Hans Journal of Nanotechnology 纳米技术, 2026, 16(4), 73-80
Published Online November 2026 in Hans. https://www.hanspub.org/journal/nat
https://doi.org/10.12677/nat.2026.164009

Hans汉斯

ZnO改性g-C_3N_4的制备及其光催化性能研究

张锦涛，吕沛东，刘若曦，段浩文，邹云玲*

中国民航大学理学院，天津

收稿日期：2026年10月5日；录用日期：2026年11月5日；发布日期：2026年11月17日

摘　要

本文以尿素、醋酸锌为前驱体，结合高温煅烧与水热合成工艺制备ZnO改性g-C_3N_4光催化剂(ZCN)。考察了ZnO添加量对g-C_3N_4结构、形貌、光学特性及可见光催化降解盐酸四环素(TCH)性能的影响。借助XRD、SEM、BET与UV-Vis DRS对样品进行了表征。结果表明，添加适量ZnO可调控g-C_3N_4片层微观结构，提升材料比表面积并优化能带结构；5% ZCN的光催化性能最优，在可见光($\lambda \geq 420$ nm)照射120 min后，对30 mg/L TCH溶液的去除率可达87.74%，优于纯相g-C_3N_4 (80.99%)。该样品的优异性能可归因于其最大的比表面积(150.758 m^2/g)、最窄的禁带宽度(2.73 eV)以及ZnO/g-C_3N_4异质界面带来的高效电荷分离效应协同作用，共同促成了优越的光催化降解效果。

关键词

光催化，ZnO，g-C_3N_4

Study on the Preparation and Photocatalytic Performance of ZnO Modified g-C_3N_4

Jintao Zhang, Peidong Lv, Ruoxi Liu, Haowen Duan, Yunling Zou*

College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin

Received: October 5, 2026; accepted: November 5, 2026; published: November 17, 2026

Abstract

ZnO-modified g-C_3N_4 photocatalysts (ZCN) were fabricated via high-temperature calcination combined with hydrothermal synthesis using urea and zinc acetate as precursors. The effects of ZnO addition amount on the structure, morphology, optical properties and visible-light photocatalytic performance of g-C_3N_4 for tetracycline hydrochloride (TCH) degradation were investigated. The as-

*通讯作者。

文章引用: 张锦涛, 吕沛东, 刘若曦, 段浩文, 邹云玲. ZnO改性g-C_3N_4的制备及其光催化性能研究[J]. 纳米技术, 2026, 16(4): 73-80. DOI: 10.12677/nat.2026.164009

prepared samples were characterized by XRD, SEM, BET and UV-Vis DRS. The results reveal that adding an appropriate amount of ZnO can regulate the layered microstructure of g-C_3N_4, increase its specific surface area and optimize the band structure. 5% ZCN exhibits the optimal photocatalytic activity, with a TCH removal efficiency of 87.74% toward 30 mg/L TCH solution under visible-light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm) for 120 min, which is superior to that of pristine g-C_3N_4 (80.99%). The superior performance of 5% ZCN can be attributed to the synergistic effects of its largest specific surface area (150.758 m^2/g), the narrowest bandgap (2.73 eV), and the efficient charge separation induced by the heterogeneous interface of ZnO/g-C_3N_4, which jointly contribute to its excellent photocatalytic degradation efficiency.

Keywords

Photocatalysis, ZnO, g-C_3N_4

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

石墨相氮化碳(g-C_3N_4)是一种非金属聚合物半导体，具有类似石墨的二维层状结构，化学稳定性好，光电特性可调控，近年来受到光催化领域的广泛关注[1]。为了克服体相 g-C_3N_4 光生载流子复合速率快、比表面积偏小、可见光捕获能力有限等固有缺陷，研究者尝试了多种改性方法，如元素掺杂改性、构建缺陷、半导体复合等[2] [3]，其中半导体复合被证实是促进光生载流子空间分离、优化界面电荷传输的有效手段。

ZnO 是一种低成本、环境友好的金属氧化物半导体，具备较强氧化还原能力，用于改性 g-C_3N_4，可以有效提高其光催化性能[4]-[6]。采用低含量 ZnO 对 g-C_3N_4 进行复合改性，能够在少量引入金属氧化物的基础上优化材料结构与电荷分离行为，抑制光生载流子快速复合，同时减少高负载下 ZnO 团聚、遮蔽活性位点等负面影响。

本文以尿素、醋酸锌为前驱体，采用高温煅烧－水热两步法制备 ZnO 改性 g-C_3N_4 复合光催化剂。借助 XRD、SEM、BET、UV-Vis 等手段对所得样品进行了表征，利用盐酸四环素可见光降解实验评价了所得样品的光催化性能，探究 ZnO 改性对 g-C_3N_4 光催化活性的提升机制。

2. 实验

2.1. 试剂

实验用化学试剂均为分析纯。尿素、醋酸锌和盐酸四环素(TCH)购置于上海阿拉丁生化科技股份有限公司，聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、氢氧化钠、无水乙醇购置于天津科密欧化学试剂有限公司。实验过程中所有用水均为自制蒸馏水。

2.2. ZnO 改性 g-C_3N_4 的制备样品表征及性能测试

2.2.1. 纯相 g-C_3N_4 的制备

称取 8 g 尿素放入刚玉坩埚，置于马弗炉中，520℃煅烧 4 h。反应结束后，自然冷却至室温，所得样品研磨后得到淡黄色粉体 g-C_3N_4。

2.2.2. ZnO/g-C_3N_4 的制备

称取 0.3 g g-C_3N_4 放入装有 50 mL 蒸馏水的烧杯中，加入 0.05 g PVP 和一定量的醋酸锌，搅拌 20 min，然后将所得混合物放入不锈钢反应釜，150℃加热 12 h。反应结束后，用蒸馏水和无水乙醇离心洗涤至中性，然后将所得产物放入烘箱，80℃干燥 12 h，之后再 450℃热处理 2 h，得到 ZnO 改性 g-C_3N_4 (记作 ZCN)。为探究 ZnO 用量对 g-C_3N_4 光催化性能的影响，在同一条件下，制备了 ZnO 用量为 1%、3%、5%、7%的 ZCN 样品。

2.3. 样品表征及性能测试

2.3.1. 样品表征分析

采用 X 射线衍射仪(DX-2700BH，中国)分析了样品的物相和结构(Cu Kα：0.15414 nm，管电压：30 kV，管电流：25 mA，扫描范围 10˚~50˚)。利用扫描电子显微镜(TESCAN MIRA LMS，捷克)观察了样品的表面形貌。采用比表面积分析仪表征了样品的比表面积及孔径大小(JW-BK200C，中国)。样品的光吸收性能通过紫外－可见分光光度计(UV-2600，日本岛津)测得。

2.3.2. 光催化性能测试

光催化测试方法同前期工作研究[7]。灯源为 HSX-F300 型氙灯(300 W，420 nm 截止滤光片)，盐酸四环素溶液(TCH, 30 mg/L)的吸光值(最大吸光度值为 356 nm)通过日本岛津 UV-1240 型紫外－可见分光光度计测定。TCH 溶液的光催化降解率可通过以下公式计算：

$$D\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

其中 D%为光催化降解率，C_0 和 C 为 TCH 溶液在初始时间和光照一定时间后的溶液浓度。

3. 结果与讨论

3.1. 物相和结构分析

图 1 为所得样品的 XRD 图谱。由图可知，纯相 g-C_3N_4 存在两处特征衍射峰，在 2θ = 12.7˚处的衍射峰归属于 g-C_3N_4 的(100)晶面对应，对应平面内三嗪结构单元的有序排列；而 2θ = 27.6˚处的衍射峰对应于 g-C_3N_4 的(002)晶面，源于芳香共轭片层之间的堆叠作用。观察 ZnO/g-C_3N_4 的 XRD 谱图发现，当 ZnO 用量低于 7%时，g-C_3N_4 的两处特征峰可以清晰识别，表明低含量 ZnO 的引入不会破坏 g-C_3N_4 的晶体结构[4]。随 ZnO 添加量提升，g-C_3N_4 特征衍射峰强度逐渐降低，当 ZnO 添加量达到 7%时，图谱中新出现三处衍射峰，2θ = 31.7˚、34.4˚、36.2˚分别对应 ZnO 标准卡片(JCPDS No. 36-1451)的(100)、(002)、(101)晶面，表明产物中形成了六方纤锌矿结构 ZnO 晶体[5]。

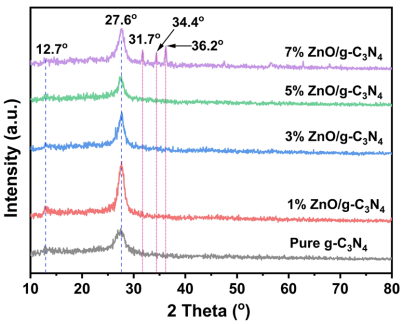


Figure 1. XRD patterns of pure g-C_3N_4 and ZCN
图 1. 纯相 g-C_3N_4 和 ZCN 的 XRD 谱图

3.2. 微观形貌分析

图 2 为系列样品的表面形貌图。由图可知，纯相 g-C_3N_4 具有典型的蜷曲层片状特征。ZnO 添加量为 1%时，低含量 ZnO 均匀分散于 g-C_3N_4 片层表面，对 g-C_3N_4 的片层结构没有影响。随着 ZnO 添加量增加，片层表面的颗粒数量逐渐增多；3% ZCN 样品中，ZnO 颗粒逐步覆盖 g-C_3N_4 的片层结构，并进入层间；5% ZCN 样品中原有的片层结构遭到破坏，体系由颗粒与片状碎片均匀混合构成；ZnO 添加量继续提升至 7%后，颗粒发生严重团聚，形成独立于片层的大聚集体。这一系列形貌变化表明，ZnO 添加量可明显改变 g-C_3N_4 微观形貌。由 7% ZCN 的 EDS 分层元素分布图可知，Zn、O、N、C 元素信号可清晰区分并相互叠加，Zn、O 元素均匀分布在 C、N 构成的片层基体区域，表明 ZnO 成功负载在 g-C_3N_4 表面。

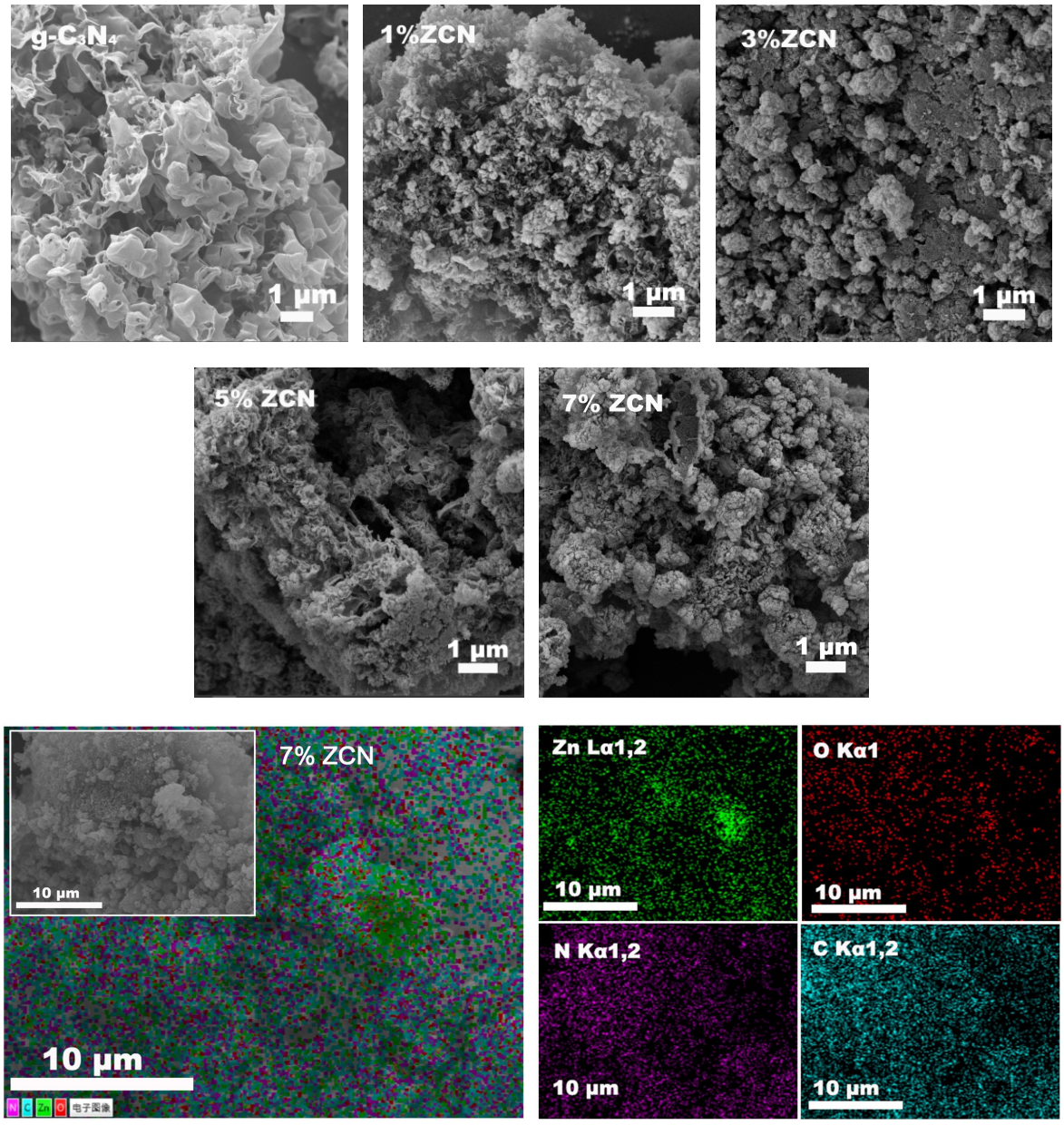


Figure 2. SEM images of pure g-C_3N_4 and ZCN, and EDS elemental mapping of 7% ZCN
图 2. 纯相 g-C_3N_4 和 ZCN 的 SEM 图和 7% ZCN 的 EDS 分层元素分布图

3.3. 比表面性质分析

图 3 为 g-C_3N_4 和 ZCN 样品的 N_2 吸附－脱附曲线及孔径分布曲线。所有样品均呈现典型 IV 型特征(IUPAC 分类)，孔道毛细凝聚产生典型的 H3 型滞后环[8]。利用 Barrot-Joyner-Halenda (BJH)方法计算样品的最可几孔径，依次为 2.9469、3.8102、3.7500、2.9529 和 3.9662 nm (见表 1)。各样品比表面积分别为：纯 g-C_3N_4 (70.80 m^2/g)、1% ZCN (116.814 m^2/g)、3% ZCN (143.673 m^2/g)、5% ZCN (150.758 m^2/g)、7% ZCN (96.615 m^2/g)。添加 ZnO 后，材料比表面积呈先增后减趋势。添加量较低时，ZnO 颗粒嵌入 g-C_3N_4 片层之间，起到支撑作用，有效抑制 g-C_3N_4 片层团聚与堆叠，暴露更多孔道结构与表面活性位点；当 ZnO 添加量提升至 5%时，比表面积达到最大值。继续提高 ZnO 添加量至 7%，过量 ZnO 颗粒发生团聚，堵塞部分孔道，导致材料比表面积明显降低。

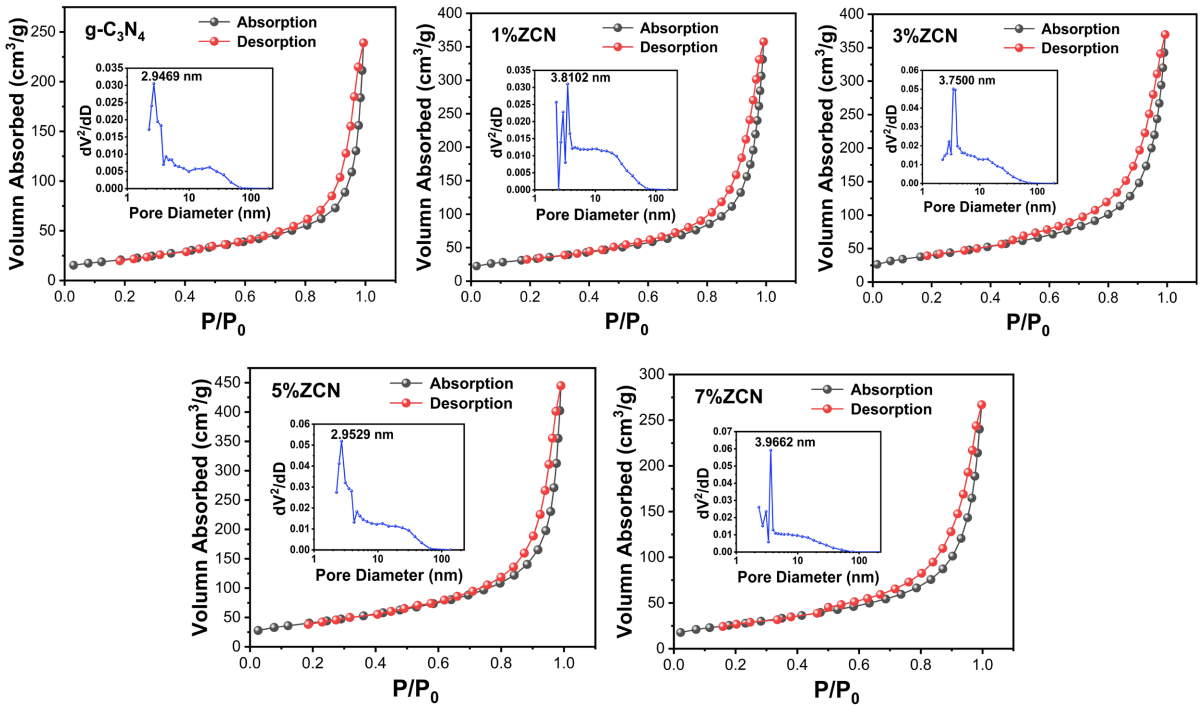


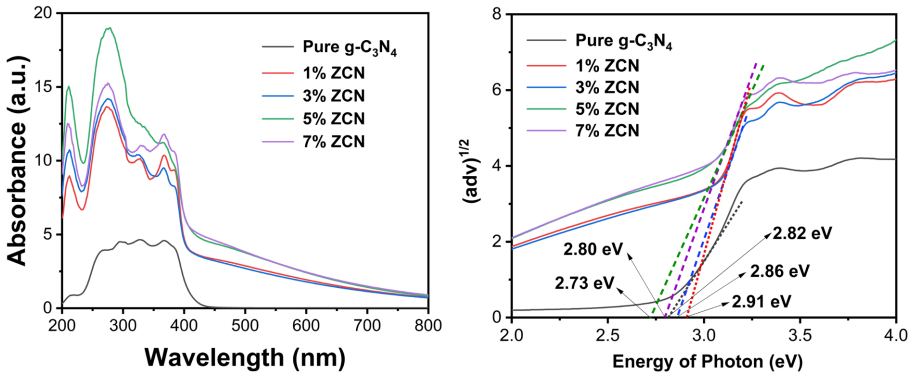
Figure 3. N2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution (inset) of pure g-C_3N_4 and ZCN
图 3. 纯相 g-C_3N_4 和 ZCN 的 N_2 吸附－脱附曲线及孔径分布图

Table 1. Specific surface area, most probable pore diameter, average pore diameter, and pore volume data of pure g-C_3N_4 and ZCN
表 1. 纯相 g-C_3N_4 和 ZCN 的比表面积、最可几孔径、平均孔径和孔容积数据表

催化剂	比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	最可几孔径/nm	平均孔径/nm	总孔体积/$cm^3 \cdot g^{-1}$
g-C_3N_4	70.80	2.9469	14.540	0.387
1% ZCN	116.814	3.8102	15.208	0.572
3% ZCN	143.673	3.7500	12.803	0.593
5% ZCN	150.758	2.9529	14.164	0.722
7% ZCN	96.615	3.9662	13.268	0.431

3.4. 能带结构分析

采用紫外－可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)对样品的光吸收特性与能带结构进行了表征，如图4所示。由图 4(a)可知，当 ZnO 添加量不高于 3%时，样品吸收边相较于纯 g-C_3N_4 发生蓝移；添加量达到 5%及以上时，吸收边呈现红移趋势，表明 ZnO 复合能有效调控 g-C_3N_4 的光吸收性能。通过 Tauc 方程拟合计算(如图 4(b))，纯相 g-C_3N_4 为 2.82 eV，1% ZCN、3% ZCN、5% ZCN、7% ZCN 的禁带宽度分别为 2.91、2.86、2.73、2.80 eV。低添加量条件时吸收边蓝移、带隙增大，可归因于量子限域效应；而较高 ZnO 添加量时吸收边红移、带隙收窄，有利于拓宽可见光吸收范围，提升光能利用效率。



(a) (b)

Figure 4. UV-Vis absorbance spectra (a), and corresponding band gap energies (b) of pure g-C_3N_4 and ZCN
图 4. 纯相 g-C_3N_4 和 ZCN 的紫外可见吸收光谱图 (a)和对应的带隙图 (b)

3.5. 光催化性能分析

以盐酸四环素(TCH)为目标污染物，在可见光照射条件下评价所得样品的光催化性能，如图 5 所示。暗吸附结束后，纯相 g-C_3N_4、1% ZCN、3% ZCN、5% ZCN 和 7% ZCN 对 TCH 的吸附去除率依次为 1.87%、7.76%、33.19%、44.84%、25.88%。相比于纯相 g-C_3N_4，ZnO 复合改性后样品的吸附能力显著提升，该变化与 BET 结果一致：ZnO 的引入破坏了 g-C_3N_4 片层结构，使其比表面积增大，为 TCH 分子提供了更多吸附位点；其中，5% ZCN 的比表面积(150.758 m^2/g)最大，对 TCH 的吸附去除效果最优。这一结果表明，高比表面积不仅能够富集底物分子，还可为光催化反应提供充足的活性位点，并加快污染物在孔道内部的传质，有利于催化反应进行。然而，当 ZnO 添加量过高(7% ZCN)，过量 ZnO 颗粒会在样品表面发生严重团聚，导致其比表面积降低，进而降低材料吸附能力。

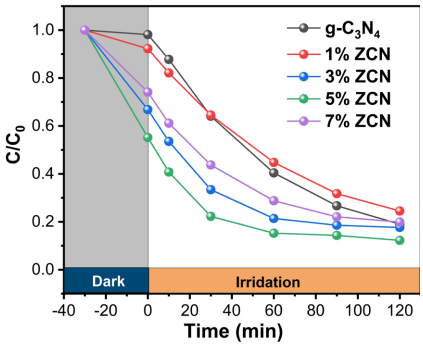


Figure 5. Photocatalytic activity of pure g-C_3N_4 and ZCN
图 5. 纯相 g-C_3N_4 和 ZCN 的光催化活性

可见光照射 120 min 后，上述样品对 TCH 的总去除率分别达到 80.99%、75.49%、82.37%、87.74%、80.10%。对比数据发现，1% ZCN 光催化降解 TCH 的去除率低于纯 g-C_3N_4，参考暗吸附结束时数据可知，1% ZCN 对 TCH 的吸附能力最差，表明少量 ZnO 复合时，ZnO 颗粒附着在 g-C_3N_4 层状结构表面，虽然使 g-C_3N_4 比表面积增大，但 ZnO 以孤立颗粒分布，难以构筑高效电荷传输界面，易成为载流子复合中心，不利于光催化反应的进行。根据能带结构分析结果可知，少量 ZnO 的引入使吸收边蓝移、带隙拓宽，可见光捕获能力减弱。5% ZCN 的光催化降解效果最优，表明 ZnO 添加量 5%时为最佳用量。基于前述表征结果可知，适量 ZnO 的引入，可有效提升 g-C_3N_4 的比表面积，有利于目标污染物在样品表面较好地吸附，增加反应效率。同时，适量 ZnO 颗粒分布在 g-C_3N_4 片层表面和片层结构之间，二者紧密接触，形成了有利于电子传输的异质界面，进而促进光生电子－空穴有效分离。此外，5% ZCN 的带隙较窄(2.73 eV)，吸收边红移，提升了可见光捕获能力。当添加量升高至 7%时，过量 ZnO 发生团聚，破坏片层结构、堵塞孔道，比表面积下降，团聚诱发的缺陷界面加剧载流子复合，致使催化活性下降。因此，适量 ZnO 对 g-C_3N_4 进行复合改性，可协同优化其吸附能力、光吸收特性以及光生电子－空穴分离效率，实现光催化降解性能的提升。

4. 结论

本研究制备了不同 ZnO 添加量的 ZnO/g-C_3N_4 复合光催化材料，探究了 ZnO 添加量对 g-C_3N_4 晶体结构、微观形貌、孔结构、光学特性及可见光催化降解盐酸四环素(TCH)性能的调控规律。结果表明，ZnO 复合可显著改变微观形貌，样品的比表面积随 ZnO 添加量的增加先增大后减小；其中 5% ZCN 的光催化性能最优，可见光照射 120 min 后对 TCH 的去除率可达 87.74%。5% ZCN 具有最大的比表面积和最窄的禁带宽度，在增强 TCH 吸附能力的同时提升了可见光利用效率，此外，ZnO 与 g-C_3N_4 之间形成的异质界面能有效促进光生电子－空穴对的分离，因此展现出最优的光催化活性。ZnO 添加量过高时会发生颗粒团聚，堵塞孔道并加速光生电子－空穴复合，进而降低光催化活性。因此，适量 ZnO 改性能够优化 g-C_3N_4 的孔道结构与能带特性，构筑有利的电荷转移界面，协同提升污染物吸附能力与载流子分离效率，是改善 g-C_3N_4 可见光催化性能的有效手段。

基金项目

中国民航大学天津市级大学生创新创业训练计划项目(202510059159)。

参考文献

[1] Hayat, A., Al-Sehemi, A.G., El-Nasser, K.S., Taha, T.A., Al-Ghamdi, A.A., Syedet, J.A.S., *et al*. (2022) Graphitic Carbon Nitride (g-C_3N_4)-Based Semiconductor as a Beneficial Candidate in Photocatalysis Diversity. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 5142-5191. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.133

[2] Mirzahedayat, B., Asgari, E., Fazli, M.M. and Kamali, K. (2026) A Systematic Review on the Photocatalytic Efficiency of g-C_3N_4 Based Photocatalyst for Antibiotic Degradation under LED Light Irradiation. *Results in Chemistry*, **19**, Article ID: 102917. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2025.102917

[3] 黄杨, 周肖艳, 刘子维, 莫章兴, 罗雪梅. 氮空位 g-C_3N_4 的制备及其光催化降解诺氟沙星[J]. 化工进展, 2026, 45(6): 3439-3447.

[4] 张仰全, 李龙飞, 周峰, 苑兴洲, 胡绍争, 张健. Zr 掺杂 g-C_3N_4 光催化降解有机污染物[J]. 精细化工, 2022, 39(10): 2012-2021.

[5] Hao, J., Wen, Y., Jiao, Y., Zhao, Z.Y., E, C.H., Wang, J.H., *et al*. (2026) Enhanced Photocatalytic Deoxynivalenol Degradation Using ZnO/g-C_3N_4 S-Scheme Heterojunction. *Chemical Physics Letters*, **882**, Article ID: 142459. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2025.142459

[6] Liu, Z.X., Liu, J., Cheng, H., Tang, X., Fang, Z.J. and Tang, Y.Q. (2026) Study on g-C_3N_4/ZnO Heterojunction for Photocatalysis: A Synergistic First Principle and Experimental Approach. *Journal of Alloys and Compounds*, **1065**,

Article ID: 188153. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2026.188153

[7] 唐浩杰, 邹云玲, 张宗伟, 张锦涛, 吕沛东, 马天祥, 等. g-C_3N_4 纳米片的制备及其光催化性能研究[J]. 功能材料, 2026, 3(57): 162-170.

[8] Li, Z., Ao, J., Wang, Z., Huang, Z.B., Xu, Z.H., Wu, X.F., *et al*. (2024) Boosting the Photocatalytic CO_2 Reduction Activity of g-C_3N_4 by Acid Modification. *Separation and Purification Technology*, **338**, Article ID: 126577. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126577