

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.04.006

## g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O 异质催化剂的制备与可见光催化活性

李颖, 丁竹, 聂学童, 陶莹

(天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

**摘要:** 为了解决常规氧化锌光催化剂能带隙宽、量子产率低、稳定性差等缺陷, 以 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 为基底、以 ZnO 作为金属源在 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 表面原位生长类沸石咪唑酯框架-8(ZIF-8), 经高温煅烧后制得具有高稳定性和可见光催化活性的 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O 异质催化剂; 采用 TEM、XRD、UV-DRS、瞬态光电流等测试方法对实验材料进行分析表征, 并将 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O 用于水环境中亚甲基蓝有机物的可见光催化降解。结果表明: g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 和 ZIF-8 的引入不仅使材料的光吸收能带隙变窄, 而且显著提高了瞬态光电流响应信号, 有效抑制了光生电子与空穴对的重组, 从而增强了材料的光催化性能, g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O 对亚甲基蓝的可见光降解率达到了 98.45%。

**关键词:** 类石墨碳化氮; 金属有机骨架材料; ZIF-8; 可见光催化; 有机污染物

中图分类号: TQ139.2; TQ426.64 文献标志码: A 文章编号: 1671-024X(2024)04-0030-06

### Preparation and visible light photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O heterojunction catalyst

LI Ying, DING Zhu, NIE Xuotong, TAO Ying

(School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** In order to address the defects of conventional ZnO photocatalysts such as wide energy band gap, low quantum yield and poor stability, ZIF-8 was grown in situ on the surface of g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> with g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> as the substrate and ZnO as a metal source, and g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O heterogeneous catalysts with high stability and visible photocatalytic activity were fabricated after high temperature calcination. The experimental materials were characterized analytically using TEM, XRD, UV-DRS, transient photocurrent and g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O was used for the visible photocatalytic degradation of methylene blue organics in aqueous environment. The results show that the introduction of g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> and ZIF-8 leads to a narrowing of the optical absorption energy band gap, an enhancement of the transient photocurrent response signal, and a reduction of the photogenerated electron-hole pairs in the material. The visible light degradation rate of methylene blue catalyzed by g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O reached 98.45%.

**Key words:** graphite-like nitrogen carbide; metal-organic frameworks; ZIF-8; visible light catalysis; organic pollutants

金属有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs) 材料由于具有特殊的骨架结构、高热稳定性和高比表面积等特性, 被广泛应用于气体分离、超级电容器、传感、催化等研究领域<sup>[1-4]</sup>。MOFs 材料是将含金属的二级结构单元与有机配体通过强配位键连接在一起, 形成高度多孔的结晶框架<sup>[5-7]</sup>。其中锌基 MOFs 被认为是一种优秀的光催化降解材料, 能够应用于工业废水中有机染料的光催化降解<sup>[8-10]</sup>。然而, 许多 MOFs 材料在与水分子相互作用时并不稳定, 同时表现出较宽的能带隙结构, 限制了其在可见光催化领域的应用。

ZnO 作为一种半导体光催化剂, 因具有独特的光学性能、光子结合能大、制备方法简单等优势, 已逐渐成为 TiO<sub>2</sub> 的替代品, 应用于水环境中有机污染物的治理与防护<sup>[11-12]</sup>。然而, 传统 ZnO 催化剂具有比表面积较低、活性位点不足、光生电子-空穴对易复合等缺陷, 限制了其在水环境领域的实际应用。为了克服这些缺陷, 研究人员常将其与功能化材料复合, 或将锌基 MOFs 高温煅烧形成异质复合光催化剂材料。通过调整复合材料的能带间隙, 来提高其光催化效率<sup>[13-15]</sup>。

另一方面, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 是一种稳定性好、无毒、可见光

收稿日期: 2023-02-27 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22078246); 天津市大学生创新训练计划项目(202210058051)

通信作者: 李颖(1979-), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为功能性 MOFs 材料的制备与应用。E-mail: ly@tiangong.edu.cn

信号响应强,并与石墨具有相似二维片层结构的碳化氮材料<sup>[16-18]</sup>。通常利用不同功能材料对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面进行修饰改性或在其表面形成氮缺陷的方式来设计合成高催化活性的功能化复合光催化剂,其中 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 MOFs 复合材料的光催化性能已被广泛报道。例如, ZIF-9(Co)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (ZIF 为类沸石咪唑框架)在高效吸附和光催化还原 CO<sub>2</sub> 方面表现出优异性能<sup>[19]</sup>。UiO-66(Zr)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[20]</sup>具有高效的异质结构,被应用于光催化制氢领域。ZIF-8(Zn)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 是一种双功能材料,能够对四环类药物进行高效光催化降解<sup>[21]</sup>。ZIF-NC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料在可见光照射下,对水环境中双酚 A 的光催化活性表现出增强效应<sup>[22]</sup>。本文首先采用镁热脱氮法制备含有缺陷结构的 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 材料, g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 表面含有的氮缺陷结构能够使其吸收光带隙变窄,可见光催化活性得到有效提高。并在 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 表面原位生长 ZIF-8,由此改善常规 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 材料的能带隙结构。再通过高温煅烧得到表面含有与 MOFs 骨架结构相似的 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O 异质催化剂。最后将合成的 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O 异质催化剂应用于水环境中有机污染物的治理与防护,进一步探究该催化剂的可见光催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和仪器

试剂:氢氧化锂(90%,分析纯)、乙酸锌(99.99%,分析纯)、2-甲基咪唑(98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三聚氰胺(99.9%)、镁粉(99.99%),阿法埃莎化学有限公司。

仪器: SX-G07132 型管式炉,天津中环实验电炉有限公司; UV-3600 型紫外-可见分光光度计、XRD-6000 型 X-射线衍射仪,日本岛津公司; TMG260-300 型透射电子显微镜,美国 Nicolet 公司; V3 型电化学工作站,美国普林斯顿公司; K-alpha 型 X 射线光电子能谱仪,美国 Thermofisher 公司。

### 1.2 实验材料制备

(1) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备: 首先将 4.5 g 三聚氰胺放入管式炉中加热,在 550 °C 下高温热解 4 h,得到黄色块状物质。将该物质用玛瑙研钵研磨成粉末后置于陶瓷坩埚,在 500 °C 下热解 3 h,最后得到淡黄色的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

(2) g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 的制备: 1 g g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 0.1 g 镁粉混合均匀放入陶瓷坩埚。氩气保护下,于 750 °C 的管式炉中煅烧 2 h,得到黑色粉末。将黑色粉末用 0.5 mol/L 的冰乙酸洗涤 5 次,除去副产物氮化镁与未反应的镁粉,真空干燥后得到 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>。

(3) g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@ZnO 的制备: 将 50 mg g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>、20 mg ZnO 加入到 50 mL 的无水乙醇中超声分散 2 h,真空干燥后得到 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@ZnO。

(4) g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@ZIF-8 的制备: 将 10 mg g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@ZnO、40 mg 2-甲基咪唑加入到 13.5 mL 二甲基甲酰胺(DMF)和 2.5 mL 超纯水混合溶剂中,60 °C 下反应 2 h,真空干燥后得到 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@ZIF-8。

(5) g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O 的制备: 首先将装有一定质量 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@ZIF-8 的陶瓷坩埚置入管式炉中,氮气保护下于 450 °C 煅烧 1 h,然后在空气氛围中 350 °C 下继续煅烧 3 h。最后洗涤数次,真空干燥后得到 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O。

### 1.3 实验材料的测试与表征

(1) 使用 TMG260-300 型透射电子显微镜表征实验材料的微观结构; 使用 XRD-6000 型 X-射线衍射仪表征实验材料的晶体结构,角度范围为 10°~90°; 使用 K-alpha 型 X 射线光电子能谱仪表征实验材料的表面元素组成; 使用 UV-3600 型紫外-可见分光光度计测试实验样品吸收可见光能量后的电子能级变化过程; 使用 V3 型电化学工作站对实验样品进行光电流响应测试。

(2) 首先,取出 5 mg 实验制备的各种光催化剂材料于 250 mL 烧杯中,再分别加入 100 mL 水以及 1 mL (1 mg/mL) 的亚甲基蓝溶液,黑暗条件下超声 20 min,使其均匀分散。然后,继续在黑暗条件下磁力搅拌 1 h,以达到亚甲基蓝和各种催化剂之间的吸附-解吸附平衡。最后,在可见光照射条件下进行光催化降解反应,每间隔 4 min 用注射器取样 2~3 mL,测试溶液中所含亚甲基蓝的浓度,计算出各种光催化材料的催化效率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TEM 图分析

图 1 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@ZIF-8 和 C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O 的 TEM 图。

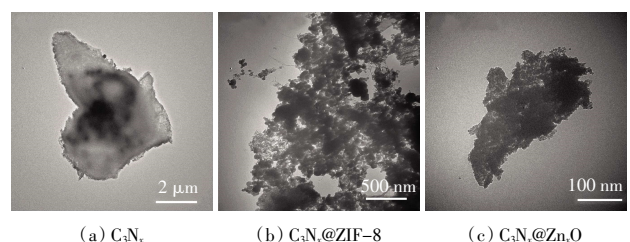


图 1 材料的 TEM 图

Fig.1 TEM of materials

从图 1 中可以看出, g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 为二维薄片层结构,

透光性良好。 $g-C_3N_4@ZIF-8$  表面分布着菱形正十二面体的 ZIF-8, 初步说明 ZIF-8 原位生长于  $g-C_3N_4$  表面。高温煅烧后, ZIF-8 的结构发生部分坍塌, 逐渐转化为  $Zn_xO$ , 均匀分布在  $g-C_3N_4@Zn_xO$  表面。

## 2.2 XRD 谱图分析

图 2 为  $g-C_3N_4@ZIF-8$  和  $C_3N_4@Zn_xO$  的 XRD 谱图。由图 2 可见,  $C_3N_4@ZIF-8$  谱线在  $2\theta=7.14^\circ$ 、 $10.34^\circ$ 、 $12.68^\circ$ 、 $14.64^\circ$ 、 $16.38^\circ$ 、 $17.96^\circ$ 、 $22.08^\circ$ 、 $24.38^\circ$ 、 $26.62^\circ$  处出现了 ZIF-8 的各晶面衍射峰, 证实通过有机配体二甲基咪唑的溶剂刻蚀作用,  $g-C_3N_4$  表面原位生长了 ZIF-8, ZIF-8 具有高度结晶结构, 并与标准模拟曲线中的衍射峰位置完全对应。高温热处理后,  $C_3N_4@Zn_xO$  谱线上 ZIF-8 的各晶面衍射峰消失, 而在  $2\theta=32.1^\circ$ 、 $34.9^\circ$ 、 $36.0^\circ$ 、 $47.5^\circ$  处出现的特征峰, 分别归于 ZnO 晶型结构中的 (100)、(002)、(101) 和 (102) 晶面, 与 ZnO (PDF#01-070-80727) 的衍射峰位置完全对应。说明  $g-C_3N_4@ZIF-8$  经过高温煅烧 ZIF-8 逐渐转化为  $Zn_xO$ , 再次证明  $g-C_3N_4@Zn_xO$  异质催化剂的成功制备。

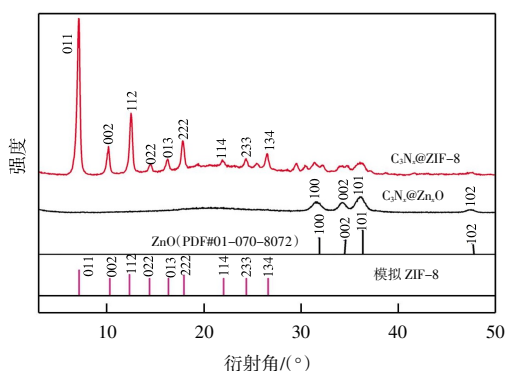


图 2 材料的 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of materials

## 2.3 XPS 谱图分析

图 3 为  $g-C_3N_4$  和  $C_3N_4$  的 N 1s 谱图。由图 3 可知,  $g-C_3N_4$  中的 N 1s 存在石墨氮 (Graphite N) 和吡咯氮 (Pyrilene N) 2 种类型, 与碳的结合方式包括主要的 C—N 键和少量的 C=N 键。但随着 N 元素含量的减少, 石墨氮含量的降低,  $g-C_3N_4$  中的 N 1s 逐渐出现强于吡咯氮的吡啶氮 (Pyridine N) 类型, 与碳的结合方式主要为 C=N 键。由此说明经过镁热脱氮处理成功在  $g-C_3N_4$  表面形成 N 缺陷, 吡啶氮 (Pyridine N) 的出现有利于材料表面电荷的传递。

## 2.4 UV-DRS 谱图分析

光催化剂能带隙的宽窄变化不仅决定了催化剂本身的氧化还原能力, 更是判断其能否吸收可见光的关键, 对  $g-C_3N_4$  和  $C_3N_4@Zn_xO$  进行了 UV-DRS 测试分析。通过 Tauc-plot 方法计算出催化剂相应的能带隙

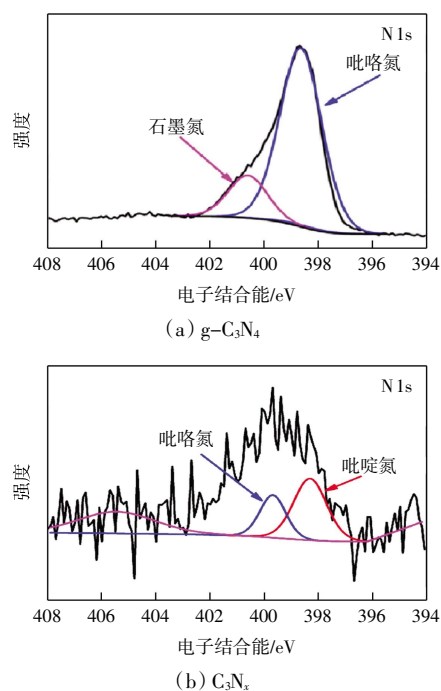


图 3 材料的 N 1s 谱图

Fig.3 N 1s image of the material

$E_g$ , 见公式(1):

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中:  $\alpha$  为光吸收系数, 与测得的吸光度 Abs 呈正比;  $h$  为普朗克常数;  $\nu$  为入射光频率;  $A$  为材料的特性常数。

图 4 为  $g-C_3N_4@ZIF-8$  和  $C_3N_4@Zn_xO$  的 UV-DRS 谱图。

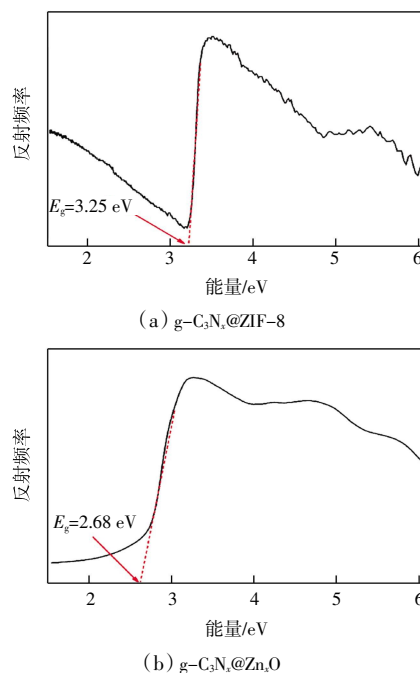


图 4 材料的 UV-DRS 谱图

Fig.4 UV-DRS pattern of materials

由图 4 可知,  $C_3N_x$  的能带间隙为 3.25 eV, 其表面

负载 Zn<sub>x</sub>O 之后的 C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O 能带间隙降低为 2.68 eV,对可见光响应范围增大。这说明 Zn<sub>x</sub>O 的引入显著降低了 C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 的能带隙,可有效增加异质催化剂对可见光的吸收利用率。

### 2.5 瞬态光电流谱图分析

为了更好地验证催化剂的电子转移速率,对实验合成的 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@ZnO、g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@ZIF-8 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O 进行了瞬态光电流测试,结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着时间的延长,在开关可见光源四次循环下,各种光催化剂均表现出不同的瞬时光电流响应信号。光电流强度顺序依次为 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub><g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@ZnO<g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@ZIF-8<g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O,这说明异质界面的形成促进了复合光催化剂光生载流子的分离效率,有助于提高光催化剂的可见光响应能力。

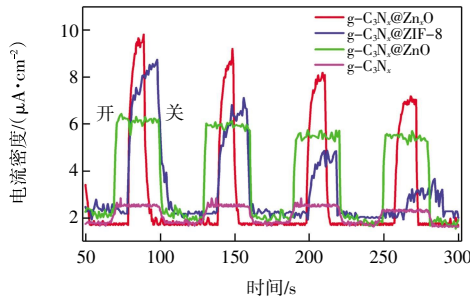
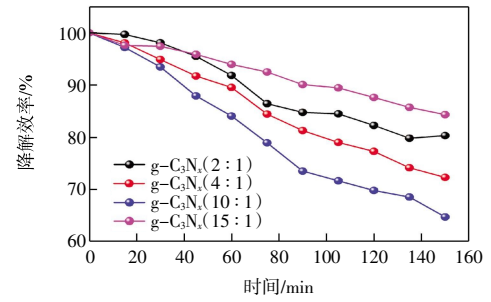


图 5 材料的瞬态光电流谱图

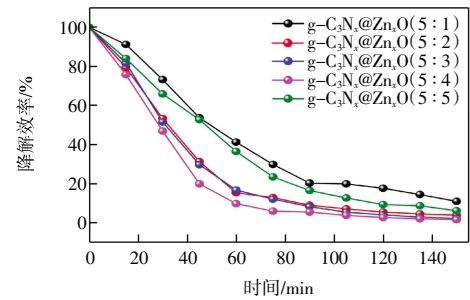
Fig.5 Transient photocurrent pattern of materials

### 2.6 实验材料的可见光催化性能分析

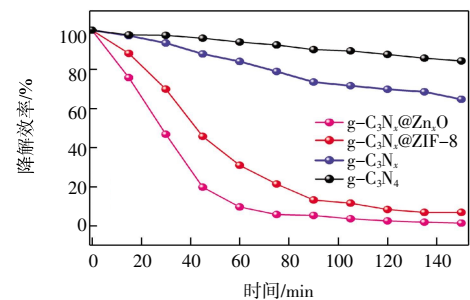
图 6 为不同实验材料的可见光催化性能。由图 6 (a) 可以看出, 镁粉不同掺入量脱氮处理后的 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 催化剂对亚甲基蓝表现出不同的可见光催化活性。随着 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 掺入量的增加, 可见光降解亚甲基蓝的效率随之增加, 当 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Mg=10: 1 时, 降解效率最高。说明 C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 表面氮缺陷的形成提高了常规 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的可见光催化性能。由图 6(b) 可知, C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 表面 ZnO 不同负载量形成的 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O 异质催化剂对亚甲基蓝均表现出一定的可见光催化活性。随着光催化反应时间的延长, 各种催化剂对亚甲基蓝的光催化降解效率增加。当 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>: ZnO=5: 4 时, g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O 异质催化剂对亚甲基蓝的光催化效率最高, 达到 2.5 h 之内降解 98.45%。由图 6(c) 可以看到, 实验过程所合成的各种光催化剂对亚甲基蓝均表现出不同的可见光催化活性。g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 的催化活性略高于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 说明镁粉脱氮形成的 N 空位, 可以作为光生电子的位点, 有效抑制了光生电子和空穴的复合, 增强了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对可见光的吸收。g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 表面负载 ZIF-8 形成的 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@ZIF-8 复合光催化剂的活性明显优于 g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>, 说明 ZIF-8 具有的高比



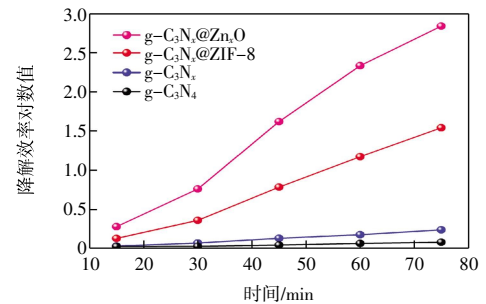
(a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 Mg 不同比例脱氮处理的可见光催化性能



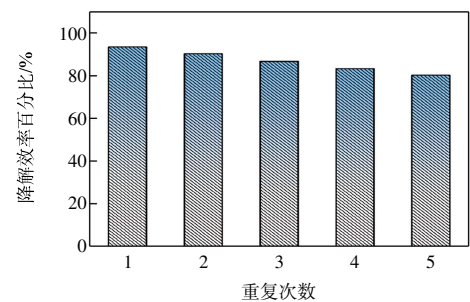
(b) g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 与 ZnO 不同比例的可见光催化性能



(c) 不同催化剂的可见光催化性能



(d) 不同催化剂可见光性能的动力学分析



(e) g-C<sub>3</sub>N<sub>x</sub>@Zn<sub>x</sub>O 异质催化剂的可见光重复性

图 6 不同材料的催化性能

Fig.6 Catalytic properties of different materials

表面积与规则的孔道结构,有助于光生载流子在催化剂表面的传递,进而提高了催化剂的可见光活性,与瞬态光电流分析结果一致。 $g-C_3N_x@Zn_xO$  异质催化剂具有紧密界面间的相互协同作用,促使  $g-C_3N_x@Zn_xO$  所产生的光生电子-空穴对的复合效率降低,光生电子-空穴对的寿命被延长,该复合光催化剂对水环境中亚甲基蓝的可见光催化活性最高。

此外,依据一级动力学方程(公式(2))对各种光催化剂的降解效率进行了动力学曲线拟合分析,探究其对亚甲基蓝溶液光催化反应的动力学特性,结果如图 6(d)所示。公式(2)为:

$$\ln(C/C_0) = kt \quad (2)$$

从图 6(d)中可以看出,各种光催化剂降解亚甲基蓝的过程均符合一级动力学方程,呈现出良好的线性关系,说明亚甲基蓝在光催化剂表面的吸附过程属于物理吸附。图中各种光催化剂降解速率常数  $k$  值由小到大依次为  $g-C_3N_4(0.00124 \text{ min}^{-1}) < g-C_3N_x(0.00176 \text{ min}^{-1}) < g-C_3N_x@ZIF-8(0.01152 \text{ min}^{-1}) < g-C_3N_x@Zn_xO(0.02356 \text{ min}^{-1})$ 。光催化剂的动力学曲线拟合分析再次证明, $g-C_3N_x@Zn_xO$  光催化剂介质之间形成的异质界面是构筑高效可见光催化剂的有效途径。

MOFs 材料的水稳定性是实现催化剂应用的重要因素。为了评估  $g-C_3N_x@Zn_xO$  异质光催化剂的可重复利用性,本实验对回收的  $g-C_3N_x@Zn_xO$  进行了循环 5 次的光催化反应测试。由图 6(e)可以看到, $g-C_3N_x@Zn_xO$  进行 5 次实验后依旧保持较高的光催化活性,其对亚甲基蓝的降解效率仅降低了 8.7%。这说明实验所设计、合成的异质复合光催化剂具有优异的光稳定性和可重复实用性。

### 3 结 论

采用镁热脱氮处理制备了表面含有氮缺陷的  $g-C_3N_x$  载体。选择 ZnO 为晶种在  $g-C_3N_x$  表面原位生长 ZIF-8,经过高温煅烧可控构筑了  $g-C_3N_x@Zn_xO$  异质光催化剂,考察了催化剂的形貌结构和催化性能,结果表明:

(1)  $g-C_3N_x$  依旧保持  $g-C_3N_4$  的层状结构,厚度较薄、透光性更好。当  $g-C_3N_4 : Mg = 10 : 1$  时,镁粉脱氮效果最佳; $g-C_3N_x : ZnO = 5 : 4$  时, $g-C_3N_x@Zn_xO$  异质催化剂的结构最规整、结晶度最高、瞬态光电流响应信号最强、电子传输性能最佳。

(2)  $g-C_3N_x@Zn_xO$  异质光催化剂的可见光活性优于  $g-C_3N_4$ 、 $C_3N_x$  和  $g-C_3N_x@ZIF-8$ ,其在光催化最佳反应条件(亚甲基蓝质量浓度 10 mg/L;催化剂用量 5 mg;反应体系 100 mL)下对亚甲基蓝的降解效率为 98.45%。

### 参考文献:

- [1] QUIJIA C R, LIMA C, SILVA C, et al. Application of MIL-100(Fe) in drug delivery and biomedicine[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2021, 61: 102217.
- [2] WAN J, WANG L, XU W, et al. Preparation of N and Ce Co-doped MIL-101(Fe) heterogeneous catalysts for efficient electro-Fenton oxidation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 56(1): 37-51.
- [3] WANG X Y, XU W S, GU J G, et al. MOF-based fibrous membranes adsorb PM efficiently and capture toxic gases selectively[J]. Nanoscale, 2019, 11(38): 17782-17790.
- [4] LAI Y X, WANG F, ZHANG Y M, et al. UiO-66 derived N-doped carbon nanoparticles coated by PANI for simultaneous adsorption and reduction of hexavalent chromium from waste water[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122069.
- [5] ZHANG L H, ZHU Y, LEI B R, et al. Trichromatic dyes sensitized HKUST-1 (MOF-199) as scavenger towards reactive blue 13 via visible-light photodegradation[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2018, 94: 27-33.
- [6] GU Y L, LUO H S, XU W, et al. Fabrication of MOF-808(Zr) with abundant defects by cleaving Zr-O bond for oxidative desulfurization of fuel oil[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 105: 435-445.
- [7] BISWAS S, LAN Q C, XIE Y, et al. Label-free electrochemical immunosensor for ultrasensitive detection of carbohydrate antigen 125 based on antibody-immobilized biocompatible MOF-808/CNT[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(2): 3295-3302.
- [8] 韩娜,张浩然,张雅琪,等.  $TiO_2@ZIF-8-HP(AN-MA)$  光催化膜的制备及其性能[J]. 天津工业大学学报, 2021, 40(3): 1-9.  
HAN N, ZHANG H R, ZHANG Y Q, et al. Preparation of  $TiO_2@ZIF-8-HP(AN-MA)$  photocatalysis membrane and its performance[J]. Journal of Tiangong University, 2021, 40(3): 1-9 (in Chinese).
- [9] 何芳,丁佳威,张震. 碳纤维表面 ZnS/ZnO 纳米阵列结构调控及宽频微波吸收性能[J]. 天津工业大学学报, 2022, 41(6): 15-22.  
HE F, DING J W, ZHANG Z. ZnS/ZnO nano-array structure control on carbon fibers surface and broadband microwave absorption performance[J]. Journal of Tiangong University, 2022, 41(6): 15-22 (in Chinese).
- [10] FENG Y, LU H Q, GU X L, et al. ZIF-8 derived porous N-doped ZnO with enhanced visible light-driven photocatalytic activity[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2017, 102: 110-114.
- [11] 韩娜,寇晓慧,张雅琪,等. PPS/ $TiO_2$  复合纤维膜的制备及其对亚甲基蓝染料的降解[J]. 天津工业大学学报, 2021, 40(6): 8-13.  
HAN N, KOU X H, ZHANG Y Q, et al. Preparation of PPS/ $TiO_2$  composite fiber membrane and its degradation of methylene blue dye[J]. Journal of Tiangong University, 2021, 40(6):

- 8-13 (in Chinese).
- [12] LIU X, DANG R, DONG W J, et al. A sandwich-like heterostructure of TiO<sub>2</sub> nanosheets with MIL-100(Fe): A platform for efficient visible-light-driven photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 506-513.
- [13] RAMASUBBU V, RAM KUMAR P, CHELLAPANDI T, et al. Zn(II) porphyrin sensitized (TiO<sub>2</sub>@Cd-MOF) nanocomposite aerogel as novel photocatalyst for the effective degradation of methyl orange (MO) dye[J]. *Optical Materials*, 2022, 132: 112558.
- [14] 阮艳莉, 查煜澄, 张萌. 有机金属框架衍生物的制备及其在锂硫电池隔膜改性中的应用[J]. *天津工业大学学报*, 2020, 39(5): 56-60.  
RUAN Y L, ZHA Y C, ZHANG M. Preparation of organometallic framework derivatives and its application in separator modification of lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Tiangong University*, 2020, 39(5): 56-60 (in Chinese).
- [15] 阮艳莉, 王天宇, 顾祥顺. MnO@N-C 双功能氧电极催化剂的制备与电化学性能[J]. *天津工业大学学报*, 2022, 41(5): 27-32.  
RUAN Y L, WANG T Y, GU X S. Preparation and electrochemical performance of MnO@N-C bifunctional oxygen electrode catalysts[J]. *Journal of Tiangong University*, 2022, 41(5): 27-32 (in Chinese).
- [16] 周存, 马悦. 氮掺杂二氧化钛的制备及性能[J]. *天津工业大学学报*, 2019, 38(4): 30-36.  
ZHOU C, MA Y. Preparation and properties of nitrogen doped titanium dioxide[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2019, 38(4): 30-36 (in Chinese).
- [17] HUANG W, LIU W, YANG Z, et al. MIL-88A anchoring on different morphological g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced Fenton performance [J]. *Microporous Mesoporous Mat*, 2022, 329: 111531.
- [18] DU X D, YI X H, WANG P, et al. Enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction and diclofenac sodium degradation under simulated sunlight irradiation over MIL-100(Fe)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(1): 70-79.
- [19] WANG S B, LIN J L, WANG X C. Semiconductor-redox catalysis promoted by metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2014, 16(28): 14656-14660.
- [20] WANG R, GU L N, ZHOU J J, et al. Quasi-polymeric metal-organic framework UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(10): 1500037.
- [21] WANG C C, YI X H, WANG P. Powerful combination of MOFs and C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced photocatalytic performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247: 24-48.
- [22] GONG Y, ZHAO X, ZHANG H, et al. MOF-derived nitrogen doped carbon modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructure composite with enhanced photocatalytic activity for bisphenol a degradation with peroxy monosulfate under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 233: 35-45.

#### 本文引文格式:

- 李颖, 丁竹, 聂学童, 等. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Zn<sub>3</sub>O 异质催化剂的制备与可见光催化活性[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(4): 30-35.
- LI Y, DING Z, ZHU X T, et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Zn<sub>3</sub>O heterojunction catalyst[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(4): 30-35 (in Chinese).

(上接第 29 页)

- 产业用纺织品, 2015, 33(6): 25-28.  
HAN Q H, YANG C Y. The creep performance analysis of two-dimensional braided aramid fiber cored rope[J]. *Technical Textiles*, 2015, 33(6): 25-28 (in Chinese).
- [17] 朱德举, 张晓彤, 张怀安. 动态拉伸载荷下应变率和温度对 Kevlar 49 芳纶纤维布增强环氧树脂复合材料力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(3): 459-468.  
ZHU D J, ZHANG X T, ZHANG H A. Effects of strain rate and temperature on mechanical properties of Kevlar 49 aramid fabric reinforced epoxy polymers under dynamic tensile loading[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(3): 459-468 (in Chinese).
- [18] 钱咸彧, 吴清基, 阮毛娣. 芳纶 1414 无规取向声速值(Cu)的确定[J]. *纺织特品技术*, 1985, 3(6): 28-30, 27.  
QIAN X Y, WU Q J, RUAN M D. Determination of velocity of sound (Cu) in random orientation of aramid 1414[J]. *Technical Textiles*, 1985, 3(6): 28-30, 27 (in Chinese).
- [19] 闫荣江. 结晶聚合物的单轴拉伸和取向态结构 I 拉伸结晶聚合物的形变机理[J]. *高分子通报*, 1993(4): 230-233.  
YAN R J. Structure of crystalline polymers oriented by uniaxially drawing I. deformation mechanism of drawn crystalline polymers[J]. *Polymer Bulletin*, 1993(4): 230-233 (in Chinese).
- [20] 杨文良, 张长香, 彭涛, 等. 塑化拉伸对芳纶 III 结构性能的影响[J]. *合成纤维*, 2016, 45(2): 45-47.  
YANG W L, ZHANG C X, PENG T, et al. The influence of plasticizing stretch on the structure and performance of aramid III[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2016, 45(2): 45-47 (in Chinese).

#### 本文引文格式:

- 宋俊, 石宇飞, 章琳玲, 等. 芳纶编织物在高载荷下的使用寿命预测[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(4): 24-29, 35.
- SONG J, SHI Y F, ZHANG L L, et al. Prediction of service life of aramid woven fabric under high load[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(4): 24-29, 35 (in Chinese).