

引用格式:张铭,李赛楠,张持,等. 硼化氮化碳/二氧化锡异质结的制备及光催化性能[J]. 北京工业大学学报, 2024, 50(5): 534-542.

ZHANG M, LI S N, ZHANG C, et al. Investigation on synthesis of BCN/SnO₂ heterojunction and its photocatalytic properties[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2024, 50(5): 534-542. (in Chinese)

硼化氮化碳/二氧化锡异质结的制备及光催化性能

张铭^{1,2}, 李赛楠^{1,2}, 张持^{1,2}, 马林昊^{1,2}, 彭铠^{1,2}, 杨威³

(1. 北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124; 2. 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124;
3. 北京鼎盛成包装材料有限公司, 北京 100040)

摘要: 开发光催化材料被认为是缓解能源短缺与环境污染的有效策略之一,然而,同时实现高效、长期稳定和具有宽响应范围的催化剂仍然是光催化领域一个具有挑战性的目标。采用“一锅热聚合法”成功合成一种对光响应良好的硼化氮化碳/二氧化锡异质结。研究表明,硼化氮化碳/二氧化锡异质结材料可表现出优异的光催化活性,在模拟太阳光照射 40 min 时,对亚甲基蓝(methylene blue, MB)的降解率可达到 94.8%。原因为异质结构和 B 掺杂的协同优化作用,优化作用主要表现为使其光学带隙减小而增强其可见光吸收特性,以及降低电子-空穴对的复合,优化其光催化活性。此外,还通过实验构建异质结界面能带结构模型,对光催化降解反应中的活性物种与反应机理进行了深入辨析与讨论。

关键词: g-C₃N₄; 异质结; 光催化; 光生载流子; B 掺杂; 有机物降解

中图分类号: O 643.36

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2024)05-0534-09

doi: 10.11936/bjtxb2022080006

Investigation on Synthesis of BCN/SnO₂ Heterojunction and Its Photocatalytic Properties

ZHANG Ming^{1,2}, LI Sainan^{1,2}, ZHANG Chi^{1,2}, MA Linhao^{1,2}, PENG Kai^{1,2}, YANG Wei³

(1. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing 100124, China;

3. Beijing Dingshengcheng Packing Material Co., Ltd., Beijing 100040, China)

Abstract: The development of photocatalytic materials is considered to be one of the effective strategies to alleviate energy shortage and environmental pollution. However, it remains a challenging goal in the field of photocatalysis to simultaneously achieve high efficiency, long-term stability and a wide range of light response. In this paper, BCN/SnO₂ heterojunction were prepared by hydrothermal assisted thermal polymerization of stannic oxide and graphite phase carbon nitride precursor. Results show that BCN/SnO₂ heterojunction has excellent photocatalytic degradation activity, and the degradation rate of methylene blue (MB) can reach 94.8% when the simulated sunlight irradiation is 40 min. This is due to the synergistic effect of heterostructure and B-doping, which is mainly manifested in the enhancement of visible light absorption characteristics by reducing optical band gap, and the reduction of electron-hole

收稿日期: 2022-08-11; 修回日期: 2022-11-18

基金项目: 国家重点研发计划项目资助(2018YFB0703500); 国家自然科学基金资助项目(11774017)

作者简介: 张铭(1972—),男,教授,主要从事磁电子信息材料与异质结、新型多铁性磁-光-电多场、新型能源材料设计与预测方面的研究, E-mail: mzhang@bjut.edu.cn

pair recombination, and thus improves the photocatalytic activity. In addition, a model of interfacial band structure of heterojunction was constructed by experiments, the active species and reaction mechanism of photocatalytic degradation were analyzed and discussed in depth.

Key words: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; heterostructure; photocatalysis; photogenerated carrier; B-doping; organics degradation

随着化石燃料的大量消耗,能源危机和环境污染问题正制约着 21 世纪经济社会的可持续发展,因此寻求清洁、高效且可持续的能源显得尤为重要。太阳能作为一种理想的绿色可再生能源而备受关注。但是,在太阳能利用方面也存在一些亟待解决的问题,如辐照密度低、不利于收集等^[1-2]。受光合作用启发,光催化技术可有效将低密度光能转化为高密度化学能,因此,其被广泛认为是解决上述问题的有效途径之一^[3-5]。目前,开发高效且稳定的光催化剂是发展光催化技术亟待解决的核心问题。

在过去的 20 年里,作为一种新型的有机聚合物半导体材料,石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)基光催化剂在化学方面的进展极大地推动了高效光催化剂的创新设计。研究发现,其禁带宽度约为 2.7 eV,对高频段可见光有较好响应,且制备简单、成本低廉,在太阳能转换和环境修复领域受到了广泛的关注。然而,由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子-空穴对复合率较高、比表面积小等问题,极大限制了该材料的实际应用^[6-8]。

前期研究表明,元素掺杂可对电子结构进行有效调控,目前,已成为提升 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性的有效途径^[9-10]。此外,通过构建异质改善光生载流子分离与输运性能,也是提高光催化效率的常用策略之一^[11]。实验发现,将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与氧化物半导体形成异质结,如 $\text{V}_2\text{O}_5/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[12]、 $\text{MoO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[13]、 $\text{CeO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[14]等,其光催化活性均得到了一定程度地提升。长期以来,二氧化锡(SnO_2)因其优异的光电性能而在光催化领域受到广泛关注,但由于禁带宽度较大($E_g = 3.59$ eV),造成其对可见光响应不佳。并且参考报道 SnO_2 的能带结构(导带底与价带顶能级等)与硼掺杂石墨相氮化碳 B- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (BCN) 价带、导带能级匹配,有望构成 Z 型异质结。截至目前, $\text{SnO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结型光催化材料的报道较少。如能将二者性能取长补短,利用掺杂与异质结构,通过对材料电子结构、光生载流子分离与输运等的有效调控,有望获得性能优良的新型光催化材料。

本文采用一种简洁、易操作的制备方法,在 BCN 基础上,构建 $\text{SnO}_2/\text{B-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结;然后,利用 X 射

线衍射(X-ray powder diffraction, XRD)、傅里叶红外光谱(Fourier infrared spectrometer, FT-IR)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、高分辨透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)以及光吸收、光致发光等技术表征对其表面形貌、微观结构,以及光催化降解性能进行了细致表征;并在此基础上,对其光催化反应机理进行了必要分析。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

本文采用“一锅热聚合法”制备 BCN/ SnO_2 光催化剂。其主要步骤如下:首先,在 80 °C 的水浴锅中,将 5 mmol 三聚氰胺与 5 mmol 三聚氰酸分别分散于 30 mL 的去离子水中;将二者充分混合后,再加入质量分数为 50% 的硼酸(H_3BO_3),并搅拌 30 min。同时,将一定量的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 去离子水中,再将其一并加入混合溶液中,搅拌 10 min 后转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 160 °C 下反应 8 h。通过洗涤、干燥、研磨,获得中间体,并将其置于管式炉中通氮气加热至 500 °C,煅烧 2 h,得到的粉末即为硼化氮化碳(BCN)/ SnO_2 。此外,为了便于对比,还利用同样方法合成了不含 SnO_2 的 BCN 和纯 SnO_2 样品。BCN/ SnO_2 光催化剂的制备流程如图 1 所示。

1.2 形貌、结构与性能表征

本文采用 SU9000 型 SEM 对样品的微观结构进行了观察和分析,所有 SEM 测试样品都进行了溅射镀金处理。使用 JEM-2000F 型透射电子显微镜获得 TEM 和 HRTEM 图像。利用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15406$ nm)对所有样品的晶体结构和物相进行了分析。此外,吸收光谱与光致发光光谱(photoluminescence spectroscopy, PL)分别由紫外可见近红外分光光度计(日立, UH-4150 型)与荧光分光光度计(日立, F-7000)测定。

为了确定异质结类型与带隙的电子能级,使用

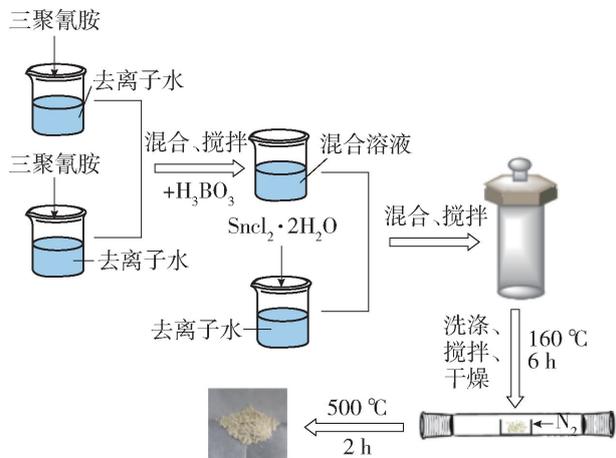


图1 BCN/SnO₂制备过程示意

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of BCN/SnO₂

电化学工作站(上海辰华 CHI760E 型)进行了莫特-肖特基测试。测试采用标准三电极体系。测试中,将所制备样品作为工作电极,以 Pt 为对电极,参比电极使用饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE),电解液为0.1 mol/L 的Na₂SO₄溶液。

本文以光催化降解亚甲基蓝(methylene blue, MB)来评价材料的光催化活性。测试光源为氙灯(北京泊菲莱 PLS-SXE300 型,300 W,320 nm > λ > 780 nm)。具体实验步骤如下:首先,将 10 mg 的光催化剂分散到 100 mL MB(10 mg/L)水溶液中,并在黑暗条件下持续搅拌一定时间以达到吸附平衡。然后,在持续光照过程中,每隔 10 min 取样 5 mL;取上清液,利用紫外可见分光光度计测试其吸光度,以评估光降解效果。其中,光催化降解效率的计算式为

$$\eta(\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_0 、 C 分别为光催化前、后 MB 溶液的质量浓度。

最后,为了分析其光催化机理,还进行了自由基捕获实验,以确定光催化降解过程中起主要作用的自由基类型。具体实验过程与光催化降解过程相似,区别在于捕获实验中会分别加入异丙醇(isopropanol, IPA)、对苯醌(p-benzoquinone, BQ)、甲醇(methyl alcohol, Me)作为牺牲剂,捕获光催化降解反应中的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、空穴自由基(h^+)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。

2 结果与讨论

图2为 BCN、SnO₂和 BCN/SnO₂复合材料的 XRD 图谱。可知,BCN 分别在 13.1°和 23.7°处有

2个明显的衍射峰,其分别对应于 g-C₃N₄结构中,七嗪单元的面内排列-(100)晶面和层间堆积-(002)晶面,与文献[15-17]报道结果一致。SnO₂的 XRD 图谱分别在 26.6°、33.9°、37.9°、51.8°、54.8°、61.9°、65.9°和 78.7°处存在明显衍射峰,经标定可知,其分别对应于四方金红石结构(JCPDS NO. 41-1445)的(110)、(101)、(200)、(211)、(220)、(310)、(301)和(321)晶面^[18-19],且无任何杂相衍射峰出现,说明获得了纯相。由于 BCN(100)面衍射峰峰位与 SnO₂(110)的峰位较近,因此,在 BCN/SnO₂衍射图谱 26°附近可以观察到一个宽化的衍射峰,这点可通过后面的 FTIR 来证明。此外,在 13.1°附近未观察到 BCN(100)峰,这可能是 BCN(100)衍射较弱所致。而且与纯 SnO₂相比,异质结相应衍射峰的峰强/半高宽的比值减小,说明其结晶性有所下降。

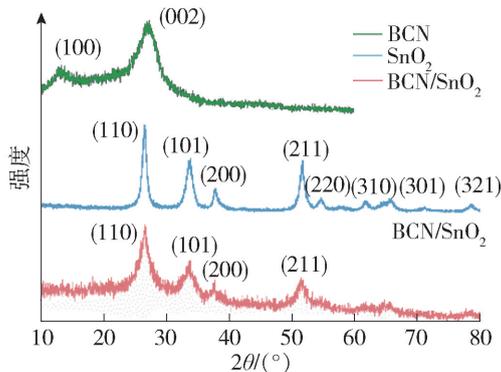


图2 BCN、SnO₂和 BCN/SnO₂的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of BCN, SnO₂ and BCN/SnO₂

图3(a)~(d)分别为纯相 BCN、SnO₂与 BCN/SnO₂异质结材料的 SEM 照片。其中,图3(a)与3(b)则分别为制备 BCN 时,烧结前、后,其中间体与 BCN 的 SEM 形貌。可知,烧结前,其中间体基本呈现为规整但长度不一的六棱柱;经烧结 BCN 基本上保留了其中间体的单体形状,其微观形貌总体表现为类棒状层级纳微结构。它主要由纳米层片堆叠而成,且层片间存在大量空隙。文献[20-21]表明,这种具有较高孔隙率与层级结构特征的微观形貌,不管是对于待降解物质的吸附,还是光催化剂的性能优化均非常有利。据图3(c)可知,单独制备的纯相 SnO₂形貌基本为尺寸比较均匀的球状纳米颗粒,其平均粒径为 200~500 nm。如图3(d)所示,BCN/SnO₂异质结材料的微观形貌整体仍基本保持为棒状结构,其主要由 BCN 微米棒与镶嵌在其表面的 SnO₂微球构成。

图3(e)与3(f)为BCN/SnO₂异质结的TEM与HRTEM图像。从图3(e)的TEM图像可知,SnO₂微球与BCN微米棒之间形成了较大面积的接触。这有利于缩短光生载流子的传输路径、提高载流子迁移速度。在HRTEM图像中(如图3(f)所示),存在较为清晰地晶格条纹,经测量得到的晶格间距分别为0.18、0.26和0.32 nm,与四方相SnO₂的(211)、(101)和(110)的晶面间距基本吻合^[22]。但未能清晰观察到BCN的晶格条纹,其原因可能与BCN结晶度较低有关,这可由图2中显著宽化的BCN衍射峰得到证实。

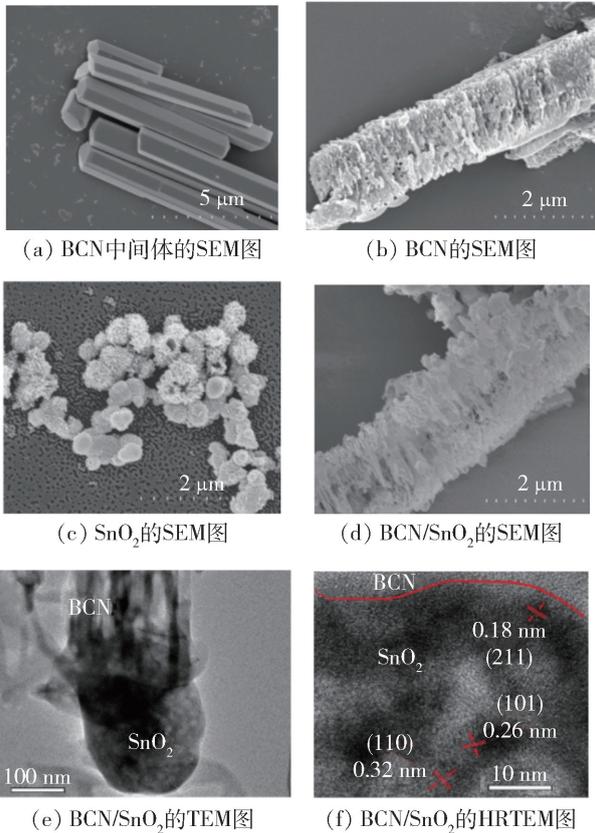


图3 样品的SEM和TEM图像

Fig.3 SEM and TEM of samples

不同样品的FT-IR光谱如图4所示,BCN主要在3个区域有明显的吸收峰,样品在1246~1644 cm⁻¹之间的多个特征峰属于典型的芳香族C=N和CN伸缩振动峰,在811 cm⁻¹和3370 cm⁻¹附近的吸收峰分别对应于七嗪单元的弯曲振动和结构边缘N—H的伸缩振动或者样品表面吸附的水分子中的O—H振动^[23]。可能由于硼氮键特征峰较弱,或者与芳香族碳氮化合物的吸收峰重合,没有发现较明显的吸收峰。SnO₂的光谱峰显示,样品在627 cm⁻¹和771 cm⁻¹附近有2个较为明显的吸收

峰,其分别对应于Sn—O键的变角振动和伸缩振动,1617 cm⁻¹处特征峰较弱,可能是Sn—OH键的特征^[24-25]。BCN/SnO₂的光谱峰与BCN相似,说明BCN与SnO₂异质结的构建并没有破坏BCN的分子结构。在BCN/SnO₂的FTIR图谱中,可能由于SnO₂含量较低,导致其特征峰未出现。综合XRD结果与电镜图片表明成功构建并制备出了BCN/SnO₂异质结材料。

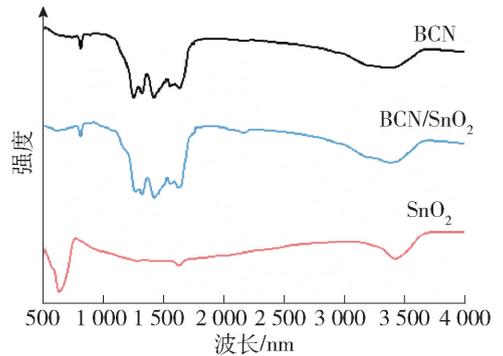


图4 不同样品的FTIR图谱

Fig.4 FTIR spectra of different samples

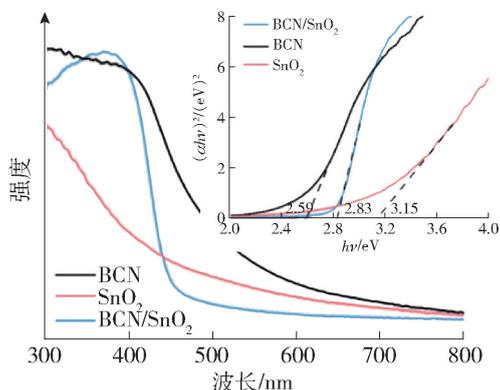
各样品的吸收谱与光致发光谱由图5给出。据图5(a)可知,BCN的吸收边在471 nm左右,且在500~800 nm波长范围存在明显的拖尾吸收。其光学带隙可表示为^[26]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

式中: $h\nu$ 为光子能量; A 为比例常数; α 为吸收系数; E_g 为带隙宽度。

据式(2)获得Kubelka-Munk关系,在图5(a)插图中示出。可知,BCN的带隙宽度约为2.59 eV,与前人报道的纯g-C₃N₄带隙(约2.7 eV)相比略小,这对提高可见光区的吸收是有利的^[27-28]。带隙减小以及图5(a)中所示的高波长区拖尾吸收效应,均可归因于B掺杂的影响^[29],同时,也说明B掺杂确实起到了减小光学带隙、增强可见光区吸收的作用。从图5(a)同样可知,纯SnO₂的吸收边约为390 nm,由此确定出,其带隙宽度约为3.19 eV,与文献报道的结果基本一致^[30]。此外,值得说明的是,BCN/SnO₂异质结的带隙宽度约为2.83 eV,正好位于其构成组元BCN与SnO₂之间。这也在一定程度上证明了BCN/SnO₂异质结的形成,说明BCN与SnO₂之间形成了较好的界面耦合。而且,由BCN/SnO₂异质结的吸收光谱可知,其在可见光范围具有一定的光吸收能力。此外,由图5(b)所示的PL谱可知,在325 nm光激发下,纯SnO₂、BCN,以及BCN/SnO₂异质结均可在

465 nm 波长附近产生明显的荧光发射峰, SnO_2 发光强度最高, BCN 次之, 而 BCN/SnO_2 异质结最低。光致发光现象, 本质上是半导体材料表面由光激发所产生的光生电子-空穴对复合发光的结果。因此, PL 谱中发光峰的强弱, 直观反映了光生载流子的复合情况。PL 发光强度越低, 说明光生电子-空穴对的分离率越高, 光生载流子寿命越长^[26,31]。如图 4(b) 所示, BCN/SnO_2 异质结 PL 峰强显著低于纯 SnO_2 与 BCN, 说明由于形成异质结界面, 以及内建电场的形成, 有利于增强光生载流子分离、抑制光生电子-空穴对复合, 有效提升材料的光催化活性。



(a) 紫外-可见漫反射光谱, 插图为 Kubelka-Munk 关系

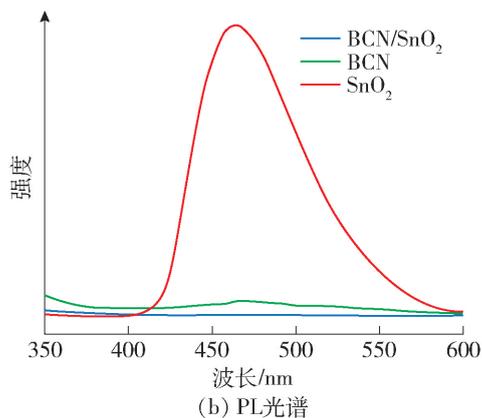
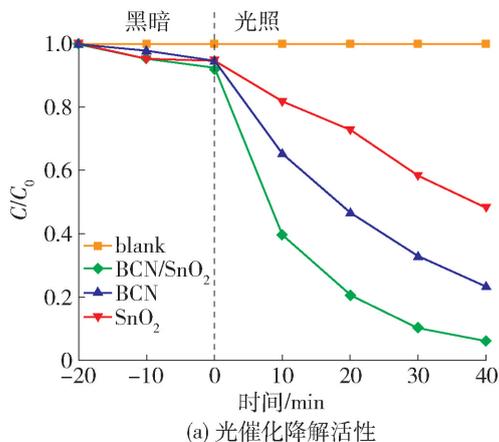


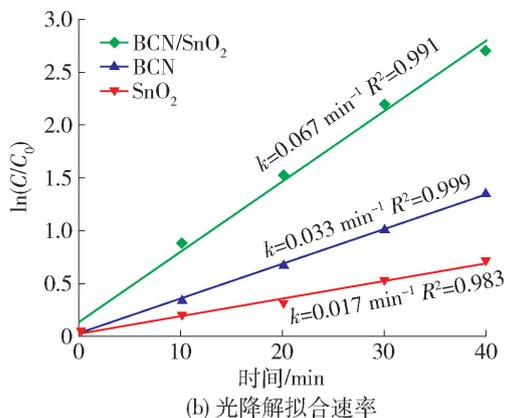
图 5 样品的紫外-可见漫反射光谱和 PL 光谱

Fig. 5 UV-vis diffuse reflectance spectra and PL spectra of samples

当光催化剂分别为纯 SnO_2 、BCN 与 BCN/SnO_2 异质结时, 其光催化降解有机染料 MB 的性能测试曲线如图 6(a) 所示。需要说明的是, 所有样品在开始光降解实验前, 均在黑暗条件下搅拌 20 min, 以达到吸附-解吸平衡^[32]。首先, 在氙灯光源全谱照射 40 min 过程中, 空白样品(无任何光催化剂)的 MB 质量浓度几乎不发生任何变化; 而在分别以纯 SnO_2 、BCN 和 BCN/SnO_2 异质结作为光催化剂的样品中, MB 降解率可分别达到 51.7%、



(a) 光催化降解活性



(b) 光降解拟合速率

图 6 BCN、 SnO_2 和 BCN/SnO_2 的光降解测试

Fig. 6 Photodegradation measurements of MB using BCN, SnO_2 and BCN/SnO_2

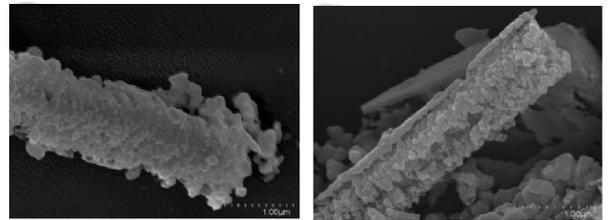
77.6% 和 94.8%。很显然, 构成 BCN/SnO_2 异质结后, 其光催化活性得到了显著提升。具体为, 与纯 SnO_2 、BCN 相比, 其光催化活性分别提高了 83% 与 22%。基于图 6(a) 所示数据, 获得的反应动力学速率, 即 $\ln(C/C_0)$ 随时间 t 变化关系如图 6(b) 所示。 BCN/SnO_2 异质结光催化剂的动力学速率为 0.067 min^{-1} , 分别为纯 BCN 和 SnO_2 光催化剂的 2.03 与 3.94 倍。表 1 为文献报道的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 异质结的光催化降解性能。由于各文献在做光催化降解性能时, 所用设备、污染物种类与含量、催化剂用量等测试条件不尽相同, 因此无法对催化剂性能进行简单比较。但从污染物的容量、催化剂的用量及催化时间综合来看, 在用时最短、污染物含量最高情况下, BCN/SnO_2 表现出了与其他材料相当的光催化降解性能。因此, 综合上文中吸收谱、PL 谱, 以及光降解实验结果可知, 将 BCN 和 SnO_2 构建为 BCN/SnO_2 异质结后, 其光吸收、光生载流子分离与运输等的优化, 是造成其光催化活性显著提高的内在原因。

表 1 各文献报道的 SnO₂/g-C₃N₄ 降解性能

Table 1 Various SnO₂/g-C₃N₄ heterojunctions for photocatalytic degradation reported in recent years

催化剂	光源 类型	有机污染 物种类	污染物 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	污染物 容量	催化剂的 用量/mg	降解 时间	降解 效率/%	参考 文献
BCN/SnO ₂	300 W 氙灯, 320 > λ > 780 nm	MB	10	100 mL	10	40 min	94.80	本文
SnO ₂ /g-C ₃ N ₄	CFL 灯, 65 W, λ > 400 nm	Rh B	5	10 mL	5	1.5 h	98.71	
		Rh X	45	10 mg	5	80 min	93.75	[33]
SnO ₂ QDs-g-C ₃ N ₄	太阳光(7月, 11时—14时)	MO	10	50 mL	50	180 min	94.00	[34]
SnO ₂ /g-C ₃ N ₄	500 W 氙灯, λ > 420 nm	MO	10	15 mL	15	100 min	100.00	
		Rh B	10	15 mL	15	100 min	98.70	[24]
SnO ₂ /g-C ₃ N ₄	300 W 氙灯, 290 > λ > 800 nm	Rh B	10	40 mL	40	120 min	97.00	[35]

为了验证异质结材料的稳定性和可回收性,在光催化实验后,将催化剂过滤回收,烘干后再重复进行相同条件的光催化降解实验,进行光催化降解实验3次,实验结果如图7所示。回收、烘干后的BCN/SnO₂催化剂仍具有良好的催化活性,其与第一次光催化性能曲线差异不大,仅略有降低,这说明该催化剂具有较好的稳定性,可重复使用。降解性能略微下降,可能是由于在催化剂回收时存在部分材料损失。此外,还对回收的催化剂进行了SEM分析,测试结果表明,相对于原始的BCN/SnO₂复合材料,回收物并未产生明显的表面形貌变化,这也在一定程度上说明BCN/SnO₂催化剂具有较好的结构稳定性。循环测试前后BCN/SnO₂的SEM图像如图8所示。



(a) 复合材料 (b) 回收物

图8 循环测试前后BCN/SnO₂的SEM图像

Fig. 8 SEM images of BCN/SnO₂ before and after cycling run

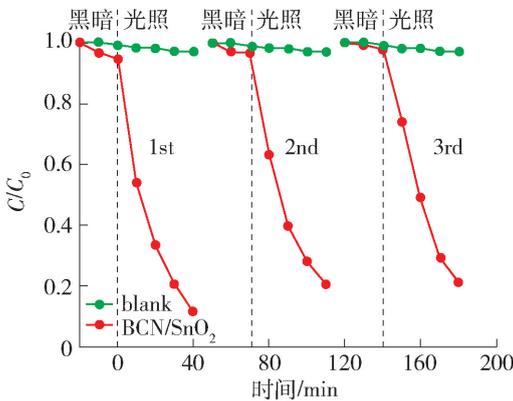


图7 BCN/SnO₂的循环性测试

Fig. 7 Cycling run of BCN/SnO₂

为了进一步分析BCN/SnO₂异质结的光催化机理,首先应准确建立起界面处电子结构。因此,利用莫特-肖特基测试,以分别估算SnO₂与BCN导带底与价带顶的电子能级。图9分别给出了BCN与SnO₂材料的C⁻²-V变化关系。由于BCN与SnO₂测

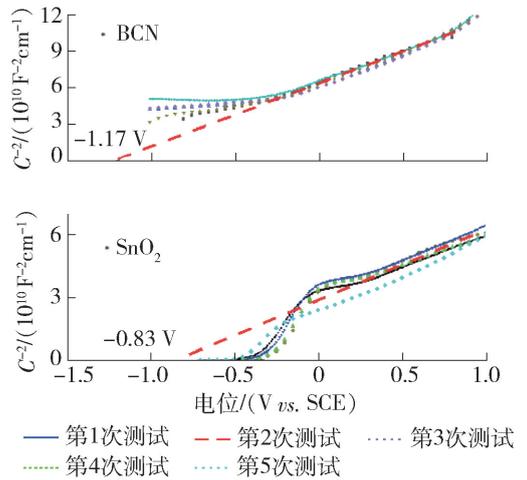


图9 BCN和SnO₂的莫特-肖特基图

Fig. 9 Mott-Schottky plots of BCN and SnO₂

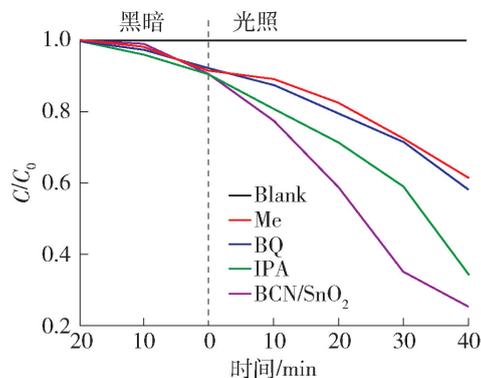
试曲线的斜率均为正,说明二者均为n型半导体。此外,对于C⁻²-V曲线的线性拟合,其在电压V轴上的截距,可作为材料平带电势的估计值^[36]。由此,可获得BCN与SnO₂的平带电势值分别为-1.17 V和-0.83 V(V vs. SCE)。在此基础上,考虑到n型半导体的导带电势一般要比平带电势低约0.1 V^[37],再根据氢电极(normal hydrogen electrode, NHE)与饱和甘汞电极(saturated calomel electrode,

SCE)的电位转换关系为 $V_{\text{NHE}} = V_{\text{SCE}} + 0.24$ ^[38],可估算出 BCN 与 SnO₂的导带电势(V_{CB})分别为 -1.03、0.59 V。已知,价带顶、导带底与禁带宽度之间的能量关系为 $E_{\text{VB}} = E_{\text{g}} - E_{\text{CB}}$,又有 $E_{\text{CB}} = -q \cdot V_{\text{CB}}$ (式中, $-q$ 为电子的电荷电量),而且,本文中 BCN 与 SnO₂的禁带宽度 E_{g} 通过紫外可见漫反射光谱测试获得(见图 5(a)),因此,价带顶能级 E_{VB} 以及价带电势 V_{VB} 也可得到。据此计算得到的 BCN 与 SnO₂的价带电势(V_{VB})分别为 1.56、2.56 V。基于上述计算结果可知,一方面,由于 BCN 与 SnO₂的导带电位都比 O₂/·O₂⁻的氧化还原电位(-0.33 V)更负,因此,二者均有能力将氧还原为超氧自由基·O₂⁻;另一方面,又由于只有 SnO₂的价带电势(2.56 V)高于 H₂O/·OH的氧化还原电位(1.99 V),而 BCN的价带电位(1.56 V)低于 H₂O/·OH的氧化还原电位,这导致在 BCN/SnO₂异质结中,将 H₂O 转化为羟基自由基·OH的氧化反应,只能在 SnO₂处发生,而在 BCN 上是无法进行的。

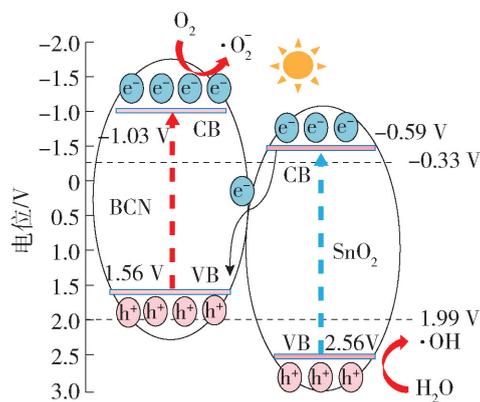
由于在光催化反应过程中,电子、空穴(h^+)、超氧自由基(·O₂⁻)以及羟基自由基(·OH)等光生载流子或自由基均可能对光催化过程产生作用,因此,为了深入了解光催化反应机理,通过自由基捕获实验,辨析光生电子、空穴,以及各种自由基在光催化反应中的作用是必需的。本工作中,分别将 BQ、Me 和 IPA 作为牺牲剂^[38-39],用以捕获空穴(h^+)、超氧自由基(·O₂⁻)与羟基自由基(·OH)。自由基捕获实验的结果如图 10(a)所示,加入 IPA 后,其降解率略微减小,说明羟基自由基·OH 虽对光催化反应具有一定影响,但程度较小;当分别加入 BQ 或 Me 后,BCN/SnO₂异质结的光降解活性的下降幅度较大,且二者作用强度近似。由于 BQ 与 Me 分别是空穴 h^+ 和超氧自由基·O₂⁻的牺牲剂,说明 BCN/SnO₂异质结的光催化活性因 h^+ 与·O₂⁻含量的降低而大幅下降。综上,通过自由基捕获实验发现,影响 BCN/SnO₂异质结光催化活性的自由基主要为 h^+ 与·O₂⁻,它们对光催化活性的影响要明显强于羟基自由基·OH。

基于 BCN 与 SnO₂导带与价带电势的计算结果,可绘制出 BCN/SnO₂异质结界面附近能带结构的示意如图 10(b)所示。在光照下,在 BCN/SnO₂异质结的导带底与价带顶产生光生电子-空穴对。由于能带交叉,使得 SnO₂导带底与 BCN 价带顶之间更为接近,因此,在界面附近,SnO₂导带底电子更易与 BCN 价带顶空穴复合,使 SnO₂导带中的电子与

BCN 价带中的空穴浓度大幅下降。亦即,BCN/SnO₂异质结中的光生电子主要存在于 BCN 的导带,而光生空穴则主要存在于界面另一侧 SnO₂的价带,这样就使光生电子与空穴得到了很好的分离(分别集中于界面的两侧)。在光照情况下,BCN 导带上的电子与溶液中的溶解氧发生还原反应生成超氧自由基·O₂⁻,并对有机污染物 MB 进行一定程度地降解;而 SnO₂价带上的空穴不仅能够直接氧化分解 MB,其较高的价带电势还可以氧化 H₂O 生成羟基自由基·OH,分解 MB。因此,以 BCN/SnO₂异质结为光催化剂的反应体系中,光辐射条件下,主要由 O₂⁻、 h^+ 并在·OH 的协同作用下,完成对溶液中污染物的光催化降解。综上,结合其能带结构特征与光催化作用机理,认为 BCN/SnO₂异质结基本符合 Z 型异质结光催化模型。



(a) 不同捕获剂对 MB 的光催化降解曲线



(b) Z型异质结降解机理

图 10 不同捕获剂对 MB 的光催化降解曲线和光催化降解机理

Fig. 10 Photocatalytic degradation curves of MB by different trapping agents and diagram of degradation mechanism of BCN/SnO₂

3 结论

1) 采用一种简单易行的制备方法——“一锅热

聚合法”制备出 BCN/SnO₂ 异质结材料。显微形貌与结构表征表明,其具有多孔隙、类棒状纳微层级结构特征,SnO₂ 颗粒可均匀包覆在 BCN 表面,形成了接触良好的异质结构;此外,光学测试表明 BCN/SnO₂ 异质结具有较好的可见光吸收性,且与纯 BCN 和 SnO₂ 相比,异质结材料可表现出更优的光生载流子分离与输运特性。

2) 光催化降解实验表明,将 BCN 与 SnO₂ 构建异质结,可显著提高其对 MB 的光降解活性,相同条件下,其光降解速率分别为纯 BCN 和 SnO₂ 的 2.03 与 3.94 倍。

3) 借助于莫特-肖特基测试与自由基捕获实验,构建了 BCN/SnO₂ 异质结界面附近能带结构,发现其基本符合 Z 型异质结光催化模型特征,阐明了光催化机理,并证实空穴和超氧自由基是光催化作用的主要活性基团,在 MB 的光降解过程中起关键作用。

参考文献:

[1] NAWAZ A, KUILA A, MISHRA N S, et al. Challenges and implication of full solar spectrum-driven photocatalyst [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2021, 37(4): 533-560.

[2] SAMANTA S, BATTULA V R, SARDANA N, et al. Solar driven photocatalytic hydrogen evolution using graphitic-carbon nitride/NSQDs heterostructures [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 563: 150409.

[3] KOE W S, LEE J W, CHONG W C, et al. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2020, 27(3): 2522-2565.

[4] ZHAO H, JIANG Z, XIAO K, et al. Photo-assisted separation of noble-metal-free oxidation and reduction cocatalysts for graphitic carbon nitride nanosheets with efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119456.

[5] WANG F, OU R, YU H, et al. Photoelectrocatalytic PNP removal using C₃N₄ nanosheets/ α -Fe₂O₃ nanoarrays photoanode: performance, mechanism and degradation pathways [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 565: 150597.

[6] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? [J]. *Chem Rev*, 2016, 116(12): 7159-7329.

[7] ZHOU Z, CHEN D, LI N, et al. Three-Dimensional g-C₃N₄/NH₂-UiO-66 graphitic aerogel hybrids with recyclable property for enhanced photocatalytic elimination

of nitric oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129117.

[8] WANG W, ZHOU C, YANG Y, et al. Carbon nitride based photocatalysts for solar photocatalytic disinfection, can we go further? [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126540.

[9] YANG H, ZHOU Y, WANG Y, et al. Three-dimensional flower-like phosphorus-doped g-C₃N₄ with a high surface area for visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 34(6): 16485-16494.

[10] LI L, FANG W, ZHANG P, et al. Sulfur-doped covalent triazine-based frameworks for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 32(4): 12402-12406.

[11] MORADI M, HASANVANDIAN F, ISARI A A, et al. CuO and ZnO co-anchored on g-C₃N₄ nanosheets as an affordable double Z-scheme nanocomposite for photocatalytic decontamination of amoxicillin [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119838.

[12] LE S, ZHU C, CAO Y, et al. V₂O₅ nanodot-decorated laminar C₃N₄ for sustainable photodegradation of amoxicillin under solar light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 303: 120903.

[13] 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]. *Journal of Materials Research*, 2017, 32(19): 3660-3668.

[14] LI W, JIN L, GAO F, et al. Advantageous roles of phosphate decorated octahedral CeO₂ {111}/g-C₃N₄ in boosting photocatalytic CO₂ reduction: charge transfer bridge and Lewis basic site [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 294: 120257.

[15] FENG C, TANG L, DENG Y, et al. A novel sulfur-assisted annealing method of g-C₃N₄ nanosheet compensates for the loss of light absorption with further promoted charge transfer for photocatalytic production of H₂ and H₂O₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 281: 110539.

[16] DANISH M, MUNEER M. Excellent visible-light-driven Ni-ZnS/g-C₃N₄ photocatalyst for enhanced pollutants degradation performance: insight into the photocatalytic mechanism and adsorption isotherm [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 563, 150262.

[17] JUN Y S, LEE E Z, WANG X, et al. From melamine-cyanuric acid supramolecular aggregates to carbon nitride hollow spheres [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(29): 3661-3667.

[18] LIU Y, JIAO Y, ZHANG Z, et al. Hierarchical SnO₂ nanostructures made of intermingled ultrathin nanosheets

- for environmental remediation, smart gas sensor, and supercapacitor applications [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(3): 2174-2184.
- [19] GUO Y, ZENG L, XU X, et al. Regulating SnO₂ surface by metal oxides possessing redox or acidic properties: the importance of active O₂⁻/O₂²⁻ and acid sites for toluene deep oxidation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 605: 117755.
- [20] LI S, WANG Z, WANG X, et al. Orientation controlled preparation of nanoporous carbon nitride fibers and related composite for gas sensing under ambient conditions[J]. *Nano Research*, 2017, 10(5): 1710-1719.
- [21] WU M, ZHANG J, HE B B, et al. In-situ construction of coral-like porous P-doped g-C₃N₄ tubes with hybrid 1D/2D architecture and high efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 159-166.
- [22] KUMAR V, KUMAR V, SOM S, et al. The role of surface and deep-level defects on the emission of tin oxide quantum dots [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(13): 135701.
- [23] HU S, MA L, YOU J, et al. A simple and efficient method to prepare a phosphorus modified g-C₃N₄ visible light photocatalyst[J]. *RSC Adv*, 2014, 41(4): 21657-21663.
- [24] CHEN X, ZHOU B, YANG S, et al. In situ construction of an SnO₂/g-C₃N₄ heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *RSC Advances*, 2015, 84(5): 68953-68963.
- [25] 刘全, 展红全, 袁梦磊, 等. 自掺杂 SnO₂ 微球的水热合成及其可见光催化性能[J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(1): 139-147.
LIU Q, ZHAN H Q, YUAN M L, et al. Hydrothermal synthesis and visible light photocatalytic properties of self-doped SnO₂ microspheres [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2022, 51(1): 139-147. (in Chinese)
- [26] RAIZADA P, SUDHAIK A, SINGH P, et al. Converting type II AgBr/VO into ternary Z scheme photocatalyst via coupling with phosphorus doped g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic activity [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 227: 115692.
- [27] LIU Q, CHENG H, CHEN T, et al. Boosted CO desorption behaviors induced by spatial dyadic heterostructure in polymeric carbon nitride for efficient photocatalytic CO₂ conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 295: 120289.
- [28] GUO X, RAO L, WANG P, et al. Synthesis of porous boron-doped carbon nitride: adsorption capacity and photo-regeneration properties [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2019, 16(4): 581.
- [29] LEI L, WANG W, WANG C, et al. In situ growth of boron doped g-C₃N₄ on carbon fiber cloth as a recycled flexible film-photocatalyst [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(1): 1258-1267.
- [30] BABU B, KADAM A N, RAVIKUMAR R V S S N, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of Cu-doped SnO₂ quantum dots by solution combustion synthesis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 703: 330-336.
- [31] MA T, BAI J, WANG Q, et al. The novel synthesis of a continuous tube with laminated g-C₃N₄ nanosheets for enhancing photocatalytic activity and oxygen evolution reaction performance[J]. *Dalton Trans*, 2018, 47(30): 10240-10248.
- [32] LIU C, DONG Z, YU C, et al. Study on photocatalytic performance of hexagonal SnS₂/g-C₃N₄ nanosheets and its application to reduce U(VI) in sunlight[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147754.
- [33] SINGH J, KUMARI P, BASU S. Degradation of toxic industrial dyes using SnO₂/g-C₃N₄ nanocomposites: role of mass ratio on photocatalytic activity [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 371: 136-143.
- [34] BABU B, CHO M, BYON C, et al. Sunlight-driven photocatalytic activity of SnO₂ QDs-g-C₃N₄ nanolayers [J]. *Materials Letters*, 2018, 212: 327-331.
- [35] WANG X, REN P. Flower-like SnO₂/g-C₃N₄ heterojunctions: the face-to-face contact interface and improved photocatalytic properties[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(5): 1153-1157.
- [36] JIANG R, LU G, LIU J, et al. Incorporation of π -conjugated molecules as electron donors in g-C₃N₄ enhances photocatalytic H₂-production [J]. *Renewable Energy*, 2021, 164: 531-540.
- [37] ZHAO W, DONG Q, SUN C, et al. A novel Au/g-C₃N₄ nanosheets/CeO₂ hollow nanospheres plasmonic heterojunction photocatalysts for the photocatalytic reduction of hexavalent chromium and oxidation of oxytetracycline hydrochloride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128185.
- [38] ZHANG Y, ZHOU J, CHEN X, et al. MOF-derived C-doped ZnO composites for enhanced photocatalytic performance under visible light[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 777: 109-118.
- [39] LIANG Y, XU W, FANG J, et al. Highly dispersed bismuth oxide quantum dots/graphite carbon nitride nanosheets heterojunctions for visible light photocatalytic redox degradation of environmental pollutants [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 295: 120279.