

二维 BiOBr/g-C₃N₄ 光催化材料的构建及性能研究

王瑞芬^{1,2}, 施凯旋^{1,2}, 郭 雄^{1,2}, 安胜利^{1,2}, 宋金玲¹

(1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010)

(2. 稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 高效、稳定光催化材料的开发是光催化技术应用的关键, 以尿素、硝酸铋和溴化钾等为原料, 通过一步水热法制备了 BiOBr/g-C₃N₄ (Bi_x/CN) 光催化剂, 结合紫外-可见吸收光谱结果计算出 BiOBr 和 g-C₃N₄ 的导带位置在 0.52 和 -1.1 eV, 价带位置在 3.38 和 1.55 eV 处, 光电催化及荧光测试中 Bi_x/CN 表现出较高的光电流和较低的电荷转移电阻, 说明复合可有效降低光催化材料中电子-空穴的复合率, 其中 Bi₃/CN 在可见光辐射 10 min 下, 对水溶液中罗丹明 B 的总去除率可达到 81.35%, 循环使用 5 次后对 RhB 的总去除率仅下降了 6%。复合材料光催化效率的提高主要依赖于 2 种二维单体的有效耦合, 光电催化和自由基捕获试验结果表明, g-C₃N₄ 导带上活性物种·O₂⁻的有效生成是复合材料光催化性能提高的本质原因。

关键词: 石墨相氮化碳; 溴氧化铋; 复合; 光催化降解; 机制

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)06-2236-07

随着能源及环境问题的日益凸显, 利用太阳能光催化技术降解环境中的污染物具有广阔的应用前景, 而高效、稳定光催化材料的开发是光催化技术应用的关键^[1]。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)具有 π 共轭的二维层状结构和中等的禁带宽度(约 2.7 eV)、独特的光电特性、化学稳定性和良好的可见光吸收能力, 自 2009 年被发现可用于光催化产 H₂ 以来^[2], 已逐渐成为光催化材料的研究热点^[3-4]。然而, g-C₃N₄ 结构中 π-共轭的 C-N 结构受到快速电荷重组的限制, 使得能量转换效率较低, 且 g-C₃N₄ 本身也受高激子结合能和较低结晶度的限制, 不利于光生电子-空穴的有效分离和迁移^[5-7], 大大限制了其实际应用。

卤氧化铋具有独特的层状结构和电子结构, 其价带由 O 2p 和 Bi 6s 轨道杂化组成, 增加了价带的宽度, 导带则由 Bi³⁺ 6p 轨道组成, 提高了其还原性, 呈现出良好的光催化性能^[8-9]。研究表明^[10-12], g-C₃N₄ 与 BiOBr 结合可制备出性能优异的光催化杂化材料, 是提高 g-C₃N₄ 光催化活性的有效方法。Zhang 等^[11]通过一种简易的原位自组装法合成了 2D/2D BiOBr/g-C₃N₄ 异质结材料, 模拟太阳光下对 RhB 在 30 min 时的降解率可达 99%, 光降解效果远好于 BiOBr 和 g-C₃N₄ 单体, 同时, 复合光催化剂也表现出良好的产氢催化性能。基于 g-C₃N₄ 和 BiOBr 层间/层内吸附和直接/间

接反应的研究中^[12], 揭示了层状 g-C₃N₄ 和 BiOBr 在催化去除刚果红(CR)和布洛芬(IBP)方面表现出各自的优势, g-C₃N₄ 去除 CR 的动力学速率常数大约是 BiOBr 的 1.3 倍, 而 BiOBr 对 IBP 的光催化降解性能比 g-C₃N₄ 高 25 倍, 其差异主要是由于 IBP 和 CR 通过配位作用在 g-C₃N₄ 和 BiOBr 表面层内有较强的吸附能力, 而 CR 在 BiOBr 上的吸附以层间吸附为主。

以往研究中, 此类光催化材料的构建及性能测试较多, 但在重复使用及其寿命考察却较少, 且光催化机制仍不够明确, 而 g-C₃N₄ 基光催化材料的催化稳定性及其重复使用也是评价该类光催化材料性能的重要指标。本研究利用一步水热法合成了基于 g-C₃N₄ 和 BiOBr 的新型二维窄带隙复合半导体, 探索了二者不同配比对性能的影响, 并通过回收试验评估复合光催化材料的活性和稳定性, 结合复合产物的能带分布, 提出了光催化机制。

1 实 验

尿素置于带盖坩埚中, 在马弗炉里以 13 °C/min 升至 550 °C 并保持 4 h 得 g-C₃N₄。取 0.119 g KBr 和一定质量的 g-C₃N₄ 超声 30 min 分散于 100 mL 去离子水, 记为 A 液, 另称取 0.485 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 于 100 mL 冰醋酸溶液(其中冰醋酸 9 mL)并强力搅拌 30 min,

收稿日期: 2022-06-07

基金项目: 国家自然科学基金(21666029); 内蒙古自然科学基金(2020MS02025)

作者简介: 王瑞芬, 女, 1981 年生, 博士, 副教授, 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010, E-mail: wrf2008@imust.edu.cn

记为 B 液。后将 B 液在不断搅拌的情况下逐滴加入 A 液中,持续搅拌 1 h 后转移至反应釜,120 °C 下处理 12 h,取出静置 4 h,后经过滤、洗涤,60 °C 烘干得 BiOBr 与 g-C₃N₄ 配比不同的复合光催化剂,二者质量比为 1:4、2:4、3:4、4:4 的样品分别记为 Bi1/CN、Bi2/CN、Bi3/CN 和 Bi4/CN,同时制备 BiOBr 作对比样。

光催化与稳定性测试以 20 mg/L 的 RhB 溶液为模拟污染物,催化剂投加量 1 g/L,暗处吸附 30 min 后,每隔 10 min 分取 4 mL 左右 RhB 溶液离心分离光催化剂后测其吸光度值,光催化考察时间为 1 h。光催化反应后剩余的悬浊液和前几次离心分离出的沉淀物,一起经离心、洗涤回收后进行二次光催化试验,循环评价其 5 次使用稳定性。活性物种捕获试验以异丙醇(1 mmol/L)、对苯醌(1 mmol/L)和碘化钾(10 mmol/L)为·OH、·O₂⁻和光生空穴 h⁺的清除剂。RhB 溶液中加入光催化剂后再分别加入不同活性物种清除剂,检测 RhB 降解率的变化情况,反应结束以后,通过离心分离悬浊液,利用分光光度计测量上清液的吸光度,计算降解率。

XRD 采用德国 Bruker D8-ADVANCE 型衍射仪,管压 40 kV,电流 40 mA,Cu、K α λ 射线 ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$);表面形貌使用德国蔡司 Sigma300 型场发射扫描电镜进行观察;FT-IR 测试在 FT-IR1200 型傅里叶变换红外光谱仪上进行;DRS 和 PL 谱的测试分别使用日本日立 U-3900 型紫外-可见漫反射光谱仪和 U-4600 荧光光谱仪;光催化性能测试采用泊菲莱 PCX-50C 型多通道光化学反应器,功率 10 W,光照强度 260 mW/cm²;光电流和电化学阻抗测试(EIS)在荷兰 IVIUM 电化学工作站上进行。

2 结果与讨论

2.1 物相、化学结构与形貌

图 1a 是不同样品的 XRD 图谱,g-C₃N₄ 具有典型类石墨相结构(JCPDS card No.87-1526)^[13],27.6°和 13.1°处的衍射峰与 g-C₃N₄ 的(002)和(100)晶面对应,分别是由 g-C₃N₄ 中的共轭芳香结构^[14]和晶面内重复单元的堆积结构引起^[15]。BiOBr 的衍射谱与四方相 BiOBr(JCPDS No.73-2061)的衍射谱对应,位于 11°、22°、25.3°、31.8°、32.3°、39.4°、46.3°和 57.4°处的衍射峰分别与其(001)、(002)、(101)、(102)、(110)、(112)、(200)和(212)晶面所对应^[16-18]。BiOBr/g-C₃N₄ 中,BiOBr 和 g-C₃N₄ 的特征衍射峰均能被观察到,并且随着复合样品中 BiOBr 含量的减少,BiOBr 所属衍射峰强度均变弱,其中(001)晶面对应的衍射峰强度减弱明显,推测二者在形成复合产物时,BiOBr 的(001)

晶面会优先与 g-C₃N₄ 纳米片层进行耦合,而 BiOBr (102)晶面对应的衍射峰强度无明显变化,可能是由于在复合产物中 BiOBr 的择优取向生长所致。

图 1b 给出了不同样品的红外光谱(FT-IR),g-C₃N₄ 和 BiOBr/CN 中,810 cm⁻¹、1200~1650 cm⁻¹ 和 1636 cm⁻¹ 的吸收带分别与 g-C₃N₄ 中七嗪振动的吸收带^[19]、C-N 杂环化合物(C₆N₇)伸缩振动模式的吸收带^[20]和 g-C₃N₄ 中 C=N 的伸缩振动相对应^[21],1414、1325 和 1236 cm⁻¹ 处的吸收带与杂环上不同形式的 C-N 的伸缩振动有关^[22],位于 3000~3500 cm⁻¹ 内的吸收带主要来源于样品表面吸附的 H₂O 分子或残留的氨基^[23],在 520 cm⁻¹ 处可以观察到其 Bi-O 对称伸缩振动的吸收带^[24]。较之于纯 g-C₃N₄ 和 BiOBr,复合产物在 1500~1000 cm⁻¹ 范围内的吸收峰变宽且强度增大,表明复合产物中分子的偶极矩增大。这可能是由于产物中 g-C₃N₄ 与 BiOBr 单体间存在分子间共轭作用所致,这种由于单体分子化学环境变化所致的吸收峰改变,充分说明 g-C₃N₄ 与 BiOBr 二者间形成了紧密的耦合产物,与前述 XRD 的分析结果一致。

图 2 为部分样品的 SEM 形貌。由图 2a 可以看出,BiOBr 结晶良好,整体形貌呈光滑、平直的纳米片堆垛结构,图 2b 所示 g-C₃N₄ 呈轻薄的、带有褶皱的薄纱状形貌,且整体具有丰富的孔洞结构。从图 2c 和 2d BiOBr/g-C₃N₄ (Bi3/CN)复合样品的形貌可以看出,小块、平直、

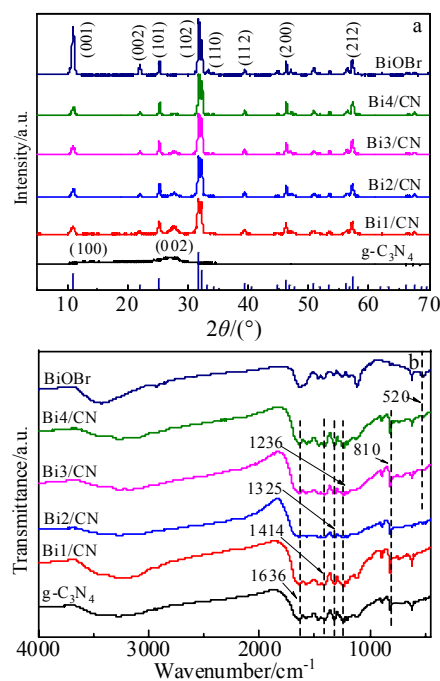


图 1 不同样品的 XRD 谱图和红外光谱

Fig.1 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of samples

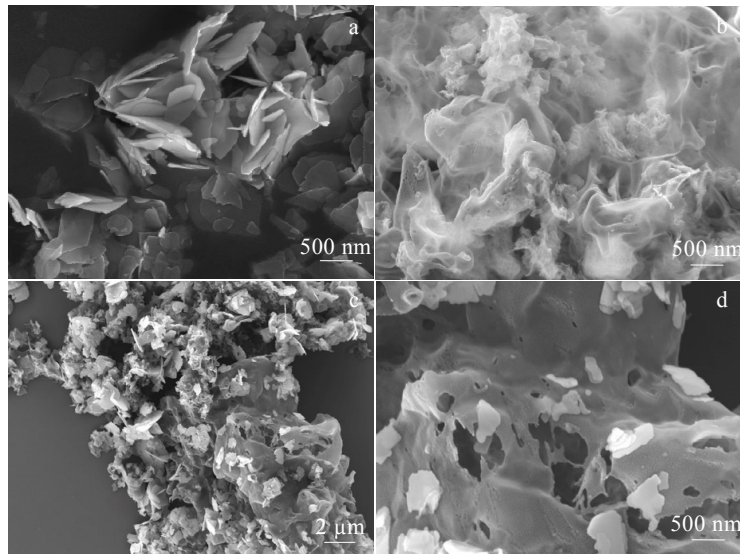


图 2 BiOBr、g-C₃N₄ 和 Bi₃/CN 样品的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of BiOBr (a), g-C₃N₄ (b) and Bi₃/CN (c, d) samples

分散的 BiOBr 纳米片负载在弯曲、不规则的 g-C₃N₄ 纳米薄层上。整体上看二者结合紧密, BiOBr 在 g-C₃N₄ 纳米薄层上分散均匀。结合图 3 的 EDS 元素面分布可知, BiOBr/g-C₃N₄ 中 C、N、Bi、O 和 Br 元素均呈现均匀分布状态, 说明 BiOBr 和 g-C₃N₄ 结构能以均匀、稳定的状态形成复合产物。BiOBr 的均匀分散能够进一步增大与污染物的接触面积, 有利于产物光催化性能的提高^[25]。

2.2 光学性能

图 4a 是样品的紫外-可见吸收光谱, g-C₃N₄ 和 BiOBr/CN 在可见光区均有明显的吸收, 说明均有较强的可见光利用能力。BiOBr、g-C₃N₄、Bi₁/CN、Bi₂/CN、Bi₃/CN 和 Bi₄/CN 的吸收带边波长分别为 434、468、462、486、486 和 471 nm, 用光子能量公式 $E=hc/\lambda$ ^[26-28] 计算出相应的禁带宽度分别为 2.86、2.65、2.68、2.55、2.55 和 2.63 eV。较之于 BiOBr, 复合产物吸收带边波长均有明显红移, 可能是由于复合样品中 2 种单体的耦合所致。

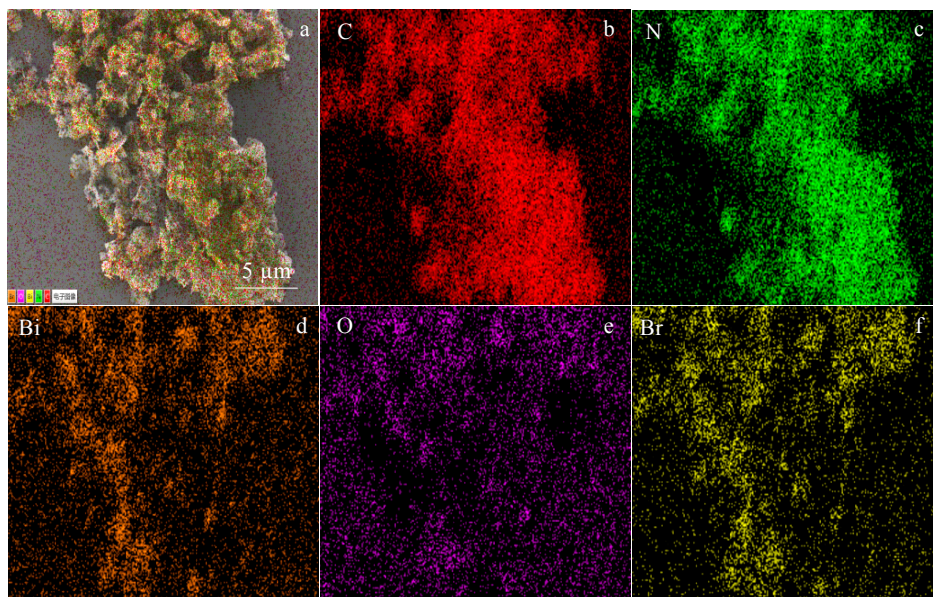


图 3 Bi₃/CN 的 SEM 照片及其 EDS 元素面分布

Fig.3 SEM image (a) and element mappings of C (b), N (c), Bi (d), O (e), Br (f) for Bi₃/CN

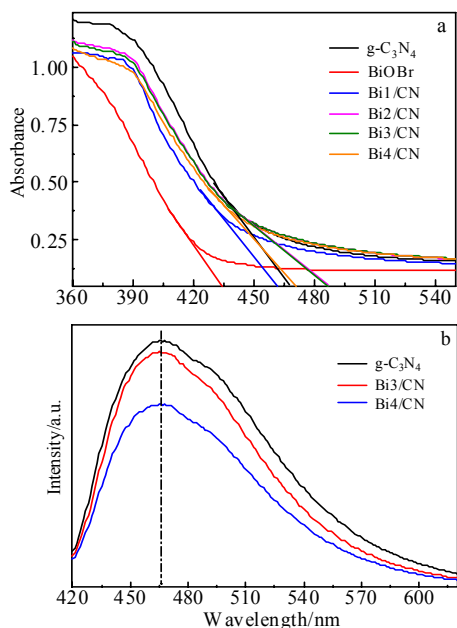


图 4 样品的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱
Fig.4 UV-Vis (a) and PL (b) spectra of samples

BiOBr 和 g-C₃N₄ 的价带 (E_{VB}) 和导带位置 (E_{CB}) 可通过下述公式: $E_{CB}=X-E^e-0.5E_g$; $E_{VB}=E_{CB}+E_g$ ^[29] 计算。其中, X 是半导体的电负性, E^e 是自由电子在标准氢电极下的能量, 其值为 4.5 eV, BiOBr 的电负性为 6.45 eV, 计算出其 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 0.52 和 3.38 eV, g-C₃N₄ 的电负性为 4.73 eV, 计算出其 E_{CB} 和 E_{VB} 值分别为 -1.1 和 1.55 eV。

PL 光谱是评价半导体在光催化中光生电子-空穴复合、迁移的有效手段^[30], 其发射峰的强度反映了电子-空穴的复合率。图 4b 是样品在 370 nm 激发波长下所得的 PL 谱图, 样品的发射峰都集中在 465 nm 附近, g-C₃N₄ 的荧光强度最强, Bi3/CN 和 Bi4/CN 都存在荧

光淬灭现象, 这主要是因为 2 种单体复合后, 存在不同能级间的电子-空穴转移, 从而降低了光生电子-空穴对的复合, 导致了荧光淬灭。g-C₃N₄ 的荧光发射峰位置 468 nm 与紫外-可见光谱中得出其禁带宽度数据 2.65 eV 相吻合, 而 Bi3/CN 和 Bi4/CN 的 PL 峰位置与紫外-可见光谱中得出其禁带宽度数据 2.55 和 2.63 eV 不相对应, 说明 Bi3/CN 和 Bi4/CN 2 种复合材料中的光生电子发生了有效转移, 也表明该荧光并非 Bi3/CN 和 Bi4/CN 的本征激发所致^[31], 这也进一步说明 g-C₃N₄ 和 BiOBr 间存在强有力的耦合作用。

2.3 光催化活性和稳定性

可见光下对 RhB 的降解情况如图 5a 所示。不加光催化剂时, 在光照下 RhB 的降解率不足 4%, 表明 RhB 在可见光照射下自降解能力很小。在 30 min 吸附-脱附达到平衡后, g-C₃N₄、Bi1/CN、Bi2/CN、Bi3/CN 和 Bi4/CN 对 RhB 的去除率分别为 23.49%、19.36%、35.54%、35.75% 和 45.7%。在可见光条件下 RhB 降解迅速, 降解时间为 40 min 时, 所有光催化剂对 RhB 的总去除率均达到 98% 以上, 且 BiOBr 的含量与复合光催化剂对 RhB 的降解速率存在正相关性。总体而言, 选出金属催化剂含量最少效率最高的 Bi3/CN 光催化剂, 在光照 10 min 时对 RhB 的总去除率可达 81.35%, 降解速率最高。

光催化剂的使用寿命是其重要的评价指标, 图 5b 是 Bi3/CN 循环使用 5 次的降解数据。在相同的评价条件下重复使用 5 次, Bi3/CN 在 90 min 时对 RhB 的总去除率仅降低约 6%, 仍可保持在 94% 以上, 具有良好的循环使用寿命。回收后的光催化剂较之于初始对 RhB 的吸附能力明显减弱, 且随降解时间的延长, 数据点的间隔趋于平均分布, 说明光催化剂的降解速率在逐渐下降。图 5c 重复使用前后样品 XRD 图谱进行对比发现衍射峰的数目和位置并无变化, 说明样

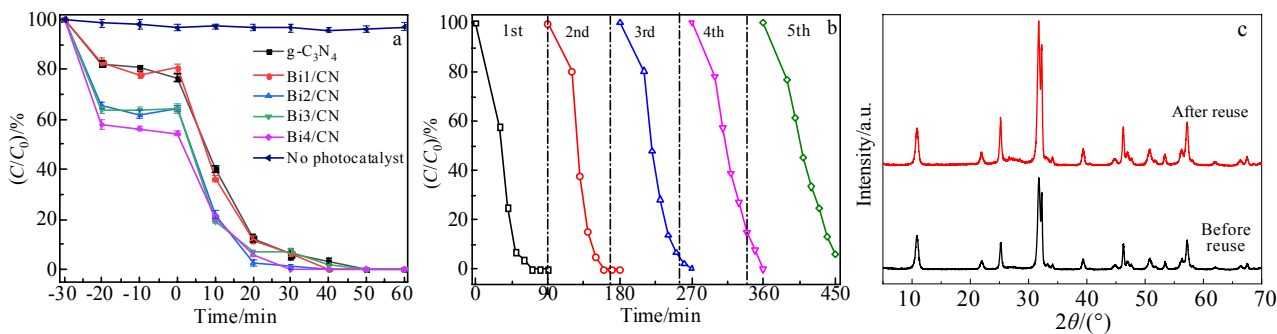


图 5 样品的 RhB 降解率对比图、Bi3/CN 循环 5 次的降解率和 Bi3/CN 循环使用前后 XRD 图谱

Fig.5 RhB degradation rate of different samples (a); degradation rates of Bi3/CN of 5 cycles (b); XRD patterns of Bi3/CN before and after reuse (c)

品具有良好的相结构稳定性, 回收后样品的 XRD 衍射峰强度增加, 主要是由于回收样品的结晶度提高和晶粒尺寸增加。样品在回收过程中再一次经历了洗涤和干燥步骤, 使晶粒发育进一步增强结晶度提高, 且回收过程导致纳米颗粒的团聚而使晶粒尺寸增大, 这些都是其衍射峰增强的原因。这也是光催化剂吸附能力下降和对污染物降解速率减弱的主要原因, 而非催化剂本身的失活^[32]。

2.4 光电催化性能测试

光催化剂的电化学性能如图 6 所示, 利用瞬态光电流和电化学阻抗谱(EIS)对 g-C₃N₄、BiOBr 和 Bi₃/CN 的电荷分离和传递效率进行表征。所测得样品均表现出快速稳定的光电流响应, 但与 g-C₃N₄ 和 BiOBr 单体相比, Bi₃/CN 复合光催化材料的光电流密度最高(图 6a), 这表明 Bi₃/CN 具有较高的捕光率和较低的光致电荷重组效率。这可能是 BiOBr 和 g-C₃N₄ 复合以后形成交错带隙结构, 加快了光生电子空穴对的有效分离。

EIS 是表征电子转移效率的有效手段, 在光照射条件下对样品进行交流阻抗测试, 测试结果如图 6b 所示, 可以观察到 EIS 谱上只有 1 个半圆弧, 表明该光催化反应只涉及表面电荷转移。通常, EIS 谱中较小的半圆弧表示电极较低的电荷转移电阻^[33], 图中

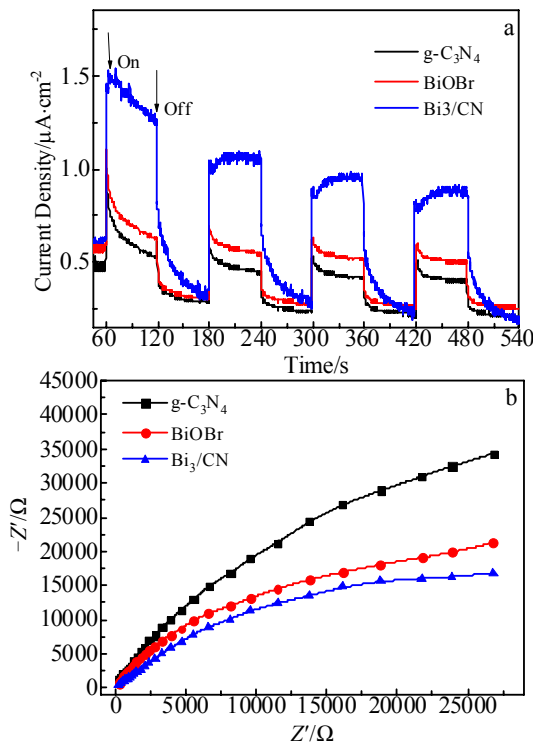


图 6 不同样品的瞬态光电流和交流阻抗谱

Fig.6 Transient photocurrent response (a) and EIS (b) diagram of samples

Bi₃/CN 对应的圆弧半径最小, 而 g-C₃N₄ 对应的圆弧半径最大, 说明 Bi₃/CN 复合光催化剂电极的电阻最小, 有利于电子的快速转移, 这意味着 Bi₃/CN 中的电子迁移率最高, 这些结果与瞬态光电流及荧光测试的结果一致。

2.5 光催化机制分析

以异丙醇(IPA)、对苯醌(BQ)和碘化钾(KI)为羟基自由基(•OH)、超氧自由基(•O₂⁻)和空穴(h⁺)的捕获剂, 分别进行光降解试验。图 7 为不同捕获剂下光降解对比。可见, 添加 IPA、BQ 和 KI 后, Bi₃/CN 对 RhB 的总去除率从原来的接近 100%分别降低到 98.77%、82.87%和 80.03%, 由此说明, 在 RhB 分子的降解过程中, •OH 对光催化降解 RhB 的贡献很小, 而•O₂⁻和 h⁺是参与光降解反应的主要活性物种, 特别是光生空穴 h⁺仍是体系中起氧化反应的主要物种。

结合试验结果, 根据 g-C₃N₄ 和 BiOBr 导带(CB)与价带(VB)计算结果数据和自由基捕获试验, 推测出复合光催化剂降解 RhB 的机制如图 7b 所示。g-C₃N₄ 和 BiOBr 均被可见光激发后产生光生电子和空穴, BiOBr 导带上, 的 e⁻与 g-C₃N₄ 价带上的 h⁺复合, g-C₃N₄ 导带(-1.1 eV)上积累的 e⁻具有足够强的还原电位, 可与吸附的 O₂ 反应生成•O₂⁻, 同时 BiOBr 价带(3.38 eV)

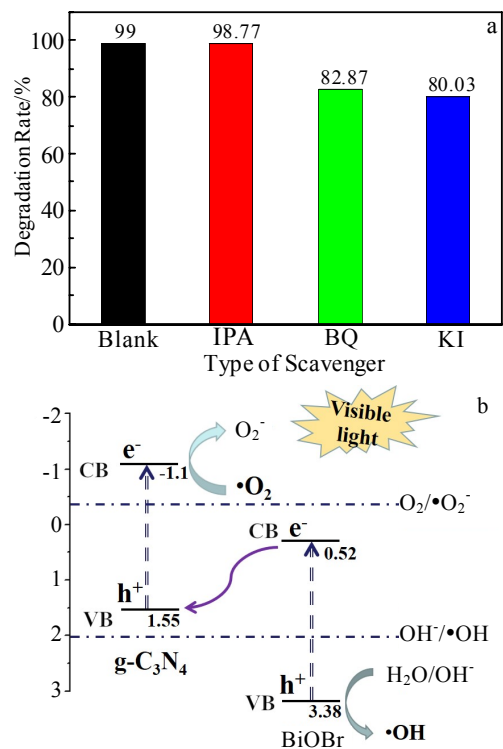


图 7 不同捕获剂下光降解对比图和光催化机制图

Fig.7 Photodegradation diagram under different trapping agents (a) and photocatalytic mechanism diagram (b)

上累积的 h⁺具有足够强的氧化能力, 可与 OH⁻或 H₂O 分子反应生成•OH, 生成的活性物种进一步参与 RhB 的降解。从机制上看, 复合光催化剂增强的可见光催化活性, 主要可以归因于 2 种单体催化剂的能带结构交错匹配, 从结构上看, 二者呈现的层状二维纳米结构有利于光生电子-空穴对的有效分离, 从而提高量子效率, 增强光催化性能。

3 结论

1) BiOBr 和 g-C₃N₄ 2 种单体的二维形貌及能带结构使其实现了有效的界面耦合, 从而改善了光生电子的转移和载流子的分离效率。

2) 10 min 时, Bi₃/CN 复合光催化剂对罗丹明 B 的总去除率可达 81.35%, 且该光催化剂循环使用 5 次后, 对罗丹明 B 的总去除率仍可以保持在 94% 以上, 具有良好的循环使用寿命。

3) 结合光电催化、自由基捕获实验和能带计算结果, 提出了 BiOBr/g-C₃N₄ 复合光催化剂光催化性能提高的机制。

参考文献 References

- [1] Dhingra S, Nagaraja C M. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(51): 22 917
- [2] Wang X C, K Maeda, A Thomas *et al.* *Nature Materials*[J], 2009, 8(1): 76
- [3] Xu J, Gao Q Z, Wang Z P *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2021, 291: 120 059
- [4] Liao Y W, Yang J, Wang G H *et al.* *Rare Metals*[J], 2022, 41(2): 396
- [5] Ming L F, Sun N, Xu L M *et al.* *Colloid and Surface A*[J], 2018, 549: 67
- [6] Yang J, Wu X H, Mei Z H *et al.* *Advanced Sustainable Systems*[J], 2022, 6(8): 2 200 056
- [7] Lin F, Zhou S, Wang G H *et al.* *Nano Energy*[J], 2022, 99: 107 432
- [8] Zhang H G, Zhao L Y, Wang L *et al.* *Journal of Material Science*[J], 2020, 55: 10 785
- [9] Hong S M, Ren H J, Fang Y F *et al.* *Russian Journal of Physical Chemistry A*[J], 2018, 92: 984
- [10] Chen G H, Wong N H, Sunarso J *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2021, 569: 151 011
- [11] Zhang B, Hu X Y, Liu E Z *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2021, 42(9): 1519
- [12] Meng F P, Wang J, Tian W J *et al.* *Journal of Cleaner Production*[J], 2021, 322: 129 025
- [13] Yang Xianjun(杨先军), Nie Wuyang(聂午阳), Bai Yang(白杨) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2021, 50(11): 4045
- [14] Ma Z Y, Deng L J, Fan G *et al.* *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Spectroscopy*[J], 2019, 214: 103
- [15] Juntrapirom S, Anuchai S, Thongsook O *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 394: 124 934
- [16] Ma J F, Liu S Y, Qi G N. *Materials Research Bulletin*[J], 2017, 95: 146
- [17] Hou R J, Gao Y, Zhu H J *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 317: 386
- [18] Li X, Jiang G H, Wei Z *et al.* *MRS Communications*[J], 2013, 3(4): 219
- [19] Dong F, Zhao Z W, Xiong T *et al.* *Applied Materials Interfaces*[J], 2013, 5(21): 11 392
- [20] Yang X L, Qian F F, Zou G J *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 193: 22
- [21] Li F, Tang M, Li T *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2019, 268: 118 397
- [22] Zhang X D, Xie X, Wang H *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 135(1): 18
- [23] Fu W, He H Y, Zhang Z H *et al.* *Nano Energy*[J], 2016, 37(6): 44
- [24] Han Q, Wang B, Zhao Y *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2015, 127(39): 11 595
- [25] Yuan D S, Huang W, Chen X R *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 489: 658
- [26] Li X F, Zhang J F, Huo Y *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2021, 280: 119 452
- [27] Xie Y, Zhuo Y F, Liu S W *et al.* *Solar RRL*[J], 2020, 4(8): 1 900 440
- [28] Hu T P, Dai K, Zhang J F *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2020, 269: 118 844
- [29] Liu Y J, Liu H X, Zhou H M *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 466: 133
- [30] Zhao C X, Chen Z P, Xu J S *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2019, 256: 117 867
- [31] He J Q, Kumar N, Bellus M Z *et al.* *Nature Communications*[J], 2014, 5: 5622
- [32] Dong F, Sun Y J, Fu M *et al.* *Langmuir*[J], 2012, 28(1): 766
- [33] Hou Y D, Laursen A B, Zhang J S *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 25(13): 3621

Construction and Photocatalytic Property of Two-Dimensional BiOBr/g-C₃N₄ Photocatalytic Material

Wang Ruifen^{1,2}, Shi Kaixuan^{1,2}, Guo Xiong^{1,2}, An Shengli^{1,2}, Song Jinling¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(2. Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, Ministry of Education, Baotou 014010, China)

Abstract: The development of efficient and stable photocatalytic materials is the key to the application of photocatalytic technology. In this paper, urea, bismuth nitrate and potassium bromide were used as raw materials, BiOBr/g-C₃N₄ composite photocatalysts (Bi_x/CN) with different mass ratios were prepared by one-step hydrothermal method. Based on the results of UV-Vis, the calculated E_{CB} values of BiOBr and g-C₃N₄ are 0.52 eV and -1.1 eV, respectively, while the calculated E_{VB} values of BiOBr and g-C₃N₄ are 3.38 eV and 1.55 eV, respectively. Photoelectric catalytic performance tests show that Bi₃/CN has the higher photocurrent density and lower charge transfer resistance. When the visible light irradiation time is 10 min, the total removal rate of RhB by Bi₃/CN is 81.35%. The total removal rate of RhB by Bi₃/CN decreases by only 6% after reused for 5 cycles, indicating that Bi₃/CN has high and stable photocatalytic efficiency for RhB. The improvement of photocatalytic efficiency of composite photocatalyst mainly depends on the effective coupling of the two-dimensional monomers, and the effective interface contact improves the photogenerated electron transfer and carrier separation efficiency. The photocatalytic enhancement mechanism is proposed as that the accumulated electrons on CB of g-C₃N₄ for generation of •O₂⁻ are the essential reason for the improvement of photocatalytic performance.

Key words: graphite phase carbon nitride; bismuth bromide oxide; composite; photocatalytic degradation; mechanism

Corresponding author: An Shengli, Ph. D., Professor, School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, E-mail: shengli_an@126.com