

## g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合材料制备及可见光催化性能

李 娜<sup>1</sup> 王 茗<sup>\*,1</sup> 赵北平<sup>1</sup> 曹雪丽<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西有色金属及特色材料加工国家重点  
实验室培育基地, 桂林 541004)

(<sup>2</sup> 桂林理工大学理学院, 桂林 541004)

**摘要:** 利用原位沉积法将 BiOBr 纳米片生长到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面, 制得 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr p-n 型异质结复合光催化剂。采用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、透射电子显微镜(TEM)、紫外可见漫反射(UV-Vis-DRS)和荧光光谱(PL)等测试对光催化剂结构和性能进行表征。通过可见光辐照降解甲基橙水溶液检测评估复合光催化剂光催化活性。研究结果表明: 复合光催化剂由 BiOBr 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 两相组成, BiOBr 纳米片在片状 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面快速形核生长形成面-面复合结构。相比于纯相 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合材料具有更强可见光吸收能力, 吸收带边红移。在可见光辐照 100 min 后, 性能最佳的 2:8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂光催化活性分别是纯相 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr 的 1.8 和 1.2 倍, 经过 4 次循环实验后, 其降解率仍达 84%, 说明复合结构光催化剂催化性能和稳定性增强。复合光催化剂的荧光强度显著降低, 说明光生载流子复合得到了有效抑制。复合光催化剂催化性能的提高归因于 p-n 型异质结促进电荷有效分离、抑制电子-空穴复合和吸收光波长范围的扩展, 相比单一成分材料具有更好的催化活性和稳定性。自由基捕获实验证明, 可见光降解甲基橙光催化过程中的主要活性成分为空穴, 并据此提出了可能的光催化机理。

**关键词:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; BiOBr; 复合材料; 可见光催化

**中图分类号:** O643.36

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-4861(2016)06-1033-08

**DOI:** 10.11862/CJIC.2016.134

## g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr Composites: Synthesis and High Photocatalytic Performance under Visible-Light Irradiation

LI Na<sup>1</sup> WANG Ming<sup>\*,1</sup> ZHAO Bei-Ping<sup>1</sup> CAO Xue-Li<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guangxi Ministry-Province  
Jointly-Constructed Cultivation Base for State Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured  
Materials, Guilin, Guangxi 541004, China)

(<sup>2</sup>College of Science, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

**Abstract:** A novel p-n heterojunction composite photocatalyst of graphitic carbon nitride-BiOBr (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr) fabricated by deposition of BiOBr nanoflakes on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> surface were presented. The structures and properties of as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis diffuse reflection spectroscopy (DRS) and photoluminescence (PL). The photocatalytic activity was evaluated by degradation of methyl orange (MO) aqueous solution under visible-light irradiation. The study results show that the composite photocatalysts were consisted of two components of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and BiOBr, and the BiOBr nanoflakes can be rapidly deposited on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sheet surface. In comparison with pure BiOBr and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr

收稿日期: 2015-11-26。收修改稿日期: 2016-03-23。

广西自然科学基金(No. 2015GXNSFAA139278, 2013GXNSFBA019013)资助项目。

\*通信联系人。E-mail: 2007034@glut.edu.cn, Tel: +86-773-5896672

composite photocatalysts shows more absorption intensity within the visible light range and the sorption edge shifts to lower energy direction. The optimum photocatalytic activity of the 2:8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr composite sample was 1.8 and 1.2 times as high as those of individual g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and BiOBr after 100 minutes irradiation with visible light. After reusing 4 cycles, the photodecomposition rate of MO still remains 84%, which proves the enhancement of photocatalytic activity and stability of the composite photocatalyst. The PL emission intensity of the composite photocatalyst decreased remarkably due to the suppression of photogenerated charges recombination. The enhancement in both photocatalytic performance and stability was induced by a synergistic effect, including the improved charge separation efficiency of the photoinduced electron-hole pair at the interface of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and BiOBr, the inhibition of photoinduced charge recombination and the extension of the absorption bands comparing with the sole component. A series of radical trapping experiments demonstrate that the holes should be the main active species in MO photodegradation and a possible photocatalytic mechanism is proposed.

**Keywords:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; BiOBr; composite materials; visible light responded photocatalysts

## 0 引言

自 1972 年 Honda Fujishima 发现 TiO<sub>2</sub> 半导体电极光催化分解水现象以来, 半导体光催化材料得到了广泛关注和飞速发展<sup>[1]</sup>。到目前为止, 大多数的研究聚焦于 TiO<sub>2</sub>, 这主要是由于 TiO<sub>2</sub> 具有抗光腐蚀性强、化学稳定性好、无毒廉价等优点。然而, TiO<sub>2</sub> 禁带宽度为 3.2 eV, 属宽带隙半导体, 只能吸收占太阳光谱 3%~5%、波长小于 390 nm 的紫外光, 这一缺点限制了 TiO<sub>2</sub> 的广泛应用<sup>[2]</sup>。因此, 探索可见光应用的新型光催化材料逐渐成为研究者关注的重点。

最近, 石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)材料逐渐引起研究者的广泛关注。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 是一种带宽约为 2.7 eV 的非金属聚合物型光催化剂, 对可见光有较好的吸收能力, 并且具有较高的热稳定性、化学稳定性和廉价无污染等优势<sup>[3]</sup>。这使得 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在光解水制氢和降解有机污染物等方面具有广泛的应用前景。然而, 单体 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料由于表面缺陷较多, 其光生电子空穴的复合率较高, 导致光催化性能较差<sup>[4]</sup>。为了解决上述问题, 研究者们采取了一些策略, 例如过渡金属元素掺杂<sup>[5]</sup>, 制备多孔结构 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[6]</sup>, 以及与半导体复合<sup>[7]</sup>等。将 2 种半导体材料复合形成异质结结构, 是减少光生载流子复合率的有效策略。到目前为止, 已经报道了一些 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基异质结复合光催化剂, 例如 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub><sup>[8]</sup>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ZnO<sup>[9]</sup>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-CdS<sup>[10]</sup>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub><sup>[11]</sup>和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TaOH<sup>[12]</sup>等。以上复合体系光催化剂的催化活性比单体材料都有不同程度的提高, 这归因于光生载流子的有效分离和迁移。根据 2 种半

导体的能带结构, 通常会形成 3 种结构异质结, 其中 II 型异质结被认为是促进电荷有效分离的最佳能级匹配结构。在 II 型异质结中, 电子从一种半导体转移到另一种半导体, 同时, 空穴也向相反的方向迁移<sup>[13]</sup>。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的导带(CB)和价带(VB)位置分别为 -1.12 eV 和 1.58 eV<sup>[14]</sup>, 而 BiOBr 的导带(CB)和价带(VB)分别 0.30 eV 和 3.06 eV<sup>[15]</sup>, 二者的能带结构非常匹配, 即 BiOBr 被认为是最适合与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形成 II 型异质结的材料之一。

本论文采用原位沉积法将 BiOBr 纳米片生长到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面制得 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂。对合成的光催化剂进行了结构、形貌和光学性能表征, 并以甲基橙为模拟污染物评估了复合光催化剂的光催化降解能力。实验结果表明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr 两相成分共存并且具有紧密接触界面, 形成了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 面接触的异质结结构。除此之外, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 异质结较好的能带匹配结构确保了复合物的光催化性能, 比单一的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 或 BiOBr 有较大提高, 并且具有良好的光化学稳定性。结合捕获实验和分析, 提出了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 异质结复合光催化剂的光催化机理。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

三聚氰胺(C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CP)、五水硝酸铋(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)、溴化钾(KBr)、冰醋酸(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)、甲基橙(C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S)、指示剂(IND)购自国药集团化学试剂有限公司; 乙二胺四乙酸二钠(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·

2H<sub>2</sub>O)、叔丁醇(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)、对苯醌(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)均为分析纯(AR),购自西陇化工股份有限公司。

## 1.2 样品合成与制备

### 1.2.1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备

采用高温热解三聚氰胺的方法制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[16]</sup>。称量 4 g 三聚氰胺置于带盖的刚玉坩埚中,将坩埚放入马弗炉内,在空气气氛下以 2 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率加热到 550 °C,保温 4 h,自然冷却后将所得的黄色粉末研磨备用。

### 1.2.2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂的制备

采用原位沉积法将 BiOBr 纳米片生长到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面。首先,将一定量 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末加入到 50 mL 去离子水中,超声 30 min 后制得均匀悬浮液。将 10 mL 一定浓度的 KBr 溶液滴加到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 悬浮液中。然后,将一定比例的 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶于 3 mL 冰醋酸中,滴加到上述悬浮液中,连续搅拌 12 h,静置 3 h,离心收集沉淀。最后用去离子水充分洗涤,60 °C 下烘干 12 h。按照这种方法制得不同质量比的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂,分别命名为 2:8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr、5:5 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 和 8:2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr。同样方法,在不加 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 条件下制得纯的 BiOBr 样品。

### 1.3 样品的表征

用 X 射线粉末衍射仪(XPert Pro,荷兰 Panalytical 公司)表征粉末颗粒的晶体物相,X 射线源为 Cu K $\alpha$  射线, $\lambda=0.154\ 059\ \text{nm}$ ,扫描范围为 10°~80°,工作电压为 40 kV。用傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Nexus 470,美国 NICOLET 公司)测定样品的红外谱图,KBr 压片。扫描电子显微镜(FE-SEM-S-4800,日本日立,测试电压 10 kV)表征样品的微观结构形貌。透射电镜(JEM-2100F,日本电子,测试电压 200 kV)观察粉末颗粒的形貌、分散状态。用紫外-可见光谱仪(UV-3600,日本岛津公司)测定样品的紫外-可见漫反射吸收光谱(DRS),以 BaSO<sub>4</sub> 作为参比。用荧光分光光度计(VARIAN,美国安捷伦公司)测试样品的发光性能,激发波长选为 365 nm。用电化学工作站(PARSTAT-4000,美国普林斯顿应用研究)测试样品的光电响应。

### 1.4 光催化实验

通过可见光辐照降解甲基橙(MO)溶液来测定催化剂的光催化活性。具体测试过程如下:将 50 mg 样品分散于 50 mL 的 5 mg·L<sup>-1</sup> 的 MO 溶液中,黑暗条件下搅拌 120 min 使其达到吸附平衡。可见光光源

选用 450 W 的氙灯,用滤光片去除波长  $\lambda<420\ \text{nm}$  的光。反应开始后,每隔一定时间取 3 mL 反应液,转移至离心管中,将离心管中的样品离心分离,收集离心后的上清液,转移至石英比色皿中,在甲基橙最大吸收波长 463 nm 处测试溶液吸光度。根据朗伯-比尔公式计算 MO 的降解率: $\eta=(A_0-A_t)/A_0\times 100\%$ ,其中: $\eta$  为降解率; $A_0$  为吸附平衡后 MO 溶液的吸光度; $A_t$  为光照不同时间后 MO 溶液的吸光度。

## 1.5 电化学性能测试

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BiOBr 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合材料的电化学性能是在 PARSTAT-4000 型电化学工作站上进行的,采用三电极体系,其中以 WO<sub>3</sub> 薄膜/FTO 玻璃为工作电极,Ag/AgCl 为参比电极,铂片作为对电极,电解质溶液为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的稀硫酸水溶液,入射光强度为 100 mW·cm<sup>-2</sup>,光照面积为 3 cm<sup>2</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BiOBr 及 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合体系样品的 XRD 图。从图中可见,纯相 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品有 2 个衍射峰,其中  $2\theta$  位于 12.86° 的衍射峰对应于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 (100) 晶面衍射,是由石墨相氮化碳层内基本结构单元均三嗪环周期性排列而产生的,其衍射强度较弱。 $2\theta$  位于 27.46° 的衍射峰对应于具有层状结构特征的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (002) 晶面衍射,是由环状芳香物的层间堆积形成的<sup>[17]</sup>,故其衍射强度较强。BiOBr 样品展示了一系列窄而尖的衍射峰,说明其结晶性较好,

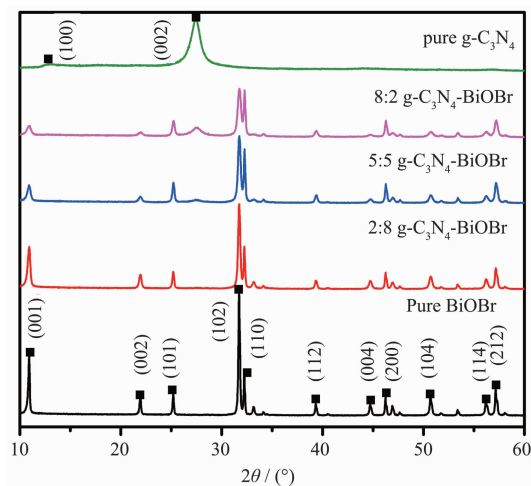


图 1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BiOBr 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BiOBr and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr composite photocatalysts

所有衍射峰均与衍射数据库卡片(PDF No. 73-2061)的四方相 BiOBr 衍射峰相一致,说明合成的样品为纯相 BiOBr。将两种材料复合之后,它们的衍射峰在复合光催化剂中全部出现,说明复合光催化剂确实是由 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr 两相组成的,同时各相含量比例与其对应衍射峰强度成正比。

## 2.2 FTIR 分析

图 2 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BiOBr 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合材料的 FTIR 图谱。图 2A 中位于 3 160 cm<sup>-1</sup> 的峰是 N-H 键伸缩振动峰<sup>[16-18]</sup>。3 460 和 1 636 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰分

别对应于 O-H 键的伸缩振动和弯曲振动<sup>[19]</sup>。图 2B 中,纯 BiOBr 的特征峰位于 512 cm<sup>-1</sup>,是由 Bi-O 键的伸缩振动形成的<sup>[20]</sup>。在纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品中,主要的吸收峰依次位于 1 568、1 414、1 326 和 1 243 cm<sup>-1</sup>,对应于碳氮六元杂环典型的伸缩振动<sup>[21]</sup>。807 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应均三嗪环弯曲振动<sup>[22]</sup>。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr 所有的特征吸收峰在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂中基本都能观察到,说明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂是由 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr 两相组成的,与 XRD 测试结果一致。

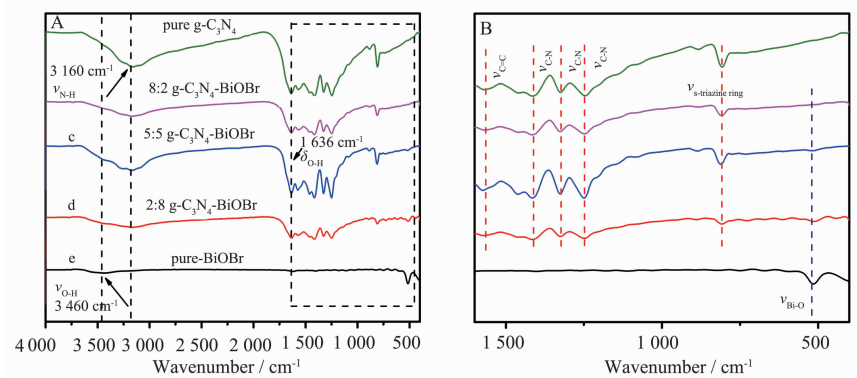


图 2 纯相 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BiOBr 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂的傅里叶变换红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BiOBr and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr composite photocatalysts

## 2.3 SEM 和 EDS 分析

用 SEM 观察 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BiOBr 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂的形貌。如图 3A 所示,刚合成出来的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品为聚集状的块体,通过进一步超声分散处理后,块状 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 进一步分散成较小尺寸片状纳米片结构(图 3C)。如图 3B 所示,纯 BiOBr 样品为典型的层状纳米薄片结构,与文献报道的一致,薄片的厚

度小于 50 nm,宽度约为几百纳米。将 BiOBr 纳米片沉积到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面后,BiOBr 沿 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 面内形核生长形成 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 异质结(图 3C)。复合光催化剂的 EDS 图谱可以检测到样品只含有 C、N、Bi、O 和 Br 元素(图 3D)。该结果进一步证实所制备的样品为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合材料。

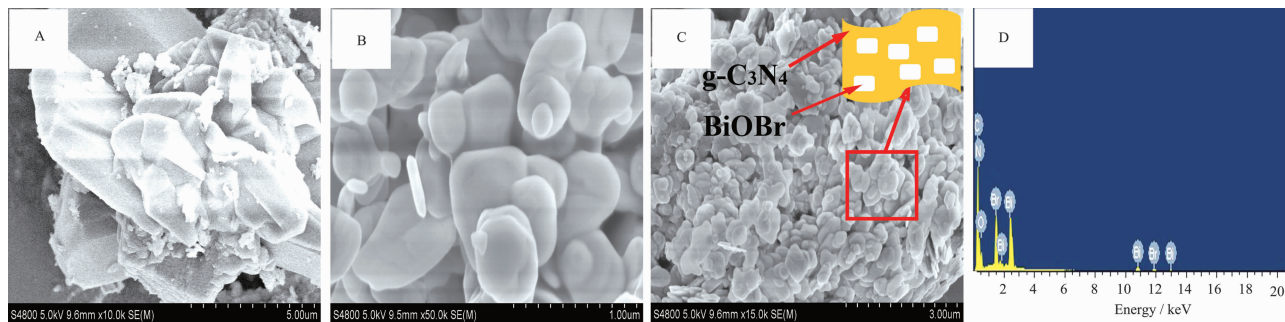


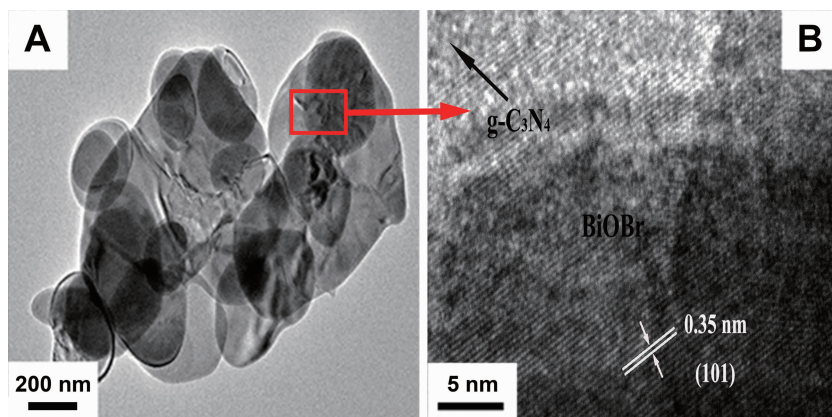
图 3 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(A)、BiOBr(B)和 2:8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr(C)样品的扫描电子显微镜图像;(D) 2:8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 能谱图

Fig.3 FE-SEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(A), BiOBr(B) and 2:8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr samples(C); (D) EDS of 2:8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr sample

## 2.4 TEM 形貌观察

图 4 为 2:8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂的透射

电镜照片。从图 4A 中可以看出,BiOBr 优先在片层状的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 平面内形核生长,形成面与面结合的 g-

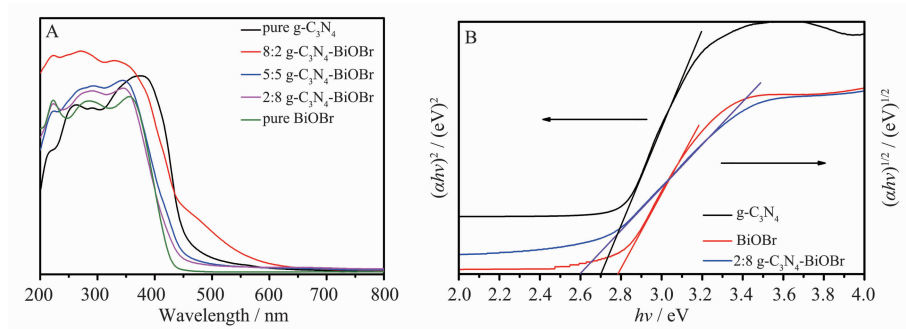
图4 2:8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂的 TEM(A)和 HR-TEM(B)图像分析Fig.4 TEM(A) and HR-TEM(B) images of 2:8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr composite photocatalyst

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合结构,与扫描电镜照片结果相一致。图 4B 为方框内复合区域的高分辨照片,其中  $d$  值为 0.352 nm 的晶格条纹属于四方相 BiOBr 的(101)晶面,这与 XRD 分析结果是一致的。此外,从图上我们还可以看到,这种通过原位异质形核生长形成的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 面-面结合界面非常紧密,有利于光生电子和空穴在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr 之间传输和转移,抑制光生电子-空穴对的复合,从而提高光催化剂的光催化活性。

## 2.5 UV-Vis 吸收光谱分析

图 5 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BiOBr 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂的紫外可见漫反射图谱。由图 5A 可知,纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr 的吸收边分别位于 460 和 442 nm 处,而复合材料的吸收边主要位于纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr 之

间,说明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂是由 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr 两相组成,并且将 2 种半导体复合后,复合光催化剂比纯的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr 在可见光区拥有了更强的吸收,而随着 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量的提高,其吸收强度也在增加。对于半导体材料,其禁带宽度  $E_g$  可以由公式  $\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{n/2}$  估算<sup>[23]</sup>。其中  $n$  值由半导体光跃迁的类型决定:直接跃迁半导体  $n=1$ ,间接跃迁半导体  $n=4$ 。纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的  $n$  值为 1,纯 BiOBr 和 2:8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 的  $n$  值为 4。由图 5B 可知,纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr 对应的禁带宽度分别为 2.70 和 2.80 eV。2:8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 的禁带宽度为 2.60 eV,低于纯的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr。能带估算的结果表明制备的复合光催化剂具有较好的可见光响应。

图5 纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BiOBr 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂的紫外可见漫反射光谱(A)及  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $h$  或  $(\alpha h\nu)^2$ - $h$  曲线(B)Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra(A) and  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $h$  or  $(\alpha h\nu)^2$ - $h$  curves(B) of pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BiOBr and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr composite photocatalysts

## 2.6 光催化性能的研究

基于以上结论,我们通过在可见光下降解甲基橙来评估 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiOBr 复合光催化剂的光催化活性。光照之前,悬浮液在黑暗环境中搅拌 120 min 以

确保达到吸附平衡。从图 6 可以看到,在不加光催化剂的对照实验中,MO 几乎没有降解,这表明 MO 相当稳定,排除了 MO 自降解过程发生的可能。当可见光照 100 min 后, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOBr 对 MO 的降解率

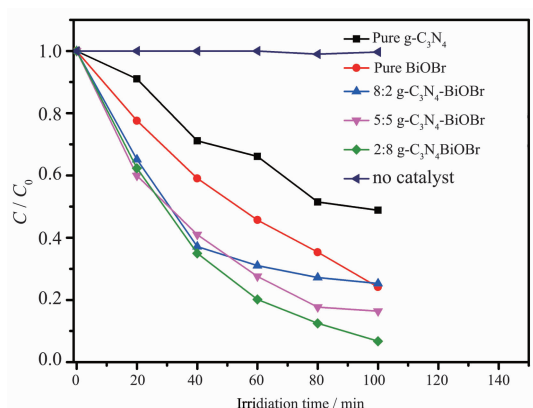


图 6  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BiOBr}$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - $\text{BiOBr}$  复合光催化剂在可见光下光催化降解甲基橙

Fig.6 photocatalytic degradation of MO over  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BiOBr}$  and  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - $\text{BiOBr}$  composite photocatalysts under visible light irradiation

分别为 51.16% 和 75.86%。可以看出  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{BiOBr}$  均具有可见光光催化活性。当  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{BiOBr}$  复合后, 对 MO 的降解活性显著提高, 随着复合物中

$\text{BiOBr}$  含量的增加, 其可见光催化活性提高。其中 2:8  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - $\text{BiOBr}$  复合物光催化活性最佳。在可见光照 100 min 后, 对 MO 的降解率达到 93.27%, 为纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{BiOBr}$  的 1.8 和 1.2 倍。而 5:5  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - $\text{BiOBr}$  和 8:2  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - $\text{BiOBr}$  复合物对 MO 的降解率分别为 83.62% 和 74.71%。可以看出, 通过  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - $\text{BiOBr}$  异质结的协同作用效应, 其光催化性能得到明显的提高。

光催化降解甲基橙的动力学反映了光催化剂对反应速率常数的影响, 甲基橙浓度随时间的改变可通过一级动力学方程  $-\ln(C/C_0)=kt$  拟合得出相应的表观降解速率常数( $k$ )<sup>[24]</sup>。如图 7A 所示。所有照射时间  $t$  对  $\ln(C_0/C)$  的拟合曲线都近似一条直线, 其中回归系数均大于 0.967, 说明该反应较好的符合一级动力学模型<sup>[25]</sup>。如图 7B 所示, 经拟合后, 2:8  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - $\text{BiOBr}$  光催化降解 MO 的速率常数为  $0.027 \text{ min}^{-1}$ , 分别是纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{BiOBr}$  的 3.5 和 1.9 倍。上述结果表明, 该  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - $\text{BiOBr}$  复合光催化剂具有较好的可见光催化性能。

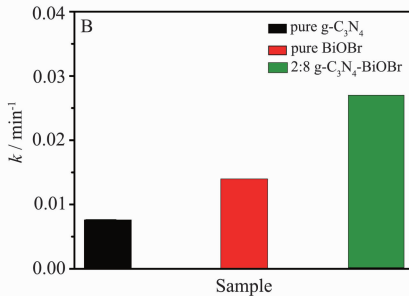
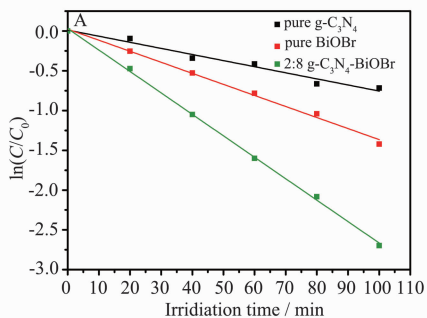


图 7  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BiOBr}$  和 2:8  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - $\text{BiOBr}$  复合光催化剂在可见光下光催化降解甲基橙的一级动力学曲线(A)和表观降解速率常数(B)

Fig.7 First-order kinetics plot(A) and the kinetic constants(B) for the photodegradation of MO under visible light irradiation by  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BiOBr}$  and 2:8  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - $\text{BiOBr}$  composite photocatalyst

## 2.7 可见光催化活性提高的研究

### 2.7.1 PL 分析

对于光催化剂而言, 光照时材料的电子-空穴分离效率是影响其光催化能力强弱的重要因素之一<sup>[26-27]</sup>, 因为只有分离的光生电子和空穴才能参与后续的氧化还原反应。我们采用荧光光致发光谱对光催化剂的光生电子行为进行了研究, 由图 8 的 PL 光谱图可见, 纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在 435 nm 处有一强发光峰, 说明其光生电子-空穴复合率较高<sup>[28]</sup>, 而  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与  $\text{BiOBr}$  形成复合材料后该发光峰强度明显降低, 表明复合材料中的电子-空穴得到有效分离, 复合率进一步降低, 有利于提高材料的光催化活性<sup>[29]</sup>。

### 2.7.2 光电流分析

为进一步研究光催化剂的光生电荷行为, 我们通过光电流测试研究光催化过程中光生电子和空穴的分离以及迁移情况。图 9 是  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BiOBr}$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - $\text{BiOBr}$  复合材料在可见光( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )照射下光电流响应性能的对比图。从开关可见光灯后光电流的变化情况来判断, 纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光电流响应很低,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - $\text{BiOBr}$  复合光催化剂的光电流较纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{BiOBr}$  都高, 产生了强烈的光电流响应。可见光电流响应性能的提高说明  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与  $\text{BiOBr}$  形成复合材料后, 有效的提高了光生电子空穴的分离效率, 有利于提高材料的光催化活性<sup>[8]</sup>。

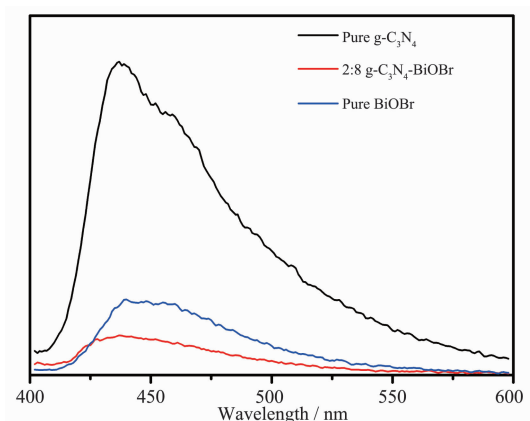


图8 纯  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BiOBr}$  和  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  复合光催化剂的 PL 图谱

Fig.8 PL spectra of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BiOBr}$  and  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  composite photocatalysts

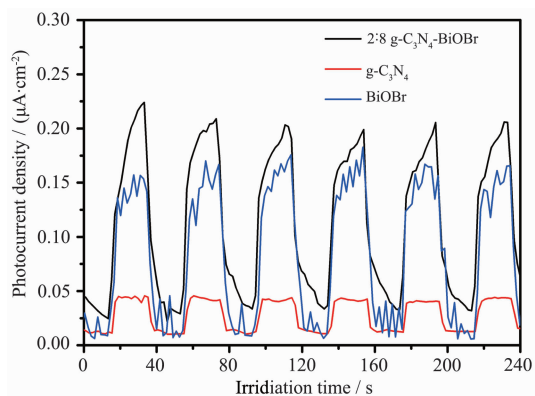


图9 纯  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BiOBr}$  和  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  复合光催化剂的光电流响应曲线

Fig.9 Photoresponses spectra of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BiOBr}$  and  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  composite photocatalysts

## 2.8 光催化剂稳定性的研究

除了光催化性能, 光催化剂的稳定性和重复性在实际应用中也具有十分重要的意义。因此, 我们还研究了  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  复合光催化剂的稳定性。将 2:8  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  样品在同样的实验条件下循环 4 次, 每次循环后, 将样品用乙醇和去离子水充分洗涤,  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干, 待用。如图 10 所示, 经过 4 次循环之后, 催化剂对 MO 的降解率为 84%, 显示其具有较好的稳定性<sup>[30]</sup>。

## 2.9 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$ 复合物光催化反应机理

由光催化实验可知,  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  复合光催化剂在可见光下降解 MO 已经显示了极好的光催化效果。为了进一步增强其光催化性能, 我们研究了  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  复合光催化剂在可见光下降解 MO 的可

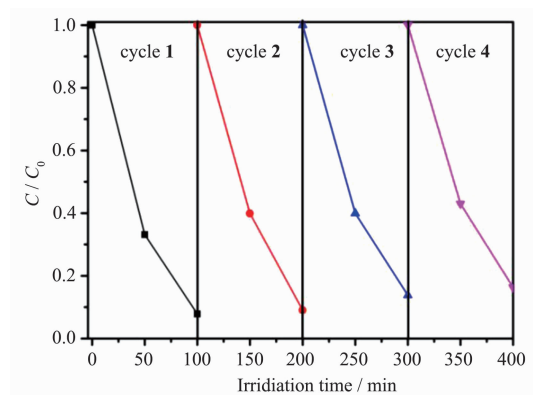


图10 2:8  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  复合光催化剂在可见光下降解甲基橙的 4 次循环实验过程

Fig.10 Four consecutive reaction processes for the degradation of MO over 2:8  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  composite photocatalyst under visible light irradiation

能光催化机理。

我们通过自由基捕获实验揭示了  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  复合光催化剂在可见光下降解甲基橙的机理。如图 11 所示, 当加入羟基自由基捕获剂叔丁醇(TBA,  $6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和超氧自由基捕获剂苯醌(BQ,  $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )时, 光降解能力没有受到明显影响, 说明羟基自由基和超氧自由基都不是光催化过程中的主要活性物种。而当加入空穴捕获剂乙二胺四乙酸二钠(EDTA,  $6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )时, 甲基橙的降解被显著地抑制了, 光照 100 min 只有不到 30% 的降解率, 表明空穴就是光催化降解甲基橙的主要活性物种<sup>[31-32]</sup>。基于上述实验结果, 我们提出了可能的光催化机理(图 12): 由于  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  复合光催化剂交错的能带结构, 当其在可见光照射下,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  导带上的电子就会自发的转移到  $\text{BiOBr}$  的导带, 同时,  $\text{BiOBr}$  价带的空

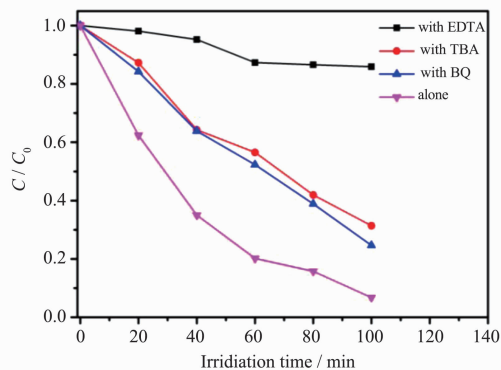


图11 2:8  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  复合光催化剂的捕获实验  
Fig.11 Trapping experiments of 2:8  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  composite photocatalyst

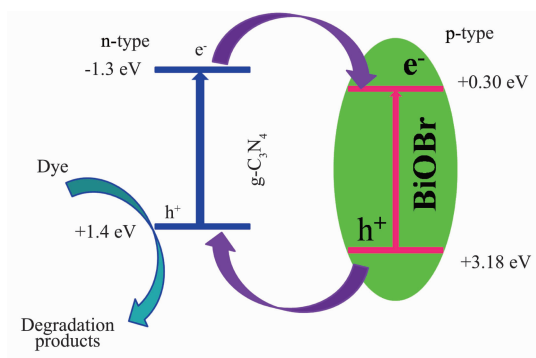


图 12  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  复合光催化剂的光催化机理图

Fig.12 Proposed photocatalytic mechanism for  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  composite photocatalyst

穴也会自发的转移到  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的价带。通过转移,可以有效地抑制光生电子空穴对的复合,增强光催化活性。

### 3 结 论

通过原位沉积法将 BiOBr 纳米片负载到  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  表面,制得了  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  p-n 型异质结复合光催化剂。光催化结果表明,通过  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  异质结的协同效应,提高了光催化活性。其中,2:8  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  复合光催化剂具有最好的光催化活性,在可见光照射下,100 min 后降解 MO 达 93.27%,而  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和 BiOBr 分别为 51.63% 和 75.86%。 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  复合光催化剂存在下 MO 的表观降解速率常数分别是  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和 BiOBr 催化时的 3.5 和 1.9 倍。稳定性测试表明  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-BiOBr}$  复合光催化剂在光催化反应中拥有优异的稳定性和可重复性。本工作可为制备高效的复合光催化剂提供帮助。

### 参考文献:

- [1] Fujishima A. *Nature*, **1972**,**238**:37-38
- [2] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, **1991**,**353**:737-746
- [3] GUI Ming-Sheng (桂明生), WANG Peng-Fei (王鹏飞), YUAN Dong (袁东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**,**29**(10):2057-2064
- [4] Niu P, Zhang L, Liu G, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**,**22**: 4763-4770
- [5] Liu G, Niu P, Sun C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**: 11642-11648
- [6] Zheng Y, Jiao Y, Chen J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**:20116-20119
- [7] CU Zeng-Yong (楚增勇), YUAN Bo (原博), YAN Ting-Nan (颜廷楠). *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2014**,**29**(8):785-794
- [8] Zhu H, Chen D, Yue D, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2014**,**16**:1-10
- [9] Sun J X, Yuan Y P, Qiu L G, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**: 6756-6763
- [10] Yu H, Chen F, Chen F, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,**358**: 385-392
- [11] Wang Y, Bai X, Pan C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**: 11568-11573
- [12] Yan S C, Lü S B, Li Z S, et al. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**:1488-1491
- [13] Reiss P, Protiere M, Li L. *Small*, **2009**,**5**:154-168
- [14] Dai K, Lu L, Liang C, et al. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**:7903-7910
- [15] Kong L, Jiang Z, Lai H H, et al. *J. Catal.*, **2012**,**293**:116-125
- [16] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. *Langmuir*, **2009**,**25**:10397-10401
- [17] Cao S, Low J, Yu J, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**:2150-2176
- [18] Bojdys M J, Müller J O, Antonietti M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**:8177-8182
- [19] Chen Z J, Lin B Z, Xu B H, et al. *J. Porous Mater.*, **2011**, **18**:185-193
- [20] Song J M, Mao C J, Niu H L, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**:3875-3881
- [21] Xu H, Yan J, Xu Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2013**,**129**:182-193
- [22] Li D, Wu Z, Xing C, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, **395**:261-268
- [23] Chang F, Li C, Chen J, et al. *Superlattices Microstruct.*, **2014**,**76**:90-104
- [24] Li W, Li C, Chen B, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**:34281-34291
- [25] Ge L, Han C, Liu J. *Appl. Catal. B*, **2011**,**108**:100-107
- [26] Chen J S, Wang Z, Dong X C, et al. *Nanoscale*, **2011**,**3**: 2158-2161
- [27] Long M, Cai W, Cai J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**: 20211-20216
- [28] Yang S, Gong Y, Zhang J, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**:2452-2456
- [29] Zhang S, Li J, Zeng M, et al. *ACS Appl. Mater. Interface*, **2013**,**5**:12735-12743
- [30] Ye S, Qiu L G, Yuan Y P, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**: 3008-3015
- [31] Cao J, Luo B, Lin H, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**,**217**: 107-115
- [32] Cao J, Xu B, Lin H, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**,**185**:91-99