首都师范大学学报(自然科学版)
第 41 卷 第 1 期 Journal of Capital Normal University No. 1
2020 年 2 月 (Natural Science Edition) Feb. ,2020

$ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 异质结光催化剂的制备及可见光降解甲硝唑的研究

张竣蛟[1] 李 红[2] 姜俊超[1*] 朱正如[1] 李伟榕[3]

(1. 辽宁师范大学城市与环境学院,辽宁 大连 116029; 2. 海军大连舰艇学院基础部,辽宁 大连 116029;
3. 辽宁省水利水电科学研究院有限责任公司,辽宁 沈阳 110003)

摘要:本研究以甲硝唑为污染底物,分析 $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 光催化剂的光催化降解性能、降解动力学和反应催化机理. 采用水热和超声相结合的方法将 $ZnIn_2S_4$ 负载到 $g\text{-}C_3N_4$ 上,通过改变 $ZnIn_2S_4$ 负载量得到不同 $ZnIn_2S_4$ 含量的 $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 异质结光催化剂. 利用多种表征手段分析样品的结构、组成、形貌和光吸收等. 实验结果表明 $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 的结构是分层异质结构,当 $ZnIn_2S_4$ 负载量为 30% 时,$ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 催化剂的催化活性最佳,氙灯下 2 h 对甲硝唑的光催化降解率达到了 90%.

关键词:$ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$;异质结;表征;光催化;甲硝唑
中图分类号:O643. 3
DOI:10. 19789/j. 1004-9398. 2020. 01. 005

0 引 言

甲硝唑是硝基咪唑的衍生物,是临床治疗中广泛使用的一种抗生素. 甲硝唑对厌氧菌和原生动物所引起的感染疗效显著,然而自然水体中的甲硝唑会破坏生态环境,甚至威胁人类生命健康. 因此,研究如何利用新型光催化剂降解水体中的甲硝唑有着重要意义. 20 世纪 70 年代,Fujishima 和 Honda[1] 发现紫外光照射 TiO_2 能分解水制得氢气,利用光催化技术可以处理水中的抗生素. 但由于 TiO_2 的禁带宽度较宽(3. 20 eV),使得 TiO_2 对太阳光的利用率较低,限制了其广泛使用.

$g\text{-}C_3N_4$ 具备禁带宽度适中(2. 70 eV)和化学性质稳定的特点,在光解水、有机合成和降解污染物方面有着广泛的应用[2-4]. 但是,纯的 $g\text{-}C_3N_4$ 由于比表面积较小,光生载流子寿命短,在 >460 nm 的波长下的可见光吸收率低[5].

$ZnIn_2S_4$ 作为一种新型的可见光催化剂,其禁带宽度较小(2. 01 eV),易于被可见光激发,并且制备方法简单,反应条件温和,化学性质稳定. 同时 $ZnIn_2S_4$ 结构中存在空间上分离的电子空穴,使得异质结构光催化剂的光催化活性更高,因此,构建异质结构是良好的促使光生载流子分离的方式. $g\text{-}C_3N_4$ 与 $ZnIn_2S_4$ 二者的导带(E_{CB})与价带(E_{VB})的电位相对位置分别是[6],$E_{CB(ZnIn_2S_4)} = -1.50$ eV,$E_{CB(g\text{-}C_3N_4)} = -1.12$ eV; $E_{VB(g\text{-}C_3N_4)} = 1.58$ eV,$E_{VB(ZnIn_2S_4)} = 0.51$ eV,使得空穴可以从 $g\text{-}C_3N_4$ 转移到 $ZnIn_2S_4$ 中,而电子转移到相对稳定的 $g\text{-}C_3N_4$ 中,因此,将 $g\text{-}C_3N_4$ 与吸光度较好的 $ZnIn_2S_4$ 进行复合是一种有效的促进体系中光生载流子的利用手段.

本研究采用水热和超声相结合的方法制备出负载 10% ~50% $ZnIn_2S_4$ 的 $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 复合光催化剂,分析光催化剂的结构和性能. 在光源为氙灯的条件下,进行光催化降解甲硝唑的实验,以期得到催化活性好、降解效率高的光催化剂.

1 实验部分

1.1 实验试剂

尿素、三水合硝酸铟[$In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$]、六水合硝酸锌[$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、硫代乙酰胺(C_2H_5NS)和甲硝唑试剂均购自国药集团化学试剂有限公司,纯度为分析纯.

收稿日期:2019-04-16
* 通信作者:jiangjunchao@ lnnu. edu. cn

首都师范大学学报(自然科学版)

1.2 不同负载量的 $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 制备

称取 2.000 g 尿素,80℃干燥 24 h 后,从 20℃加热到 550℃,升温速度为 2℃/min,保持 4 h. 用去离子水和稀硝酸冲洗 3 次,80℃干燥 24 h,得 $g\text{-}C_3N_4$. 将 0.200 g 的 $g\text{-}C_3N_4$ 分散在 100 mL 去离子水中,加入 0.150 g 的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$,超声处理 40 min 后,加入 0.014 g 的 C_2H_5NS 搅拌 1 h,放入 120 ℃的水热反应釜中反应 24 h 后,将制得的样品在 60 ℃下干燥 24 h,得到 10% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$.

参考上述步骤,分别加入 0.300、0.450、0.600 和 0.750 g 的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.360、0.640、0.720 和 0.900 g 的 $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$,可制得 20%、30%、40% 和 50% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$. 不添加 $g\text{-}C_3N_4$ 时,得到纯 $ZnIn_2S_4$.

1.3 甲硝唑光催化反应

配置 20 mg/L 的甲硝唑水溶液,在避光处静置 24 h 待用. 将 0.030 g 不同负载量的 $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 催化剂分散至 100 mL 的甲硝唑水溶液当中,形成悬浊液,在磁力搅拌器上避光搅拌 1 h,从而达到吸附—解吸附平衡,再移至氙灯下继续搅拌. 每搅拌30 min 取 5 mL 反应悬浊液,6 000 r/min,离心半径 10 cm,离心 5 min 后,在波长 277 nm 处测量甲硝唑的吸光度,在相同的条件下进行甲硝唑空白实验.

1.4 X 射线衍射(XRD)表征

使用日本岛津公司 XRD-6000 型 X 射线衍射仪,配备 Cu 靶,扫描角度为 10° ~ 80°,扫描速度为 4 °/min.

1.5 扫描电子显微镜(SEM)表征

采用日本日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜,观测样品表面形貌.

1.6 透射电子显微镜(TEM)表征

采用日本电子株式会社 JEM-2100 型透射电子显微镜,观测样品原子排列和微观形态.

1.7 紫外-可见光光谱(UV-Vis)分析

采用美国安捷伦科技有限公司 Cary-300 型紫外-可见光漫反射分光光度计,实验选取 200 ~ 800 nm 波长来表征催化剂的光响应能力.

1.8 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

采用美国珀金埃尔默仪器有限公司 Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围为 200 ~ 4 000 cm^{-1}.

1.9 X 射线光电子能谱(XPS)分析

采用美国赛默飞世尔科技公司 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪,分析样品组成、化学价态和半定性分析样品中原子数之比.

1.10 荧光光谱(PL)分析

采用日本日立公司 F-7000 型荧光光谱仪,表征样品中光生载流子的分离效率.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同样品的 XRD 结果如图 1 所示. 在 2θ = 12.84°处,其中 θ 为掠射角,出现的特征衍射峰与 $g\text{-}C_3N_4$ 的(100)对应[7],由标准图谱(JCPDS 87—1526)[8-10]可知,在 2θ = 27.6°处的特征峰与 $g\text{-}C_3N_4$ 的晶面(002)对应. 由标准图谱(JCPDS 48 - 1778)可知,样品 $ZnIn_2S_4$ 的 XRD 图像中可以在 2θ = 28.40°、33.50°、47.59°和 56.70°处得特征衍射峰,与 $ZnIn_2S_4$ 的晶面(311)、(400)、(440)和(533)对应,晶胞棱长均为 10.709 pm,夹角均为 90°. 由图像及晶胞参数可知,样品 $ZnIn_2S_4$ 的晶胞呈立方体,制得的 $ZnIn_2S_4$ 样品纯度较高;$ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 样品的 XRD 图谱都与 $g\text{-}C_3N_4$ 图谱相似,说明 $ZnIn_2S_4$ 均匀地负载在了 $g\text{-}C_3N_4$ 上. 结果表明异质结复合催化剂 $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 的成功制备.

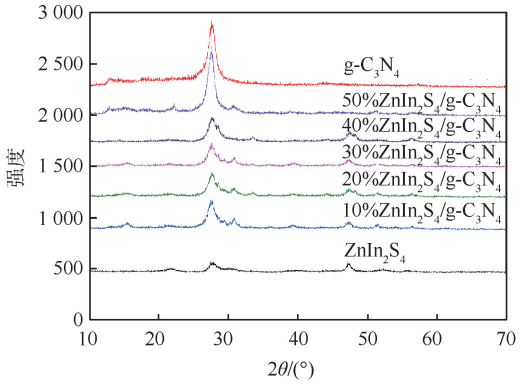


图 1 不同样品的 X 射线衍射图谱

2.2 SEM 及 TEM 分析

样品的微观结构如图 2 所示,$g\text{-}C_3N_4$ 为层状纳米片结构;$ZnIn_2S_4$ 是棒状花簇结构;30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 微观结构显示 $ZnIn_2S_4$ 生长在片状的 $g\text{-}C_3N_4$ 上,二者紧密地结合在一起. 这种层状结构可以增强光催化剂的光捕获能力,缩短光生载流子的扩散距离,减少催化剂的内部缺陷[11]. TEM 图像显示

首都师范大学学报(自然科学版)

30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 复合样品具有明显的晶格条纹,$g\text{-}C_3N_4$ 薄片上交织着 $ZnIn_2S_4$,这会加强层状异质结在入射电磁波的多反射过程中的光捕行为[12-14]. 晶格间距 0.33 和 0.32 nm 处分别对应于薄片状 $g\text{-}C_3N_4$ 的(002)晶面和立方相 $ZnIn_2S_4$ 的(311)晶面.

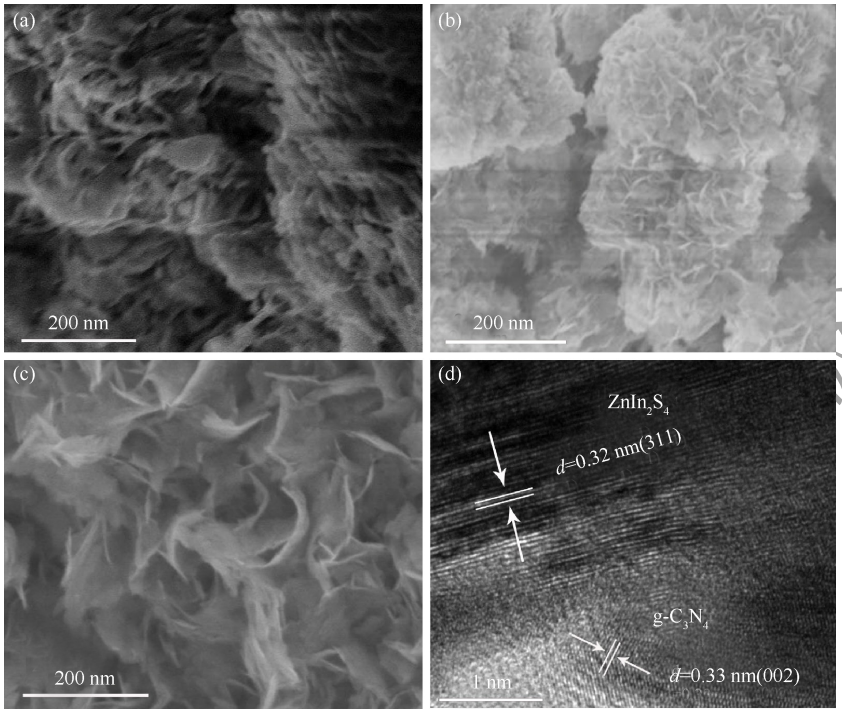


图 2　微观结构表征

(a)$g\text{-}C_3N_4$、(b)$ZnIn_2S_4$ 和(c)30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 的扫描电子显微图像;(d)30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 的透射电子显微图像

2.3　UV-Vis 分析

所有样品的 UV-Vis 谱和样品 $g\text{-}C_3N_4$、$ZnIn_2S_4$ 和 30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 的禁带宽度如图 3 所示. $g\text{-}C_3N_4$ 样品的吸收边界为 460 nm,对于 $ZnIn_2S_4$ 样品,其在 200 ~ 600 nm 的较宽范围内表现出较强的光吸收能力,这表明其有着较高的可见光利用率,随着 $ZnIn_2S_4$ 负载量的增加,对比纯 $g\text{-}C_3N_4$,制得的复合催化剂吸收边缘发生了明显的红移.

由图 3(b)可知,样品 $g\text{-}C_3N_4$、30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 和 $ZnIn_2S_4$ 的禁带宽度分别为 2.70、2.34 和 2.01 eV. 负载 $ZnIn_2S_4$ 后,复合催化剂的禁带宽度相对于纯 $g\text{-}C_3N_4$ 变小,生成光生载流子的效率变高,从而提高其光催化效率.

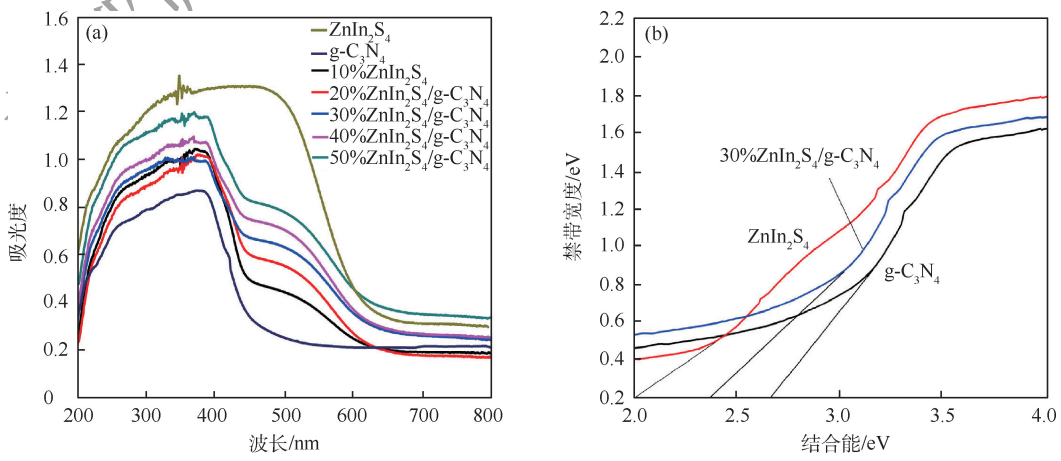


图 3　光谱分析结果

(a)所有样品的紫外-可见光吸收光谱图;(b)$g\text{-}C_3N_4$、$ZnIn_2S_4$ 和 30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 的禁带宽度图

2.4 FTIR 分析

所有样品的 FTIR 结果如图 4 所示. 样品 g-C_3N_4 在 3 000 ~ 3 500 cm^{-1} 处的吸收带是由于 g-C_3N_4 的层状结构使得其表面存在的 N—H 和 H_2O 引起的. 804 cm^{-1} 处的特征峰是由三均三嗪环类分子所引起的伸缩振动造成的[15-16]. 1 150 ~ 1 250 cm^{-1} 的吸收带是由样品的结构特点所吸收的羟基引起. 1 200 ~ 1 600 cm^{-1} 的特征峰是由芳香杂环化合物的存在所引起的骨架振动[15-16]. 所有的 g-C_3N_4 吸收峰均可在 $ZnIn_2S_4$/g-C_3N_4 异质结的吸收峰中观察到. $ZnIn_2S_4$ 样品在 1 396 和 1 610 cm^{-1} 波数处观察到的 2 个峰是由表面羟基基团吸附的水分子引起[12]. 负载后的异质结纳米材料同时显示了 g-C_3N_4 和 $ZnIn_2S_4$ 的典型伸缩振动模式,这可证明异质结样品中包含的成分为 g-C_3N_4 和 $ZnIn_2S_4$.

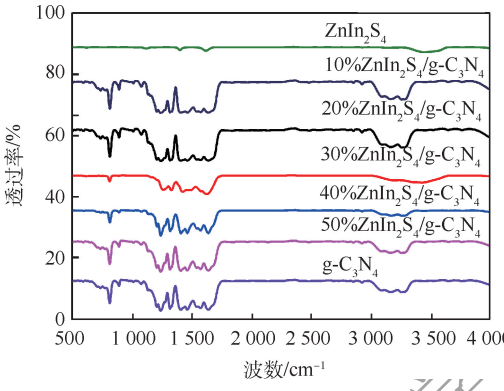


图 4 所有样品的红外光谱

2.5 XPS 分析

30% $ZnIn_2S_4$/g-C_3N_4 的 XPS 谱如图 5 所示. 图 5(a)中能够观察到 Zn、In、N、S 和 C 等 5 种元素的峰. C 和 N 元素的峰来自 g-C_3N_4;Zn、In 和 S 元素的峰来自 $ZnIn_2S_4$. 图 5(b)中 Zn2p 的结合能 1 021.90 eV 对应于 $2p_{3/2}$,1 044.90 eV 对应于 $2p_{1/2}$,说明 Zn 元素的价态为 +2 价. 图 5(c)中 In 3d 的结合能 444.60 eV 对应于 $3d_{5/2}$,452.90 eV 对应于 $3d_{3/2}$,说明 In 元素的存在形式为 In^{3+}. 图 5(d)中 S2p 的结合能在 162.20 eV 处对应于 $S2p_{3/2}$,在 163.10 eV 处对应于 $2p_{1/2}$,说明 S 元素的存在形式为 S^{2-}. 图 5(e)中在 284.80 和 288.20 eV 处出现的特征峰对应着 g-C_3N_4 中的 C—C 键和 C—N ═C 键[17]. 图 5(f)中在 398.50 和 401.00 eV 处出现的特征峰对应着 g-C_3N_4 中的 C—N ═C 键和 C—N—H 键[18-19]. 这些都表明 $ZnIn_2S_4$/g-C_3N_4 纳米异质结材料制备成功.

2.6 SPS 及 PL 分析

所有样品的表面光电压谱如图 6 所示,g-C_3N_4 的光电转化效率很低. 随着异质结催化剂中 $ZnIn_2S_4$ 的含量不断增加,样品在 550 ~ 600 nm 波数内的信号出现了先增强后减弱的现象. 信号峰强度越高,样品上的光电转化率越高,生成光生载流子的寿命越高,光催化效果越好[20]. 由于 $ZnIn_2S_4$ 的负载,样品的粒径尺寸变小[21],使得不同负载量的样品信号

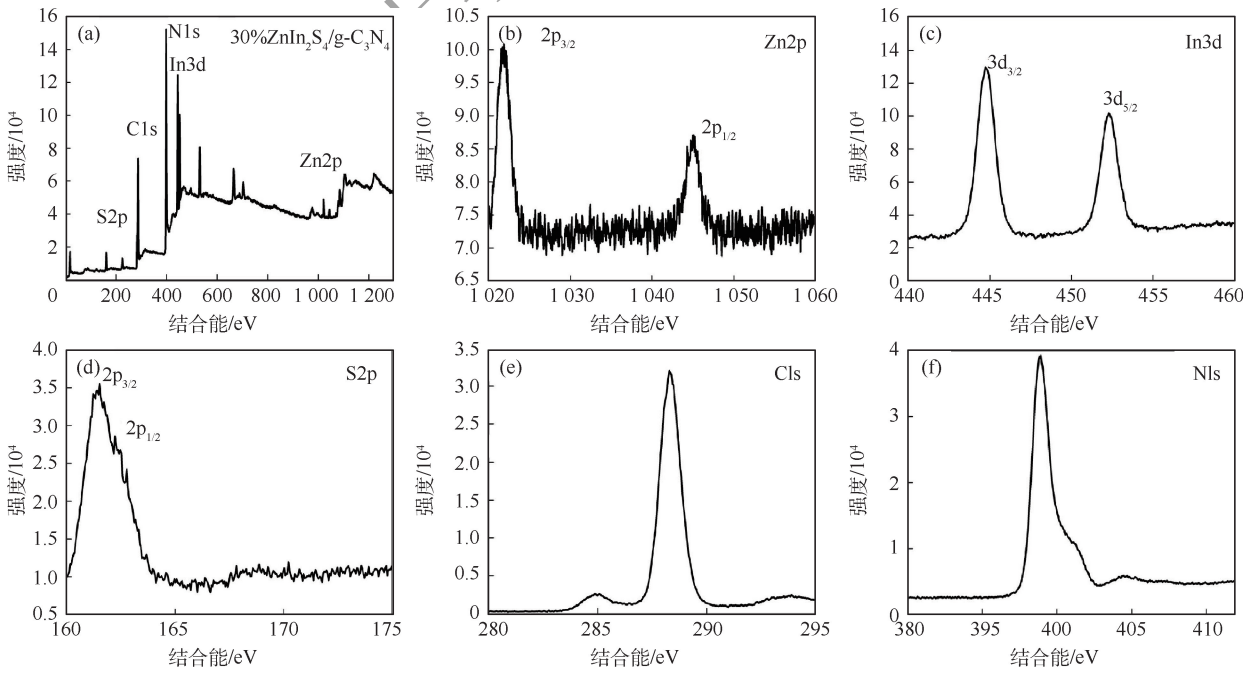


图 5 30% $ZnIn_2S_4$/g-C_3N_4 样品及相应元素 X 射线光电子能谱

(a)全谱;(b)Zn2p;(c)In3d;(d)S2p;(e)C1s;(f)N1s

峰随粒径尺寸变小产生一定程度蓝移[22-23]. 由于负载量较低,样品 10% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 和 20% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 未出现明显信号峰,当负载 $ZnIn_2S_4$ 含量为 30% 时峰值最高,说明由于异质结的构建使得复合催化剂增强了光催化活性.

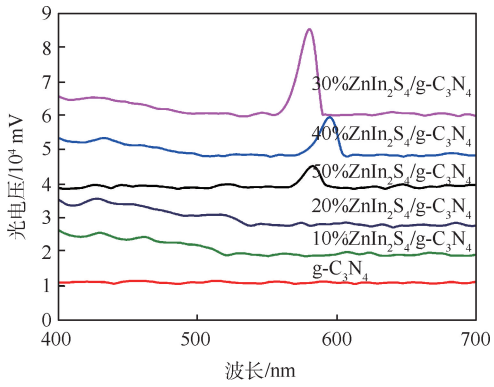


图 6　样品的表面光电压谱

样品 $g\text{-}C_3N_4$ 和 30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 的荧光光谱如图 7 所示. 荧光光谱图像的强度与空穴-光生电子的重组率对应,重组率越高则强度越高. 30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 的强度明显低于 $g\text{-}C_3N_4$ 的强度,这是由于 $g\text{-}C_3N_4/ZnIn_2S_4$ 异质结结构的构建抑制了光生电子-空穴的复合,表明 $ZnIn_2S_4$ 的掺杂能够促进 $g\text{-}C_3N_4$ 上光生电子-空穴的分离,从而提高催化剂的光催化效率.

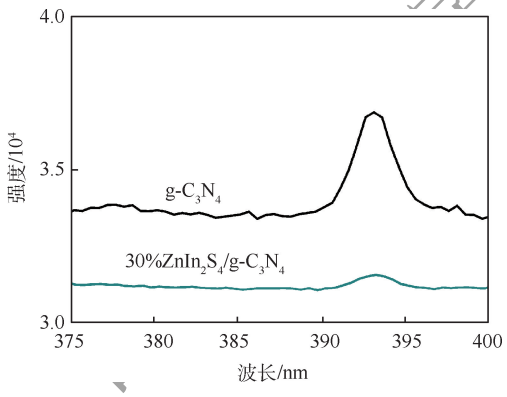


图 7　$g\text{-}C_3N_4$ 和 30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 的荧光光谱

2.7　光催化性能探讨

在氙灯照射下,上述制备的 $g\text{-}C_3N_4$、$ZnIn_2S_4$ 和 $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$(10% ~50% $ZnIn_2S_4$)降解甲硝唑的效果对比图及线性拟合图如图 8、9 所示. 从降解效果可知,1 h 暗反应后所有样品都达到吸附-解吸附平衡,氙灯照射 180 min 后,甲硝唑在无催化剂的条件下,光解率只有 3.3%,$g\text{-}C_3N_4$ 和 $ZnIn_2S_4$ 对甲硝唑的降解率分别为 66.1% 和 70.3%,$ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 系列异质结纳米复合材料样品的光催化性能随着 $ZnIn_2S_4$ 负载量的增加而呈现出先增大后减小的现象,其中 30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 样品具有最高的光催化性能,对甲硝唑的降解率达到 90%.

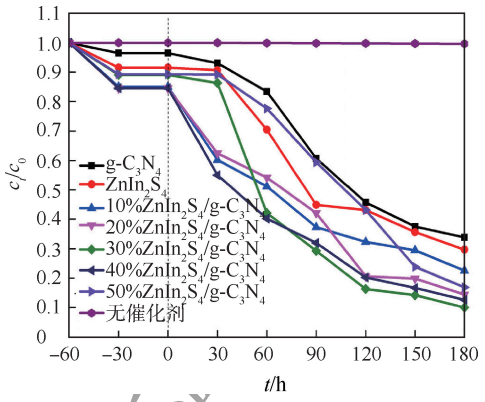


图 8　样品降解甲硝唑的对比

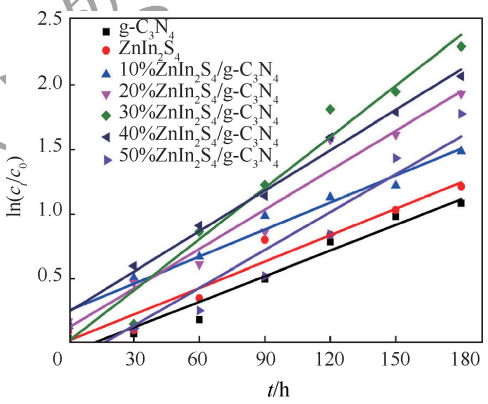


图 9　样品 $\ln(c_0/c_t)$-t 线性拟合

线性拟合结果显示所有的样品都符合准一级反应动力学. $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 降解甲硝唑的降解率及反应速率常数和相关系数列于表 1. 通过比较 $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 系列样品的光催化性能可知,30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 是催化活性最高的催化剂,其反应常数(k)值为 0.013 2 min^{-1}分别是 10% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$、20% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$、40% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 和 50% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 样品 k 值的 1.91、1.29、1.27 和 1.35 倍,是 $g\text{-}C_3N_4$ 和 $ZnIn_2S_4$ 样品 k 值的 2.00 和 1.94 倍,这与上述光催化活性的比较结果相符.

2.8　光催化机理分析

$ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 异质结光催化剂的能带结构图和光生电子-空穴的迁移过程如图 10 所示. 为了探究 $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 异质结材料光催化降解甲硝唑

表 1 $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 降解甲硝唑的降解率及反应速率常数和相关系数

样品名称	降解率/%	相关系数	反应率常数/min^{-1}
$g\text{-}C_3N_4$	66.10	0.953 9	0.006 6
$ZnIn_2S_4$	70.30	0.945 1	0.006 8
10% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$	77.40	0.972 0	0.007 0
20% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$	85.50	0.953 5	0.010 2
30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$	90.00	0.963 1	0.013 2
40% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$	87.40	0.989 4	0.010 4
50% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$	83.00	0.899 0	0.009 8

的反应机理,可利用如下的经验公式来计算 $ZnIn_2S_4$ 和 $g\text{-}C_3N_4$ 的导带和价带电位[24-25]

$$E_{VB} = \chi - E_e - 0.5E_g, \quad (1)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g, \quad (2)$$

其中,E_{CB} 和 E_{VB} 为导带及价带的电位,χ 为物质的电负性,E_e 为标准氢电极的电位,E_g 为禁带宽度. 进而计算出 $E_{CB(ZnIn_2S_4)} = -1.53$ eV, $E_{CB(CN)} = -1.13$ eV; $E_{VB(CN)} = 1.57$ eV, $E_{VB(ZnIn_2S_4)} = 0.48$ eV. 配合异质结的构建,使得光生电子聚集在 $g\text{-}C_3N_4$ 的导带中,空穴聚集在 $ZnIn_2S_4$ 的价带中,其中聚集在 $g\text{-}C_3N_4$ 上的光生电子可以与悬浊液中的 O_2 结合生成超氧自由基($\cdot O_2^-$). 由于 $ZnIn_2S_4$ 的价带电位为 0.48 eV 小于氧化水生成羟自由基($\cdot OH$)的电位 2.68 eV,所以光生空穴也会直接参与到降解甲硝唑的反应中. 在整个反应过程中光生电子和空穴实现了有效的分离,光反应生成的活性物质 h^+ 和 $\cdot O_2^-$ 会与甲硝唑进行氧化还原反应,将甲硝唑降解成 H_2O 和 CO_2.

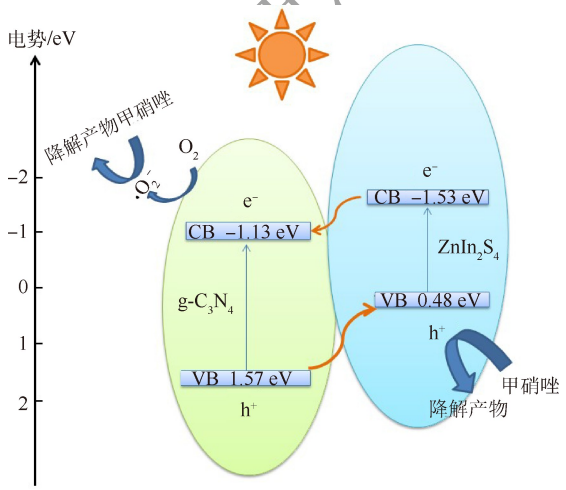


图 10 $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 异质结光催化剂的能带结构图和光生电子-空穴的迁移过程

2.9 光催化剂的稳定性

复合纳米催化材料 30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 经过离心分离,洗涤,干燥后,经过 6 次重复性实验后得到的稳定性如图 11 所示. 30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 催化剂的光稳定性在经过 6 次重复降解后,其对甲硝唑的降解效率仍然能够达到 80% 左右,这表明制取的复合光催化剂具有良好的光稳定性[26].

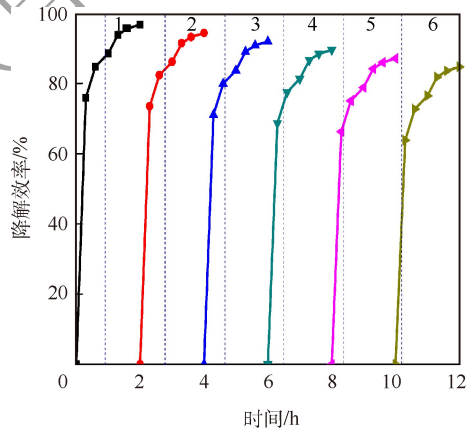


图 11 30% $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 光催化降解甲硝唑的稳定性

3 结 论

本研究首先通过采用水热与超声相结合的方法制备了 $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ 型纳米异质结复合光催化剂,并对催化剂进行了表征分析,通过氙灯下降解甲硝唑评价其光催化活性,当 $ZnIn_2S_4$ 的掺杂量为 30% 时的复合催化剂的光催化效率最高,对甲硝唑 180 min 的降解效率高达 90%,降解速率为 $g\text{-}C_3N_4$ 的 2 倍,由于异质结的构建抑制了光生电荷载流子对的复合,提高了异质结催化剂的催化效率,为降解污水中的甲硝唑提供了一种新型的高效可见光催化剂.

参 考 文 献

[1] FUJISHIMA A, HONDA K J N. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37.

[2] ZHANG J, ZHANG G, CHEN X, et al. Co-monomer control of carbon nitride semiconductors to optimize hydrogen evolution with visible light[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(13): 3183 – 3187.

[3] ZHANG Y, MORI T, NIU L, et al. Non-covalent doping of graphitic carbon nitride polymer with graphene: controlled electronic structure and enhanced optoelectronic conversion[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(11): 4517 – 4521.

[4] LEE E Z, JUN Y S, HONG W H, et al. Cubic mesoporous graphitic carbon (IV) nitride: an all-in-one chemosensor for selective optical sensing of metal ions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(50): 9706 – 9710.

[5] JO W K, NATARAJAN T S. Influence of TiO_2 morphology on the photocatalytic efficiency of direct Z-scheme $g\text{-}C_3N_4/TiO_2$ photocatalysts for isoniazid degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281: 549 – 565.

[6] CHEN W, LIU T Y, HUANG T, et al. One-pot hydrothermal route to synthesize the $ZnIn_2S_4/g\text{-}C_3N_4$ composites with enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(24): 8142 – 8152.

[7] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of $g\text{-}C_3N_4$ fabricated by directly heating melamine[J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10397 – 10401.

[8] ZHAO Y, ZHAO F, WANG X, et al. Graphitic carbon nitride nanoribbons: graphene-assisted formation and synergic function for highly efficient hydrogen evolution[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(50): 13934 – 13939.

[9] LI F T, ZHAO Y, WANG Q, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of active $Al_2O_3/g\text{-}C_3N_4$ heterojunctions synthesized via surface hydroxyl modification[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 283: 371 – 381.

[10] CHEN W, DUAN G R, LIU T Y, et al. Fabrication of Bi_2MoO_6 nanoplates hybridized with $g\text{-}C_3N_4$ nanosheets as highly efficient visible light responsive heterojunction photocatalysts for Rhodamine B degradation[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 35: 45 – 54.

[11] CHEN W, LIU T Y, HUANG T, et al. Novel mesoporous P-doped graphitic carbon nitride nanosheets coupled with $ZnIn_2S_4$ nanosheets as efficient visible light driven heterostructures with remarkably enhanced photo-reduction activity[J]. Nanoscale, 2016, 8(6): 3711 – 3719.

[12] YE L, FU J, XU Z, et al. Facile one-pot solvothermal method to synthesize sheet-on-sheet reduced graphene oxide (RGO)/$ZnIn_2S_4$ nanocomposites with superior photocatalytic performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(5): 3483 – 3490.

[13] ZHANG P, SHAO C, ZHANG M, et al. Bi_2MoO_6 ultrathin nanosheets on $ZnTiO_3$ nanofibers: a 3D open hierarchical heterostructures synergistic system with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 217: 422 – 428.

[14] ZHOU J, TIAN G, CHEN Y, et al. In situ controlled growth of $ZnIn_2S_4$ nanosheets on reduced graphene oxide for enhanced photocatalytic hydrogen production performance[J]. Chemical Communications, 2013, 49(22): 2237 – 2239.

[15] OH J, LEE S, ZHANG K, et al. Graphene oxide-assisted production of carbon nitrides using a solution process and their photocatalytic activity[J]. Carbon, 2014, 66: 119 – 125.

[16] WEI X, SHAO C, LI X, et al. Facile in situ synthesis of plasmonic nanoparticles-decorated gC_3N_4/TiO_2 heterojunction nanofibers and comparison study of their photosynergistic effects for efficient photocatalytic H_2 evolution[J]. Nanoscale, 2016, 8(21): 11034 – 11043.

[17] LIU L, QI Y, YANG J, et al. An AgI@ $g\text{-}C_3N_4$ hybrid core@ shell structure: stable and enhanced photocatalytic degradation[J]. Applied Surface Science, 2015, 358: 319 – 327.

[18] CAO S, LOW J, YU J, et al. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride[J]. Advanced Materials, 2015, 27(13): 2150 – 2176.

[19] ZHANG Z, HUANG J, ZHANG M, et al. Ultrathin hexagonal SnS_2 nanosheets coupled with $g\text{-}C_3N_4$ nanosheets as 2D/

肇都师范大学学报（自然科学版）

2D heterojunction photocatalysts toward high photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B(Environmental), 2015, 163: 298 – 305.

[20] JIANG J, MU Z, XING H, et al. Insights into the synergetic effect for enhanced UV/visible-light activated photodegradation activity via Cu-ZnO photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2019, 478: 1037 – 1045.

[21] JO W K, NATARAJAN T S. Fabrication and efficient visible light photocatalytic properties of novel zinc indium sulfide ($ZnIn_2S_4$)-graphitic carbon nitride (g-C_3N_4)/bismuth vanadate ($BiVO_4$) nanorod-based ternary nanocomposites with enhanced charge separation via Z-scheme transfer[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 482: 58 – 72.

[22] KRONIK L, SHAPIRA Y. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications[J]. Surface Science Reports, 1999, 37(1 – 5): 1 – 206.

[23] LI X, CHEN G, PO-LOCK Y, et al. Photocatalytic oxidation of cyclohexane over TiO_2 nanoparticles by molecular oxygen under mild conditions[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2003, 78(12): 1246 – 1251.

[24] JIANG D, ZHU J, CHEN M, et al. Highly efficient heterojunction photocatalyst based on nanoporous g-C_3N_4 sheets modified by Ag_3PO_4 nanoparticles: synthesis and enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 417: 115 – 120.

[25] XING C, ZHANG Y, YAN W, et al. Band structure-controlled solid solution of $Cd_{1-x}Cd_{1-x}Zn_xSZn_xS$ photocatalyst for hydrogen production by water splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(14): 2018 – 2024.

[26] 毕耜静, 郭春乾, 康乐, 等. 石墨烯/TiO_2 复合材料的制备及其光催化性能的研究[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2019, 40(1): 30 – 36.

Synthesis of $ZnIn_2S_4$/g-C_3N_4 Heterojunction Photocatalyst and Study on the Photocatalytic Degradation on Metronidazole

ZHANG Junjiao[1] LI Hong[2] JIANG Junchao[1] ZHU Zhengru[1] LI Weirong[3]

(1. College of Urban and Environmental Science, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning 116029; 2. PLA Dalian Naval Academy, Dalian Liaoning 116029; 3. Liaoning Water Conservancy and Hydropower Research Institute Co. LTD, Shenyang Liaoning 110003)

Abstract: The photocatalytic degradation performance, degradation kinetics and reaction catalytic mechanism of $ZnIn_2S_4$/g-C_3N_4 photocatalyst were studied with metronidazole as the polluted substrate. $ZnIn_2S_4$/g-C_3N_4 heterojunction photocatalyst with different content of $ZnIn_2S_4$ could be obtained by changing the loading amount of $ZnIn_2S_4$ to g-C_3N_4 by hydrothermal and ultrasonic methods. The structure, composition, morphology and light absorption of samples were analyzed by various characterization methods. The result showed that $ZnIn_2S_4$/g-C_3N_4 was a layered heterogeneous structure. When the loading amount of $ZnIn_2S_4$ was 30%, the catalytic activity of $ZnIn_2S_4$/g-C_3N_4 catalyst was the best, and the photocatalytic degradation rate of metronidazole reach 90% in 2 h under xenon lamp.

Keywords: $ZnIn_2S_4$/g-C_3N_4; heterojunction; characterization; photocatalysis; metronidazole

首都师范大学学报(自然科学版)