

文章编号: 1001-3555(2023)01-0053-10

Z- 机制 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ 异质结光催化剂制备及其 可见光降解甲醛气体研究

彭江伟¹, 江卓婷¹, 姜奎兵¹, 姜 森¹, 朱会荣¹, 闫 刚^{1*}, 郭向威^{2*}

(1. 吉林建筑大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130118;

2. 安阳师范学院 化学化工学院, 河南 安阳 455000)

摘要: 通过将 BiOBr 纳米片与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合, 然后原位还原, 合成了具有纳米花状结构的三元异质结光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$. 对 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ 的结构、形貌、元素价态和光学性能等进行了表征和研究. 评估了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ 对气体甲醛的光催化降解活性. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ 在可见光照射下降解甲醛的活性与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、BiOBr 单体和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 二元复合物相比显著提高. 20% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ 复合物可以在 60 min 内 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) 降解 80% 的气态甲醛 (初始浓度 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

关键词: 光催化; 异质结; Z- 机制; 甲醛

中图分类号: O643

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.01.006

室内(如住宅、办公室、汽车等)空气质量与人类健康和生活密切相关. 室内空气质量直接影响人类健康. 在众多的空气污染物中, 甲醛是最常见的室内污染物之一, 也是对人类威胁最大的污染物之一^[1-2]. 长期居住在甲醛超标的房间中的人可能会导致严重的疾病, 如鼻咽炎或癌症^[3]. 因此, 迫切需要开发高效的甲醛降解技术来改善室内空气质量. 目前, 包括物理吸附^[4]、生物降解^[5]、热催化^[6]和光催化^[7]已被用于去除甲醛. 然而, 吸附方法存在一些缺陷, 例如吸附容量不足、易解吸和二次污染^[8]. 生物降解和热催化方法具有操作温度高、成本高和催化剂效率低的缺点^[9]. 与之相比, 半导体光催化技术可以采用更加低能耗和绿色环保的降解过程, 来实现高效彻底的甲醛完全降解^[10]. 光催化技术已逐渐成为甲醛净化最有前景的方法^[11]. 传统的金属氧化物半导体, 如 TiO_2 和 ZnO , 具有很高的紫外光催化活性. 然而, 其带隙较宽使其无法吸收和

利用占太阳光 50% 以上的可见光^[12]. 因此, 设计和制备高效可见光驱动的甲醛光降解催化剂具有更大的实际应用价值.

类石墨相氮化碳 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 作为新兴的光催化材料, 具有成本低、可见光响应、环境友好、稳定性高等优点, 使其成为目前最有应用前景的光催化材料之一^[13]. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 广泛应用于能源和环境领域, 如水分解、 CO_2/N_2 还原、水/空气污染物降解和光催化有机合成^[14-16]. 然而, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 单体的可见光吸收相对有限, 载流子复合率高, 氧化还原电位不足, 光催化活性较低. 为了解决这个问题, 人们进行了许多尝试来提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能, 例如金属/非金属掺杂、缺陷/空位工程、形貌调控、表面修饰和界面工程策略、与其他半导体构建异质结等^[17].

通过将两种或两种以上具有合适导带和价带的不同催化剂组合来构建半导体异质结是提高光生电子-空穴对 (e^-h^+) 分离效率的有效途径之一. 在众多

收稿日期: 2022-08-15; 修回日期: 2022-09-24.

基金项目: 吉林省科技厅自然科学基金(No.20210101138JC); 吉林省教育厅科学技术研究项目(JJKH20220264KJ); 河南省自然科学基金青年基金项目(No.202300410025); 吉林建筑大学 2022 年大学生创新创业训练计划: 202210191008, S202210191023(Natural Science Foundation of science and Technology Department of Jilin Province (No.20210101138JC); Science and technology research project of Jilin Provincial Department of Education (JJKH20220264KJ); Project of Youth Fund of Natural Science Foundation of Henan Province(No.202300410025); Jilin Jianzhu University 2022 Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Plan: 202210191008, S202210191023).

作者简介: 彭江伟(2001-), 男, 研究方向为光催化与环境污染治理研究, E-mail: 858116025@qq.com(Peng Jiang-wei(2001-), male, majoring in photocatalysis and environmental pollution control, E-mail: 858116025@qq.com).

* 通信联系人, E-mail: 744280221@qq.com; E-mail: gxw15039963086@163.com.

异质结类型的光催化剂中, Z-机制异质结光催化剂引起了人们的特别关注. 不同于I型和II型异质结, Z-机制有利于光生电子和空穴分别迁移到更负的导带和更正的价带, 从而增强光生电子和空穴的氧化还原能力^[18]. 因此, 采用Z-机制构建 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基异质结光催化剂将是提高其催化性能的有效策略.

我们报道了三元异质结光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$, 该复合催化剂是由 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiOBr 纳米片复合组成, 进一步原位还原析出金属Bi单质. 对甲醛气体的降解表现出显著增强的光催化性能. 在可见光照射下, 20% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ 在60 min内降解80%的甲醛($0.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 在相同条件下, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 BiOBr 单体的降解率只有23%和19%, 远低于三元复合物. 自由基捕获研究表明, 复合物各组分之间形成了Z-机制异质结, 这是光催化性能提升的关键.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备

将10 g尿素加入坩埚中, 置于马弗炉中, 在550 °C下煅烧4 h, 之后自然冷却至室温, 将制备的黄色固体研磨, 得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片.

1.1.2 BiOBr 制备

将0.5 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于20 mL稀 HNO_3 中得到溶液A, 将0.12 g KBr 溶于20 mL蒸馏水中得到溶液B, 剧烈搅拌下, 将溶液B缓慢滴入溶液A中, 滴加完毕后再继续搅拌30 min, 将沉淀离心, 水洗, 干燥后即获得 BiOBr 纳米片.

1.1.3 Bi/BiOBr 制备

将0.5 g BiOBr 纳米片加入20 mL蒸馏水中, 剧烈搅拌下缓慢加入0.1 g NaBH_4 , 原位还原析出金属Bi单质, 得到 Bi/BiOBr 二元复合物.

1.1.4 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ 制备

将0.5 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在20 mL稀硝酸中, 并加入0.08 g $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末. 搅拌30 min后, 获得溶液A. 将0.12 g KBr 溶解在20 mL蒸馏水中并搅拌10 min获得溶液B. 在剧烈搅拌下, 将溶液B逐滴缓慢添加到溶液A中. 继续搅拌30 min, 得到10% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 复合物. 调整 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末质量分别为0.16和0.24 g, 获得20% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 和30% $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 复合物. 向上述二元复合物溶液中加入0.1 g NaBH_4 , 原位还原析出金属Bi单质, 得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$.

1.2 光催化性能测试

甲醛气体光降解反应在50 mL不锈钢封闭气相光催化反应器(CEL-GPR100, 中教金源)中进行. 37%福尔马林溶液用作甲醛气源. 首先, 将100 mg催化剂粉末均匀地分散在玻璃器皿中. 然后, 将20 μL 福尔马林溶液滴入玻璃瓶中, 将其放置在盛有样品的玻璃器皿中, 最后将玻璃器皿放置在反应器中, 并密封上部石英窗口. 使用红外线灯照射福尔马林溶液以加速甲醛溶液蒸发, 并使用气体循环泵促进甲醛气体的扩散. 在打开氙灯之前, 反应系统达到甲醛气体和催化剂的吸附平衡. 实验条件为20 °C、相对湿度(RH) 70%, 催化剂100 mg和初始甲醛浓度 $0.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

利用酚试剂检测甲醛浓度^[19]. 打开氙灯光源, 每隔10 min用注射器从不锈钢封闭气相光催化反应器中抽出1 mL气体, 并快速注入带有橡胶塞的棕色玻璃试剂瓶中. 瓶子预先装满酚试剂(MBTH)显色溶液. 充分摇晃棕色瓶子, 使甲醛气体完全溶解在酚试剂溶液中, 然后将其放置在40 °C水浴中10 min, 之后添加 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 充分摇晃并将其放置在40 °C水浴中10 min, 溶液颜色逐渐变为蓝绿色. 形成的蓝绿色溶液在630 nm处具有特征吸收峰. 根据630 nm处吸收峰的强度确定甲醛相对含量的变化趋势.

1.3 催化剂结构表征

1.3.1 X射线衍射(XRD)

XRD利用Smartlab X射线衍射仪, 使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射源($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)测试. 30 kV的加速电压和30 mA的发射电流, 扫描速度为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$.

1.3.2 扫描电子显微镜(SEM)

使用JSM-4800F扫描电子显微镜测试, 将粉末催化剂分散到乙醇中, 超声处理30 min, 得到悬浊液, 将悬浊液滴于硅片上, 风干后粘贴到导电胶上测试.

1.3.3 透射电子显微镜(TEM)

JSM-2100F电子显微镜, 加速电压200 kV, 将粉末催化剂分散到乙醇中, 超声30 min, 得到悬浊液, 滴到铜网上, 干燥后表征.

1.3.4 X射线光电子能谱(XPS)

仪器型号PHI Quantum ESCA, 使用250-W $\text{Mg K}\alpha$ 射线管的 $\text{Mg K}\alpha$ 线作为辐射源, 能量为1 253.6 eV, $16 \text{ mA} \times 12.5 \text{ kV}$, 工作压力低于 $1 \times 10^{-8} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$. 使用软件包(Multipak 6.0A)分析XPS曲线的拟合.

1.3.5 固体紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)

岛津公司的UV-2600紫外分光光度, BaSO_4 作

为参比样品.

1.3.6 电子自旋共振光谱(ESR)

电子自旋共振光谱(ESR)测量过程: 将2 mg复合样品分散在1 mL蒸馏水中, 然后取出50 μL 上述分散液, 与50 μL 自旋捕集的试剂DMPO和TEMPO混合. 随后将样品转移到ESR平皿中并进入光路, 然后在可见光照射过程中由JEOL ESR光谱仪拍摄光谱. 典型的光谱仪参数如下: 扫描宽度5 mT, 中心场323.481 mT, 时间常数0.1 s, 扫描时间1 min, 调制振幅0.1 mT, 微波功率0.998 mW, 微波频率9.062 GHz.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的XRD结果

XRD结果如图1所示, 在一元 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中出现在 13.1° 和 27.6° 的衍射峰分别对应(100)和(002)晶面, 其中 27.6° 处衍射峰是结构内的芳香环系统的层间堆垛峰形成的(JCPDS No. 87-1526). 在一元BiOBr中, 出现在 11.1° 、 21.9° 、 25.2° 、 31.7° 、 32.2° 、 39.4° 、 50.7° 和 57.2° 的衍射峰, 分别归属于BiOBr(JCPDS No.09-0393)的(001)、(002)、(101)、(102)、(110)、(112)、(104)、(212)晶面. 在Bi/BiOBr

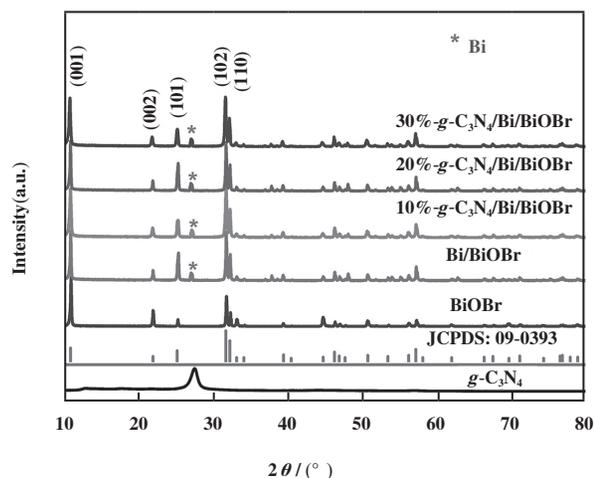


图1 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ 与其他单体和二元复合物的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ and other monomers and binary complexes

二元复合物中, 可以明显观察到金属Bi单质的衍射峰. 在二元 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ 复合物中, 可以同时观察到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、BiOBr和Bi单质的衍射峰, 表明3种单体已经成功复合.

2.2 催化剂的形貌特征

图2(a)是BiOBr的SEM图像, BiOBr具有超薄的

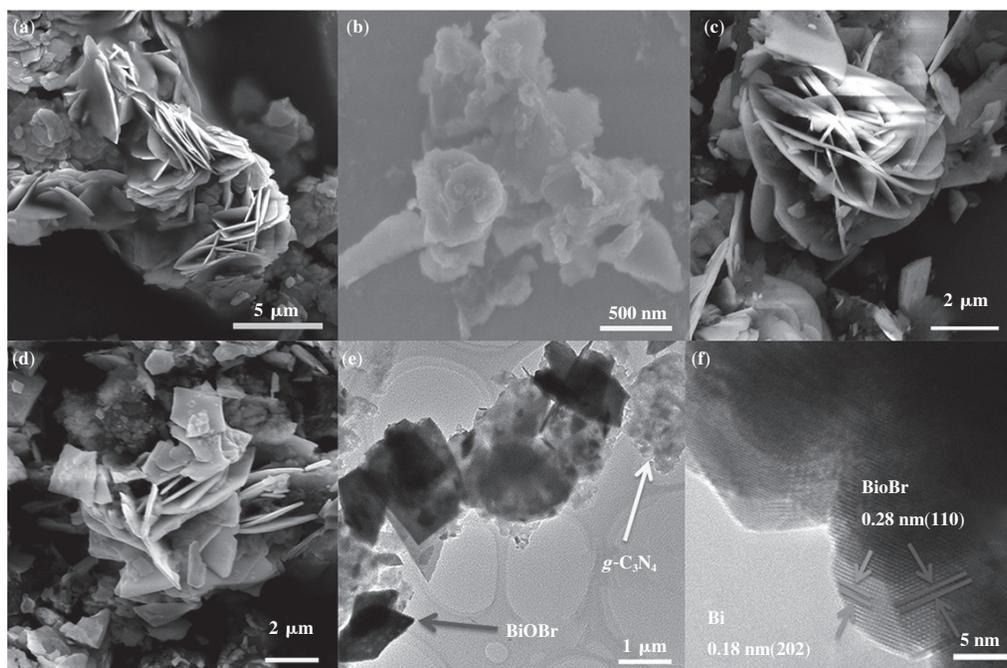


图2 (a) BiOBr; (b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$; (c) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$; (d) 20%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ 扫描电镜图片; (e) 20%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ 透射电镜图片;
(f) 20%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ 高分辨透射电镜图片

Fig.2 (a) SEM image of BiOBr; (b) SEM image of $g\text{-C}_3\text{N}_4$; (c) SEM image of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$; (d) SEM image of 20%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$;
(e)TEM image of 20%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$; (f) HRTEM image of 20%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$

纳米片状结构,厚度大约8 nm,并且这些纳米片自组装形成类似花状结构.图2(b)是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的扫描电镜SEM图像, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 同样具有纳米片状结构,厚度大约为40 nm,其厚度明显比BiOBr大.图2(c)是二元复合物 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 的SEM图像,复合后BiOBr仍然保留着纳米花状结构,同时在BiOBr纳米片上观察到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,表明二者成功复合在一起.图2(d)是20%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 三元复合物的SEM图像,三元复合物的形貌与二元 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 相似,并没有观察到金属Bi单质的出现,可能是由于原位还原析出的Bi颗粒太小,无法观察到.图2(e)是20%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 的透射电镜图片,衬度较浅的是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,而衬度较深的是BiOBr纳米片.图2(f)是20%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 的高分辨透射电镜图片,可以观察到两组晶格衍射条纹,0.28 nm对应于

BiOBr的(110)晶面衍射条纹,0.18 nm对应金属Bi的(202)晶面衍射条纹,这进一步证实了Bi单质的存在,这与XRD和XPS结果一致.

2.3 催化剂的表面特征

利用XPS进一步研究表征三元复合物20%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 的表面元素组成和价态. C 1s 的高分辨XPS光谱如图3(a),可以观察到284.8和288.1 eV两个主峰,结合能在284.8 eV的特征峰是外来污染碳的C 1s作为基准峰来进行校准产生的特征峰(C-C),结合能288.1 eV 归属于 $\text{sp}^2\text{-C}$ 的C=N配位形式. 285.8 eV特征峰归属于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 边缘处的C-NH₂物种. N 1s的高分辨XPS光谱如图3(b),分峰拟合后, N 1s被拟合成3个峰,在398.6 eV处归属于呈现出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中C=N-C键 sp^2 杂化峰,在399.6 eV处呈现出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中的N-(C)₃键,401.1 eV归属于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$

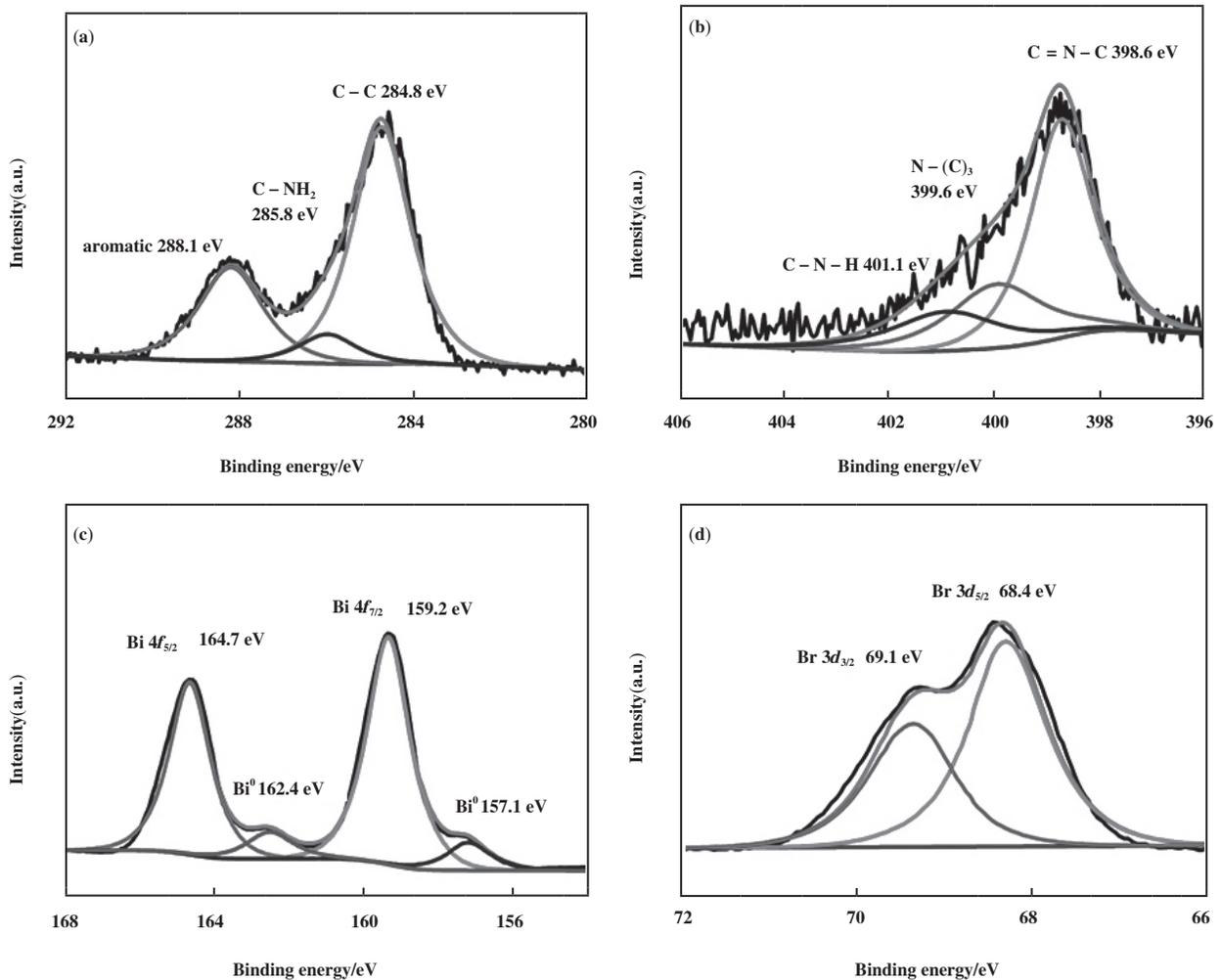


图3 (a) 20%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 的C 1s光电子能谱;(b) N 1s的HR-XPS谱图;(c) Bi 4f的HR-XPS谱图;(d) Br 3d的HR-XPS谱图

Fig.3 (a) C 1s XPS spectrum of 20%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$; (b) HR-XPS of N 1s; (c) HR-XPS of Bi 4f; (d) HR-XPS of Br 3d

中的 C—N—H 化学键. Bi 元素高分辨 XPS 如图 3(c), 164.7 和 159.2 eV 处的峰分别归属于 Bi^{3+} 的 $\text{Bi } 4f_{5/2}$ 和 $\text{Bi } 4f_{7/2}$, 162.4 和 157.1 eV 特征峰归属于金属 Bi 单质. 这个结果说明金属 Bi 被成功还原在催化剂上, 这与 XRD 结果一致. Br 3d 的高分辨 XPS 光谱如

图 3(d), 结合能分别为 68.4 和 69.1 eV 处的两个峰分别归属于 $\text{Br } 3d_{5/2}$ 和 $\text{Br } 3d_{3/2}$. 元素结合能和表面含量如表 1 所示, XPS 能反映材料表面的元素组成和价态, 单质 Bi^0 含量为 10.3%, 由于金属 Bi 单质具有等离子共振效应 (SPR), 催化剂表面丰富的 Bi 金属, 能

表 1 元素结合能和表面含量

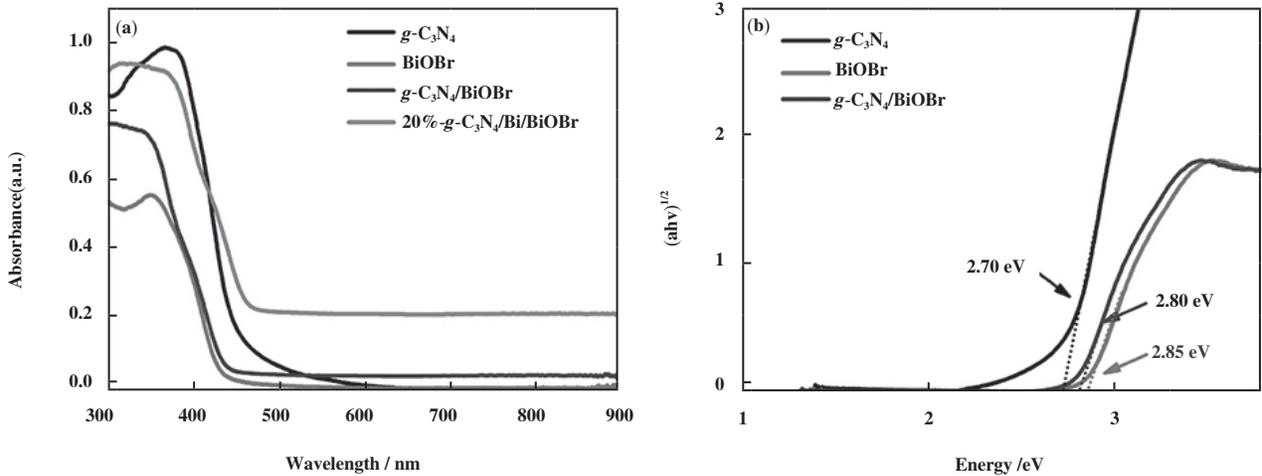
Table 1 Element binding energy and surface content

Element	Binding energy/eV	Surface content /%
C	284.8 (Reference)	62.1
	285.8 (C-NH ₂)	11.5
	288.1 (C=N)	26.4
	398.6 (C=N-C)	53.4
N	399.6 [N-(C) ₃]	23.1
	401.1 (C-N-H)	23.5
Bi	164.7 159.2 (Bi^{3+})	89.7
	162.4 157.1 (Bi^0)	10.3
Br	68.4 Br $3d_{5/2}$	56.6
	69.1 Br $3d_{3/2}$	43.4

提高复合物对可见光的吸收, 而且等离子体金属 Bi 可以将入射光子的能量集中到等离子体振动中, 并将其转化为局部电磁场, 加速电子-空穴对的分离.

催化剂的固体紫外-可见吸收漫反射光图如图 4(a) 所示, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 吸收带边大约在 470 nm, 其可以有

效吸收利用可见光, 而 BiOBr 吸收带边在 430 nm, 其可见光吸收能力不如 $g\text{-C}_3\text{N}_4$. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 二元复合物的光吸收能力与 BiOBr 相似, 只是在可见光区吸收略有增加. 三元复合物 20%- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}/\text{BiOBr}$ 在可见光区具有强烈吸收, 这得益于金属 Bi 单质的金属

图 4 (a) 单体和复合物的固体紫外吸收光谱; (b) $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$ 关系曲线Fig.4 (a) UV-Vis absorption spectra of monomers and complexes; (b) $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$ plots

等离子体效应对于可见光具有强吸收作用. 图 4(b) 所示为计算得到的催化剂的禁带宽度 E_g , $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 BiOBr 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 的 E_g 分别是 2.70、2.85 和 2.80

eV.

2.4 催化剂的光催化甲醛降解性能

甲醛光降解结果如图 5(a), 实验参数如下: 温度

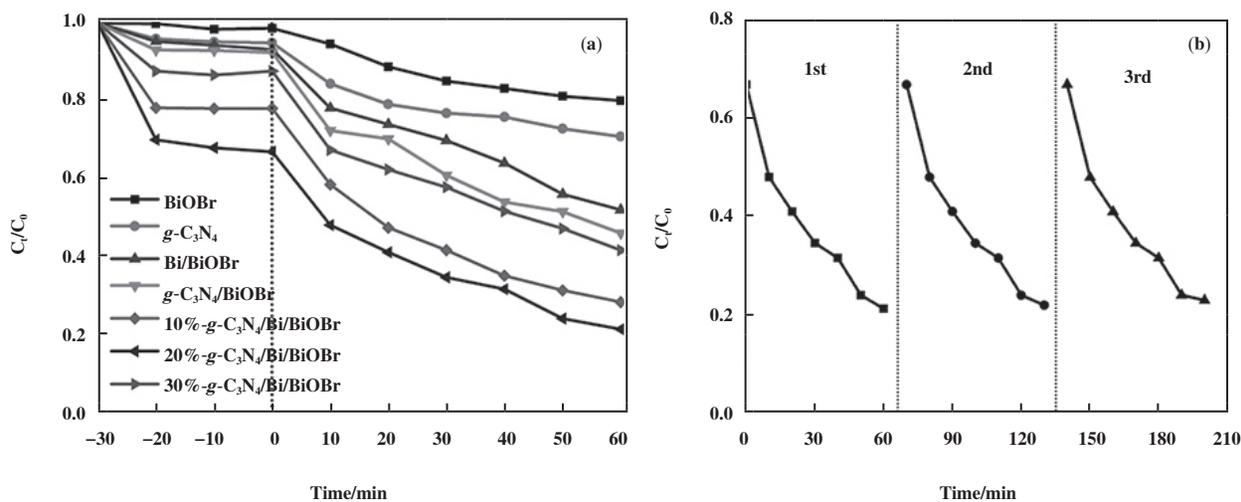


图 5 (a) 不同催化剂光降解甲醛气体性能; (b) 20%- $g-C_3N_4/Bi/BiOBr$ 光降解甲醛循环稳定性

Fig.5 (a) Photodegradation of formaldehyde by different catalysts; (b) Cyclic stability of photodegradable formaldehyde by 20%- $g-C_3N_4/Bi/BiOBr$

20 °C, 相对湿度 (RH) 70%, 催化剂用量 100 mg, 初始甲醛浓度 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在可见光照射下 ($\lambda > 400 \text{ nm}$), BiOBr 在 60 min 内仅仅能够降解 19% 甲醛气体, 在相同时间内, $g-C_3N_4$ 降解率只有 23%, Bi/BiOBr 降解率为 48%, 二元复合物 $g-C_3N_4/BiOBr$ 的甲醛降解率为 52%, 明显高于单体 BiOBr 和 $g-C_3N_4$. 原位还原引入 Bi 单质后的三元复合物 10%- $g-C_3N_4/Bi/BiOBr$, 其光降解甲醛性能进一步提高, 60 min 内甲醛降解率达到 75%, 当加入的 $g-C_3N_4$ 质量分数达到 20%, 三元复合物 20%- $g-C_3N_4/Bi/BiOBr$ 的甲醛降解率达到最高, 为 80%. 催化剂独特的三维纳米花状结构有利于增加催化活性位点, 促进对可见光的捕获与吸收, 同时催化剂表面含有丰富的 Bi 金属, 其通过等离子体共振吸收有效增强了可见光吸收. 当 $g-C_3N_4$ 质量分数达到 30%, 三元复合物 30%- $g-C_3N_4/Bi/BiOBr$ 的

甲醛降解率明显降低, 为 60%, 这可能是由于 $g-C_3N_4$ 含量增加后, 过多的占据了 BiOBr 的表面, 造成催化剂的团聚, 不利于光催化活性的提高. 图 5(b) 为 20%- $g-C_3N_4/Bi/BiOBr$ 光降解甲醛循环稳定性结果, 经历 3 轮循环测试后, 催化剂的甲醛光降解率仅仅下降 0.4, 这表明该复合催化剂具有高效的光催化稳定性.

利用自由基捕获实验研究 20%- $g-C_3N_4/Bi/BiOBr$ 三元复合物的光降解机理, 对苯醌 (BQ)、三乙醇胺 (TEOA)、异丙醇 (IPA) 分别作为 $\cdot O_2^-$ 、 h^+ 和 $\cdot OH$ 自由基捕获剂. $g-C_3N_4$ 的自由基捕获实验如图 6(a) 所示, 异丙醇几乎对光催化没有任何影响, 而对苯醌和三乙醇胺的加入显著降低了甲醛的光降解性能, 表明 $\cdot O_2^-$ 自由基和光生 h^+ 是主要光降解活性物种. BiOBr 的自由基捕获实验如图 6(b) 所示, 异丙醇和

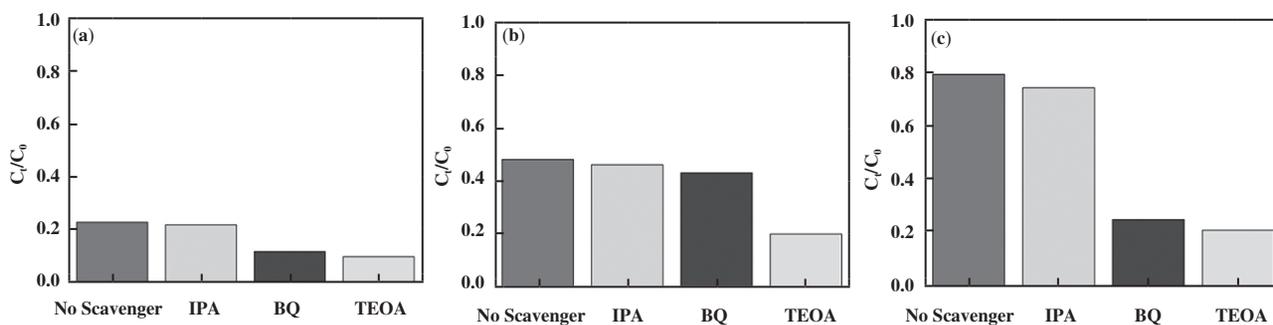


图 6 自由基捕获实验 (a) $g-C_3N_4$; (b) BiOBr; (c) 20%- $g-C_3N_4/Bi/BiOBr$

Fig.6 Free radical trapping tests (a) $g-C_3N_4$; (b) BiOBr; (c) 20%- $g-C_3N_4/Bi/BiOBr$

对苯醌几乎对光催化没有任何影响,而三乙醇胺的加入显著降低了甲醛的光降解性能,表明光生 h^+ 是主要光降解活性物种. $20\%g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 的自由基捕获实验结果如图6(c)所示, BQ和TEOA的加入对于甲醛光降解具有明显抑制作用,说明 $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ 是甲醛光降解过程的主要活性基团. IPA仅仅对甲醛光降解具有微弱的影响,表明其不是主要活性

物种.

为了进一步证实复合物的Z-机制异质结机理,我们测试了复合物的ESR谱,如图7(a),光照后,可以观察到DMPO- $\cdot\text{OH}$ 信号峰,但是强度很弱,这说明 $\cdot\text{OH}$ 自由基并不是主要光催化活性物种.图7(b)显示,光照后可以观察到DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 6个特征峰,并且随着光照时间延长,峰强度逐渐增加,这说

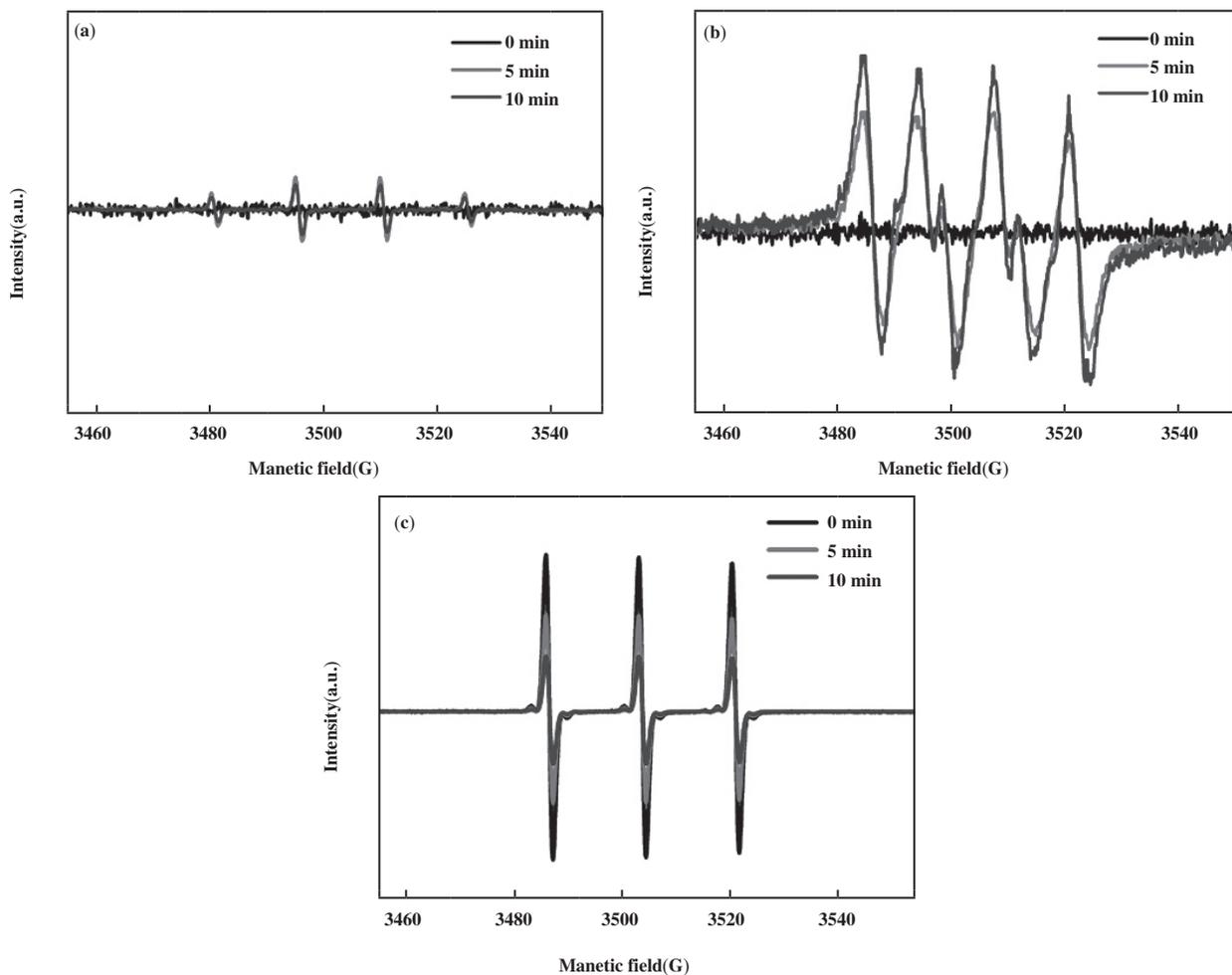


图7 $20\%g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ 的 (a) DMPO- $\cdot\text{OH}$; (b) MPO- $\cdot\text{O}_2^-$; (c) TEMPO- h^+ ESR 图

Fig.7 The ESR figure of $20\%g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ (a) DMPO- $\cdot\text{OH}$; (b) MPO- $\cdot\text{O}_2^-$; (c) TEMPO- h^+

明 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基是主要光降解活性物种.图7(c)显示, TEMPO- h^+ 的信号峰在无光照时很强,其强度随着光照时间延长而逐渐减弱,这说明 h^+ 在甲醛光降解过程中也是主要活性物种. ESR结果与自由基捕获结果一致,进一步证实了复合物的Z-机制.

BiOBr 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带CB和价带VB位置可从我们以前的报告和相关文献中获得. BiOBr 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的CB约为0.245和-1.13 eV. BiOBr 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的VB

分别约为3.095和1.57 eV^[20-21]. 假如首先利用传统的异质结机理来解释光催化过程,如图8(a)所示,在可见光照射下, BiOBr (2.85 eV) 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (2.70 eV) 都可以被光激发并产生光生电子和空穴, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的CB中的光激发电子通过电子转移介质Bi传输到 BiOBr 的CB上,而 BiOBr 的VB中的空穴则迁移到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的VB上. 分离后的电子积聚在 BiOBr 的CB上,而空穴集中在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的VB上. 然而, BiOBr 的CB电位

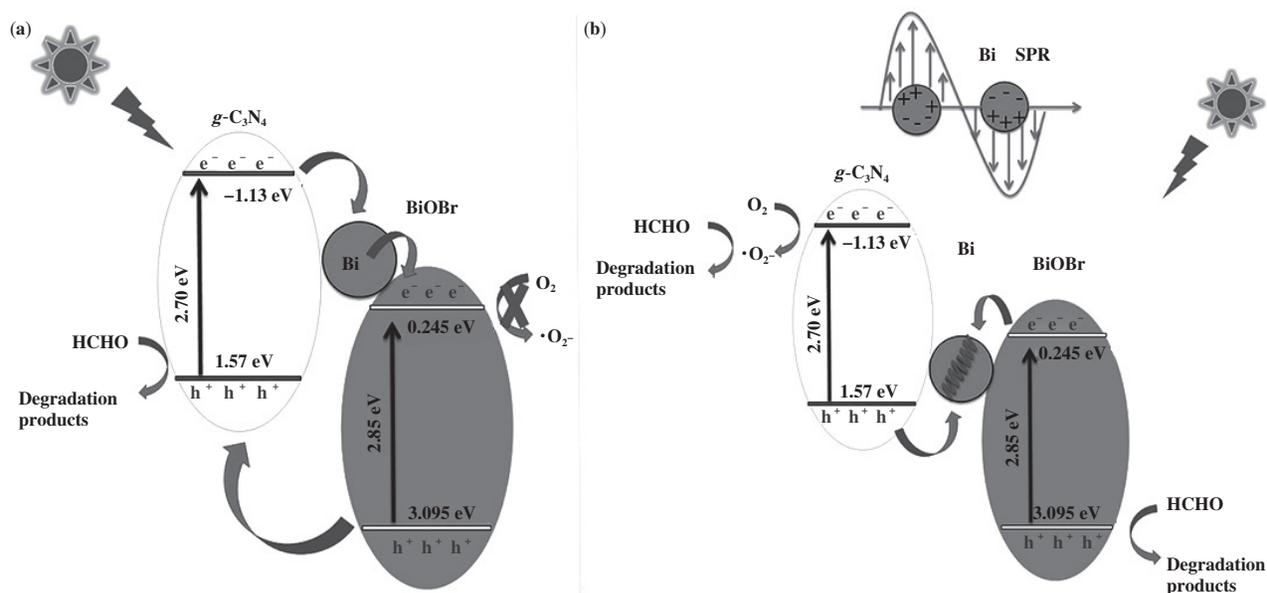


图 8 两种可能的电荷迁移与甲醛光降解机理

(a) 传统异质结类型; (b) Z-机制

Fig.8 Two possible mechanisms of charge transfer and photocatalytic degradation of HCHO

(a) Traditional heterojunction-type; (b) Z-scheme type

(0.54 eV) 远高于 $O_2/\cdot O_2^-$ 氧化还原电位 (-0.046 eV), 因此 BiOBr 的 CB 上积聚的电子无法与 O_2 生成 $\cdot O_2^-$ 自由基, 这与自由基捕获实验结果相矛盾. 因此, 传统的异质结机理是不合理的, 因此我们推测了 Z-机制异质结光催化机理, 如图 8(b) 所示, 在可见光照射下, BiOBr (2.85 eV) 和 $g-C_3N_4$ (2.70 eV) 都可以被光激发并产生光生电子和空穴, 光生电子转移到 BiOBr 和 $g-C_3N_4$ 的 CB 上, 光生空穴则保留在各自的 VB 中. BiOBr 的 CB 上的光生电子被转移到金属 Bi 上, 并与 $g-C_3N_4$ 的 VB 上的空穴结合, 导致更多的电子和空穴分别累积在 $g-C_3N_4$ 的 CB 和 BiOBr 的 VB 中. BiOBr 的 VB 中集中的空穴显示出比 $g-C_3N_4$ 的 VB 高得多的电势, 使得 BiOBr 上积聚的空穴具有更强的氧化性, 它们能够直接氧化吸附在催化剂表面上的甲醛分子. 因为 $g-C_3N_4$ 的 CB 电位 (-1.13 eV) 远低于 $O_2/\cdot O_2^-$ 氧化还原电位 (-0.046 eV), 积聚在 $g-C_3N_4$ 的 CB 中的电子可以还原 O_2 以生成 $\cdot O_2^-$ 自由基. 此外, 金属 Bi 单质具有等离子共振效应 (SPR), 这不但有助于提高复合物对可见光的吸收, 而且等离子体金属 Bi 可以将入射光子的能量集中到等离子体振动中, 并将其转化为局部电磁场, 加速电子-空穴对的分离. 因此, 这种 Z-机制异质结可以有效产生强氧化性的 $\cdot O_2^-$ 和 h^+ , 可以彻底氧化分解甲醛分子. 这

一结果与自由基捕获实验一致. 因此, 上述结果证实 20%- $g-C_3N_4$ /Bi/BiOBr 是一种优秀的 Z-机制异质结光催化剂. Bi 作为一种有效的电子转移介质, 可以促进光生载流子的分离, 从而提高光催化剂的氧化还原能力.

3 结论

我们报道了一种三元复合光催化剂 $g-C_3N_4$ /Bi/BiOBr. 该三元光催化剂由负载在 BiOBr 纳米片上的 $g-C_3N_4$ /Bi 组成. 光催化甲醛降解实验表明, 20%- $g-C_3N_4$ /Bi/BiOBr 异质结光催化剂在可见光照射下 ($\lambda > 400$ nm) 60 min 内可降解 80% 的气态甲醛. $g-C_3N_4$ /Bi/BiOBr 异质结光催化剂优异的催化性能可归因于以下原因: 各组分协同作用有利于增强可见光吸收和利用能力, 先进的花状纳米结构有利于增加催化活性位点, 原位还原析出的 Bi 金属与其他组分良好的界面接触有利于光生载流子的加速传输和分离, 三组分构筑的 Z-机制异质结有效促进载流子分离, 提高甲醛氧化分解能力. 总之, 本研究为设计和制备高效稳定的 Z-机制复合光催化剂提供了灵感, 有利于光催化材料在高效去除气态甲醛方面的应用和发展.

参考文献:

- [1] Salthammer T, Mentese S, Marutzky R. Formaldehyde in the indoor environment[J]. *Chem Rev*, 2010, **110**(4): 2536–2572.
- [2] Li Y, Jiang Y, Peng S, *et al.* Nitrogen-doped TiO_2 modified with NH_4F for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under blue light-emitting diodes[J]. *J Hazard Mater*, 2010, **182**(1/3): 90–96.
- [3] Li J, Cui W, Chen P, *et al.* Unraveling the mechanism of binary channel reactions in photocatalytic formaldehyde decomposition for promoted mineralization[J]. *Appl Catal B*, 2020, **260**: 118130.
- [4] Lin F, Zhu G, Shen Y, *et al.* Study on the modified montmorillonite for adsorbing formaldehyde[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **356**: 150–156.
- [5] Moussavi G, Yazdanbakhsh A, Heidarizad M. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using $\text{O}_3/\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}_2$ process integrated with the biological treatment[J]. *J Hazard Mater*, 2009, **171**(1/3): 907–913.
- [6] Zhang C, Liu F, Zhai Y, *et al.* Alkali-metal-promoted Pt/TiO_2 opens a more efficient pathway to formaldehyde oxidation at ambient temperatures[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2012, **51**(38): 9628–9632.
- [7] a. Kong L, Li X, Song P, *et al.* Porous graphitic carbon nitride nanosheets for photocatalytic degradation of formaldehyde gas[J]. *Chem Phys Lett*, 2021, **762**: 138132.
b. Chen Han-yang(陈寒阳), Li Rui-zhen(李瑞桢), Chen Yu(陈宇), *et al.* Preparation of $\text{BiOCl}/\text{BiPO}_4$ photocatalyst composite and its properties study($\text{BiOCl}/\text{BiPO}_4$ 复合光催化剂的制备及其性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(2): 130–140.
c. Jin Xing-zhi(金兴智), Shao Yi-liang(邵怡亮), Zheng Yi(郑毅), *et al.* Progress in modification of strontium titanate photocatalyst(钛酸锶光催化剂的改性研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(6): 559–568.
- [8] a. Zhu X, Cheng B, Yu J, *et al.* Halogen poisoning effect of $\text{Pt}-\text{TiO}_2$ for formaldehyde catalytic oxidation performance at room temperature[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **364**: 808–814.
b. Zhang Jun-jie(张俊杰), Tursun Yalkunjan(亚力昆江·吐尔逊), Talifu Dilinuer(迪丽努尔·塔力甫), *et al.* In situ synthesis of Ru doped hollow BiOBr microsphere as an efficient photocatalyst for photocatalytic CO_2 reduction and organic pollutant degradation(Ru 掺杂 BiOBr 空心微球的原位合成及其光催化 CO_2 还原和有机污染物降解性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(1): 8–18.
- [9] Li X, Qian X, An X, *et al.* Preparation of a novel composite comprising biochar skeleton and “chrysanthemum” $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for enhanced visible light photocatalytic degradation of formaldehyde[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **487**: 1262–1270.
- [10] Mamaghani A H, Haghghat F, Lee C S. Photocatalytic degradation of VOCs on various commercial titanium dioxides: Impact of operating parameters on removal efficiency and by-products generation[J]. *Build Environ*, 2018, **138**: 275–282.
- [11] Li B, Hu Y, Shen Z, *et al.* Photocatalysis driven by near-infrared light: Materials design and engineering for environmentally friendly photoreactions[J]. *ACS ES&T Engg*, 2021, **1**(6): 947–964.
- [12] a. Chen M, Wang H, Chen X, *et al.* High-performance of $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ for photocatalytic oxidation of formaldehyde under visible light and the mechanism study[J]. *Chem Eng J*, 2020, **390**: 124481.
b. Di Lu(狄璐), Zhao Sheng-nan(赵胜男), Li Xin-gang(李新刚). Photocatalytic selective oxidation of toluene over surfactant-Modified ZnIn_2S_4 (表面活性剂修饰 ZnIn_2S_4 催化甲苯选择性氧化)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 413–424.
c. Zhang Hao-yu(张灏昱), Guo Ji-wei(郭纪伟), Gong Jian-ren(宫建仁), *et al.* Study on the electronic structure modulation and photocatalytic performance of bismuth oxychloride photocatalysts(氯化铋催化剂的电子结构调控及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 433–445.
d. Hou Hui-xia(侯慧霞), Zhang Jing-yi(张靖怡), Cai Ping-long(蔡平龙), *et al.* Ultrasound-driven deposition of Au nanoparticles on CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution(超声驱动制备 Au/CdS 催化剂及其高效光催化产氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(2): 129–136.
- [13] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, *et al.* Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?[J]. *Chem Rev*, 2016, **116**(12): 7159–7329.
- [14] He F, Wang Z, Li Y, *et al.* The nonmetal modulation of composition and morphology of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts[J]. *Appl Catal, B*, 2020, **269**: 118828.

- [15] Li Y, He R, Han P, *et al.* A new concept: Volume photocatalysis for efficient H₂ generation-Using low polymeric carbon nitride as an example[J]. *Appl Catal, B*, 2020, **279**: 119379.
- [16] Li Y, Ji M, Ma Z, *et al.* Hierarchically porous polymeric carbon nitride as a volume photocatalyst for efficient H₂ generation under strong irradiation[J]. *Sol RRL*, 2022, **6**(2): 2100823.
- [17] Zhang X, Yuan X, Jiang L, *et al.* Powerful combination of 2D *g*-C₃N₄ and 2D nanomaterials for photocatalysis: Recent advances[J]. *Chem Eng J*, 2020, **390**: 124475.
- [18] Low J, Yu J, Jaroniec M, *et al.* Heterojunction photocatalysts[J]. *Adv Mater*, 2017, **29**(20): 1601694.
- [19] Li X, Fang G, Qian X, *et al.* Z-scheme heterojunction of low conduction band potential MnO₂ and biochar-based *g*-C₃N₄ for efficient formaldehyde degradation[J]. *Chem Eng J*, 2021, **428**(1): 131052.
- [20] Yang L, Liang L, Wang L, *et al.* Accelerated photocatalytic oxidation of carbamazepine by a novel 3D hierarchical protonated *g*-C₃N₄/BiOBr heterojunction: Performance and mechanism[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **473**: 527–539.
- [21] Yan G, Feng X, Xiao L, *et al.* Tuning of the photocatalytic performance of *g*-C₃N₄ by polyoxometalates under visible light[J]. *Dalton Trans*, 2017, **46**(46): 16019–16024.

Preparation of Z-Scheme *g*-C₃N₄/Bi/BiOBr Heterojunction Photocatalyst and Its Visible Light Degradation of Formaldehyde Gas

PENG Jiang-wei¹, JIANG Zhuo-ting¹, JIANG Kui-bing¹, JIANG Sen¹, ZHU Hui-rong¹, YAN Gang^{1*},
GUO Xiang-wei^{2*}

(1. Jilin Jianzhu University, College of Material Science and Engineering, Changchun 130118, China;

2. Anyang Normal University, College of Chemistry and Chemical Engineering, Anyang 455000, China)

Abstract: In this paper, the ternary heterojunction photocatalyst *g*-C₃N₄/Bi/BiOBr with nano flower structure was synthesized by compounding the BiOBr nano sheet with *g*-C₃N₄, and then reducing in situ. The structure, morphology, valence states and optical properties of *g*-C₃N₄/Bi/BiOBr were characterized and studied. The photocatalytic activity of *g*-C₃N₄/Bi/BiOBr for the degradation of gaseous formaldehyde was evaluated. Compared with *g*-C₃N₄, BiOBr monomer and *g*-C₃N₄/BiOBr binary complex, the activity of *g*-C₃N₄/Bi/BiOBr to degrade formaldehyde under visible light irradiation is significantly improved. 20%-*g*-C₃N₄/Bi/BiOBr composite can be used within 60 minutes($\lambda > 400$ nm) degrades 80% of gaseous formaldehyde (initial concentration 0.16 mg·L⁻¹).

Key words: photocatalysis; heterojunction; Z-Scheme; formaldehyde