

# ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料在四环素类抗生素 废水处理中的可见光催化应用

李翠林,李世强,何琛,王涛,赵晓华

(兰州文理学院 化工学院,甘肃 兰州 730000)

**摘要:**本研究采用原位沉积法,制备了ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂。利用FT-IR、XRD及SEM表征手段证实,规整的ZIF-8十二面体被g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片均匀包裹,TG分析显示复合材料具有较好的热稳定性。BET测试结果表明,ZIF-8的存在显著提升复合材料的比表面积,有利于四环素的吸附。紫外可见漫反射光谱表明,复合材料的可见光吸收边发生明显的红移,瞬态光电流密度和电化学阻抗测试结果证实其载流子分离效率显著优化。在可见光驱动四环素降解实验中,ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>于120 min内实现87.93%的降解效率,分别是单一ZIF-8和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的2.35和1.34倍,经5次循环后活性仅衰减4.23%,展现出优异的稳定性。机理研究表明,体系内主要活性物种为·OH<sup>-</sup>,ZIF-8与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>间构建的II型异质结通过能带匹配促进光生电子定向迁移,并抑制载流子复合。二者的结合,不仅增大了材料的比表面积,而且拓宽了可见光响应范围,从而明显提升了光催化性能。

**关键词:** ZIF-8; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 四环素; 光催化; 降解

**中图分类号:** O643.36

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-9659(2026)01-0065-09

随着社会发展节奏的加快,抗生素类污染物引发的环境风险日益凸显。四环素(TC)作为典型广谱抗生素,在医疗与养殖业中大规模使用后通过代谢排放、药物残留等途径持续输入水体环境。其稳定的化学结构导致常规水处理工艺效率低下,长期富集不仅威胁水生生态系统平衡,更易诱导耐药菌株增殖,形成重大公共卫生安全隐患<sup>[1-2]</sup>。针对水体TC污染治理难题,基于半导体材料的光催化氧化技术展现出显著优势。该技术利用太阳能驱动反应,通过绿色途径实现污染物矿化,兼具高效性与环境友好性<sup>[3-4]</sup>。

金属有机骨架材料(MOF)作为新型光催化半导体材料,凭借其独特的结构优势在环境治理领域展现出显著潜力<sup>[5-6]</sup>。这类晶态多孔材料不仅具有可设计的拓扑结构和孔径分布,其超高比表面积(通常超过1000 m<sup>2</sup>/g)和丰富的表面活性位点为污染物吸附与催化反应提供理想平台。然而,受限于较窄的光响应范围和电子-空穴复合率高等固有缺陷,单独MOF材料的光量子效率普遍低于传统半导体催化剂,这成为制约其实际应用的关键<sup>[7-8]</sup>。

石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)是一种可见光响应的光催化材料,其层内原子通过范德华力和共价键结合,这种结构使其在热力学上适合光催化氧化还原反应<sup>[9]</sup>。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的共轭骨架结构提供了良好的热稳定性和独特的光学性能,使其在光催化领域具有广泛的应用前景<sup>[10-11]</sup>。然而,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的比表面积较小,可见光利用率低,且光生电子-空穴对容易复合,这些缺点限制了其实际应用<sup>[12-14]</sup>。

本研究通过构建异质结,设计并成功制备出ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化材料,增强g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光催化活性。借助多种结构表征技术,对材料的物理化学性质进行系统分析,并考察其对TC的光催化降解效能。此外,通过开展光电性能测试和自由基捕获实验,对ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>降解TC过程的光催化反应机制进行深入探讨,为其在环境污染治理领域的实际应用提供了理论支撑。

[收稿日期] 2025-02-19

[修回日期] 2025-04-08

[基金项目] 兰州文理学院博士研究启动基金项目(202007)。

[作者简介] 李翠林(1973-),女,教授,主要从事催化剂的合成和性能方面研究,E-mail:531854054@qq.com.

## 1 实验部分

三聚氰胺、尿素、2-甲基咪唑、醋酸锌、TC、对苯醌(BQ)、乙二胺四乙酸盐(EDTA-2Na)、硝酸银(SN)、异丙醇(IPA)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、无水甲醇均为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司。试剂均未经处理,直接使用。

### 1.1 催化剂的合成

(1) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的合成<sup>[12]</sup>:将三聚氰胺、尿素各3 g进行混合,充分研磨,直至物料分布均匀。将研磨后的混合物转移至带盖的瓷坩埚内,550℃恒温煅烧4 h。得到奶油色粉末,即为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。

(2)ZIF-8的合成<sup>[15]</sup>:精确称取醋酸锌0.4390 g、2-甲基咪唑0.6568 g,将二者分别溶于15 mL无水甲醇,得到的溶液分别标记为A、B。随后,在强力搅拌的条件下,将溶液B快速倒入溶液A中,持续搅拌90 min,保证两种溶液充分反应。搅拌结束后,将混合溶液在室温环境下静置一天。通过离心、洗涤、干燥,得到的白色粉末产物即为ZIF-8(图1)。

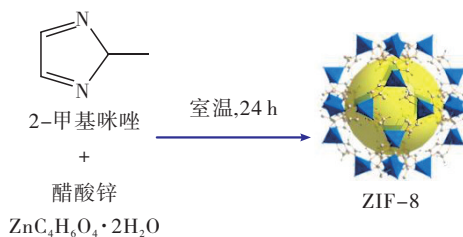


图1 ZIF-8的合成过程示意图

(3)ZIF-8/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的合成:准备两份15 mL无水甲醇,将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片0.0800 g超声分散于其中一份无水甲醇内,再加入1.0968 g 2-甲基咪唑,搅拌至溶解,该溶液标记为A。称取特定质量(0.6109 g)醋酸锌,缓慢倒入另一份无水甲醇内,充分搅拌直至完全溶解,该溶液标记为B。随后,在剧烈搅拌的状态下,将B液快速倒入A液中,维持室温持续搅拌90 min。搅拌结束后,将混合溶液在室温环境中静置一天。离心分离出固态粉末,洗涤、干燥,得到含20%ZIF-8的复合材料ZIF-8/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (图2)。

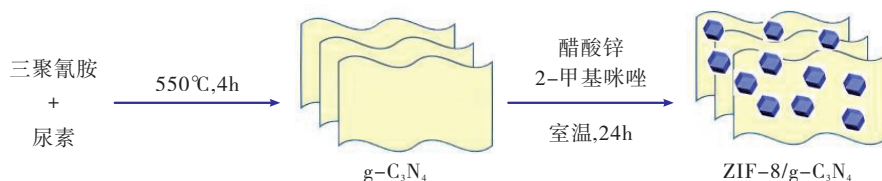


图2 ZIF-8/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的合成过程示意图

### 1.2 催化剂结构表征

UV-2600紫外可见分光光度计(岛津仪器(苏州)有限公司);Rigaku D/Max-2400粉末XRD衍射仪(日本岛津公司);MIRA LMS扫描电子显微镜(SEM)(捷克Tescan公司);PerkinElmer热重分析仪(TGA)(美国PerkinElmer公司);BET分析仪,Tristar II 3020型(美国麦克公司)。

### 1.3 光电性能测试

采用三电极电化学系统进行催化性能表征,其中工作电极、对电极和参比电极分别由光催化剂修饰的FTO导电玻璃、铂片和 $\text{Ag/AgCl}$ 电极构成。电化学测试在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸钠电解液体系中进行,交流阻抗谱、瞬态光电流响应以及莫特-肖特基曲线的测试,均借助上海辰华仪器有限公司生产的CHI660D型电化学工作站完成。采用BBZM-III型氙灯光源(380~800 nm, 350 W, 安徽博贝)提供模拟太阳光照射条件,通过光强调节装置控制辐照强度。

### 1.4 光催化降解实验

光催化性能评估通过TC可见光降解实验完成。具体操作如下:取5 mg催化剂均匀分散于25 mL 10 mg/L的TC水溶液体系,于暗环境中磁力搅拌20 min实现吸附平衡。降解反应在BL-GHX-V型光催化反应系统(上海比朗)中进行,采用可见光光源持续辐照。在实验开展期间,按照预先设定的时间间隔,定时采集反应液样本。将采集到的反应液进行高速离心处理,待固液充分分离后,运用紫外-可见分光光度计,在357 nm

的特征波长下,测定上清液的吸光度数值。实验以初始反应液的吸光度 $A_0$ (该吸光度对应初始浓度 $C_0$ )作为参照基准,根据不同时间点测得的实时吸光度 $A_t$ (该吸光度对应实时浓度 $C_t$ )。依据式(1),对TC的降解率 $\eta(\%)$ 进行计算

$$\eta = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

实验选取异丙醇(IPA)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、硝酸银(SN)以及对苯醌(BQ),分别作为羟基自由基( $\cdot\text{OH}^-$ )、空穴( $h^+$ )、电子( $e^-$ )和超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )的猝灭剂。维持反应条件一致,向各个光催化反应体系中添加浓度为1 mmol/L的不同猝灭剂。添加后,借助超声设备促使猝灭剂在体系内均匀分散,随后将反应体系转移至光化学反应仪中开展光催化反应。通过对比添加猝灭剂前后TC的降解效率,对反应体系中各类活性物种的存在情况和作用机制展开分析,从而明确光催化反应的路径与关键影响因素。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 结构、形态和稳定性表征

借助X射线衍射(XRD)技术,对ZIF-8、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>以及ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的晶体结构展开分析(图3)。观察ZIF-8的XRD谱图可知,2 $\theta$ 值为7.05°、10.35°、12.55°、14.61°、16.41°、17.82°、19.33°、21.98°、24.53°和26.51°处的衍射峰分别对应其(011)(002)(112)(022)(013)(222)(123)(114)(233)和(131)晶面<sup>[16]</sup>。这些衍射峰与文献报道的结果高度一致,且峰形尖锐,表明合成的ZIF-8具有高结晶度和纯度。在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的XRD谱图上,于2 $\theta$  = 12.81°和2 $\theta$  = 27.55°位置出现特征衍射峰。经分析,前者对应g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的(100)晶面,这一晶面反映出三嗪环规则有序的排列方式;后者对应(002)晶面,该晶面的形成源于氮化碳层的层层堆叠结构<sup>[17]</sup>。

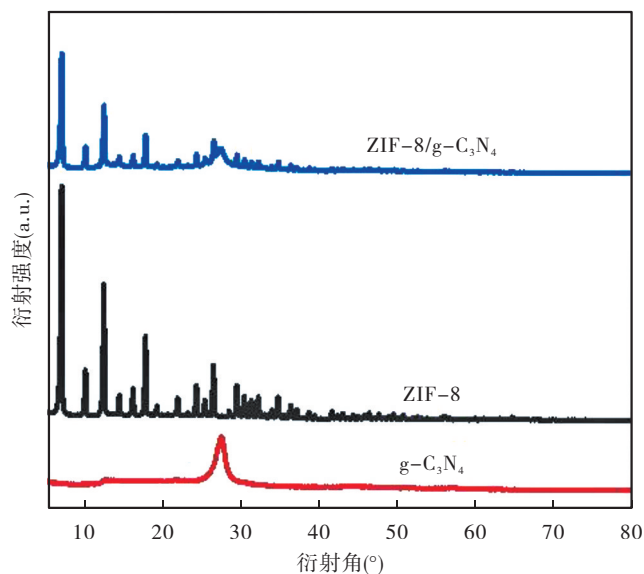
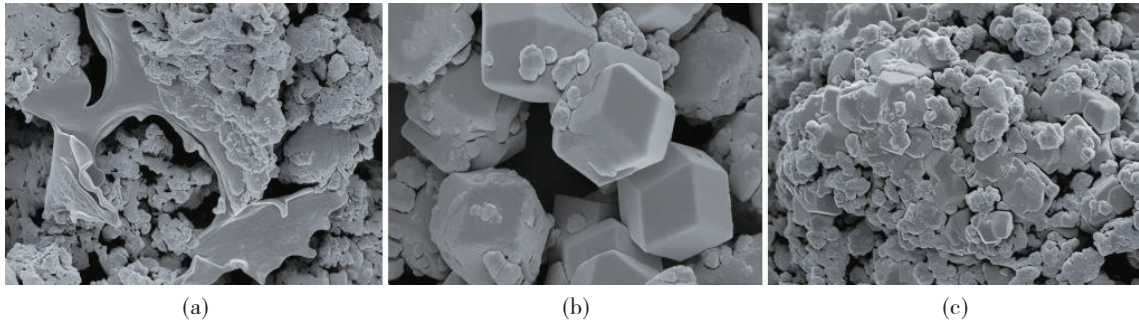
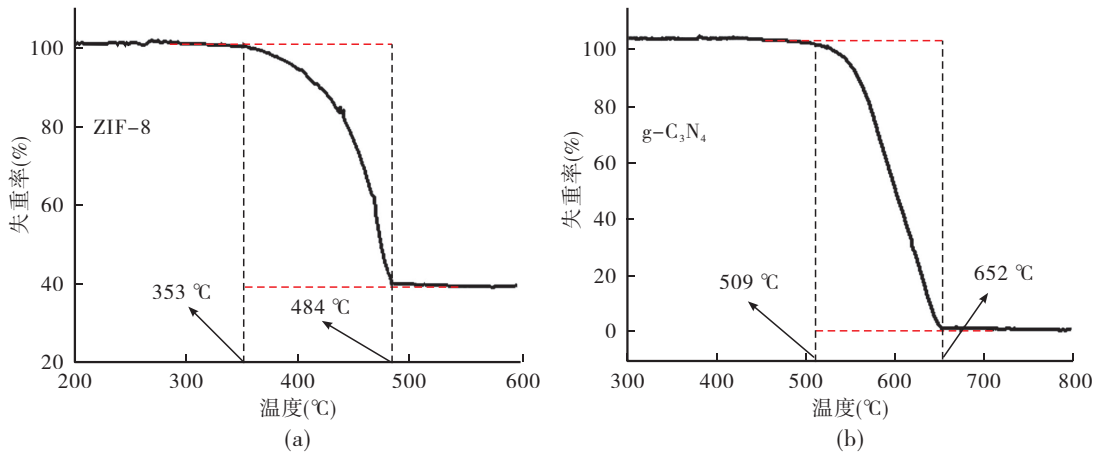


图3 ZIF-8、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的XRD谱图

借助扫描电子显微镜(SEM),对ZIF-8、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的微观形貌开展系统研究。由SEM分析结果(图4)可知,纯g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>展现出典型二维层状结构,其内部片状结构层层堆叠,特征十分明显。ZIF-8样品展现出典型的菱形十二面体形貌,其规整的晶体结构和光滑表面与文献报道相符<sup>[18]</sup>。进一步观察显示,ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料中ZIF-8多面体被g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片均匀包覆,两相间形成紧密异质界面。这种特殊的结构设计不仅增加了材料的比表面积,同时通过构建有效电子传输通道显著提升载流子迁移效率。

本研究运用热重分析技术(TG),对ZIF-8和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>材料热稳定性展开系统评估(图5)。ZIF-8在353℃时开始分解,表明其配体2-甲基咪唑开始降解。当温度升至约484℃时,配体完全分解,有机骨架坍塌,质量损失趋于稳定。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在509℃以下表现出良好的热稳定性。可知,ZIF-8和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>均具有较高的热稳定性,能够在光催化条件下保持结构完整,不发生分解。



图4 ZIF-8(a)、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(b)和ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(c)的SEM图图5 ZIF-8(a)和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(b)的热重分析曲线

采用BET分析仪对所制备催化剂的比表面积进行测定(表1)。由表1数据可知,ZIF-8拥有较大的比表面积,数值达到1276.4 m<sup>2</sup>/g,这与其独特的框架结构相符。相较而言,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片比表面积仅为32.53 m<sup>2</sup>/g.当两种材料复合形成ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>后,其比表面积为123.74 m<sup>2</sup>/g,该数值远超g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片,却低于ZIF-8.这是因为在ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料中,ZIF-8的含量相对较低,这一结论与SEM分析结果相互印证。由此可见,通过与ZIF-8复合,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>材料的比表面积得到显著提升,较大的比表面积赋予光催化剂出色的吸附性能,同时能够在光催化过程中提供更多活性位点,进而显著提升催化剂的光催化性能。

表1 不同催化剂的比表面积

催化剂	ZIF-8	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ZIF-8/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
比表面积(m <sup>2</sup> /g)	1276.40	32.53	123.74

### 2.1.2 光学和电学性能表征

通过光电特性研究阐明ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合体系的构效关系。通过紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)分析,结合带隙计算,深入剖析异质结构在光激发下的响应机制。如图6(a)所示,ZIF-8的吸收边位于562 nm,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的吸收边位于676 nm,复合材料的特征吸收边和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>相比呈现轻微红移现象,这归因于异质界面引起的电子耦合效应。基于Kubelka-Munk方程(式(2))计算禁带宽度,其中指数 $m$ 依据材料带隙类型取值(直接带隙 $m = 1/2$ ,间接带隙 $m = 2$ )<sup>[19]</sup>。能带分析表明(图6(b),图6(c)),ZIF-8与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的禁带宽度分别为5.13 eV和2.80 eV,与文献报道的半导体特性高度吻合<sup>[20]</sup>。这种能带结构的有效匹配为光生载流子的定向迁移提供了热力学基础。

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

通过莫特-肖特基曲线测试,可以测定ZIF-8和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的LUMO能级电位。由图7可知,ZIF-8曲线斜率呈现负值,这一特征表明ZIF-8属于P型半导体。与之形成对比的是,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>曲线斜率为正,该现象意味着g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>是n型半导体。此外,根据切线外延至 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 为零时,可得出,ZIF-8的LUMO能级电位为0.15 eV(vs. NHE),

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的LUMO能级电位为-0.35 eV(vs. NHE).

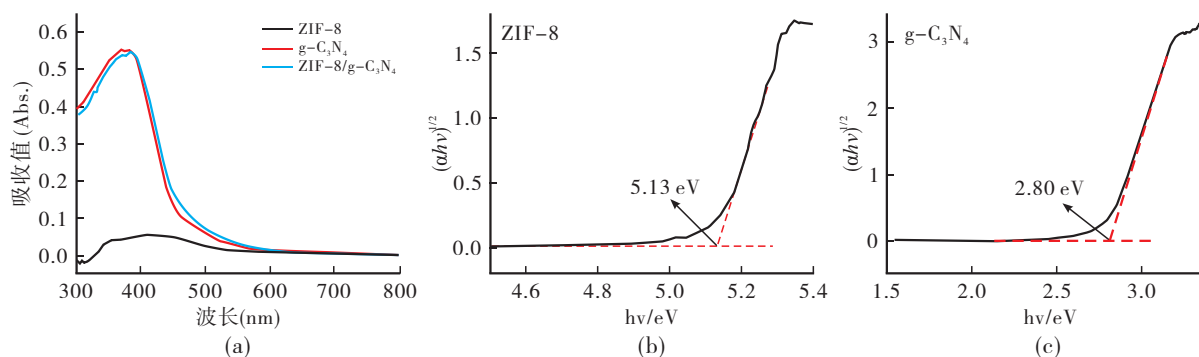


图6 ZIF-8、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的紫外-可见光漫反射光谱(a),ZIF-8(b)和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(c)的带隙图

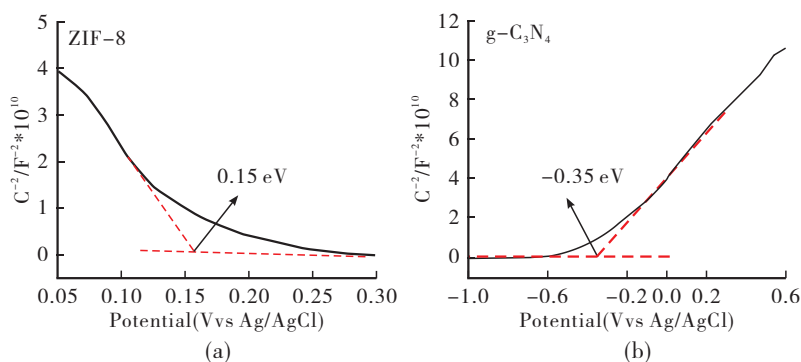


图7 ZIF-8(a)和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(b)的莫特-肖特基曲线

光生载流子动力学行为通过交流阻抗谱(EIS)和瞬态光电流响应联合分析。图8(a)的Nyquist图谱显示,ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合体系呈现最小的阻抗弧半径,遵循ZIF-8 > g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> > ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的尺寸递减规律。依据半导体电化学原理,阻抗弧半径与电荷转移电阻呈正相关性<sup>[20]</sup>,表明复合材料的电荷迁移能力呈梯度差异:ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> > g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> > ZIF-8。该现象证实异质结的成功构筑,异质界面的电荷传输通道显著提升载流子分离效率。这种由费米能级差异驱动的内置电场,不仅加速光生电子-空穴对的空间分离,同时通过降低界面电阻优化了电荷传输路径,从而赋予复合材料更优异的光催化性能。

图8(b)展示了不同催化剂的光电流响应谱。由图8可知,光照条件下,ZIF-8的光电流密度最低,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光电流密度略高于ZIF-8。这主要是因为ZIF-8和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在光激发过程中,光生电子-空穴对的复合概率较高,限制了光电流的产生。与之不同的是,ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料在光照时,呈现出最高的光电流密度,这意味着该复合材料内光生电子与空穴的复合被有效抑制。这充分表明,ZIF-8与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合形成的异质结结构极大地促进了电荷的分离与传输,进而显著增强了瞬态光电流强度。

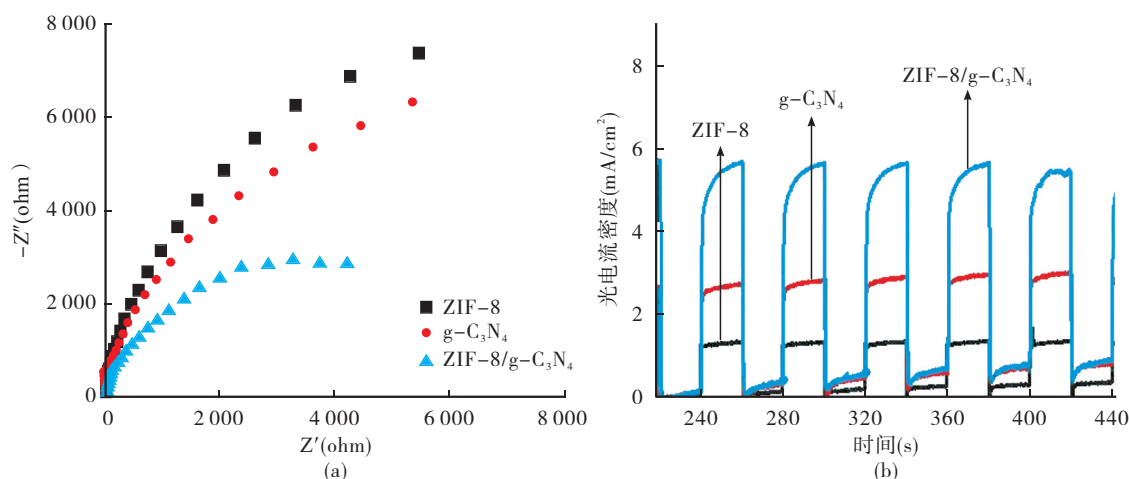


图8 ZIF-8、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的EIS谱(a)和光电流响应谱(b)

## 2.2 光催化性能评价

光催化降解性能通过TC去除效率与反应动力学联合评估。从图9(a)的对比数据中能够发现,经过20 min的反应,所有样品均能达到吸附-脱附平衡状态。其中,ZIF-8凭借其较大的比表面积,展现出最突出的吸附性能。在120 min可见光辐照下,ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合体系对TC的降解率达87.93%,较单一ZIF-8(37.38%)和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(65.32%)分别提升2.35倍和1.34倍。空白实验证实,TC无明显自降解现象,凸显半导体材料的关键作用。动力学分析表明(图9(b)),降解过程符合拟一级反应模型(式(3)),复合材料表观速率常数达0.01817 min<sup>-1</sup>,分别是ZIF-8(0.00345 min<sup>-1</sup>)和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(0.00932 min<sup>-1</sup>)的5.27倍和1.95倍。这种性能的提升源于异质结诱导的能带工程效应,即ZIF-8与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的能带匹配形成Ⅱ型异质结构,通过界面电场作用促进光生载流子的空间分离,同时优化的电荷传输路径显著降低复合概率,最终实现催化效能的协同增强。

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (3)$$

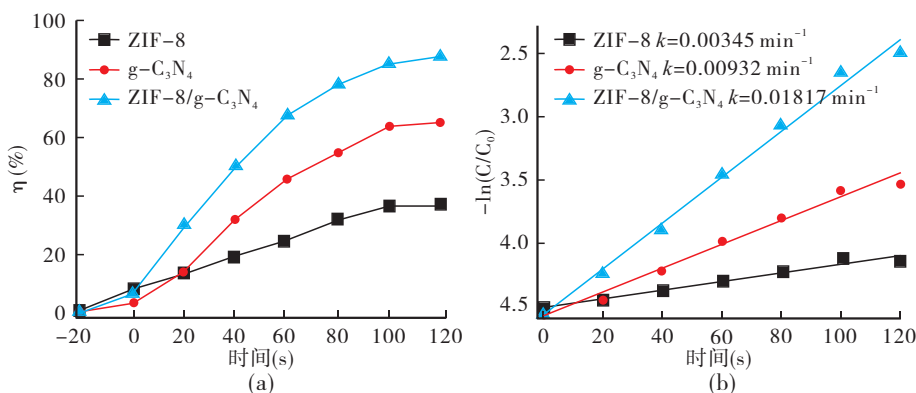


图9 催化剂对TC的光催化降解效率(a)和TC降解动力学曲线(b)

为评估ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂的稳定性,开展多次循环降解TC实验(图10)。在保持实验条件恒定的情况下,对该催化剂进行五次光催化降解操作,发现ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>对TC的降解率仅下降4.23%。这一数据表明,该复合光催化剂具备良好的重复使用性。

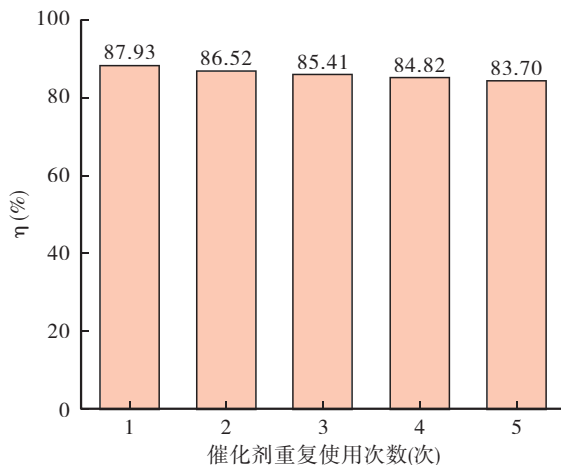


图10 ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化降解TC的循环性能测试

## 2.3 光催化机理探索

光催化反应机制通过活性物质猝灭实验系统解析(图11)。在ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化降解TC体系中引入猝灭剂后,IPA导致TC降解效率下降49.38%,证实 $\cdot\text{OH}$ 的关键作用,其生成源于 $\text{h}^+$ 诱导的水分子氧化路径;EDTA-2Na使降解效率维持75.43%,表明部分 $\text{h}^+$ 直接参与TC分子氧化;SN引入后19.61%的活性衰减揭示光生 $\text{e}^-$ 的还原贡献;而BQ处理组未出现显著抑制,排除 $\cdot\text{O}_2^-$ 的参与。该研究证实复合材料的降解过程遵循多途径协同机制: $\cdot\text{OH}$ 自由基主导氧化反应, $\text{e}^-$ 和部分未参与水反应的 $\text{h}^+$ 则直接参与有机物分解。这种多元活性物种共存现象与ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>异质结的能带结构密切相关,其优化的电荷分离效率为多通道氧化还原

反应提供了物质基础。

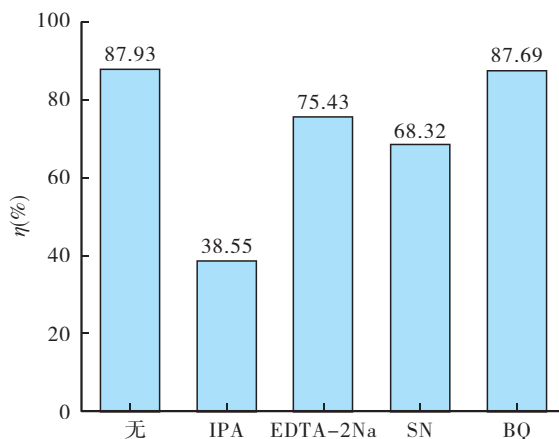


图 11 ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化降解TC的活性物质猝灭实验

通过式(4)计算半导体光催化剂的能带位置(表2)。ZIF-8和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的HOMO能级电位分别为5.28 eV(vs. NHE)和2.45 eV(vs. NHE)。

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_g \quad (4)$$

表 2 ZIF-8和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的能带电位

催化剂	ZIF-8	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
$E_g$ (eV)	5.13	2.80
$LUMO$ (eV)	0.15	-0.35
$HOMO$ (eV)	5.28	2.45

光催化反应机制基于能带工程理论与自由基生成路径协同解析。如图12所示,ZIF-8与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>构建的Ⅱ型异质结体系在可见光激发下产生显著的能带弯曲效应:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的LUMO能级电位(-0.35 eV vs.NHE)和HOMO能级电位(+2.45 eV)均负于ZIF-8的对应能级(0.15 eV;+5.28 eV)。这种能级匹配驱动光生电子从g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的LUMO能级向ZIF-8的LUMO能级迁移,同时空穴沿相反方向从ZIF-8的HOMO转移至g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的HOMO能级。能带分析显示,ZIF-8的LUMO能级电位(0.15 eV)不足以还原O<sub>2</sub>生成·O<sub>2</sub><sup>-</sup>(-0.33 eV vs.NHE),而g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的HOMO能级电位(+2.45 eV)超过·OH/H<sub>2</sub>O的氧化电位(+2.40 eV vs.NHE),导致大部分空穴参与了水分子的氧化路径,产生活性更高的·OH<sup>-</sup>。实验数据表明,主要的活性物种来源于:(1)界面电场促进的电子-空穴空间分离,抑制载流子复合;(2)g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>表面捕获的空穴通过中间态间接生成·OH<sup>-</sup>自由基;(3)迁移至ZIF-8的电子直接参与TC的还原。这种多级反应网络使TC分子经历协同氧化还原过程,最终矿化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。

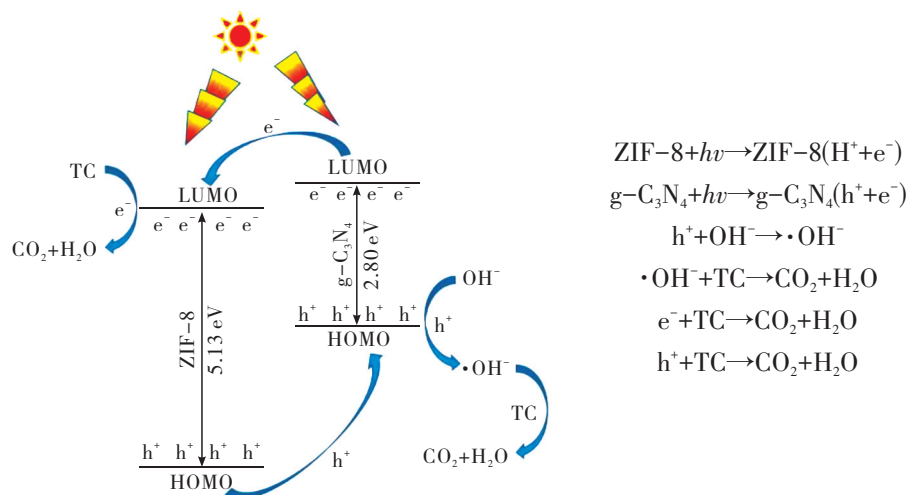


图 12 ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化降解TC机理图



### 3 结论

本研究采用原位沉积法合成了 ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂,并系统研究了其对 TC 的降解性能及反应机理。通过 XRD、FT-IR 和 SEM 表征,证实 ZIF-8 纳米晶与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形成紧密的异质界面。BET 测试表明,复合材料的比表面积较 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 提高了 3.8 倍,显著增强了 TC 的吸附能力。光催化实验显示,ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在可见光照射下 120 min 内对 10 mg/L TC 溶液的降解率达到 87.93%,分别比单一 ZIF-8 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 提高了 2.35 倍和 1.34 倍。经过 5 次循环实验后,降解率仅下降 4.23%,结合热重分析,表明其具有良好的热稳定性和机械稳定性。借助莫特-肖特基曲线测试与活性物种猝灭实验,证实了 ZIF-8 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之间成功构建了 II 型异质结。这种异质结结构促使光生电子发生定向迁移,显著抑制载流子的复合现象。在自由基捕获实验中发现,体系内起主导作用的活性物种为 ·OH<sup>-</sup>,其通过协同作用,主导 TC 的氧化降解进程。本研究结果为设计高性能异质结光催化剂以及解决抗生素污染治理难题提供理论依据,有望推动相关领域的技术发展。

#### 参考文献:

- [1] QIAO M, YING G G, SINGER A C, et al. Review of Antibiotic Resistance in China and its Environment [J]. *Environment International*, 2018, 110: 160-172.
- [2] 张石云,宋超,陈家长. 四环素类抗生素在水产养殖中应用的研究进展[J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(03): 32-36.
- [3] ZOU S, CHEN Y F, ZHANG Y, et al. A Hybrid Sorbent of  $\alpha$ -iron Oxide/Reduced Graphene Oxide: Studies for Adsorptive Removal of Tetracycline Antibiotics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 863: 158475.
- [4] 汪智聪,杨艳玲,柯洋,等. TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CdS 快速光催化降解四环素研究[J]. *海峡科学*, 2024, 10: 53-57.
- [5] 陈慕华,魏尚,李京润,等. 金属有机骨架材料 ZIF-67 对四环素选择性吸附研究[J]. *工业水处理*, 2022, 42(03): 76-81.
- [6] 周元敬,杨明莉,武凯,等. 金属-有机骨架(MOFs)多孔材料的孔结构调节途径[J]. *材料科学与工程学报*, 2007, (02): 307-312.
- [7] 李翠林,李星,何倩,等. ZIF-67@CdS 光催化剂的合成及其光催化性能研究[J]. *兰州文理学院学报(自然科学版)*, 2024, 38(03): 79-84, 128.
- [8] 李翠林,白高峰,马润杰,等. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Cu-MOF 催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. *新疆师范大学学报(自然科学版)*, 2024, 23(04): 11-19.
- [9] 尹竞,廖高祖,朱冬韵,等. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/石墨烯复合材料的制备及光催化活性的研究[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(03): 735-740.
- [10] 周鑫,邹菁,张胜,等. 具有高电催化活性的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ZnS-DNA 纳米复合材料的制备及应用(英文) [J]. *催化学报*, 2017, 38(02): 287-295.
- [11] 邢孟孟. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的制备、表征及应用研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2021.
- [12] LI C L, ZHAI Q Q, LIU W Q, et al. Facile Fabrication of CdS/Cu-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction for Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue [J]. *Mater Sci: Mater Electron*, 2023, 34: 1659.
- [13] 董国辉. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化氧化还原性能调控及其环境催化性能增强[D]. 武汉:华中师范大学, 2015.
- [14] 李翠林,王华,曾梅梅,等. Co-MOF74@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. *青海师范大学学报(自然科学版)*, 2024, 40(02): 23-30.
- [15] SANTOSO E, EDIATI R, ISTIQOMAH Z, et al. Facile Synthesis of ZIF-8 Nanoparticles Using Polar Acetic Acid Solvent for Enhanced Adsorption of Methylene Blue [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 310: 110620.
- [16] FAZAELI R, ALIYAN H. Novel Hierarchical TiO<sub>2</sub>@ZIF-8 for Photodecolorization of Semi-real Sample Bromothymol Blue Aqueous Solution [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2019, 16(01): 1-9.
- [17] 刘成宝,金涛,钱君超,等. CuS-Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 三相复合材料的合成及其光催化性能研究[J]. *稀有金属*, 2023, 47(08): 1104-1112.
- [18] WANG X, MAEDA K, THOMAS A. Enhanced Photocatalytic Activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZIF-8 Composites for Degradation of Organic Pollutants under Visible Light [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(20): 10182-10189.
- [19] XIAO T, TANG Z, YANG Y, et al. In Situ Construction of Hierarchical WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Hollow Microspheres as a Z-scheme Photocatalyst for the Degradation of Antibiotics [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2018, 220: 417-428.
- [20] 尹晓荷,庞吉胜,姜晨思,等. ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料光催化深度氧化 NO 性能的研究[J]. *燃料化学学报*, 2022, 50(12): 1647-1656.



## Visible Photocatalysis of ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites for Tetracycline Antibiotic Wastewater Treatment

LI Cui-lin, LI Shi-qiang, HE Chen, WANG Tao, ZHAO Xiao-hua

(College of Chemical Engineering, Lanzhou University of Art and Science, Lanzhou, Gansu, 730000, China)

**Abstract:** In this study, the ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst was prepared by an in-situ deposition method. Characterization techniques such as FT-IR, XRD and SEM were used to confirm that the regular dodecahedral ZIF-8 was uniformly wrapped by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets. TG analysis showed that the composite material had good thermal stability. The BET test results indicated that the presence of ZIF-8 significantly increased the specific surface area of the composite material, which was beneficial for the adsorption of tetracycline. The UV-Vis diffuse reflection spectrum showed that the visible light absorption edge of the composite material had a significant red shift. The transient photocurrent density and electrochemical impedance test results confirmed that the carrier separation efficiency of the composite material was significantly optimized. In the visible light-driven degradation experiment of tetracycline, ZIF-8/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> achieved a degradation efficiency of 87.93% within 120 minutes, which was 2.35 times and 1.34 times that of single ZIF-8 and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> respectively. After five cycles, the activity only decreased by 4.23%, demonstrating excellent stability. Mechanistic studies showed that the main active species in the system was  $\cdot\text{OH}^-$ . The type II heterojunction constructed between ZIF-8 and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> promoted the directional migration of photogenerated electrons through band matching and inhibited the recombination of carriers. The combination of the two not only increased the specific surface area of the material but also broadened the visible light response range, thus significantly improving the photocatalytic performance.

**Keywords:** ZIF-8; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; Tetracycline; Photocatalysis; Degradation