

无定形碳/g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 三元 Z 型异质结复合光催化材料的制备及性能

郑晶静, 商希礼, 刘国霞

(滨州学院化工与安全学院, 山东 滨州 256600)

摘 要: Z 型异质结是提高半导体光催化性能的一种有效途径, 因为 Z 型异质结具有抑制电子-空穴复合以及为 2 种半导体保留高氧化还原能力的双重优点。采用简单高温固化-水热法合成了具有可见光响应的新型无定型 C/g-C₃N₄/Bi₂WO₆ (C/C₃N₄/Bi₂WO₆) Z 型异质结。对制备的复合催化材料进行了系统表征, 并选择盐酸四环素(TC)作为目标污染物评价其光催化性能。C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 复合材料的光催化活性优于 g-C₃N₄、C/C₃N₄ 和 Bi₂WO₆。当 C/C₃N₄ 与 Bi₂WO₆ 的质量比为 1.0:0.7 时, 复合催化材料(样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3)的催化效率最高。C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 复合光催化材料催化性能的提高可能是所形成的 Z 型异质结促进了光生电子-空穴对有效的分离和转移。

关键词: 无定型碳; Z 型异质结; 可见光光催化; 钨酸铋; 类石墨相氮化碳

中图分类号: X787 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0122-11

网络出版时间: 2023-11-21



半导体光催化, 即利用半导体的光生电子-空穴特性, 将太阳能转换为化学能, 是太阳能最主要的利用形式之一, 而其中最关键的就是半导体光催化材料^[1]。半导体光催化材料既可以利用太阳能分解水制氢以及将 CO₂ 还原为有机低碳烷烃燃料, 也可以降解和矿化环境中的各种有机、无机污染物, 因此光催化是解决当今人类社会所面临的能源和环境问题最理想的途径之一^[2]。在可见光光催化材料中, 带隙约为 2.80 eV 的 Bi₂WO₆ 以其无毒、高稳定性、低成本等独特性能引起了科研工作者的极大兴趣。但是 Bi₂WO₆ 其自身光生载流子复合率高、光催化活性低, 限制了其大规模应用。研究表明 Bi₂WO₆ 与其他材料复合形成异质结可以促进光生载流子的有效分离, 提高其光催化效率^[3]。特别是, Z 型异质结具有抑制电子-空穴对复合以及为 2 种半导体保留高氧化还原能力的双重优点^[4]。半导体 g-C₃N₄ 以其合适的带隙(2.71 eV)、热化学稳定性高、廉价、无毒等优点在光催化领域引起了广泛的关注^[5]。由于 g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆ 能带结构匹配, 很多研究者们选择这 2 种半导体制备全固态 Z 型光催化体系^[6-8]。

为了进一步提高 g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 异质结的光催化性能, 在异质结构中加入导电性更高的组分可以进一步促进复合材料中光生电子的转移速率。根据文献报道, 碳材料功函数往往较低, 在复合材料中经常作为改变复合材料的电学和光学性质的组分^[9]。事实上, g-C₃N₄ 与各种碳材料复合如有序介孔碳(OMC)^[10]、碳量子点(CODs)^[11]、碳纳米管(CNT)^[12]、石墨烯^[13]和 N 掺杂 CQDs^[14]都有利于光生载流子的分离和光催化活性的提高。

本工作采用烧结-水热法制备了一类新的 C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 三元 Z 型异质结光催化材料。通过 C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 在可见光($\lambda \geq 420$ nm)下光降解盐酸四环素(TC)测定其光催化性能。结果表明: 合成的复合材料比 g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆ 具有更高的可见光催化活性。并且进一步探讨了 C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 复合催化材料催化性能提高的可能机理。

1 实验

1.1 原料

葡萄糖(C₆H₁₂O₆)、尿素(CH₄N₂O)、五水硝酸铋

收稿日期: 2023-05-29。 修订日期: 2023-09-05。

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2020MB036, ZR2021ME246)。

第一作者: 郑晶静(1981—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-05-29. Revised date: 2023-09-05.

First author: ZHENG Jingjing (1981—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zjj65050@163.com

(Bi(NO₃)₃·5H₂O), 钨酸钠(Na₂WO₄), 四环素(TC), 分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 浓硝酸, 无水乙醇, 氨水, 均为分析纯, 购于天津市天力化学试剂有限公司。

1.2 C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 的制备

1.2.1 C/C₃N₄ 的制备 根据文献[15], 采用碾磨焙烧法制备了 C/C₃N₄。根据文献结论当葡萄糖与尿素的质量比为 0.1% 时, 制备的 C/C₃N₄ 复合光催化材料表现出最佳的光催化性能。称取 60.0 g 尿素和 0.6 g 葡萄糖在室温在白中充分研磨 30 min。将得到的混合物转移到陶瓷坩埚中, 然后转移至马弗炉中。550 °C (升温速率为 5 °C/min) 退火 2 h, 最后磨成细粉即可得到 C/C₃N₄。以尿素为前驱体, 用同样的方法制备了纯 g-C₃N₄。

1.2.2 C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 的制备 采用水热法制备了 C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 复合光催化材料。将 Bi(NO₃)₃·5H₂O (0.3 mmol) 溶于 40 mL pH 值为 2.0 的稀硝酸溶液中, 超声波分散透明溶液 A。同时, 分别将 1.00、0.25、0.14 g 和 0.10 g 的 C/C₃N₄ 和 Na₂WO₄ (0.15 mmol) 超声分散(超声时间分别为: 0、15、30、45、60、75 min) 在 40 mL 去离子水中, 得到悬浊液 B。搅拌条件下, 将 B 滴加入到 A 溶液中, 持续搅拌 30 min 后, 将所得悬浮液移入 100 mL 的内衬是聚四氟乙烯的不锈钢聚合釜中, 180 °C 保温 12 h。最后将形成的黑色样品分别用蒸馏水和乙醇洗涤数次, 在 65 °C 干燥 12 h。所得产物分别命名为样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-1、样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-2、样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 和样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-4, 其中 C/C₃N₄ 与 Bi₂WO₆ 的质量比分别为 1.0:0.1、1.0:0.4、1.0:0.7 和 1:1。为了比较, 在不引入 C/C₃N₄ 的情况下, 通过相同的方法合成了纯 Bi₂WO₆。

1.3 样品表征

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Bruke AXS D8 Advance, 德国)分析样品的晶相组成。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, 日立 S-4800, 日本)配套的能谱分析仪(EDS)对样品的元素组成进行分析。采用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, JOEL JEM-2010, 日本)观察样品的形貌和微观结构。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific, Escalab 250Xi, 美国)分析样品的化学组成和化合态。采用紫外-可见-近红外分光光度计(Varian, Cary 5000, 美国)测试样品紫外-可见漫反射光谱(DRS)。电化学测试在电化学工作站(CHI-660E, 上海辰华仪器有限公司)上进

行, 以 Pt 片为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液为电解质, 采用三明治结构, 记录模拟太阳光照下的光电流响应。采用 300 W 氙气弧光灯, 安装模拟太阳滤光片(HSX-F300, 北京奥贝特科技有限公司)校准至 100 mW/cm², 用辐射计(CEL-NP2000, 北京奥贝特科技有限公司)测量。设置频率范围为 0.1~10⁵ Hz, 电压为 0.6 V, 交流幅值为 5 mV, 测试电化学阻抗谱(EIS) Nyquist 谱。

1.4 光芬顿性能测试

选择四环素作为目标污染物, 300 W 氙灯 420 nm 截止性滤光片作为可见光源。室温下将 50 mg 催化剂加入到 50 mL TC 溶液(c=10 mg/L)中。光照前, 悬浮液在黑暗中磁力搅拌 0.5 h, 使其达到吸附平衡。在磁搅拌下将悬浮液置于可见光下。每隔 10 min 取大约 2 mL 的悬浮液离心取上清液。采用日本岛津 UV-2550 型紫外-可见光(UV-Vis)光谱仪检测 296 nm 处吸光度。循环实验中, 所得粉体经离心收集, 用超纯水清洗 3 次。每个实验至少进行 3 次。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

采用 XRD 分析了样品的晶相组成。如图 1 所示, C 为无定形态, 没有尖锐的特征峰。g-C₃N₄ 的 XRD 谱在 13.4° 和 27.4° 处有 2 个典型的特征峰, 可对应六方晶系 g-C₃N₄ (JCPDS 87-1526) 的 (100) 和 (002) 晶面^[16]。C/C₃N₄ 的 XRD 谱与 g-C₃N₄ 相似, 这可能是由于无定型碳含量相对较少所致。合成的样品 Bi₂WO₆ 所有衍射峰都与正交晶系 Bi₂WO₆ (JCPDS 26-1044) 一一对应^[17]。对于 C/C₃N₄/Bi₂WO₆

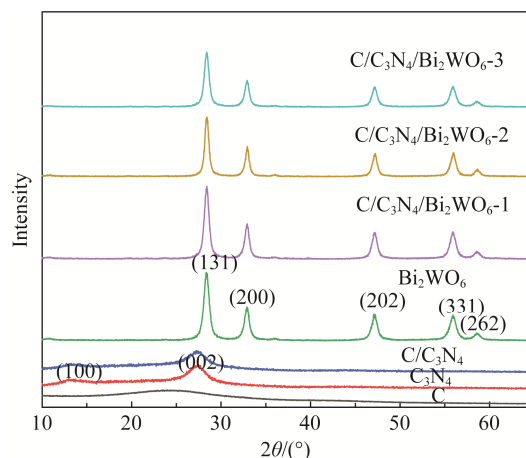


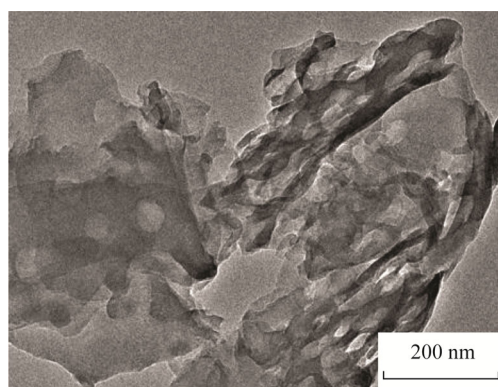
图 1 C, g-C₃N₄, Bi₂WO₆, C/C₃N₄ 和 C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 复合材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the C, g-C₃N₄, Bi₂WO₆, C/C₃N₄ and C/C₃N₄/Bi₂WO₆ composites

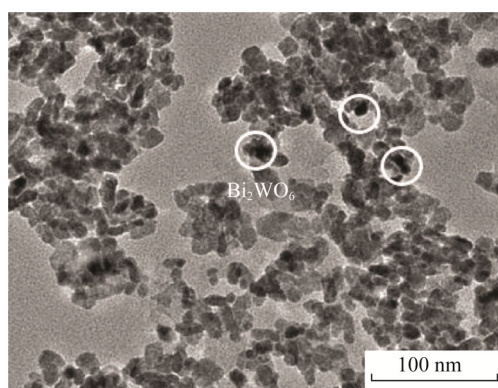
复合材料样品, 衍射峰与 Bi_2WO_6 衍射峰相似, 可以归结为 2 方面的原因: 1) Bi_2WO_6 的(131)衍射峰和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(002)衍射峰位于相似的位置(约为 28°); 2) 由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层太薄, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的衍射强度相对弱于 Bi_2WO_6 , 因此 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在复合中的衍射峰是不明显的^[18]。

2.2 显微结构分析

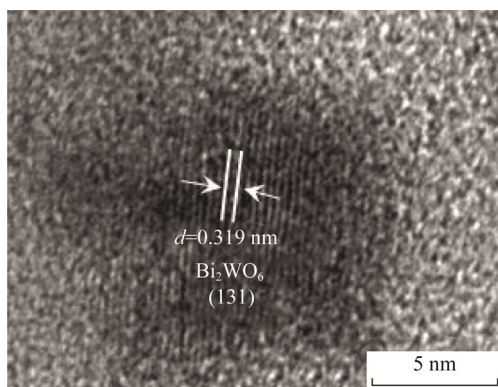
如图 2a 所示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 主要由二维多孔纳米片组



(a) TEM image of $\text{g-C}_3\text{N}_4$



(b) TEM image of $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$



(c) HRTEM image of $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

图 2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 TEM 照片以及 $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 HRTEM 照片

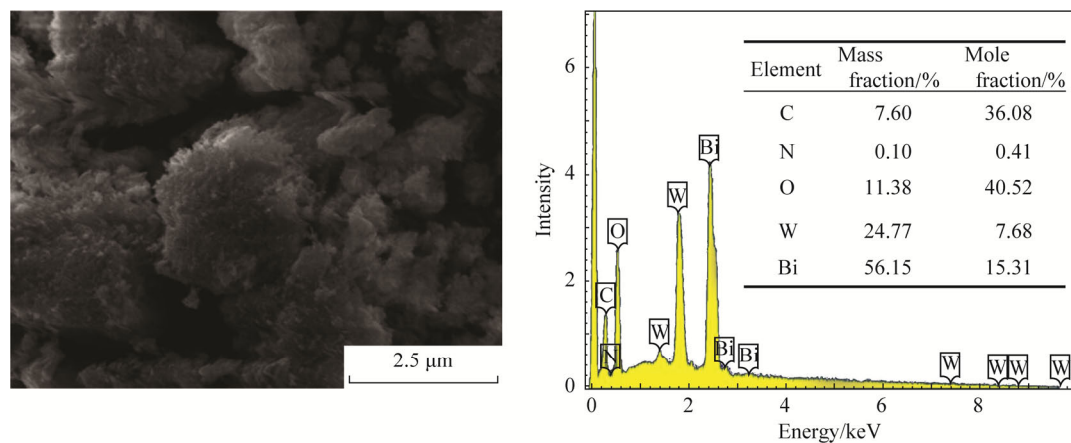
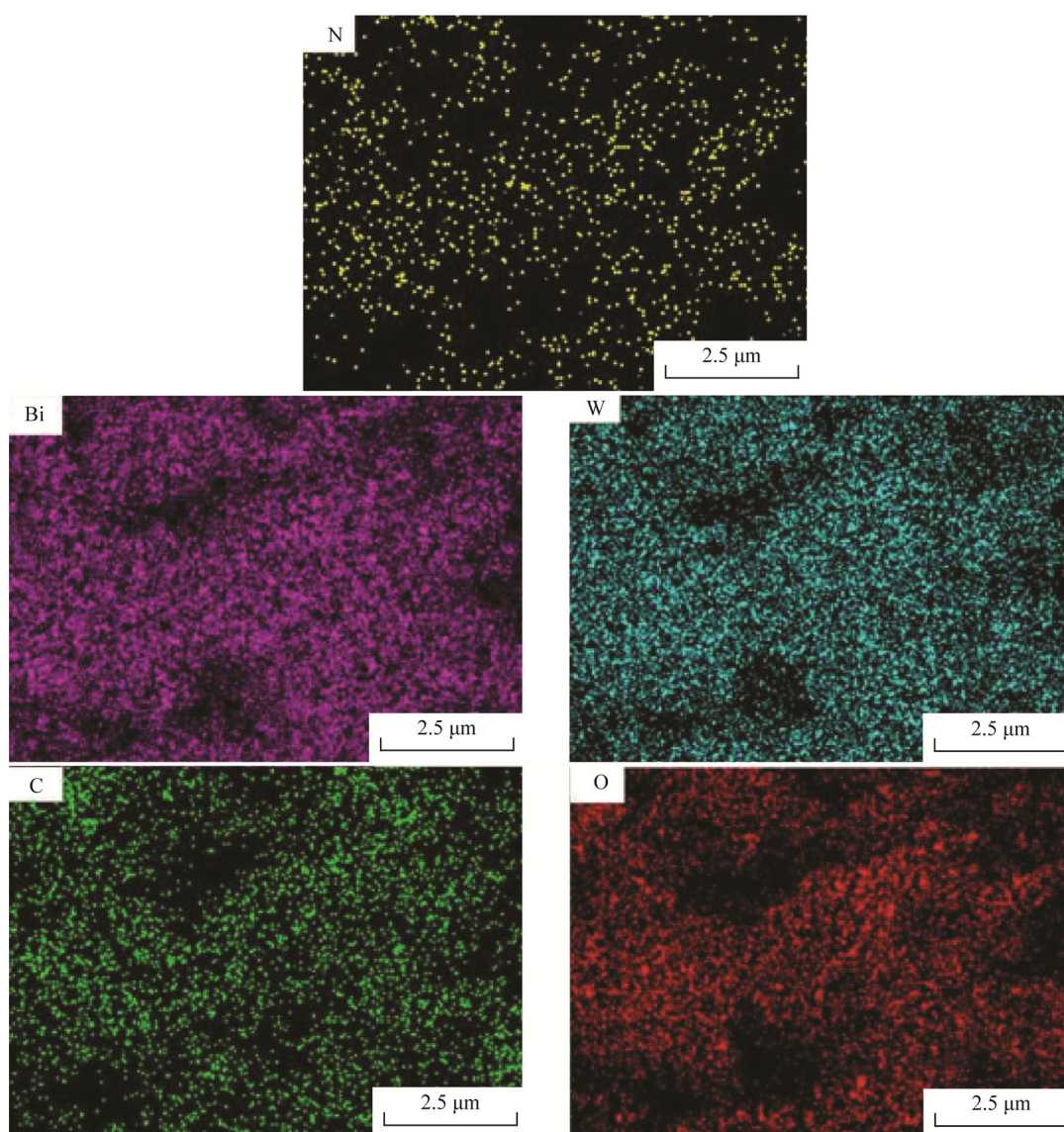
Fig. 2 TEM images of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, and HRTEM images of $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

成, 多孔结构归因于尿素热解过程中产生的氨基气体^[19]。如图 2b 所示, $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 同样是多孔纳米片组成, 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的多孔薄片相比, $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米薄片被非晶碳部分覆盖同时尺寸为 10 nm 左右的 Bi_2WO_6 纳米颗粒附着在 $\text{C/C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面, 具有良好的分散性。这表明: 无定型碳在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面生长, 通过热处理成为界面紧密的 $\text{C/C}_3\text{N}_4$ 复合材料^[15]。由图 2c 可证实, $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米薄片表面附着深色颗粒为 Bi_2WO_6 纳米晶, 其晶格条纹间距为 0.319 nm, 与 Bi_2WO_6 的(131)晶面相对应^[20]。

图 3a 和图 3b 为样品 $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -3 的 SEM 照片和相应的 EDS 谱。从图 3a 可见, Bi_2WO_6 纳米颗粒附着在 $\text{C/C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面。通过能谱分析可知其主要成分为 C, N, Bi, W 和 O 元素(图 3b)。由能谱定量分析可知, C:N:O:W:Bi 原子比为 36.08:0.41:40.52:7.68:15.31。此外, 根据样品 $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -3 的 EDS 元素映射图(图 3c), 可以看出 C, N, Bi, W 和 O 等元素在材料中均匀分布, 证明了 $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料的成功制备。

2.3 XPS 分析

利用 XPS 分析了 $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的元素组成和化合态。如图 4a 所示, $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 是由 C、N、Bi、W 和 O 5 种元素组成, 高分辨 XPS 谱检测出了 C 1s、N 1s、Bi 4f、W 4f 和 O 1s 的特征峰。如图 4b 所示, 复合催化剂 $\text{C/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 中的 C 1s 的高分辨 XPS 谱在 287.7 eV 和 285.4 eV 位置处有 2 个明显的峰, 其中, 287.7 eV 处的 C 峰是由 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含氮芳香环 ($\text{N}=\text{C}=\text{N}$) 中 C 原子的 sp^2 杂化组成。285.4 eV 处的 C 峰是由无定型碳的 C 原子 sp^2 杂化组成^[21]。图 4c 是 N 1s 的高分辨 XPS 谱。从图 4c 可见, 在 404.6、400.7、399.8 eV 和 398.5 eV 位置出峰, 其中在 404.6 eV 属于 π 电子激发, 400.7 eV 是氨基官能团的出峰位置, 399.8 eV 属于叔氮($\text{N}-(\text{C})_3$), 398.5 eV 属于 sp^2 杂化芳香氮($\text{C}=\text{N}-\text{C}$)^[22]。图 4d 为 Bi 4f 的高分辨 XPS 谱。从图 4d 可见, 位于 164.3 eV 和 159.0 eV 2 个特征峰, 分别归属于 Bi^{3+} 的 $\text{Bi } 4f_{5/2}$ 和 $\text{Bi } 4f_{7/2}$ 结合能^[23]。图 4e 为 W 4f 的高分辨 XPS 谱。从图 4e 可见, 位于 36.9 eV 和 34.8 eV 2 个特征峰, 分别对应 $\text{W } 4f_{5/2}$ 和 $\text{W } 4f_{7/2}$ 结合能^[24]。图 4f 为 O 1s 的高分辨 XPS 谱。从图 4f 可见, 在 530.2 eV 处有明显的特征峰, 属于晶格氧, 包括 $\text{Bi}-\text{O}$ 和 $\text{W}-\text{O}$ ^[25]; 528.4 eV 和 531.9 eV 处的峰源于表面吸附的氧气, 水(或 $-\text{OH}$)和表面缺陷^[26]。

(a) SEM image of C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 sample(b) EDS image of C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 sample(c) EDS elemental mapping images of C, N, Bi, W and O in C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 sample图 3 样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 的 SEM 照片和相应的 EDS 谱以及样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 复合材料中 C, N, Bi, W 和 O 的 EDS 元素映射图Fig. 3 SEM and EDS images of C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 sample and EDS elemental mapping images of C, N, Bi, W and O in C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 sample

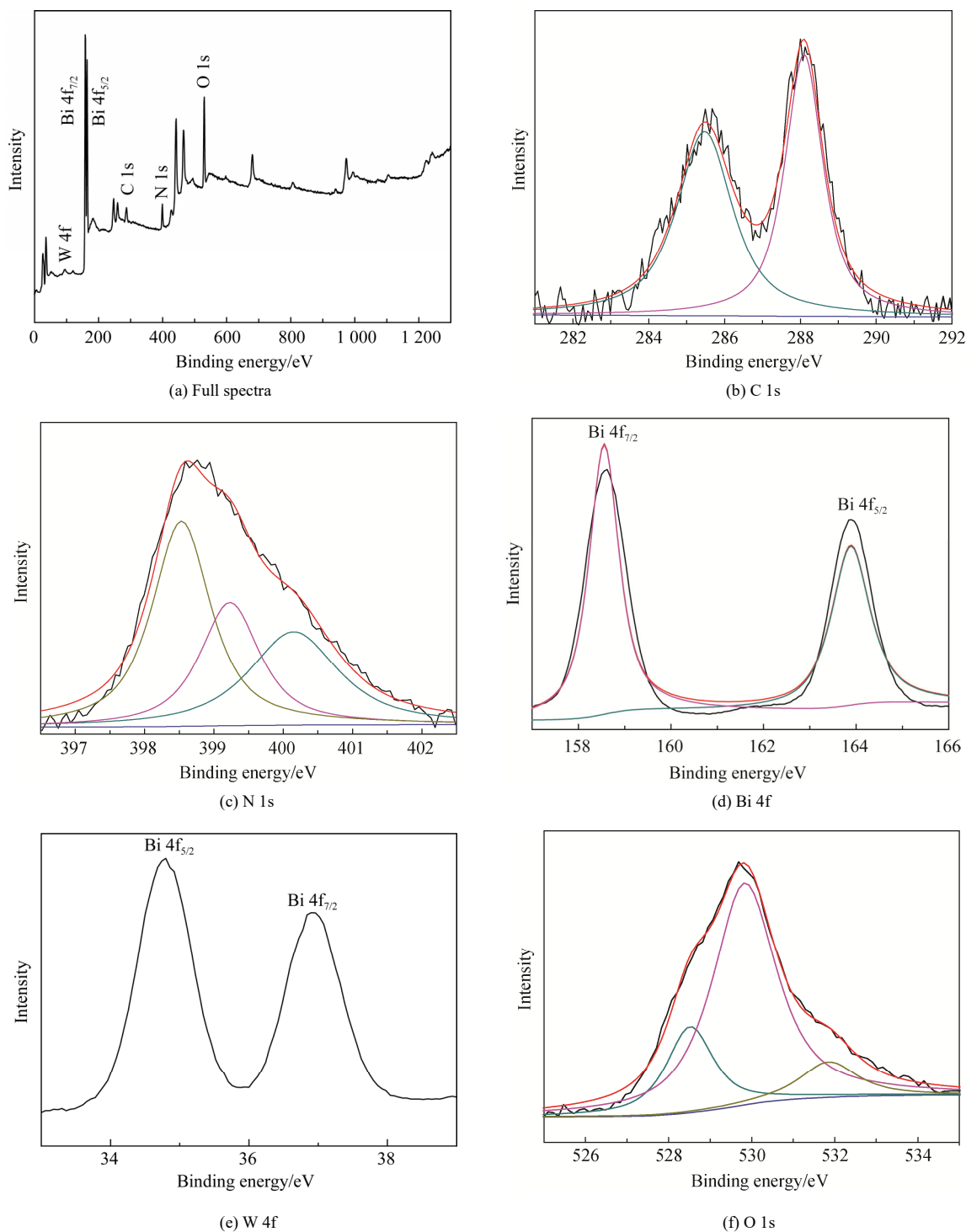


图 4 $\text{C}/\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 XPS 光谱
Fig. 4 XPS spectra of $\text{C}/\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

2.4 光学性质分析

光催化材料的光学性质是影响其催化活性的重要因素之一。所制备的样品的 DRS 谱如图 5a 所示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收边大约位于 440 nm 处。与无定型 C 结合后, $\text{C}/\text{C}_3\text{N}_4$ 在整个波长范围内有更强的吸收, 但是吸收边没有变化, 说明 $\text{C}/\text{C}_3\text{N}_4$ 的带隙与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相似^[15]。 $\text{C}/\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 异质结光催化

剂的吸收光谱具有 $\text{C}/\text{C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2WO_6 的混合吸收特征, 随着 Bi_2WO_6 含量的增加, $\text{C}/\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的吸收特征与 Bi_2WO_6 越相似。所制备样品的 DRS 谱表明所制备的复合光催化材料具有良好的可见光吸收。

根据根据 $(ah\nu)^{1/2}-h\nu$ 关系图, 得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 带隙为 2.70 eV (图 5b); Bi_2WO_6 带隙为 2.82 eV (图 5c),

与文献[15, 20]一致。此外, 为了计算 g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆ 的价带(VB)值, 采用 VB XPS 对 g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆ 进行了测试, 结果如图 5d 和图 5e 所示。g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆ 的 VB 值分别为+1.60 eV 和+3.21 eV [vs.一般氢电极(NHE)]。结合 g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆ 的带隙, 得到 g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆ 的导带(CB)值分别为

-1.10 eV 和+0.39 eV (vs. NHE)。

2.5 电化学性能分析

采用光电流测试分析了材料的光生载流子分离和迁移效率。图 6a 为在间歇模拟太阳光照射下 g-C₃N₄、C/C₃N₄、C₃N₄/Bi₂WO₆ 和样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 光催化剂的瞬时光电流密度。如图 6a 所示, 所有样

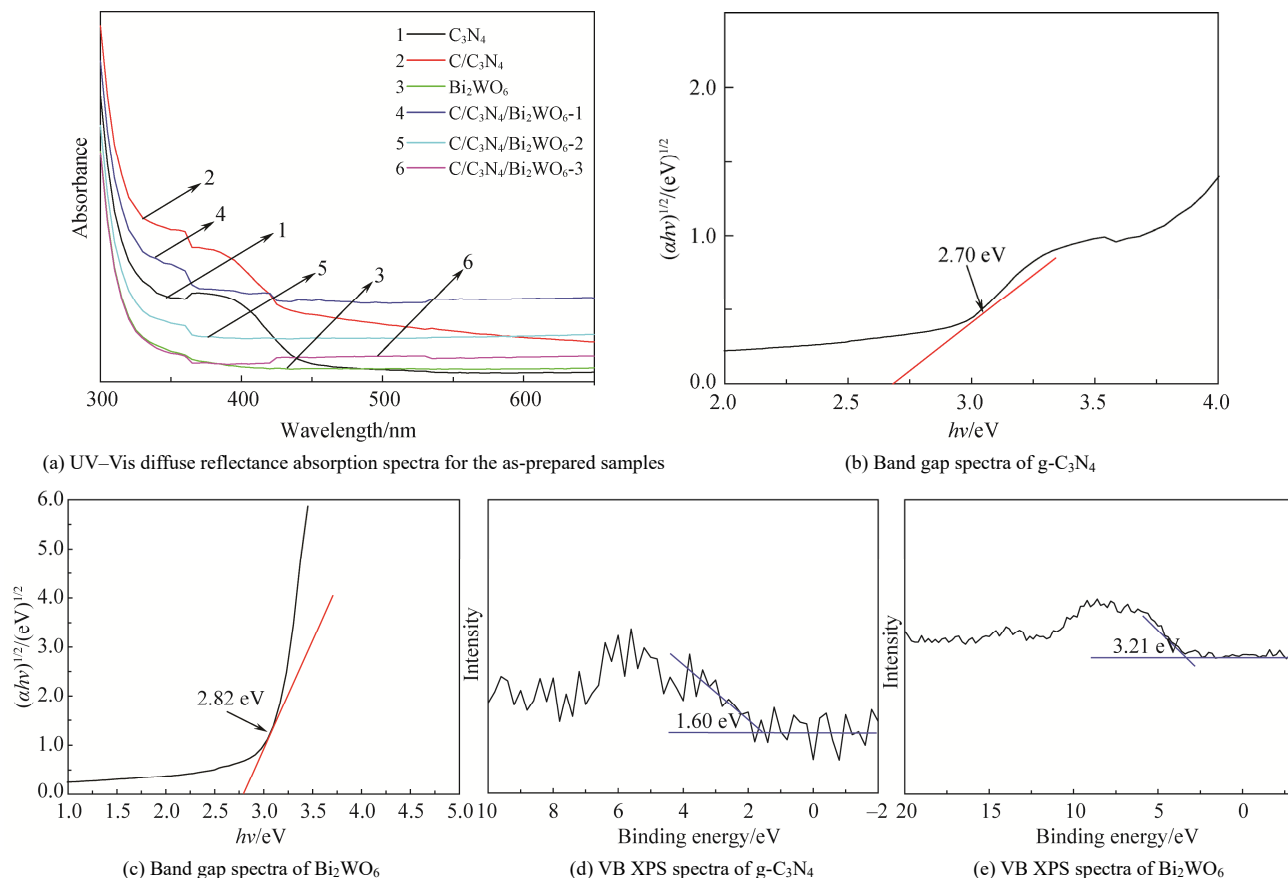


图 5 所制备样品的紫外-可见漫反射光谱和 g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆ 的带隙图和 VB XPS 谱

Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra for the as-prepared samples; band gap and valence band (VB) XPS spectra of g-C₃N₄ and Bi₂WO₆

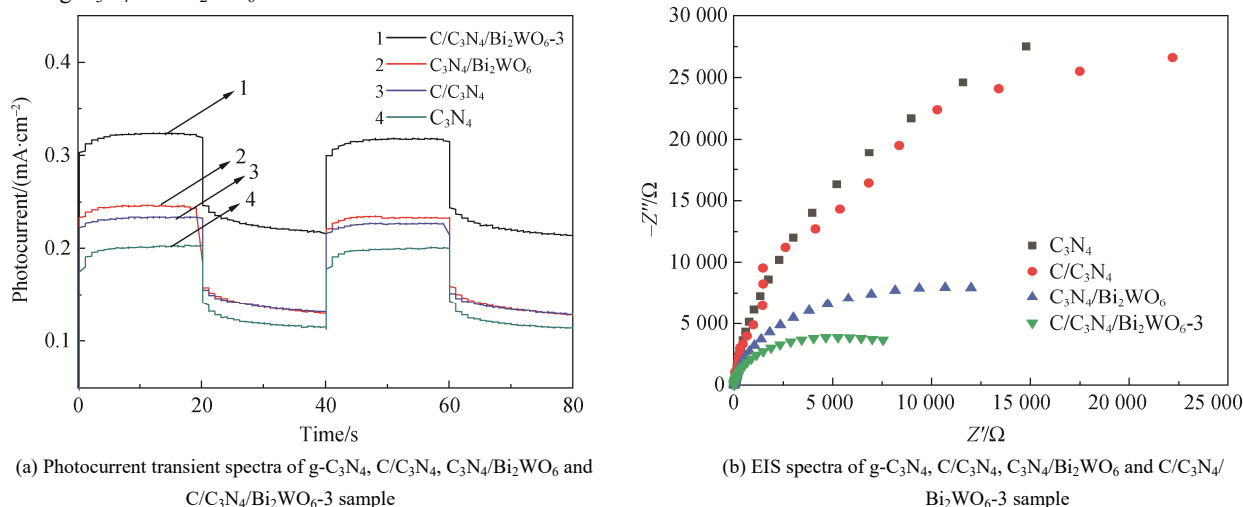


图 6 g-C₃N₄、C/C₃N₄、C₃N₄/Bi₂WO₆ 和样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 的瞬态光电流和电化学阻抗谱

Fig. 6 Photocurrent transient and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) spectra of g-C₃N₄, C/C₃N₄, C₃N₄/Bi₂WO₆ and C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 sample

品的瞬时光电流在几个 ON–OFF 循环都能有较好、快速的响应。其中, 样品 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6-3$ 具有最高的光电流密度, 通常较高的光电流密度表示具有更有效的光生载流子分离和迁移效率^[27]。电荷迁移过程可以通过电化学阻抗进一步研究。阻抗弧度越小表示电荷转移过程中的电阻越小^[28], 而电阻越小就越有利于电荷的转移, 电荷的传输速率就越快。如图 6b 所示, C/C_3N_4 与 $g-C_3N_4$ 相比, 样品 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6-3$ 与 C_3N_4/Bi_2WO_6 相比, C/C_3N_4 和样品 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6-3$ 阻抗弧度明显减小, 说明无定型 C 掺杂能够促进光生电荷的传输。样品 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6-3$ 具有最小的阻抗弧度, 表明样品 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6-3$ 的电荷传输速率最快, 异质结的构建以及 C 掺杂有效促进了光生电荷的迁移。上述电化学阻抗测试的结果与瞬时光电流密度的分析结果相符。

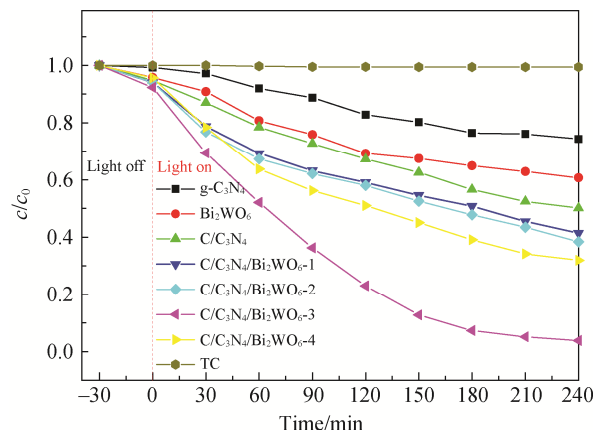
2.6 光催化性能分析

为了考察 $g-C_3N_4$ 、 C/C_3N_4 、 Bi_2WO_6 和不同 Bi_2WO_6 含量 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6$ 复合催化剂的光催化活性, 以 TC 为目标污染物, 在可见光($\lambda \geq 420$ nm)照射下对所制备样品进行光降解测试。由图 7a 可见, 在没有光催化剂的情况下, TC 在 240 min 内几乎没有发生降解, 说明 TC 对入射光非常稳定。加入 $g-C_3N_4$ 和 Bi_2WO_6 后, 可见光照射 240 min 后, TC 的降解率分别为 25% 和 50%。此外, 在相同的实验条件下, C/C_3N_4 复合材料比 $g-C_3N_4$ 具有更高的光催化活性; $C/C_3N_4/Bi_2WO_6$ 的光催化性能均优于 C/C_3N_4 和 Bi_2WO_6 。复合光催化材料 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6$ 的光催化活性随着 Bi_2WO_6 的含量增加而逐渐提高, 当 $C/C_3N_4: Bi_2WO_6$ 质量比为 1.0:0.7 时光催化性能最佳。随着 Bi_2WO_6 含量的继续增加, 光催化活性反而降低。制备的样品 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6-3$ 具有最高的光催化性能, 可见光照射 240 min 后, TC 的降解率最高, 达到 97.1%。

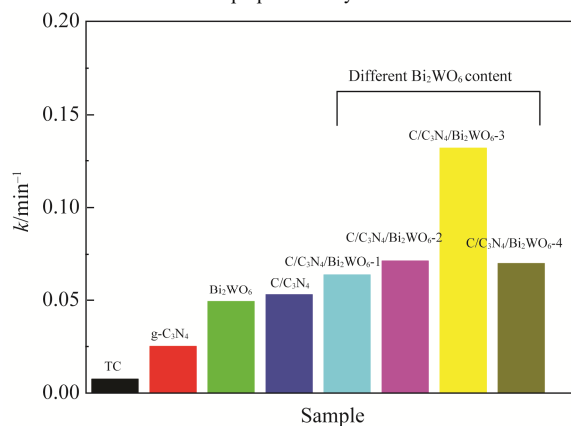
在低浓度下, TC 的光催化降解遵循 Langmuir–Hinshelwood 动力学模型的准一级动力学。图 7b 为不同催化剂的光催化降解 TC 速率常数柱状图。由图 7b 可见, 样品 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6-3$ 具有最佳的光催化性能, 其光催化速率常数(k)为 0.152 min^{-1} , 是 $g-C_3N_4$ ($k=0.032 \text{ min}^{-1}$) 的近 5 倍, 是 Bi_2WO_6 ($k=0.055 \text{ min}^{-1}$) 的近 3 倍。

超声处理有助于 $g-C_3N_4$ 薄片的层间剥离, 提高其比表面积, 从而提高其光催化性能^[29], 本工作在合成三元 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6$ Z 型异质结的过程中, 对 $g-C_3N_4$ 进行了不同时间的超声处理。如图 7c 所示,

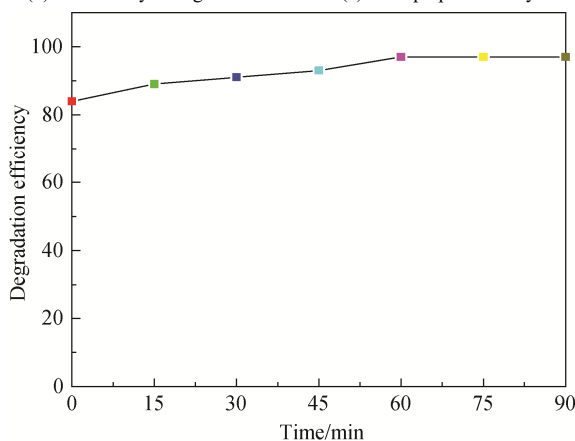
$C/C_3N_4/Bi_2WO_6$ 的光催化性能会受到超声的影响, 其光催化性能会随超声时间增加而提高, 但是当超声时间超过 60 min, 其光催化性能不再提高。



(a) Photocatalytic degradation of TC under visible light irradiation using as-prepared catalysts



(b) Photocatalytic degradation kinetics (k) of as-prepared catalysts



(c) Effect of ultrasonic time on $C/C_3N_4/Bi_2WO_6-3$ heterojunction during the photocatalytic degradation of TC

图 7 可见光照射下不同催化剂光降解 TC 效率和对应的光催化降解速率常数以及超声时间对样品 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6-3$ 光催化降解 TC 的影响

Fig. 7 Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride (TC) and photocatalytic degradation kinetics under visible light irradiation using as-prepared catalysts; effect of ultrasonic time on $C/C_3N_4/Bi_2WO_6-3$ heterojunction during the photocatalytic degradation of TC

2.7 稳定性分析

光催化剂的稳定性也是判断催化剂性能优劣的一个重要指标。图 8 为样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 可见光下降解 TC 的 5 次循环实验曲线。如图 8 所示, 连续循环 5 次催化后, 其光催化效率没有明显降低。说明 C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 具有优异的长期稳定性。光催化效率的小幅下降可能是由于循环实验中, 光催化剂离心回收和清洗过程中的损失造成的。

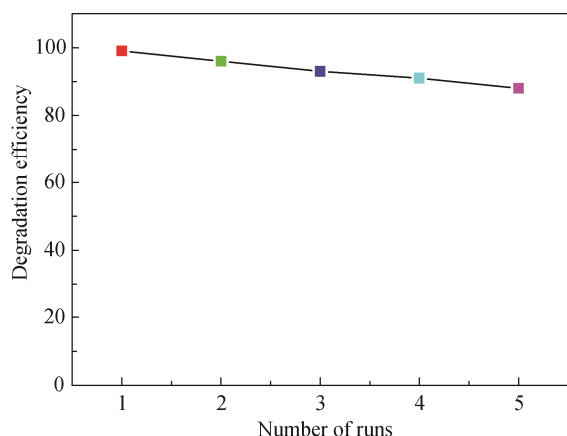


图 8 样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 光催化降解 TC 的 5 次循环实验曲线

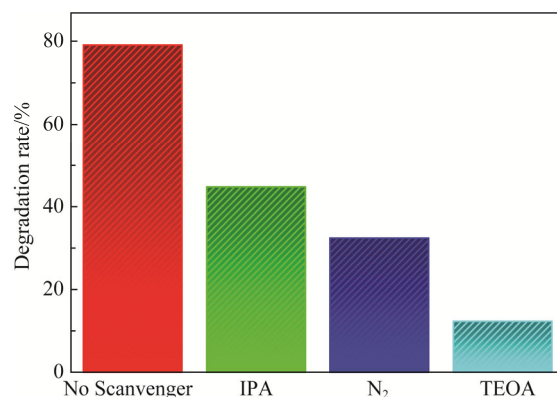
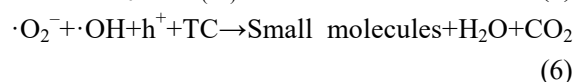
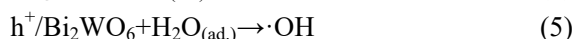
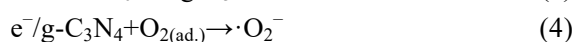
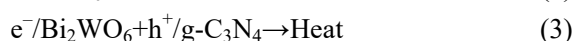
Fig. 8 Recycling test on C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 heterojunction for the degradation of TC

2.8 机理分析

为了考察各种活性物种在 C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 光催化降解 TC 反应过程中所起的作用, 选择不同捕获剂设计了自由基捕获实验。在相同实验条件下, 选取异丙醇(IPA)、氮气(N₂)和三乙醇胺(TEOA)分别作为羟基自由基(·OH)、超氧自由基(·O₂⁻)和光生空穴(h⁺)捕获剂, 以样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 为光催化剂, 进行光催化降解 TC 反应。从图 9 可见, 光催化过程中加入 IPA、N₂ 或 TEOA 后, 样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 的光催化活性大大降低, 这说明这 3 种活性物质可能都在光催化降解 TC 过程中起主导作用。

文献[15]结果表明: g-C₃N₄ 与无定形碳复合后, 2D-2D C/C₃N₄ 异质结构提供了丰富的表面活性位点和较短的扩散长度, 从而降低了光生载流子重组概率, 从而提高了光生载流子的分离效率。根据上述实验结果, 对 C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 光催化剂在可见光照射下光生电荷转移途径的可能机理进行了简单的探讨(图 10)。g-C₃N₄ 与无定形碳复合后, g-C₃N₄ 的带隙没有改变, g-C₃N₄ 的导带边电位(CB)和价带边电位(VB)分别约为 -1.10 eV 和 1.60 eV。相应的, Bi₂WO₆ 的 CB 和 VB 分别在 0.39 eV 和 3.21 eV。因此, g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆ 在可见光照射下都能被激发,

VB 上的 e⁻ 会跃迁到 CB 上, 并在 VB 上留下 h⁺, 产生光生电子和空穴^[30]。图 10a 表明, 按照 II 型异质结机理, e⁻ 会从 g-C₃N₄ 的 CB 转移到 Bi₂WO₆ 的 CB, 而 h⁺ 将从 Bi₂WO₆ 的 VB 转移到 g-C₃N₄ 的 VB。但是, 由于 Bi₂WO₆ 的 CB 电位为 0.39 eV, 高于 O₂/·O₂⁻ (-0.33 eV, vs. NHE), 位于其上的 e⁻ 不能与 O₂ 反应生成 ·O₂⁻^[31], 同时 g-C₃N₄ 的 VB 电位为 1.60 eV, 小于 H₂O/·OH (2.34 eV, vs. NHE), 位于其上的 h⁺ 不能与 H₂O 反应生成 ·OH^[32], 这与活性物种捕获实验结果矛盾。这表明, C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 中的光生电子和空穴更可能遵循 Z 型转移机制。如图 10b 所示, 由于无定形碳具有良好的导电性, 异质结 C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 在可见光的照射下, g-C₃N₄ 和 Bi₂WO₆ 发生电子跃迁, 按照 Z 型异质结, 位于 Bi₂WO₆ 导带上的电子会通过无定形碳转移到 g-C₃N₄ 的价带上, 然后与位于 g-C₃N₄ 的价带上的空穴湮灭, 促使光生载流子有效分离。在这种情况下, g-C₃N₄ 的 CB 电位 (-1.10 eV, vs. NHE) 比 O₂/·O₂⁻ (-0.33 eV, vs. NHE) 的氧化还原电位更负^[31], 同时, Bi₂WO₆ 的 VB 电位 (3.21 eV, vs. NHE) 大于 H₂O/·OH (2.34 eV, vs. NHE)^[32]。这表明复合材料 C/C₃N₄/Bi₂WO₆ 在可见光照射下可以产生 ·O₂⁻ 和 ·OH, 这与实验和表征相一致。最后, 四环素在活性自由基的作用下被有效降解, 反应的机理如式(1)~式(6)所示:



IPA: C₃H₈O; TEOA: C₆HNO₃.

图 9 样品 C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 异质结可见光降解 TC 的活性物种捕获实验

Fig. 9 Trapping experiment of active species during the photocatalytic degradation of TC using C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 heterojunction

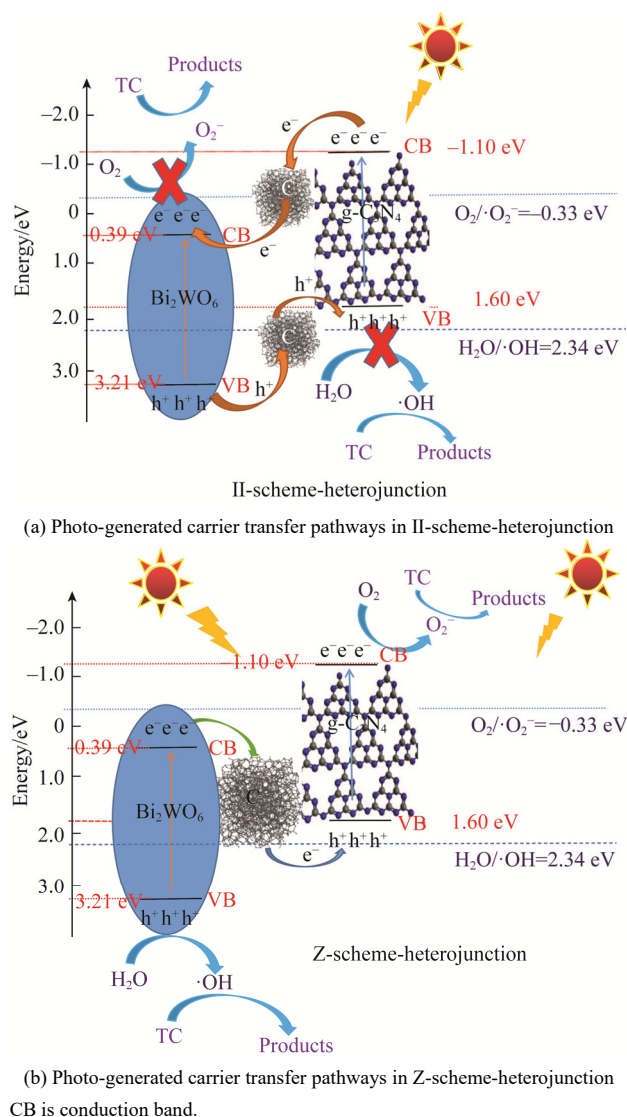


图 10 可见光照射下 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6$ 光生电荷转移机制
Fig. 10 Possible mechanism of the photo-generated carrier transfer pathways in $C/C_3N_4/Bi_2WO_6$ under visible light irradiation

3 结论

采用烧结–水热法成功构建了具有较强光催化活性的 Z-型异质结光催化材料 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6$ 。当 C/C_3N_4 与 Bi_2WO_6 的质量比为 1.0:0.7 时,制备的 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6$ 异质结催化剂具有最佳的光催化性能。在循环使用性能实验中, $C/C_3N_4/Bi_2WO_6$ 复合材料表现出较高的稳定性。 $C/C_3N_4/Bi_2WO_6$ 异质结光催化性能的提高归因于 Z-型异质结光生载流子的高效分离机制。

参考文献:

[1] 焦永欣, 王姝, 殷佳楠, 等. 全固态 Z-Scheme 光催化剂 $MoS_2/RGO/Fe_2O_3$ 的构筑及性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5): 1263–1274.

JIAO Yongxin, WANG Shu, YIN Jianan, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(5): 1263–1274.

[2] TONG H, OUYANG S X, BI Y P, et al. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges[J]. Adv Mater, 2012, 24(2): 229–251.

[3] 刘成, 杨占旭. $Bi_2WO_6/WO_3/C$ 异质结型复合光催化剂的制备及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(1): 90–95.

LIU Cheng, YANG Zhanxu. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(1): 90–95.

[4] WANG J J, TANG L, ZENG G M, et al. Plasmonic Bi metal deposition and $g-C_3N_4$ coating on Bi_2WO_6 microspheres for efficient visible-light photocatalysis[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(1): 1062–1072.

[5] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of $g-C_3N_4$ fabricated by directly heating melamine[J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10397–10401.

[6] MAO M, ZHAO S W, CHEN Z G, et al. Designing all-solid-state Z-scheme 2D $g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ for improved photocatalysis and photocatalytic mechanism insight[J]. Green Energy Environ, 2018, 3(3): 229–238.

[7] LIU S H, TANG W T. Photodecomposition of ibuprofen over $g-C_3N_4/Bi_2WO_6/rGO$ heterostructured composites under visible/solar light[J]. Sci Total Environ, 2020, 731: 139172.

[8] GAO X M, ZHANG R, SHANG Y Y, et al. Synergism of 3D $g-C_3N_4$ decorated Bi_2WO_6 microspheres with efficient visible light catalytic activity[J]. J Phys Chem Solids, 2018, 119: 19–28.

[9] PATNAIK S, MARTHA S, ACHARYA S, et al. An overview of the modification of $g-C_3N_4$ with high carbon containing materials for photocatalytic applications[J]. Inorg Chem Front, 2016, 3(3): 336–347.

[10] SHI L, LIANG L, MA J, et al. Remarkably enhanced photocatalytic activity of ordered mesoporous carbon/ $g-C_3N_4$ composite photocatalysts under visible light[J]. Dalton Trans, 2014, 43(19): 7236–7244.

[11] LIU J A, LIU Y, LIU N Y, et al. ChemInform abstract: Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway[J]. ChemInform, 2015, 46(23): 970–974.

[12] CHEN Y L, LI J H, HONG Z H, et al. Origin of the enhanced visible-light photocatalytic activity of CNT modified $g-C_3N_4$ for H_2 production[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(17): 8106–8113.

[13] XU L A, HUANG W Q, WANG L L, et al. Insights into enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution of $g-C_3N_4$ and highly reduced graphene oxide composite: The role of oxygen[J]. Chem Mater, 2015, 27(5): 1612–1621.

[14] KIM M G, JO W K. Visible-light-activated N-doped CQDs/ $g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ nanocomposites with different component arrangements for the promoted degradation of hazardous vapors[J]. J Mater Sci Technol, 2020, 40: 168–175.

[15] XU Q L, CHENG B, YU J G, et al. Making co-condensed amorphous carbon/ $g-C_3N_4$ composites with improved visible-light photocatalytic H_2 -production performance using Pt as cocatalyst[J]. Carbon, 2017, 118: 241–249.

[16] GUO F, SHI W L, ZHU C, et al. CoO and $g-C_3N_4$ complement each other for highly efficient overall water splitting under visible light[J]. Appl Catal B Environ, 2018, 226: 412–420.

[17] HUANG T T, LI Y H, WU X F, et al. In-situ transformation of Bi_2WO_6 to highly photoreactive $Bi_2WO_6@Bi_2S_3$ nanoplate via ion exchange[J]. Chin J Catal, 2018, 39(4): 718–727.

[18] WANG Y J, BAI X J, PAN C S, et al. Enhancement of photocatalytic activity of Bi_2WO_6 hybridized with graphite-like C_3N_4 [J]. J Mater Chem, 2012, 22(23): 11568–11573.

[19] LOW J, CHENG B, YU J G, et al. Carbon-based two-dimensional layered materials for photocatalytic CO_2 reduction to solar fuels[J].

- Energy Storage Mater, 2016, 3: 24–35.
- [20] ZHENG J J, JIAO Z B. Modified Bi₂WO₆ with metal-organic frameworks for enhanced photocatalytic activity under visible light[J]. J Colloid Interface Sci, 2017, 488: 234–239.
- [21] MAO J, PENG T Y, ZHANG X H, et al. Effect of graphitic carbon nitride microstructures on the activity and selectivity of photocatalytic CO₂ reduction under visible light[J]. Catal Sci Technol, 2013, 3(5): 1253–1260.
- [22] YANG X L, QIAN F F, ZOU G J, et al. Facile fabrication of acidified g-C₃N₄/g-C₃N₄ hybrids with enhanced photocatalysis performance under visible light irradiation[J]. Appl Catal B Environ, 2016, 193: 22–35.
- [23] TIAN J A, SANG Y H, YU G W, et al. A Bi₂WO₆-based hybrid photocatalyst with broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation[J]. Adv Mater, 2013, 25(36): 5075–5080.
- [24] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, ENGLISH C R, et al. Highly active hydrogen evolution catalysis from metallic WS₂ nanosheets[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(8): 2608–2613.
- [25] PHANI A R, PASSACANTANDO M, SANTUCCI S. Synthesis and characterisation of cadmium titanium oxide thin films by sol-gel technique[J]. J Phys Chem Solids, 2002, 63(3): 383–392.
- [26] SHEN T, SHI X K, GUO J X, et al. Photocatalytic removal of NO by light-driven Mn₃O₄/BiOCl heterojunction photocatalyst: Optimization and mechanism[J]. Chem Eng J, 2021, 408: 128014.
- [27] SU L X, HUANG Q Z, LOU Q, et al. Effective light scattering and charge separation in nanodiamond@g-C₃N₄ for enhanced visible-light hydrogen evolution[J]. Carbon, 2018, 139: 164–171.
- [28] MEI J, TAO Y, GAO C, et al. Photo-induced dye-sensitized BiPO₄/BiOCl system for stably treating persistent organic pollutants[J]. Appl Catal B Environ, 2021, 285: 119841.
- [29] ZHANG L F, HUANG F R, LIANG C H, et al. Ultrasound exfoliation of g-C₃N₄ with assistance of cadmium ions and synthesis of CdS/g-C₃N₄ ultrathin nanosheets with efficient photocatalytic activity[J]. J Taiwan Inst Chem Eng, 2016, 60: 643–650.
- [30] ZHANG Z S, LIN S L, CUI W Q, et al. Enhanced photocatalytic activity of Ag/CQDs/Bi₂O₂CO₃ composite photocatalyst under full-spectrum light[J]. Mater Lett, 2019, 234: 264–268.
- [31] LI Z H, XIE Z P, ZHANG Y F, et al. Wide band gap p-block metal oxyhydroxide InOOH: A new durable photocatalyst for benzene degradation[J]. J Phys Chem C, 2007, 111(49): 18348–18352.
- [32] YANG H, HE D Y, LIU C H, et al. Visible-light-driven photocatalytic disinfection by S-scheme α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ heterojunction: Bactericidal performance and mechanism insight[J]. Chemosphere, 2022, 287(Pt 1): 132072.

Enhanced Photocatalytic Performance of Amorphous Carbon/g-C₃N₄/Bi₂WO₆ Ternary Z-Scheme Heterojunction Photocatalyst

ZHENG Jingjing, SHANG Xili, LIU Guoxia

(Department of Chemical Engineering and Safety, Binzhou University, Binzhou 256603, Shandong, China)

Extended Abstract

Introduction Photocatalysis is one of the most potential techniques to solve energy crisis and environmental pollution problems, and how to obtain photocatalysts with a greater catalytic efficiency is always a research hotspot in the photocatalysis. The heterogeneous photocatalyst is proved as a promising efficient strategy to address this issue. The heterojunction photocatalysts can be utilized to expedite the separation of photo-induced electron-hole pairs. In particular, Z-scheme heterojunctions exhibit the dual advantages of suppression of recombination of electron-hole pairs, reserving a high redox ability for both semiconductors. The visible-light-driven photocatalysts Bi₂WO₆ and g-C₃N₄ exhibit a poor photocatalytic activity because of their fast recombination of photo-generated carriers. It is advisable to choose the g-C₃N₄ and Bi₂WO₆ to form an all-solid-state Z-scheme photocatalytic system to obtain the higher photocatalytic performance. It is reported that carbon materials often put up a low work function when they modify the electronic and optical properties of hybrids. In this paper, a novel amorphous carbon/g-C₃N₄/Bi₂WO₆ (C/C₃N₄/Bi₂WO₆) Z-scheme heterojunction with a visible light response was synthesized. The performance of C/C₃N₄/Bi₂WO₆ was measured by photo-degrading TC under the visible light (*i.e.*, ≥ 420 nm). The as-synthesized composites played an enhanced visible-light photoactivity than the pure g-C₃N₄ and Bi₂WO₆. Furthermore, the possible mechanism of the enhanced performance of the C/C₃N₄/Bi₂WO₆ composite was discussed.

Methods All reagents with analytical grade were used without further purification. First, the C/C₃N₄ sample was prepared by a milling/roasting method. When a mass ratio of glucose to urea was 0.1%, the as-fabricated C/C₃N₄ composite exhibited an optimum photocatalytic performance. The C/C₃N₄/Bi₂WO₆ nanocomposites were prepared through a facile hydrothermal method. The obtained products were denoted as C/C₃N₄/Bi₂WO₆-1, C/C₃N₄/Bi₂WO₆-2, C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 and C/C₃N₄/Bi₂WO₆-4, when the mass ratios of C/C₃N₄:Bi₂WO₆ were 1.0:0.1, 1.0:0.4, 1.0:0.7 and 1:1, respectively. For the comparison, a pure Bi₂WO₆ sample was synthesized through the same procedure without introducing C/C₃N₄.

The crystal structure was detected by X-ray diffraction with Cu K α radiation ($\lambda=0.154\ 06$ nm). The morphology and microstructures of the synthesized samples were investigated on high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The ultraviolet-visible (UV-Vis) diffuse reflectance spectra (DRS) were taken on UV-Vis-near infrared (NIR) spectrophotometry with

BaSO₄ as a reference. The chemical composition and chemical state of C/C₃N₄/Bi₂WO₆ were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with Al K_α excitation source. The photocurrent response under simulated solar light irradiation was recorded with an electrochemical workstation in a sandwich-type configuration, a Pt slice as a counter electrode, a saturated calomel electrode (SCE) as a reference, and 0.1 mol/L Na₂SO₄ solution as electrolyte. A 300 W xenon arc lamp equipped with a simulated solar light filter calibrated to 100 mW/cm², which was measured with a radiometer, employed as a light source. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) Nyquist plots were obtained at 0.6 V with a small alternating current amplitude of 5 mV in a frequency range of 0.1 Hz–10⁵ Hz.

The photocatalytic activity of the C/C₃N₄/Bi₂WO₆ sample was determined by degrading the simulated pollutant tetracycline (TC). In the experimental setup, a 300W Xe lamp was employed as a light source and a 420 nm cut-off filter was used to provide only visible-light irradiation. The photocatalyst of 100 mg was added to 100 mL of TC solution (1×10⁻⁴ mol/L). Before being irradiated, the suspensions were magnetically stirred in the dark for 3 h to reach the adsorption–desorption equilibrium between photocatalysts and TC. The solution was exposed to visible light irradiation under magnetic stirring. The aliquot of 3 mL was collected from the suspension and centrifuged immediately for every 10 min. The degradation of TC was monitored by checking the absorbance at 357 nm using an UV–Vis spectrometer.

Results and discussion The degradation ratios of TC are 25% and 50% after irradiation for 240 min by visible-light in the presence of g-C₃N₄ and Bi₂WO₆, respectively. Furthermore, it is clear that the C/C₃N₄ composite exhibits a higher photocatalytic activity in the degradation of TC than the g-C₃N₄ sample. All the C/C₃N₄/Bi₂WO₆ photocatalysts exhibit better photocatalytic performance than the C/C₃N₄ composite and Bi₂WO₆ under the same experimental condition. Specifically, the photocatalytic activities of C/C₃N₄/Bi₂WO₆ nanocomposites gradually improve as Bi₂WO₆ ratio increases, and the photocatalytic performance is optimal when the mass ratio of C/C₃N₄:Bi₂WO₆ is 1.0:0.7. The photocatalytic activities decrease when Bi₂WO₆ ratio continues to increase. Hence, the as-prepared C/C₃N₄/Bi₂WO₆-3 nanocomposite has the optimum photocatalytic performance, and the maximum degradation efficiency of 97.1% is attained after the irradiation for 240 min.

The improved photocatalytic performance of C/C₃N₄/Bi₂WO₆ composites is ascribed to the formed amorphous carbon-mediated Z-scheme heterojunction. When the heterojunction C/C₃N₄/Bi₂WO₆ is exposed to visible light ($\lambda > 420$ nm), the electrons generated from CB of Bi₂WO₆ can transfer to the VB of g-C₃N₄ via the amorphous carbon mediator due to the good electrical conductivity of amorphous carbon, and then annihilate with the holes induces from the VB of g-C₃N₄, the photo-induced carriers can be effectively separated.

Conclusion We constructed Z-scheme C/C₃N₄/Bi₂WO₆ heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activities in degradation of TC. When the mass ratio of C/C₃N₄:Bi₂WO₆ was 1.0:0.7, the as-fabricated C/C₃N₄/Bi₂WO₆ heterojunction exhibited an optimum photocatalytic performance. The mechanism illuminated that the efficient separation of charge carriers generated by the amorphous carbon-mediated Z-scheme mechanism mainly contributed to the improved photocatalytic performance of C/C₃N₄/Bi₂WO₆ heterojunction. We anticipated that the results of this work could favor the application of solar energy in water pollution.

Keywords amorphous carbon; Z-scheme-heterojunction; visible-light photocatalytic; bismuth tungstate; graphitic carbon nitride