU K F (周坤蕃), YANG S N (阳思念), *et al.* Application of Al intercalated (NH₄)₂V₁₀O₂₅·8H₂O cathode material in aqueous zinc ion battery[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(2): 282-287, 336.
- [28] WANG B J, MU L L, GUO S, *et al.* Lead leaching mechanism and kinetics in electrolytic manganese anode slime[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 183: 98-105.
- [29] LI K Q, CHEN J, PENG J H, *et al.* Dielectric properties and thermal behavior of electrolytic manganese anode mud in microwave field[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121227.
- [30] XIE H M, LI S W, GUO Z H, *et al.* Extraction of lead from electrolytic manganese anode mud by microwave coupled ultrasound technology[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124622.
- [31] HU R D (胡入丹), SUN J Y (孙敬文), LIU Y F (刘一凡), *et al.* Preparation and electrochemical performance of cobalt-doped manganese oxideaqueous zinc-ion battery cathode material[J]. *Materials for Mechanical Engineering (机械工程材料)*, 2021, 45(1): 20-27.
- [32] XIAO X, WANG T S, ZHAO Y X, *et al.* A design of MnO-CNT@C₃N₄ cathodes for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 642: 340-350.
- [33] BREDAR A R C, CHOWN A L, BURTON A R, *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy of metal oxide electrodes for energy applications[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(1): 66-98.