

碳掺杂 ZnFe_2O_4 复合光催化材料的制备及其光催化性能研究

郑文礼¹ 马 蕾¹ 宋安宁¹ 李 帅¹ 胡超越¹ 赵彬茹¹ 张钰瑾¹ 解冬梅¹ 孙宇航¹ 张恒强^{2*}

1 河北民族师范学院 物理与电子工程学院, 河北 承德 067000

2 河北民族师范学院 化学与化工学院, 河北 承德 067000

[摘要]针对传统废水处理工艺效率低、成本高的问题,以乙酸锌、硝酸铁为金属前驱体,葡萄糖为碳源,采用一锅水热法,在 350 °C 煅烧条件下,通过调控煅烧时间 (1 h、2 h、3 h、4 h、5 h) 制备系列碳掺杂锌铁氧体 C/ ZnFe_2O_4 (记为 1-C/ZFO、2-C/ZFO、3-C/ZFO、4-C/ZFO、5-C/ZFO) 复合光催化材料。利用扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDS)、X 射线衍射 (XRD)、比表面积与孔隙度测试 (BET) 对样品微观形貌、元素组成、晶体结构和孔结构开展表征;以罗丹明 B (RhB) 为模拟有机污染物,在可见光条件下评价各样品光催化降解性能。结果表明,煅烧时间显著影响碳掺杂量、微观形貌、比表面积及孔隙结构。3-C/ZFO (煅烧 3 h) 样品分散性最优,多孔结构发达,比表面积达到 106.08 m²/g,孔体积 0.441 cm³/g;碳以无定形形式均匀掺杂进入 ZnFe_2O_4 体系,未破坏 ZnFe_2O_4 立方尖晶石晶体结构。可见光照射 120 min 时,3-C/ZFO 对罗丹明 B 降解率可达 91.6%,明显优于其余样品。高比表面积带来丰富吸附位点,同时碳掺杂引入缺陷能级作为电荷捕获中心,抑制光生载流子复合,二者协同提升光催化降解效率。煅烧时间过长会造成碳被氧化烧除、颗粒团聚、孔道塌陷,催化活性下降。

[关键词]一锅水热法; ZnFe_2O_4 ; 碳掺杂; 光催化; 罗丹明 B

DOI: 10.33142/nsr.v3i3.20391

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

Preparation and Photocatalytic Performance of Carbon Doped ZnFe_2O_4 Composite Photocatalytic Material

ZHENG Wenli¹, MA Lei¹, SONG Anning¹, LI Shuai¹, HU Chaoyue¹, ZHAO Binru¹, ZHANG Yujin¹, XIE Dongmei¹, SUN Yuhang¹, ZHANG Hengqiang^{2*}

1. College of Physics and Electronic Engineering, Hebei Minzu Normal University, Chengde, Hebei, 067000, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hebei Minzu Normal University, Chengde, Hebei, 067000, China

Abstract: In response to the problems of low efficiency and high cost in traditional wastewater treatment processes, a series of carbon doped zinc ferrite C/ ZnFe_2O_4 (referred to as 1-C/ZFO, 2-C/ZFO, 3-C/ZFO, 4-C/ZFO, 5-C/ZFO) composite photocatalytic materials were prepared using zinc acetate and iron nitrate as metal precursors, glucose as carbon source, and a one pot hydrothermal method under calcination conditions of 350 °C. The calcination time was adjusted (1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h). Characterize the microstructure, elemental composition, crystal structure, and pore structure of the sample using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and specific surface area and porosity testing (BET); Using Rhodamine B (RhB) as a simulated organic pollutant, evaluate the photocatalytic degradation performance of various samples under visible light conditions. The results indicate that calcination time significantly affects the carbon doping amount, microstructure, specific surface area, and pore structure. The 3-C/ZFO (calcined for 3 hours) sample has the best dispersibility, developed porous structure, a specific surface area of 106.08 m²/g, and a pore volume of 0.441 cm³/g; Carbon is uniformly doped into the ZnFe_2O_4 system in an amorphous form, without damaging the cubic spinel crystal structure of ZnFe_2O_4 . When exposed to visible light for 120 minutes, the degradation rate of Rhodamine B by 3-C/ZFO can reach 91.6%, which is significantly better than the other samples. The high specific surface area brings abundant adsorption sites, while carbon doping introduces defect energy levels as charge capture centers, suppressing the recombination of photo generated charge carriers, and synergistically improving the photocatalytic degradation efficiency. Excessive calcination time can cause carbon to be oxidized, particles to agglomerate, pore channels to collapse, and catalytic activity to decrease.

Keywords: one pot hydrothermal method; ZnFe_2O_4 ; carbon doping; photocatalysis; Rhodamine B

引言

工业化快速发展带来大量成分复杂的有机工业废水,传统处理技术存在污泥产量大、运行成本高等短板,开发低成本、无二次污染的污染物降解新材料成为环境治理领域研究热点。光催化技术可利用太阳能降解有机污染物,是极具潜力的废水处理手段。锌铁氧体 ZnFe_2O_4 属于 n 型尖晶石半导体,禁带宽度约 1.9 eV,对可见光具备良好吸收能力,化学稳定性优异,是一类性能突出的可见光响应光催化材料。但纯相 ZnFe_2O_4 存在光生载流子迁移率低、电子-空穴复合速率快的缺陷,限制实际应用。

非金属掺杂是改性半导体光催化剂的有效手段。碳掺杂能够调控半导体局部电子密度,引入氧空位与缺陷中间能级,拓宽光响应区间,捕获光生电子,抑制载流子复合,改善光催化性能。一锅水热合成法将前驱体混合、反应、结晶集成于同一反应体系,产物组分分布均匀,操作简便,适合制备复合光催化材料。

本文采用一锅水热法,葡萄糖作为碳源原位实现碳掺杂,固定煅烧温度 350 °C,改变煅烧时间调控碳残留量与材料微观孔结构。借助多种表征手段分析煅烧时间对 C/ ZnFe_2O_4 微观形貌、物相、元素组成、比表面积的影响,以罗丹明 B 为目标污染物评价可见光催化活性,探究碳掺杂 ZnFe_2O_4 的光催化作用机制,为铁氧体基光催化材料改性提供实验依据。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

二水乙酸锌 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 九水硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 乙二醇, 无水乙醇, 罗丹明 B, 均为分析纯; 实验用水为去离子水。主要设备: 聚四氟乙烯内衬水热反应釜, 磁力搅拌器, 离心机, 真空干燥箱, 马弗炉, 氙灯光源, 紫外-可见分光光度计, 扫描电子显微镜, X 射线衍射仪, 比表面积孔径分析仪。

1.2 样品制备

1.2.1 纯 ZnFe_2O_4 制备

称取 0.9 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 60 mL 乙二醇, 加入 3.4 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 磁力搅拌 30 min 得到均一前驱液。将前驱液转移至水热釜, 200 °C 恒温反应 10 h, 自然冷却至室温。产物离心分离, 无水乙醇、去离子水交

替多次洗涤沉淀; 80 °C 真空干燥 10 h 得到红棕色前驱粉末; 马弗炉 350 °C 煅烧 2 h, 冷却研磨, 得到纯 ZnFe_2O_4 样品。

1.2.2 C/ ZnFe_2O_4 复合材料制备

称取 0.9 g 二水乙酸锌溶于 60 mL 乙二醇, 加入 0.63 g 葡萄糖(碳源)和 3.4 g 九水硝酸铁, 搅拌 30 min 得到混合前驱液。200 °C 水热反应 10 h, 冷却后离心、洗涤、80 °C 干燥 10 h 得到黄棕色含碳前驱粉末。将前驱粉末置于马弗炉 350 °C 煅烧, 分别保温 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h, 对应样品标记为 1-C/ZFO、2-C/ZFO、3-C/ZFO、4-C/ZFO、5-C/ZFO。

1.3 材料表征

扫描电子显微镜(SEM)观测样品微观形貌; X 射线能谱(EDS)分析样品元素种类、元素质量分数; X 射线衍射(XRD)分析晶体物相结构, 布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ 解析衍射数据; BET 氮气吸附-脱附测试获取比表面积、总孔体积等孔结构参数。

1.4 光催化性能测试

配置 5 mg/L 罗丹明 B 溶液作为模拟污染物, 取 50 mg 光催化剂加入 50 mL 罗丹明 B 溶液, 避光磁力搅拌 30 min, 实现吸附-脱附平衡。以加装滤光片的氙灯模拟可见光, 每隔 15 min 取样, 离心分离, 取上清液, 测定罗丹明 B 在 554 nm 处吸光度。根据朗伯-比尔定律, 降解率 $\eta = (1 - C/C_0) \times 100\%$ 。为吸附平衡后初始浓度, C 为光照后即时浓度。

2 结果与讨论

2.1 SEM 微观形貌分析

纯 ZnFe_2O_4 样品为颗粒状、类球形颗粒, 颗粒分布较为均匀, 局部轻微团聚, 结晶形貌完整。1-C/ZFO 呈现密集颗粒与片花状结构, 具备一定孔隙。2-C/ZFO 形成颗粒团聚体, 球状颗粒依附片状结构生长。3-C/ZFO 样品颗粒大小均一, 分散性最佳, 颗粒间隙丰富, 多孔特征最显著, 孔隙率高, 结构完整性好。当煅烧时间延长至 4 h、5 h, 样品团聚尺寸增大, 颗粒之间紧密堆积, 分散性下降, 多孔结构被压缩, 形貌趋于致密紧实。这说明在合适煅烧时间下, 葡萄糖热解生成无定形碳抑制颗粒过度团聚, 构建多孔结构; 煅烧时间过长, 碳组分被氧化去除, 颗粒发生烧结团聚, 孔道坍塌, 孔隙被堵塞。

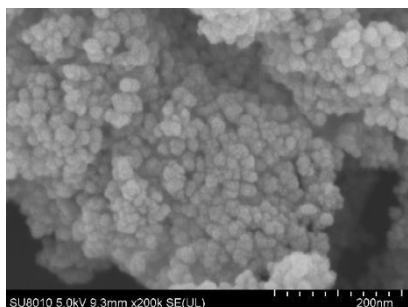


图 1 纯 ZnFe_2O_4 的 SEM

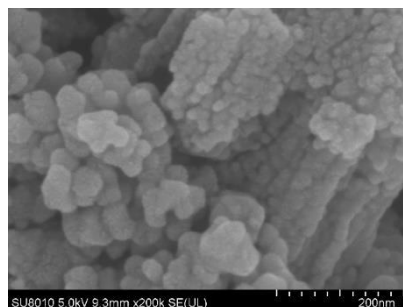


图 2 1-C/ZFO 的 SEM

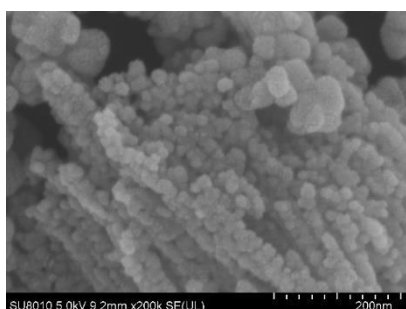


图 3 2-C/ZFO 的 SEM

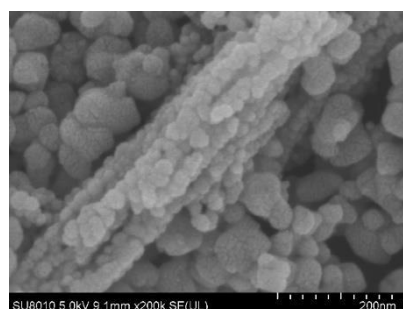


图 4 3-C/ZFO 的 SEM

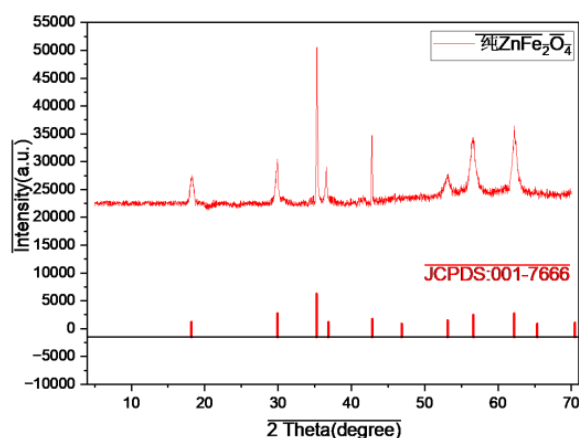


图 5 纯 ZnFe_2O_4 的 XRD

2.2 EDS 元素分析

各样品均检出 Zn、Fe、O 以及掺杂碳元素。1-C/ZFO 碳质量分数 8.71%，证实碳成功掺杂，以无定形均匀分布；2-C/ZFO 碳质量分数 5.68%，3-C/ZFO 碳质量分数 4.73%；随煅烧时间继续增加，4-C/ZFO 碳质量分数降至 0.45%；5-C/ZFO 碳仅为 0.068%。

随保温时间增加，样品内部无定形碳逐步被氧化消耗；煅烧 3 h 条件下碳保留量适中，可有效调控能带与表面缺陷；煅烧超过 3 h 后碳大量烧除，碳掺杂带来的改性效应基本消失。纯 ZnFe_2O_4 样品检测出微量碳，来源于制备溶剂乙二醇残留。

2.3 XRD 晶体结构分析

纯 ZnFe_2O_4 衍射峰与立方尖晶石 ZnFe_2O_4 标准卡片 JCPDS-82-1049 匹配，在 $2\theta=18.2^\circ$ 、 29.9° 、 35.2° 、 42.8° 、 56.6° 、 62.1° 分别对应 (111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面，峰形尖锐，结晶度良好。

全部 C/ ZnFe_2O_4 样品均保留 ZnFe_2O_4 特征衍射峰，衍射峰位置没有明显偏移，说明碳掺杂没有改变基体 ZnFe_2O_4 尖晶石晶体结构。在 $2\theta \approx 25^\circ$ 位置出现无定形碳的宽弥散峰；1-C/ZFO 碳宽峰强度最大，2-C/ZFO、3-C/ZFO 该宽峰逐步减弱；4-C/ZFO、5-C/ZFO 样品 25° 附近碳峰几乎消失，对应 EDS 碳含量急剧降低的实验结果，说明

延长煅烧时间, 样品中无定形碳不断氧化流失。

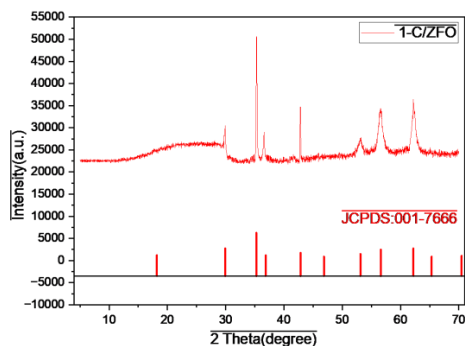


图6 1-C/ZFO 的 XRD

2.4 BET 比表面积与孔结构分析

表1 不同样品的比表面积与总孔体积

样品名称	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
纯 ZnFe_2O_4	45.15	0.286
1-C/ZFO	66.37	0.187
2-C/ZFO	78.39	0.296
3-C/ZFO	106.08	0.441
4-C/ZFO	34.97	0.276
5-C/ZFO	21.44	0.179

纯 ZnFe_2O_4 比表面积 $45.15 \text{ m}^2/\text{g}$ 。碳掺杂后, 随煅烧时间从 1 h 增加到 3 h, 样品比表面积、总孔体积持续上升, 3-C/ZFO 达到最大值 $106.08 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积 $0.441 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。煅烧继续延长至 4 h、5 h, 比表面积和孔体积快速下降, 低于纯 ZnFe_2O_4 。

适当煅烧时间下, 热解碳起到模板作用, 构筑多孔结构, 增大比表面积, 提供更多吸附与反应活性位点; 煅烧时间过久, 碳被氧化消耗, 颗粒烧结团聚, 孔道坍塌堵塞, 孔结构被破坏。

2.5 光催化降解罗丹明 B 性能

可见光照射降解罗丹明 B, 光照 120 min, 各样品降解率: 1-C/ZFO 为 62.7%, 2-C/ZFO 为 79.9%, 3-C/ZFO 达到 91.6%, 4-C/ZFO 为 87.4%, 5-C/ZFO 为 73.0%。

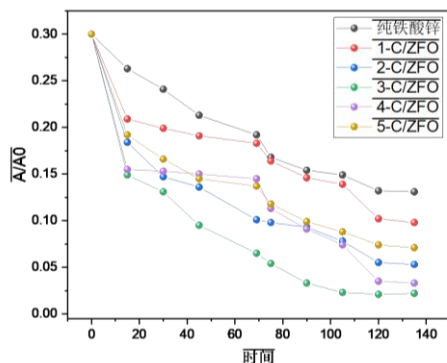


图7 不同煅烧时间的 C/ ZnFe_2O_4 光催化样品降解罗丹明 B 的吸光度

煅烧时间从 1 h 增加至 3 h, 降解效率逐步升高; 超过 3 h 之后催化性能下降。3-C/ZFO 催化活性最优。其原因来自两方面协同: ①最高比表面积与孔体积, 提供大量吸附位点, 有利于染料分子在催化剂表面富集; ②合适的碳掺杂量引入缺陷中间能级, 充当电子捕获陷阱, 有效抑制光生电子-空穴复合, 提升载流子利用效率。

煅烧时间太短 (1 h), 碳残留过高, 过量无定形碳会遮蔽活性位点; 煅烧时间过长 (4~5 h), 碳几乎烧尽, 失去掺杂改性效果, 同时颗粒团聚、比表面积下降, 因此光催化活性降低。

2.6 光催化机理分析

ZnFe_2O_4 受可见光激发, 价带电子跃迁至导带, 产生光生电子 e^- 与空穴 h^+ 。碳掺杂在基体内部引入氧空位和位于禁带中的缺陷能级, 该能级可以捕获光生电子, 减少电子-空穴复合概率, 延长载流子寿命。导带电子与表面 O_2 反应生成超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$; 价带空穴可以直接氧化有机污染物, 也可以氧化 H_2O 生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 。超氧自由基、羟基自由基、价带空穴共同作为活性氧化物种, 将罗丹明 B 逐步氧化分解为 CO_2 、 H_2O 小分子, 实现染料降解。

3 结论

本文采用一锅水热法, 以葡萄糖为碳源, 在 350°C 下调控煅烧保温时间, 制备系列 C/ ZnFe_2O_4 可见光响应光催化材料, 得到主要结论: (1) 碳掺杂不会破坏 ZnFe_2O_4 立方尖晶石晶体结构; 煅烧时间显著调控碳残留量、微观形貌与孔道结构。煅烧 3 h 得到的 3-C/ZFO 样品碳含量适中, 分散性好, 多孔结构发达, 比表面积高达 $106.08 \text{ m}^2/\text{g}$ 。煅烧时间过长, 无定形碳被氧化烧除, 颗粒团聚烧结, 孔道塌陷。(2) 可见光下降解罗丹明 B, 3-C/ZFO 样品 120 min 降解率 91.6%, 催化活性最优。高比表面积提供大量吸附位点, 碳掺杂引入缺陷能级抑制载流子复合, 二者协同提升光催化性能。(3) 碳掺杂改性存在最优煅烧时间窗口, 保温时间过短碳过量、保温时间过长碳大量流失都会造成光催化活性下降。

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目 (ZC2023055); 承德高新技术产业开发区科学技术局 2024 年度汇智领创空间项目 (HZLC2024017); 河北省高校创新创业教育教学改革研究与实践项目 (2025cxcy281); 2026 年河北民族师范学院国家级大学生创新训练计划项目 (11); 2026 年河北民族师范学院省级大学生创新训练计划项目 (20); 2026 年河北民族师范学院校级大学生创新训练计划项目 (8)。

[参考文献]

- [1]侯桂芹,李云凯,王晓燕.铁酸锌作为光催化剂的研究进展[J].材料导报,2018,32(1):51-57.
- [2]安庆锋,李红.ZnFe₂O₄光催化材料改性及在废水处理中的应用[J].中国陶瓷,2025,61(10):1-8.
- [3]刘振兴.ZnFe₂O₄光催化剂改性研究进展[J].化学工程师,2023,37(9):83-86.
- [4]罗锦华.铁酸锌复合光催化剂对水体四环素污染的修复研究 [D].长沙:中南林业科技大学,2023.
- [5]李青坤,王彪,王强,等.碳掺杂二氧化钛光催化性能的第一性原理研究 [J].黑龙江大学自然科学学报,2007(4):455-457.
- [6]左龙涛,李军,金央,等.ZIF-8 制备原位碳掺杂氧化锌及其光催化性能研究[J].无机盐工业,2022,54(1):101-108.
- [7]高静.苏虹霞,姜敏.一锅法合成过渡金属配合物及其光催化性能研究[J].化工技术与开发,2022,51(8):6-10.
- [8]Vázquez S J D F, Dewil R, Chaabane L, et al. Critical

insights on progress and prospects for emerging contaminants photocatalytic degradation with zinc ferrite (ZnFe₂O₄) heterojunctions [J]. Sustainable Materials and Technologies,2026(47):01816.

[9] Kouser A H, Kumar V E, Kamat V, et al. Photocatalytic degradation phenomena of methylene blue dye by ZnFe₂O₄ decorated with rGO nanocomposites under visible light irradiation [J]. Next Nanotechnology,2026(9):100342.

[10] Xu X, Xiao L, Jia Y, et al. Strong Visible Light Photocatalytic Activity of Magnetically Recyclable Sol-Gel-Synthesized ZnFe₂O₄ for Rhodamine B Degradation [J]. Journal of Electronic Materials,2018,47(1):536-541.

作者简介：郑文礼（1968—），男，河北平泉人，河北民族师范学院物理与电子工程学院教授，硕士，主要从事近代物理实验教学和半导体光催化材料研究工作；*通信作者：张恒强，河北民族师范学院，化学与化工学院，教授。