

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 2D 纳米片复合材料的制备及可见光催化性能研究

梁红玉¹, 邹 赫¹, 胡绍争¹, 李建中², 田彦文²

(1. 辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 采用自组装和化学沉淀法分别制得两种可见光驱动复合材料石墨相氮化碳/碳酸氧铋($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)。采用 X 射线衍射光谱(XRD), 紫外可见光谱、扫描电镜(SEM)、 N_2 吸附、电化学阻抗谱(EIS)和 X 射线光电子能谱(XPS)等分析手段对制备的催化剂进行了表征。结果表明, 制备方法对纳米复合材料的晶相、形态及光学性能没有影响, 但是影响 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 之间的相互作用力, 导致光生电子-空穴对的分离速率存在显著差异。以可见光驱动苯酚和罗丹明 B 的降解实验为探针反应检测催化剂的光催化性能。实验结果表明自组装法得到的异质结催化剂中相互作用力更强, 催化效果最高。 $\cdot\text{O}_2^-$ 是罗丹明 B 降解反应的主要活性物种, 染料的光敏化、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 综合效应, 导致光生载流子电荷分离效率更高。

关键词: 石墨相氮化碳; 光催化; 复合材料; 碳酸氧铋

中图分类号: O641; O649

文献标志码: A

解决能源短缺和环境净化是科研工作者目前面临的两大重要任务, 其中半导体光催化技术, 由于它的非选择性、低温反应性、非能源密集型等特点, 成为基础与应用研究的热点^[1-11]。近来, 一种非金属聚合半导体材料石墨型氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 日益受到重视, 在有机合成^[12]、能量转换^[13-14]、污染物处理^[15]、分解水制氢^[16-17]、太阳能电池^[18-19]、以及二氧化碳储存^[20]等领域有巨大的应用前景, 这归功于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有适中的带隙能($\sim 2.7\text{ eV}$)^[21]。二维结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为 3-s-三嗪与其它半导体材料的接触提供了良好的平面, 例如: $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiIO}_4$ ^[26-23]、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MoO}_3$ ^[24-25]、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnS}_2$ ^[26-27] 等, 从而形成二维纳米异质结, 促进光生电荷在界面发生转移, 有望提升其光催化性能。碳酸氧铋作为半导体材料, 在医药以及光催化等领域的潜在应用价值备受关注^[28-30], 但是由于其带隙能较宽($\sim 3.3\text{ eV}$), 仅可用紫外光激发($<5\%$ 太阳能)而限制其实际应用, 为此科研工作者做出了很多尝试, 如石墨包裹^[31]、非金属掺杂^[32]及纳米异质结构建^[33-34]等, 但是高成本及严格的反应条件限制了其大规模应用。

催化剂中不同异质结, 能导致光生载流子在运输方向及重组速率等方面的不同^[35-39], 合理设计

具有电荷快速传递、快速分离的异质结以及研究异质结对光生载流子的影响, 是开发高效光催化剂的关键。目前为止陆续有一些关于 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 异质结催化剂研究的报道^[40-42]。众所周知, 催化剂的制备方法导致催化剂结构不同, 对催化剂的性能有着至关重要的作用, 然而当前还没有关于 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 异质结催化剂的制备方法对其催化性能影响的研究报道。本研究用两种方法制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 异质结复合材料催化剂, 对其可见光催化性能进行了对比, 阐述了可能的光催化反应机理。由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 能级位置匹配, 电荷能更有效分离, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 异质结复合材料与单一的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 相比, 在罗丹明 B(RhB) 和苯酚的可见光驱动降解过程中表现出更高的光催化活性。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

称取 4 g 三聚氰胺于坩埚中, 将坩埚放入马弗炉中, $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h。待坩埚冷却至室温后, 得到淡黄色、粉末状固体, 记为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。

收稿日期: 2017-11-18; **修回日期:** 2018-01-21。

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (NO. 51374053) (The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (NO. 51374053)).

作者简介: 梁红玉 (1969-), 女, 副教授。E-mail: lianghongyu163@163.com (LIANG Hong-yu (1969-), female, associate professor. E-mail: lianghongyu163@163.com)。

沉淀法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料^[40]: 室温下, 2.458 g 五水硝酸铋溶于加有一定量硝酸的 100 mL 去离子水溶液中 (pH = 1), 搅拌 1 h. 1.29 g 纯氮化碳 (质量比 $g\text{-C}_3\text{N}_4 : \text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3 = 1 : 1$) 加入到上述溶液中, 超声处理 30 min, 将一定量浓氨水搅拌下滴加到混合溶液至 pH = 10, 以 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率通入空气 10 h. 沉淀物经过离心分离并用去离子水和无水乙醇多次洗涤, 60 °C 干燥过夜, 最终产物记为 BCN-1.

自组装法制 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料^[41]: 将一定量碳酸钠加入 100 mL 去离子水中使 pH = 11, 加入 0.5 g CTAB (十六烷基三甲基溴化胺) 和 1 g $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 上述混合物经过 60 min 超声处理达到分散均匀. 将 1.902 g 五水硝酸铋溶于 11 mL 硝酸 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 后, 搅拌下将此混合液滴入上述悬浮混合物 (pH = 9). 搅拌 2 h 后, 离心分离, 用去离子水和乙醇洗涤数次, 80 °C 干燥过夜, 最终得到的复合材料记为 BCN-2.

自组装法制备纯 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ^[41]: 采用上述实验步骤, 在开始的混合物配制中不加入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 最终得到纯 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

为了对比, 将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 以同样的质量比混合: 搅拌状态下将适量 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 加入到 20 mL 去离子水中, 搅拌 15 min 后, 将得到的悬浮液在 100 °C 下加热至水分蒸干, 得到的固体 80 °C 干燥过夜, 并记为 BCN-M.

1.2 催化剂表征

制备所得样品的 X 射线衍射光谱 (XRD) 采用 Rigaku D/max-2400X 进行测定, 以 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 作为辐射电源 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), 扫描速率 $0.05^\circ/\text{min}$, 扫描步幅 0.01° , 管电压 40 kV, 管电流 30 mA. UV-Vis 光谱采用日本 JASCO 公司的紫外可见光谱仪 (UV-550) 进行测定, 以 BaSO_4 为反射样品. 采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM 5600LV, 日本电子有限公司) 对制备的催化剂形貌进行表征. 采用 Elementar Analysensysteme 有限公司的 vario EL cube 进行元素分析. X 光电子能谱 (XPS) 使用赛默飞世尔科技有限公司的 Thermo ESCALAB 250 光电子能谱仪进行测定, 系统射线源为 Cu 的 $\text{K}\alpha$ 射线, 结合能参照 C 1s 标准峰 (284.6 eV) 以降低样品的电荷效应, 采用 CasaXPS 进行曲线拟合, 相对灵敏度因子和非对称性函数取自 PHI ESC 手册. 制备催化剂的电化学阻抗谱 (EIS) 采用 EIS 光谱仪 (EC-Lab 的 SP-150,

生物科学仪器) 测量.

1.3 可见光驱动催化反应

在模拟可见光照射下, 以染料罗丹明 B 和苯酚作为目标降解物来考察所制备的半导体催化剂光催化性能. 0.05 g 催化剂加入到 200 mL 罗丹明 B 或苯酚的水溶液 (10 ppm) 中, 超声处理 10 min 使得催化剂分散均匀. 30 °C 和常压下, 将悬浮液倒入到带循环水套管的玻璃容器中, 避光磁力搅拌 30 min 以达到催化剂对反应底物的吸附平衡. 将 250 W 高压钠灯 (主波长为 400 ~ 800 nm) 外置套管, 套管内以 0.5 mol/L 的 NaNO_2 溶液为循环水以滤去紫外光部分, 置于上述形成的悬浮液中, 同时鼓入空气 (150 mL/min). 每隔一定时间取样, 离心分离后得上层清液. 罗丹明 B 和苯酚在反应前后吸光度用紫外-可见分光光度计分别于 550 和 270 nm 处测定.

2 结果与讨论

2.1 样品表征结果

图 1 为样品 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、BCN-M 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料的 XRD 谱图. 样品 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 有两个衍射峰, 分别位于 2θ 等于 13.2° 和 27.6° 处, 对应 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶面 (100) 和 (002)^[43-44], 表明合成样品具有典型 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体结构, 晶形完整. 样品 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 所有的衍射峰都可在纯四方体 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS41-

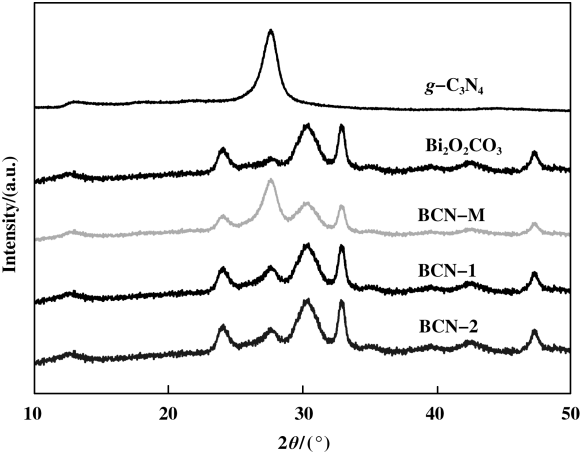


图 1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、BCN-M 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of prepared $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BCN-M and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composites

1488)^[45-46] 的谱图中观测到, 无其它衍射峰, 表明已合成高纯度的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. 在 BCN-1 和 BCN-2 的

谱图中可同时观察到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的特征衍射峰, 因此可以看出, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 已经成功地与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片复合. 此外, 在样品 BCN-1 和 BCN-2 的谱图中, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的衍射强度比 BCN-M 中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$

的衍射强度弱, 这有可能是在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料中 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 高度分散在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上所致.

图 2 是采用扫描电子显微镜 (SEM) 对制备催化剂形貌进行分析. 制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有类似于石墨的

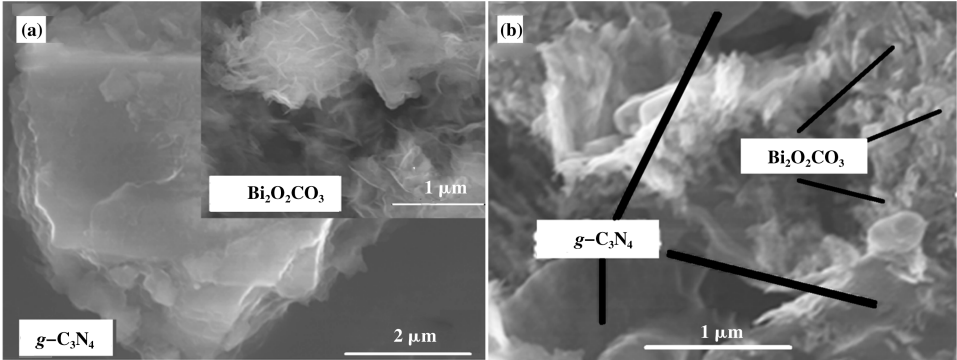


图 2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (a)、BCN-2 (b) 的 SEM 图片

Fig.2 SEM images of prepared $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (a), BCN-2 composites (b)

光滑层状结构 (图 2a), 两种方法制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 样品相差无几, 由许多纳米片结构单元组装而呈现花球状 (2a 小图). 两种方法制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料形貌相似, 并没有观察到花球状 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, 而是大量片状的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 附着在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面自组装成纳米复合材料, 如图 2b 中 BCN-2 所示. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 以片状形式存在, 使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 之间具有较大的接触面积, 有利于形成更多异质结, 从而促进界面光生电荷迁移, 抑制光生电子-空穴对的复合.

图 3 所示 UV-Vis 吸收光谱图能直观地反映所

制备催化材料的光吸收特性. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 在紫外光区域表现出明显的吸收现象, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的吸收边界约为 450 nm, 这是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中的电荷从 N 2p 轨道形成的 VB 能级转移到 C 2p 轨道形成的 CB 能级^[47-48]. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 纳米复合材料在紫外可见光区吸收减弱, 而与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 相比在 350 ~ 450 nm 区吸收能力明显增强. 另外, 两种 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料对光的吸收并没有出现大的区别, 可见制备方法对 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料的光学性能没有明显影响; 而两种 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料与机械方法得到的混合物 BCN-M 相比, 却存在明显差异, 这可能是因为 在复合材料中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 之间存在相互作用力. 半导体带隙由下式计算^[49-50]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$$

其中 α 、 ν 、 A 和 E_g 分别代表吸收系数、光频、吸光度和带隙, n 的取值跟半导体的跃迁特点有关, 直接跃迁 n 取值 1, 间接跃迁 n 取值 4. 将半导体 UV-Vis 漫反射吸收数据以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图, 直线部分做切线在 X 轴上的截距即是带隙能 (图 3 小图). UV-Vis 漫反射数据经过上述处理后得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 带隙分别为 2.73、3.29 eV.

为了研究 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料的能带结构, 可以用第一性原理公式计算出导带 (CB) 能级和价带 (VB) 边界位置. 半导体材料在零电位点 (pH_{ZPC}) 的导带能级 (E_{CB}) 可用如下经验公式计算

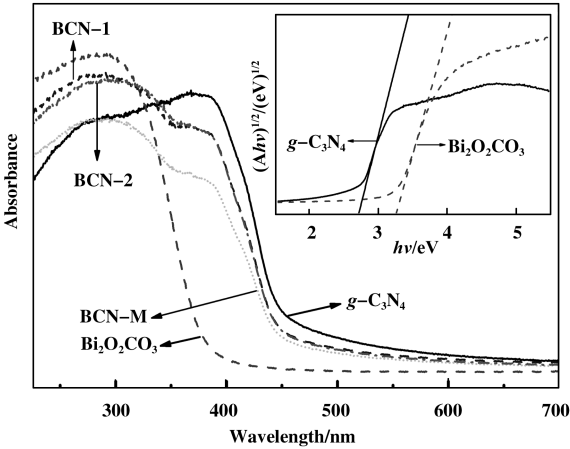


图 3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、BCN-M、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料的漫反射图谱

Fig.3 UV-Vis absorbance spectra of prepared $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BCN-M and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composites

得出^[51-52]:

$$E_{CB} = X - E^e - 1/2E_g$$

其中, X 是半导体的绝对电负性, 是半导体内各原子绝对电负性的几何平均值, E^e 是氢标下自由电子对的能量(约为 4.5 eV), E_g 是带隙能. 计算结果显示 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的 CB 位置为 +0.40 eV, 结合上文中已经算出的带隙能数值, 可得 VB 位置为 +3.69 eV, 与文献报道结果非常接近^[41]. 根据文献报道, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 CB 和 VB 位置分别为 -1.08 eV 和 +1.65

eV^[53]. 两种组分的能带结构相互吻合, 光生电子可以从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 很容易转移到 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 表面, 从而有效地促进光生电子-空穴对的分离和传导, 这就表明有可能构建二维 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 异质结来改变带隙结构, 以设计所需光学性能的新型催化剂.

采用 X 光电子能谱制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、BCN-M 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 纳米复合材料中元素的化学价态(图 4). 由图 4a 可以看出, 其中 N 1s 中结合能为 398.5 eV 的峰, 归属于环状结构中 sp^2

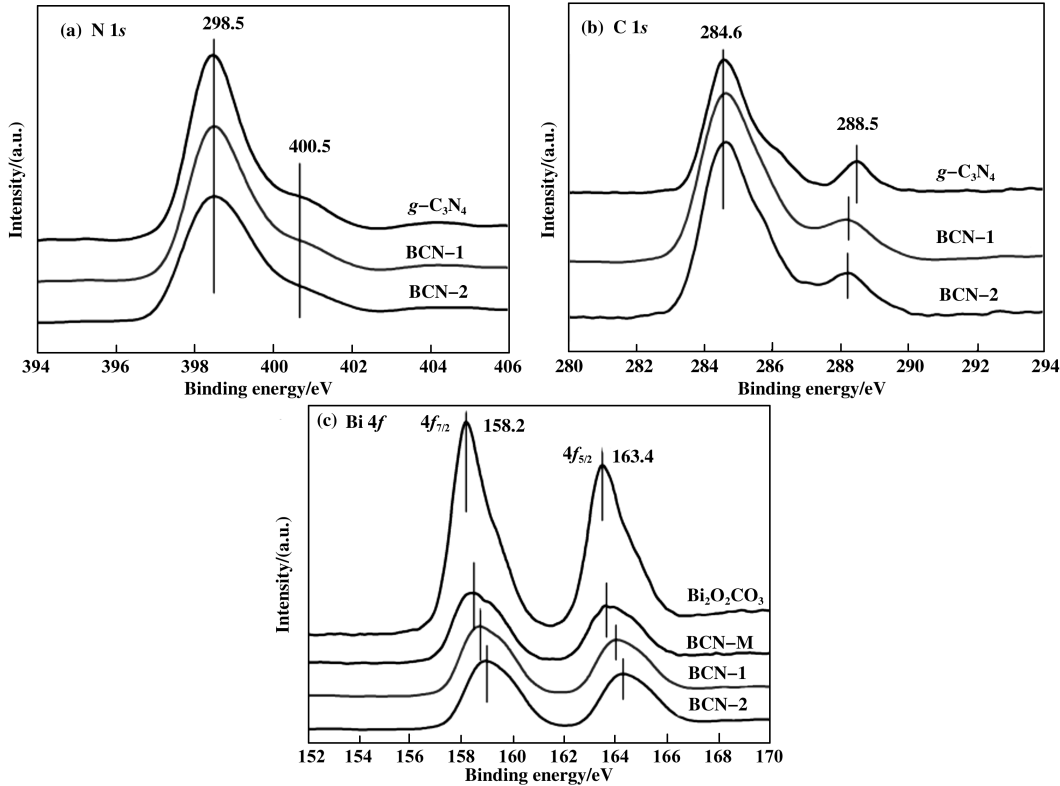


图 4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、BCN-M、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料的 N 1s(a)、C 1s(b) 和 Bi 4f(c) 能级的 XPS 谱图
Fig.4 XPS spectra of prepared $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BCN-M and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composites in the region of N 1s (a), C 1s (b) and Bi 4f (c)

杂化的 N 原子($\text{N}=\text{C}=\text{N}$), 因而说明样品具有石墨型氮化碳的 sp^2 杂化键结构, 具有更高结合能在 400.5 eV 处的峰归属于连接 3 个 C 原子的 N 原子 ($\text{N}=(\text{C})_3$)^[54-55]; $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、BCN-1 和 BCN-2 三种催化剂中没有观察到明显的区别. 在 C 1s 谱图中(图 4b), $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中两个响应峰结合能分别位于 284.6 和 288.5 eV 处, 其中结合能为 284.6 eV 的尖锐峰归属于具有类似石墨结构的 C—N 键中的 C 原子, 结合能为 288.5 eV 的峰归属于脂肪胺 ($-\text{NH}_2$ 或者 $-\text{NH}-$) 连接的芳香环状化合物中 sp^2 杂化的 C 原子^[56]; BCN-1 和 BCN-2 谱图中除了向低结合能方

向有微小偏移之外, 其余基本和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结合能曲线相似, 这可能是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中 sp^2 杂化的 C 原子与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 中 CO_3^{2-} 中的 C 原子重叠^[57]. 如图 4c 所示, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 中 Bi^{3+} 的 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2} 能级的结合能位置分别位于 158.2 和 163.4 eV 附近^[58]; 在 BiOC/CN 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 纳米复合材料的谱图中, 结合能位置发生明显偏移, Bi 4f 轨道结合能的差异按照以下顺序增加: BCN-2>BCN-1>BCN-M, 由此可以看出 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 纳米复合材料中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 之间的相互作用比 BCN-M 中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 之间的相互作用强, BCN-2 最

强,这种较强的相互作用意味着 BCN-2 中有可能形成更多异质结,从而抑制光生电子-空穴对的复合,进而提升其光驱动性能。

图 5 所示的是制备催化剂的电化学阻抗(EIS)谱图,可对电荷载流子的迁移进行表征,可用于确

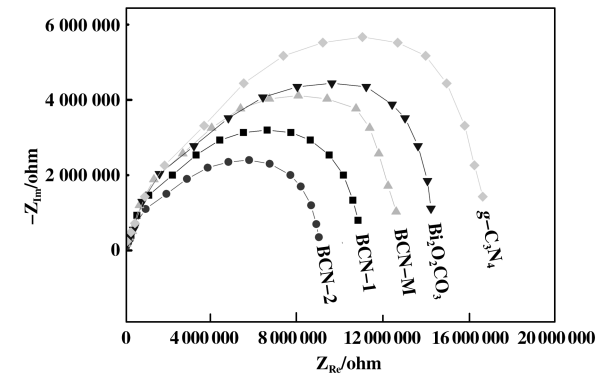


图 5 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、BCN-M、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料的电化学阻抗(EIS)谱图

Fig.5 EIS spectra of prepared $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BCN-M and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composites

定制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料的界面电荷转移效应,EIS 谱图上圆弧下降程度表示电荷迁移速率大小^[59-60].由图 5 中 EIS 奈奎斯特图可看出, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料与纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 相比,圆弧下降幅度较小,电荷交换速率快,随着圆弧下降,工作电极电阻减小,表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 在形成异质结时,固液交界处的固态界面层阻力和电荷转移阻力减小,其中在 BCN-2 催化剂表面光生电子-空穴对能够更有效地分离,同时界面电荷转移速率加快,有利于提高光催化性能。

2.2 光催化性能分析

以苯酚和罗丹明 B 在模拟可见光下降解为探针反应,研究上述所制备样品的光催化活性.如图 6(a) 所示, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 不能被可见光激发,120 min 苯酚降解率可忽略不计; $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在可见光区有较强吸收,然而光生电子-空穴对复合速率较快,因此在 120 min 内对的苯酚降解率在 20%左右;而 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料的活性优于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 及

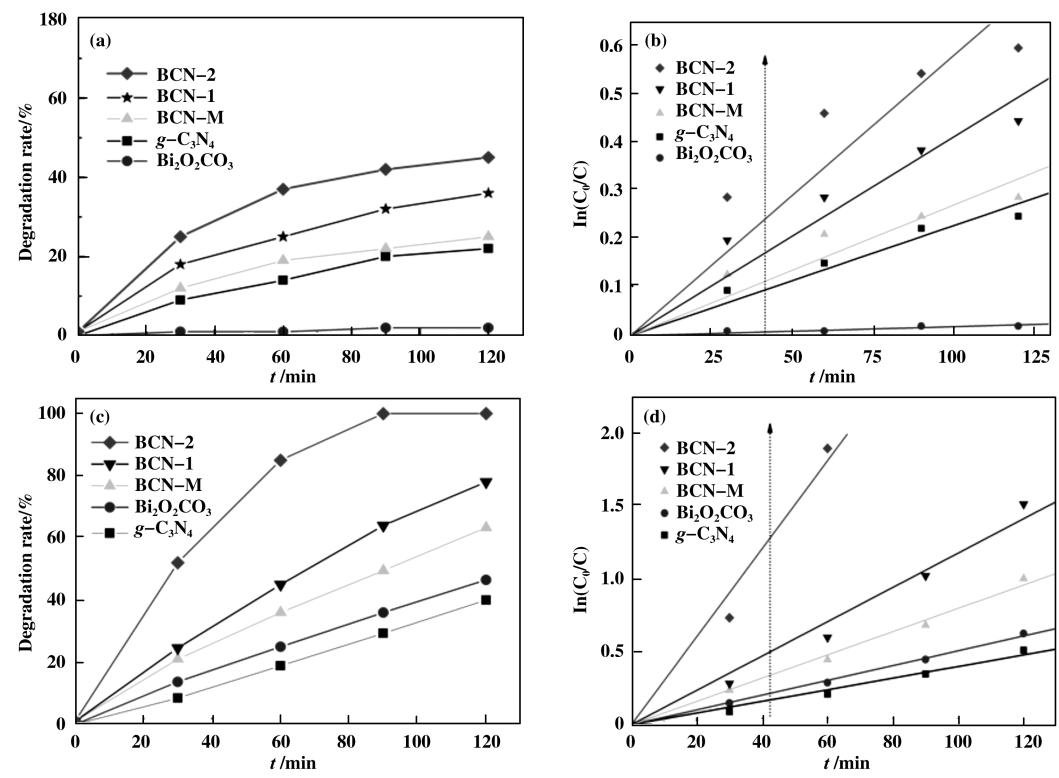


图 6 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、BCN-M 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料在可见光下对苯酚的降解(a)及一级反应动力学曲线(b)和对罗丹明 B 的降解(c)及一级反应动力学曲线(d)

Fig.6 Photocatalytic activities of prepared $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, BCN-M and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composites in visible-light-driven phenol degradation (a) and pseudo first order reaction kinetics curve (b), and in visible-light-driven phenol degradation (c) and pseudo first order reaction kinetics curve (d)

BCN-M, 且 BCN-2 活性优于 BCN-1. 将 $\ln(c_0/c)$ 对反应时间 t 作线性拟合, 可以得出此反应符合伪一级反应模型, 如图 6(b) 所示. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、BCN-M、BCN-1 以及 BCN-2 的反应速率常数分别为: 0.002 3、0.002 7、0.004 1 和 0.005 8 min^{-1} , 复合材料 BCN-1、BCN-2 反应速率常数分别是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 1.8 和 2.5 倍, 片状 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层状材料上的复合提高了反应速度. 考虑到两种复合材料在晶相、形态及光学性能方面没有差异, 这可能是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 组分间相互作用强, 光生电子-空穴对的分离更有效所致. 对罗丹明 B 的降解结果如图 6(c) 所示, 除了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, 其余催化剂活性趋势与降解苯酚实验结果类似: $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 120 min 内对罗丹明 B 的降解率在 40% 左右; $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料的活性优于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 及 BCN-M, 且 BCN-2 在 90 min 内对罗丹明 B 的降解达到 100%, 其活性优于 BCN-1. 将 $\ln(c_0/c)$ 关于反应时间 t 的进行线性拟合, 可以得出此反应为伪一级反应 6(d), $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、BCN-M、BCN-1 以及 BCN-2 的反应速率常数分别为: 0.004、0.005 1、0.008、0.011 8 和 0.030 2 min^{-1} . BCN-2 反应速率常数最大, 分别是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的 7.6 和 5.9 倍. 这可以同样考虑是复合材料中异质结中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 组分间相互作用强, 促进光生电子-空穴对的有效分离, 使得 BCN-2 催化活性较高, 反应速度最快. 另外, 需要格外注意的是 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的带隙能较宽(约为 3.25 eV), 本身不能被可见光下所激发, 但是其在可见光下降解罗丹明 B 的活性却优于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 这可能归因于染料罗丹明 B 与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 半导体的能级结构相匹配而导致的光敏化现象, 本身罗丹明 B(氢标下 $E_0 = 0.95 \text{ V}$) 在可见光区域 552 nm 波长处具有最强的吸收, 其基态和激发态的氧化电位分别为 0.95 和 -1.42 V(vs. NHE) [61].

为了证明间接染料光敏化作用是否存在, 考察了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 BCN-2 在可见光下对罗丹明 B 的降解反应速率与波长相关性(如图 7 所示). 可以看出, 随着激发光的波长增加, 3 种催化剂对罗丹明 B 的降解反应速率降低. 当波长小于 450 nm 的光被滤掉之后, 罗丹明 B 的降解率在 15%~30% 左右. 使用 550 nm 过滤器时, 样品本身 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和罗丹明 B 中, 只有罗丹明 B 能被激发, 但是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 催化下罗丹明 B 的降解率为 5%~20%, 说明可见光下罗丹明 B 的降解反应是一

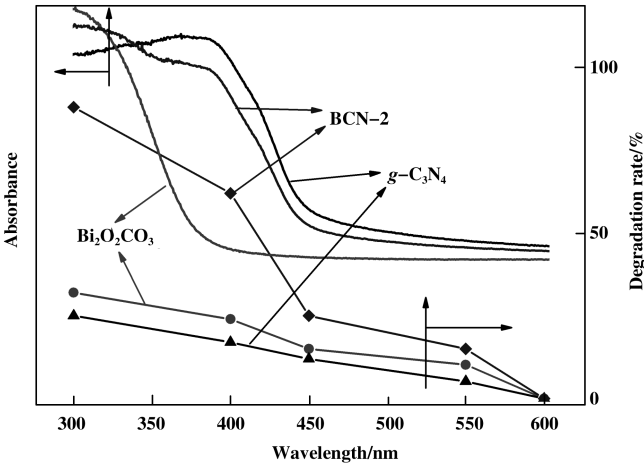


图 7 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 BCN-2 在可见光下对罗丹明 B 降解反应速率波长相关性
Fig.7 Wavelength-dependent RhB degradation rates of prepared $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and BCN-2 composites

个间接染料光敏化过程, 而且间接染料光敏化过程在两个催化体系中都存在. 此外, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 对罗丹明 B 的可见光催化降解率(10%) 高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对罗丹明 B 的可见光催化降解率(约 5%), 这说明罗丹明 B 在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 表面比在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面更易发生间接染料光敏化过程, 是由于在罗丹明 B/ $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 界面发生能级落差(约 1.82 eV) 比罗丹明 B/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 界面能级落差(约 0.34 eV) 大, 从热力学角度来讲, 光生电子更倾向于迅速地从罗丹明 B 表面转移到 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 表面上.

2.3 光催化反应机理

确定光催化反应过程中的活性物种, 对于深入研究可见光下催化剂降解罗丹明 B 的反应机理非常重要. 本研究活性物种的确定是通过捕获空穴(h_{VB}^+) 和自由基来确定的, 分别加入叔丁醇($t\text{-BuOH}$)、对苯醌(BQ) 和乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na), 相应捕获反应过程中产生的羟基自由基($\text{HO}^\bullet$)、超氧自由基($^\bullet\text{O}_2^-$) 和空穴(h_{VB}^+) [62-63]. 图 8 所示的是各种活性物种在可见光下对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 BCN-2 活性的影响. 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 体系中, 加入 $t\text{-BuOH}$ 后罗丹明 B 的降解率略有下降, 说明羟基自由基不是此反应体系主要的活性物种. 然而加入 BQ 后, 罗丹明 B 的降解率急剧下降, 说明 $^\bullet\text{O}_2^-$ 是此反应体系主要的活性物种. 加入 EDTA-2Na 后, 罗丹明 B 的降解率明显提高. 在本研究中, 虽然罗丹明 B 的氧化电位是 +0.95 V, 高于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$

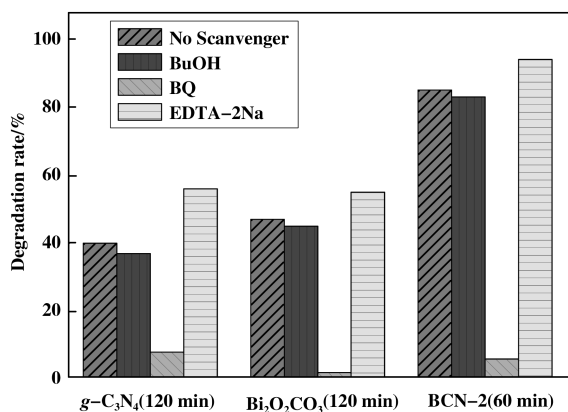


图 8 不同捕获剂对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 BCN-2 可见光催化性能的影响

Fig.8 Effects of various scavengers on visible-light-driven catalytic activity of prepared $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and BCN-2 composites

的 VB 电位, 在此反应体系中, h_{VB}^+ 直接氧化过程并未发生, 与之相反, 加入 EDTA-2Na 捕获 h_{VB}^+ , 抑制了 $e_{\text{CB}}^-/h_{\text{VB}}^+$ 对复合, 提高了量子效率, 产生了更多的活性物种 $\cdot\text{O}_2^-$, 因而光催化性能显著提高. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 中体系加入捕获剂后得到了相似的实验结果, 说明体系的活性物种是 $\cdot\text{O}_2^-$, 可能是在染料光敏化过程中吸附的 O_2 捕获激发态罗丹明 B 分子激发出的电子而产生的. 在 BCN-2 体系中, 加入捕获剂后同样得到类似实验结果, 说明两种催化剂的复合没有改变反应机理.

综合上文 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 能级位置的计算结果, 概括出在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 催化剂界面光生电子-空穴对分离及转移模式, 如图 9 所示.

步骤①, 在可见光照射下, 光敏染料罗丹明 B 本身和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 同时被激发;

步骤②, 催化剂表面吸附的罗丹明 B 分子将光生电子转移到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的 CB 能级位置, 而自身成为自由基 $\text{RhB}^{+\cdot}$;

步骤③, 由于能级差 (约 1.47 eV) 使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 CB 能级上部分电子快速转移到 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的 CB 能级上, 加快了电荷转移速率, 抑制光生电子-空穴对的复合;

步骤④, 罗丹明 B 激发出的电子、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以及 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 在 CB 能级上的电子被 O_2 捕获产生超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$;

步骤⑤, $\cdot\text{O}_2^-$ 与 $\text{RhB}^{+\cdot}$ 及罗丹明 B 分子进一

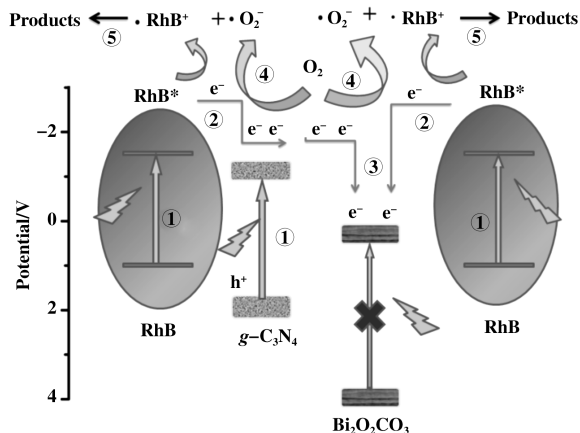


图 9 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料在可见光照射下对罗丹明 B 降解反应的反应机理

Fig.9 Mechanism of visible-light-driven catalytic degradation of RhB over as-prepared $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composites

步反应, 最终降解为无机物.

因此, 光敏染料罗丹明 B、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的综合效应有效地促进了电荷分离, 从而使光催化活性显著提高.

3 结论

由沉淀法和自组装方法合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 异质结复合材料, 所得复合材料中 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 没有自组装成球状而是以 2D 纳米片形式分布在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面形成异质结, 促进了界面电荷转移. 制备方法对复合材料的晶相、形态及光学性能无明显影响, 但会影响 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 之间的相互作用力, 使光生电子-空穴对的分离速率存在明显差异. 催化体系中罗丹明 B 间接光敏化作用、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的复合有效促进了电荷分离, 使 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合材料的光催化降解罗丹明 B 活性显著提高, 其中 BCN-2 催化剂中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 之间相互作用力较强, 从而使其光催化稳定性优于 BCN-1, $\cdot\text{O}_2^-$ 是可见光催化降解罗丹明 B 反应的主要活性物种. BCN-2 催化剂在苯酚降解反应中表现出相似的最佳催化性能.

参考文献:

- [1] a. Naqvi K R, Marsh J M, Godfrey S, *et al.* The role of chelants in controlling Cu (ii)-induced radical chemistry in oxidative hair colouring products [J]. *Int J Cosmet Sci*, 2013, **35**(1): 41-49.

- b. Ma Zhan-Ying (马占营), Li Xiao-Bo (李小博), Deng Ling-Juan (邓玲娟), *et al.* Preparation and visible-light-driven photocatalytic performance of $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nano-heterostructure ($\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米异质结的制备及其可见光催化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(6): 575–582.
- [2] a. Son B G, Je S Y, Kim H J, *et al.* Modification of a polymer gate insulator by zirconium oxide doping for low temperature, high performance indium zinc oxide transistors [J]. *Rsc Adv*, 2014, **4**(86): 45742–45748.
- b. Lu Gong-xuan (吕功煊), Zhang Wen-yan (张文妍). Photocatalytic hydrogen evolution and induced transmutation of potassium to calcium via low-energy nuclear reaction (LENR) driven by visible light (可见光驱动的光催化产氢同时诱导低能核反应嬗变钾为钙) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(5): 401–410.
- c. Sarenqiqige (萨仁其其格), Bai Sagala (萨嘎拉), Jia Mei-lin (贾美林), *et al.* Photocatalytic degradation of acetic acid in wastewater by TiO_2/Fe -Hangjin 2# catalyst (TiO_2/Fe -杭锦 2 # 土催化剂光催化降解废水中乙酸的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(6): 523–533.
- [3] Bao Shu-juan (包淑娟), Zhang Xiao-gang (张校刚), Liu Xian-ming (刘献明). Study on preparation and photocatalytic activity of titanium-coated magnetite photocatalysts (磁载纳米 TiO_2 光催化剂的制备及其光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2003, **17**(2): 96–100.
- [4] Xi Jing-yu (席靖宇), Lu Gong-xuan (吕功煊). Catalytic methanol decomposition to hydrogen over NiCu/ZnO catalyst (NiCu/ZnO 催化剂的甲醇裂解制氢研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2001, **15**(3): 191–195.
- [5] Zhang Gui-qin (张桂琴), Bi Xian-jun (毕先钧). Microwave assisted preparation of Fe-doped nano-particle TiO_2 in ionic liquid and its photo-catalytic activity (离子液体介质中微波辅助制备铁掺杂纳米 TiO_2 及光催化活性) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2010, **24**(6): 542–548.
- [6] Peng Shao-qin (彭绍琴), Liu Xiao-yan (刘晓燕), Ding Min (丁敏), *et al.* Preparation of $\text{CdS-Pt}/\text{TiO}_2$ composite and the properties of splitting sea water into hydrogen under visible light irradiation (复合光催化剂 $\text{CdS-Pt}/\text{TiO}_2$ 制备及可见光光解海水制氢性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 459–466.
- [7] Zhang Wen-zhi (张文治), Zhang Xiu-li (张秀丽), Li Li (李莉), *et al.* The preparation of nanocomposite ZnO-TiO_2 by CTAB-assisted and photocatalytic degradation rhodamine b with multiple modes (CTAB 作用下纳米复合材料 ZnO-TiO_2 制备与多模式光催化降解罗丹明 b) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 474–482.
- [8] Ding Yan-wei (丁延伟), Fan Chong-zheng (范崇政), Wu Ying (吴纓), *et al.* Reaserchon photocatalytic degradation of methanol formaldehyde and formic acid with nanoscale TiO_2 (纳米 TiO_2 光催化降解 CH_3OH 、 HCHO 及 HCOOH 反应的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2002, **16**(3): 175–180.
- [9] Wu Ying (吴纓), Chen Hong (陈红), Fan Chong-zheng (范崇政). Mechanism study on photocatalytic degradation of polyethylene glycol (光催化氧化降解聚乙二醇的机理研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2007, **21**(2): 144–148.
- [10] An Wei-jia (安伟佳), Cui Wen-quan (崔文权), Liu Li (刘利), *et al.* Composite modification of photocatalyst BiOX (卤氧化铋光催化剂的复合改性) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 483–492.
- [11] Zhou Wei (周薇), Hu Xiao-long (胡晓龙), Zhao Xiaorong (赵小蓉), *et al.* Preparation of graphene- BiOBr composite and the enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation (石墨烯-溴氧化铋复合物的制备及可见光光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 367–375.
- [12] Xu J, Wu H T, Wang X, *et al.* A new and environmentally benign precursor for the synthesis of mesoporous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with tunable surface area [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15**(13): 4510–4517.
- [13] Vinu A. Two-dimensional hexagonally-ordered mesoporous carbon nitrides with tunable pore diameter, surface area and nitrogen content [J]. *Adv Funct Mater*, 2010, **18**(5): 816–827.
- [14] Kroke E, Schwarz M. Novel group 14 nitrides [J]. *Coord Chem Rev*, 2004, **248**(5/6): 493–532.
- [15] Ma Lin (马琳), Kang Xiao-xue (康晓雪), Hu Shao-zheng (胡绍争), *et al.* Preparation of Fe, P co-doped graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity (Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳催化剂可见光下催化性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 359–368.
- [16] Yan H. Soft-templating synthesis of mesoporous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic H_2 evolution under visible light [J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(28): 3430–3432.
- [17] Ito H, Nozaki T, Saikubo A, *et al.* Hydrogen-storage

- characteristics of hydrogenated amorphous carbon nitrides [J]. *Thin Sol Films*, 2008, **516**(19): 6575–6579.
- [18] Zhou Z B, Cui R Q, Pang Q J, *et al.* Schottky solar cells with amorphous carbon nitride thin films prepared by ion beam sputtering technique [J]. *Sol Ener Mater Sol C*, 2002, **70**(4): 487–493.
- [19] Zhang Y, Markus Antonietti M. Cover picture: Photocurrent generation by polymeric carbon nitride solids: An initial step towards a novel photovoltaic system [J]. *Chem Asian J*, 2010, **5**(6): 1245.
- [20] Li Q, Yang J, Feng D, *et al.* Facile synthesis of porous carbon nitride spheres with hierarchical three-dimensional mesostructures for CO₂ capture [J]. *Nano Res*, 2010, **3**(9): 632–642.
- [21] Wang X, Blechert S, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis [J]. *Acs Cat*, 2012, **2**(8): 1596–1606.
- [22] Tian N, Huang H, He Y, *et al.* Novel *g*-C₃N₄/BiO₄ heterojunction photocatalysts: Synthesis, characterization and enhanced visible-light-responsive photocatalytic activity [J]. *Rsc Adv*, 2014, **4**(80): 42716–42722.
- [23] Zhao M, Li G, Zheng J, *et al.* Preparation and polymorph-sensitive luminescence properties of BiPO₄:Eu, Part I: Room-temperature reaction followed by a heat treatment [J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, **13**(20): 6251–6257.
- [24] Feng Z, Zeng L, Chen Y, *et al.* In situ preparation of *z*-scheme MoO₃/*g*-C₃N₄ composite with high performance in photocatalytic CO₂ reduction and rhb degradation [J]. *J Mater Res*, 2017: 1–9.
- [25] He Y, Zhang L, Wang X, *et al.* Enhanced photodegradation activity of methyl orange over *z*-scheme type MoO₃/*g*-C₃N₄ composite under visible light irradiation [J]. *Rsc Adv*, 2014, **4**(26): 13610–13619.
- [26] Sun M, Yan Q, Yan T, *et al.* Facile fabrication of 3D flower-like heterostructured *g*-C₃N₄/SnS₂ composite with efficient photocatalytic activity under visible light [J]. *Rsc Adv*, 2014, **4**(59): 31019–31027.
- [27] Gao X, Huang G, Gao H, *et al.* Facile fabrication of Bi₂S₃/SnS₂ heterojunction photocatalysts with efficient photocatalytic activity under visible light [J]. *J All Comp*, 2016, **674**: 98–108.
- [28] Chen R, So M H, Yang J, *et al.* Fabrication of bismuth subcarbonate nanotube arrays from bismuth citrate [J]. *Chem Commun*, 2006, **21**(21): 2265–2267.
- [29] Greaves C, Blower S K. Structural relationships between Bi₂O₂CO₃ and β -Bi₂O₃ [J]. *Mater Res Bull*, 1988, **23**(7): 1001–1008.
- [30] Cai G, Xu L, Wei B, *et al.* Facile synthesis of β -Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃ nanocomposite with high visible-light photocatalytic activity [J]. *Mater Lett*, 2014, **120**(1): 1–4.
- [31] Madhusudan P, Yu J, Wang W, *et al.* Facile synthesis of novel hierarchical graphene-Bi₂O₂CO₃ composites with enhanced photocatalytic performance under visible light [J]. *Dalton Trans*, 2012, **41**(47): 14345–14353.
- [32] Hou J, Cao R, Wang Z, *et al.* Hierarchical nitrogen doped bismuth niobate architectures: Controllable synthesis and excellent photocatalytic activity [J]. *J Hazard Mater*, 2012, s **217/218**(6): 177–186.
- [33] Song P Y, Xu M, Zhang W D. Sodium citrate-assisted anion exchange strategy for construction of Bi₂O₂CO₃/BiOI photocatalysts [J]. *Mater Res Bull*, 2015, **62**(2): 88–95.
- [34] Mohamed R M, Ibrahim F M. Visible light photocatalytic reduction of nitrobenzene using Ag/Bi₂MoO₆ nanocomposite [J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, **22**(2): 28–33.
- [35] Tak Y, Hong S J, Lee J S, *et al.* Solution-based synthesis of a CdS nanoparticle/ZnO nanowire heterostructure array [J]. *Cryst Growth Des*, 2009, **9**(6): 2627–2632.
- [36] Li Y, Hou Y, Fu Q, *et al.* Oriented growth of ZnIn₂S₄/In(OH)₃ heterojunction by a facile hydrothermal transformation for efficient photocatalytic H₂ production [J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, **206**(6): 726–733.
- [37] Liu C, Raziq F, Li Z, *et al.* Synthesis of TiO₂/*g*-C₃N₄, nanocomposites with phosphate-oxygen functional bridges for improved photocatalytic activity [J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**(6): 1072–1078.
- [38] Zheng Yun, Lin Lihua, Wang Bo, *et al.* ChemInform abstract: graphitic carbon nitride polymers toward sustainable photoredox catalysis [J]. *Angew Chemie (International ed. in English)*, 2015, **54**(44): 12868–12884.
- [39] Zhang G, Lan Z, Wang X. Merging surface organometallic chemistry with graphitic carbon nitride photocatalysis for CO₂ photofixation [J]. *Chemcatchem*, 2015, **7**(9): 1422–1423.
- [40] Zhang W, Sun Y, Dong F, *et al.* Facile synthesis of organic-inorganic layered nanojunctions of *g*-C₃N₄/(BiO)₂CO₃ as efficient visible light photocatalyst [J]. *Dalton Trans*, 2014, **43**(31): 12026–12036.
- [41] Xiong M, Chen L, Yuan Q, *et al.* Facile fabrication and enhanced photosensitized degradation performance of the *g*-C₃N₄/Bi₂O₂CO₃ composite [J]. *Dalton Trans*, 2014, **43**(22): 8331–8337.
- [42] Tian N, Huang H, Guo Y, *et al.* A *g*-C₃N₄/(BiO)₂CO₃

- composite with high visible-light-driven photocatalytic activity for rhodamine b degradation [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, **322**(12): 249–254.
- [43] Wang W, Yu J C, Shen Z, *et al.* $g\text{-C}_3\text{N}_4$ quantum dots: Direct synthesis, upconversion properties and photocatalytic application [J]. *Chem Commun*, 2014, **50**(70): 10148–10150.
- [44] Li Y, Fang L, Jin R, *et al.* Preparation and enhanced visible light photocatalytic activity of novel $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets loaded with Ag_2CO_3 nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(2): 758–764.
- [45] Yan Z, Fang D, Chen M, *et al.* Synthetic $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanostructures: Novel photocatalyst with controlled special surface exposed [J]. *J Mol Catal A Chem*, 2010, **317**(1/2): 34–40.
- [46] Huang H, Tian N, Jin S, *et al.* Syntheses, characterization and nonlinear optical properties of a bismuth subcarbonate $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [J]. *Sol State Sci*, 2014, **30**(21): 1–5.
- [47] Zhao H, Chen X, Jia C, *et al.* A facile mechanochemical way to prepare $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Mater Sci Eng B*, 2005, **122**(2): 90–93.
- [48] Bai X, Wang L, Zong R, *et al.* Photocatalytic activity enhanced via $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanoplates to nanorods [J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(19): 9952–9961.
- [49] Martha S, Nashim A, Parida K M. Facile synthesis of highly active $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for efficient hydrogen production under visible light [J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**(26): 7816–7824.
- [50] Madhusudan P, Zhang J, Cheng B, *et al.* Photocatalytic degradation of organic dyes with hierarchical $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ microstructures under visible-light [J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, **15**(2): 231–240.
- [51] Huang T, Lin X, Xing J, *et al.* Photocatalytic activities of hetero-junction semiconductors $\text{WO}_3/\text{SrNb}_2\text{O}_6$ [J]. *Mater Sci Engineer B*, 2007, **141**(1): 49–54.
- [52] Cao J, Luo B, Lin H, *et al.* Visible light photocatalytic activity enhancement and mechanism of $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ hybrids for degradation of methyl orange [J]. *J Hazard Mater*, 2012, **217/218**(38): 107–115.
- [53] Yong Wang, Wang Xin-chen. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry [J]. *Angew Chemie Inter Ed*, 2012, **51**(1): 68–89.
- [54] Zhang Y, Liu J, Wu G, *et al.* Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production [J]. *Nanoscale*, 2012, **4**(17): 5300–5303.
- [55] Cai J, He Y, Wang X, *et al.* Photodegradation of rhb over $\text{YVO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ composites under visible light irradiation [J]. *Rsc Adv*, 2013, **3**(43): 20862–20868.
- [56] Yuan Y P, Cao S W, Liao Y S, *et al.* Red phosphor/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ heterojunction with enhanced photocatalytic activities for solar fuels production [J]. *Appl Catal B*, 2013, **140/141**(2): 164–168.
- [57] Purkayastha A, Yan Q, Raghuvver M S, *et al.* Surfactant-directed synthesis of branched bismuth telluride/sulfide core/shell nanorods [J]. *Adv Mater*, 2008, **20**(14): 2679–2683.
- [58] Zhang A, Zhang J. Effects of europium doping on the photocatalytic behavior of BiVO_4 [J]. *J Hazard Mater*, 2010, **173**(1/3): 265–272.
- [59] Long J, Liu H, Wu S, *et al.* Selective oxidation of saturated hydrocarbons using Au-Pd alloy nanoparticles supported on metal-organic frameworks [J]. *Acs Catal*, 2013, **3**(4): 647–654.
- [60] Dong B, He B L, Huang J, *et al.* High dispersion and electrocatalytic activity of Pd/Titanium dioxide nanotubes catalysts for hydrazine oxidation [J]. *J Pow Sour*, 2008, **175**(1): 266–271.
- [61] Shen T, Zhao Z G, Yu Q, *et al.* Photosensitized reduction of benzil by heteroatom-containing anthracene dyes [J]. *J Photochem & Photo A Chem*, 1989, **47**(2): 203–212.
- [62] Jin Rui-rui(金瑞瑞), You Ji-guang(游继光), Zhang Qian(张倩), *et al.* Preparation of Fe-doped graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity (Fe 掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其可见光催化性能) [J]. *Phys -Chim Sin (China)* (物理化学学报), 2014, **30**(9): 1706–1712.
- [63] Xu Zan(徐赞), Yu Xue-gang(于薛刚), Shan Yan(单妍), *et al.* One-pot synthesis of phosphorus doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with enhanced visible-light photocatalytic activity (一步法合成磷掺杂石墨相氮化碳及其光催化性能) [J]. *J Inorg Mater (China)* (无机材料学报), 2017, **32**(2): 155–162.

Preparation and Photocatalytic Performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Composites Hybridized with $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 2D Nanosheets

LIANG Hong-yu^{1*}, ZOU He¹, HU Shao-zheng¹, LI Jian-zhong², TIAN Yan-wen²

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering, and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Two types of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 2D nanosheet composites were prepared by self-assembly and chemical precipitation. The obtained catalysts were well characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), N_2 adsorption-desorption, electrochemical impedance spectra (EIS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and applied to the photocatalytic degradation of organic compounds. The results showed that the synthetic methods slightly affect the crystal phase, morphology and optical property of the obtained composite products, but strongly influence the interaction between $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, resulting in an obvious difference in the separation rate of photogenerated electrons and holes. Their photocatalytic performances were investigated in visible-light-driven rhodamine B (RhB) and phenol degradation. The $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ heterojunction composites prepared by self-assembly showed the better activity with stronger interaction and good photocatalytic stability after three cycles. The $\cdot\text{O}_2^-$ radicals are confirmed responsibility for RhB visible-light-driven degradation. The obvious enhancement of the visible-light-driven catalytic performance is ascribed to the high charge-separation efficiency because of the multiple effects of photosensitive RhB, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. The self-assembly method assisted by CTAB results in strong interaction between $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 2D nanosheets and $g\text{-C}_3\text{N}_4$ layers facilitating tight contact and formation of a stable heterojunction composite.

Key words: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; photocatalysis; heterojunction composites; $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$