[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201504015

www.whxb.pku.edu.cn

g-C₃N₄/BiVO₄复合催化剂的制备及应用于光催化还原CO₂的性能

黄 艳^{1,2} 傅 敏^{1,*} 贺 涛^{2,*}¹重庆工商大学环境与生物工程学院, 催化与功能有机分子重庆市重点实验室, 重庆 400067;²国家纳米科学中心, 中国科学院纳米系统与多级次制造重点实验室, 北京 100190)

摘要: 用简单的超声分散法合成了具有可见光响应的类石墨氮化碳(g-C₃N₄)/BiVO₄复合光催化剂. 采用X射线衍射(XRD), X射线光电子能谱(XPS), 扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM), 紫外-可见(UV-Vis)分光光谱, 傅里叶红外变换(FTIR)光谱, 荧光发射谱(PL)和光电流响应等技术对所制备催化剂进行相关表征. 通过可见光下($\lambda > 420$ nm)光催化还原CO₂的性能来评价样品的催化活性, 发现不同复合比的催化剂中, 含40% (w) g-C₃N₄的复合催化剂表现出最高的光催化活性, 其催化活性分别为纯g-C₃N₄纳米片和纯BiVO₄的催化活性的2倍和4倍. 光催化活性增加的主要原因是g-C₃N₄和BiVO₄之间形成了异质结, 且相互间能级匹配, 有利于光生电子和空穴的分离.

关键词: 光催化; CO₂转化; 甲烷; 氮化碳; 钒酸铋

中图分类号: O643

Synthesis of g-C₃N₄/BiVO₄ Nanocomposite Photocatalyst and Its Application in Photocatalytic Reduction of CO₂

HUANG Yan^{1,2} FU Min^{1,*} HE Tao^{2,*}

¹Chongqing Key Laboratory of Catalysis and Functional Organic Molecules, College of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, P. R. China; ²CAS Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, P. R. China)

Abstract: A visible-light-active graphitic-like carbon nitride (g-C₃N₄)/BiVO₄ nanocomposite photocatalyst was synthesized using a facile ultrasonic dispersion method. The nanocomposite was characterized using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, photoluminescence (PL) spectroscopy, Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, and photocurrent response measurements. The photocatalytic activity in the photoreduction of CO₂ under visible-light irradiation ($\lambda > 420$ nm) was determined. The g-C₃N₄/BiVO₄ catalyst containing 40% (w) g-C₃N₄ showed the highest photocatalytic activity; it was almost twice that of g-C₃N₄ nanosheets and four times that of BiVO₄. The enhanced photocatalytic activity is attributed to the formation of heterostructures at the g-C₃N₄/BiVO₄ interface and appropriate alignment of the energy levels between them, which can facilitate separation of photogenerated electrons and holes.

Key Words: Photocatalysis; CO₂ conversion; Methane; Carbon nitride; Bismuth vanadate

1 引言

近年来, 由于大量燃烧和使用化石燃料引起的

“温室效应”与能源危机, 半导体光催化还原CO₂转化为高附加值的碳氢化合物引起了极大的关注.

Received: February 9, 2015; Revised: April 1, 2015; Published on Web: April 1, 2015.

*Corresponding authors. FU Min, Email: fumin1022@126.com. HE Tao, Email: het@nanoctr.cn; Tel: +86-10-82545655.

The project was supported by the Ministry of Science and Technology of China (2015DFG62610).

科技部国际合作资助项目(2015DFG62610)

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

Inoue 等¹早在 1979 年就发现 TiO_2 等半导体在光照下能将 CO_2 还原为 HCHO 和 CH_3OH . 同时, 他们还指出光催化还原 CO_2 为 HCOOH 、 HCHO 、 CH_3OH 和 CH_4 的过程分别需要 2e^- 、 4e^- 、 6e^- 和 8e^- , 对应的还原电势分别为 -0.61 、 -0.48 、 -0.38 和 -0.24 V. 因此, 用于光催化还原 CO_2 的半导体催化剂必须具有比 CO_2 还原电势更负的导带能级, 才能将 CO_2 还原为碳氢化合物. 在过去的几十年里, 为了开发高效光催化体系, 研究人员已尝试用不同的半导体来催化还原 CO_2 , 如 TiO_2 , ZnS , Bi_2WO_6 , InTaO_4 和 ZnGa_2O_4 等.²⁻⁶ 然而, 由于电子-空穴对的高复合率, 单一的光催化剂的催化效率通常较低. 而且有些催化剂由于其禁带宽度较宽, 只在紫外光下显示出催化活性, 这就大大限制了其应用. 为了解决这些问题, 研究人员探索了一系列提高催化效率的方法, 包括贵金属沉积、离子掺杂和半导体复合等.⁷⁻⁹ 在这几种方法中, 半导体复合吸引了更多的关注, 这是由于两种半导体间形成的异质结有利于电子和空穴的分离, 从而提高光催化效率.^{10,11}

类石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)具有良好的热稳定性, 化学稳定性, 合适的禁带宽度(2.7 eV)和较负的导带能级(-1.3 V). Wang 等¹²在 2009 年发现 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 能用于光催化产氢, 这使得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在近几年里成为催化领域的研究热点. 随后又有报道 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可用于光催化还原 CO_2 .^{13,14} $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备非常简单. 最常用的方法是热分解富氮的前驱体, 如硫脲、二氰胺和三聚氰胺等.¹⁵⁻¹⁷ 由热解法得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 呈块状, 受晶界效应等的影响, 其催化效率较低. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有与石墨类似的层状结构, 因此能通过热刻蚀和酸/碱处理将块状的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 剥离为二维纳米片.^{18,19} 在二维纳米片材料中, 光生载流子能很快地转移至催化剂表面发生催化反应, 从而抑制载流子的复合, 增加催化效率. 另外, 为了提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的催化效率, 有报道将其与其他半导体复合, 如 NaNbO_3 和 Ag_3PO_4 等.²⁰⁻²²

BiVO_4 最早作为光催化剂是用于析氧反应.²³ BiVO_4 具有四方锆石相、四方白钨矿相和单斜白钨矿相等三种晶相. 其中, 具有窄带隙的单斜白钨矿相 BiVO_4 (2.4 eV) 显示出最高的光催化活性. 水热法常用于制备单斜相 BiVO_4 , 并通过调节反应前驱体的配比可以得到不同的形貌, 如纳米椭球、微球, 纳米片和纳米叶等.²⁴⁻²⁷ 由于 BiVO_4 体相材料的导带能级低于 H_2O 的还原电势(0 V (vs NHE)), 因此 BiVO_4 通常用于析氧反应和光降解反应. 然而, 用不同方

法合成的 BiVO_4 纳米材料的导带能级发生上移, 从而使其能用于光催化还原 CO_2 . 例如, Mao 等²⁸用表面活性剂辅助水热法合成了层状的 BiVO_4 , 并用于光催化还原 CO_2 . 催化实验显示 BiVO_4 在可见光照射下能选择性生成甲醇. 此外, 一系列的改性方法也可增加 BiVO_4 的光催化活性, 如贵金属沉积(Au-BiVO_4)、离子掺杂(Mo-BiVO_4)和半导体复合(BiOBr-BiVO_4)等.²⁹⁻³¹

本文用超声分散法将剥离后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片与 BiVO_4 复合, 制备不同配比的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 复合光催化剂, 并用于可见光照射下光催化还原 CO_2 . 我们发现, 与纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 相比, 复合催化剂光催化活性明显提高, 同时提出了复合催化剂光催化活性增加的机理.

2 实验部分

2.1 主要试剂与仪器

三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$), 浓硝酸(65% – 68%), 氢氧化钠(NaOH)和乙二胺四乙酸(EDTA)购于国药集团化学试剂有限公司, 五水合硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和偏钒酸铵(NH_4VO_3)购买于阿法埃莎化学有限公司, 所有试剂均为分析纯, 使用前无需进一步纯化. 实验所用的三次水均由 Milli-Q Integrd3(法国)超纯水系统提供.

仪器: 采用电子精密天平, 磁力搅拌器, 超声波清洗机, 真空干燥箱, 电热鼓风干燥箱, 水热合成反应釜, 酸度计, 马弗炉和台式离心机等制备相关催化剂.

2.2 光催化剂制备

称取 5 g 三聚氰胺于氧化铝坩埚中, 然后放入马弗炉中, 以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 550°C , 保温 2 h, 然后冷却至室温. 将得到的黄色固体置于玛瑙研钵中研磨, 得到的黄色粉末为块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$. 称取 0.1 g 上述制得的块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 于烧杯中, 加入 200 mL 水, 置于超声波清洗机中超声 12 h. 将得到的悬浊液离心分离, 然后于 80°C 干燥 10 h, 即得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片.

称取 2.4254 g 五水合硝酸铋于盛有 20 mL HNO_3 ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 烧杯中, 搅拌溶解后, 向上述溶液中加入 1.4613 g 乙二胺四乙酸, 搅拌溶解后得 A 溶液. 再称取 1.6 g NaOH 于 100 mL 烧杯中, 加入 20 mL 水, 搅拌溶解后向上述溶液中加入 0.5849 g 偏钒酸铵, 搅拌溶解后得 B 溶液. 将 B 溶液逐滴加入 A 溶

液中, 得到黄色悬浊液, 用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节溶液的 pH 值为 6, 然后将溶液转移至 100 mL 水热反应釜的聚四氟乙烯内衬中, 于 180°C 加热 24 h. 冷却后, 离心分离得黄色沉淀, 并用水和乙醇分别洗涤 3 次, 然后于 80°C 干燥 10 h, 即得 BiVO₄.

称取一定量的 g-C₃N₄ 纳米片于 100 mL 烧杯中, 加入 30 mL 甲醇, 超声分散 30 min. 称取一定量的 BiVO₄ 加入上述溶液中, 搅拌至溶剂完全挥发后, 将其置于 80°C 鼓风干燥箱中干燥 10 h, 即得 g-C₃N₄/BiVO₄ 复合催化剂. 通过调节 g-C₃N₄ 和 BiVO₄ 的质量比制备含 g-C₃N₄ 分别为 20%、40%、60% 和 80% (质量分数, 下同) 的复合催化剂, 并记为 20-CNBV、40-CNBV、60-CNBV 和 80-CNBV.

2.3 样品表征

XRD 分析采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国), Cu 靶为 X 射线源($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 加速电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA. XPS 分析采用 Thermo Scientific ESCALAB250 型光电子能谱仪(美国), Al K_α 作为阴极靶, 结合能用 C 1s 峰位(284.8 eV)为内标校正. SEM 分析采用 Hitachi S4800 型扫描电子显微镜(日本), TEM 和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)分析采用 Tecnai G2-F20 型场发射透射电子显微镜(荷兰), 加速电压为 200 kV. FTIR 分析采用 Perkin Elmer Spectrum One 型红外光谱仪(美国)进行测定, 使用 KBr 压片技术制样, 扫描范围 $450\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. 紫外-可见漫反射光谱在 Perkin Elmer Lambda 750 型紫外/可见/近红外分光光度计(美国)上进行测试, 以 BaSO₄ 为参比, 扫描范围 $250\text{--}800 \text{ nm}$. 荧光光谱在 Perkin Elmer LS55 型荧光/磷光/发光光谱仪(美国)上进行测试, 激发波长为 350 nm. 光电流响应在 Zahner 强度调制光电化学谱仪(德国)上进行测试, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na₂SO₄ 作为电解液, 以铂电极作为对电极, 甘汞电极作为参比电极, 样品制备的电极作为工作电极. 工作电极的制备过程如下: 称取 5 mg 样品, 加入 1 mL 三次水, 超声完全分散后, 取 10 μL 滴于掺氟 SnO₂ (FTO) 玻璃($0.5 \text{ cm} \times 0.7 \text{ cm}$)上, 然后于 120°C 烧 1 h 以增加黏附性.

2.4 光催化还原 CO₂

光催化还原 CO₂ 的反应在 Labsolar-III 型光催化 CO₂ 还原系统(北京泊菲莱科技有限公司)上进行, 采用 300 W 氙灯(PLS-SXE 300C)作为光源, 配以 420 nm 滤光片.³² 为了保持溶液温度恒定, 将循环冷却水的温度设置为 15°C . 取 10 mg 催化剂超声分散于

80 mL 三次水中, 然后将反应器加盖密封. 在通入 CO₂ 之前, 先将循环系统抽真空, 然后缓慢充入 CO₂ 气体(99.999%), 如此重复三遍, 最后将 CO₂ 充入系统直到系统压力为 25 MPa, 于暗处搅拌 30 min 以达到催化剂和 CO₂ 的吸/脱附平衡. 然后打开氙灯光源, 间隔 1 h 取样, 并用气相色谱仪(Agilent 7890A)在线检测甲烷的含量. 气相色谱仪配备有氢火焰离子检测器(FID)和热导检测器(TCD), 并用 He 作为载气. 同时在相同条件下进行三种不同空白对照实验(无光照, 无催化剂和用 N₂ 代替 CO₂).

3 结果与讨论

3.1 催化剂的晶型与形貌

图 1 为 g-C₃N₄ 纳米片、BiVO₄ 和不同复合比的 g-C₃N₄/BiVO₄ 光催化剂的 XRD 谱图. 由谱图分析可知, g-C₃N₄ 纳米片的特征衍射峰对应类石墨相 C₃N₄ (JCPDS No.87-1526), BiVO₄ 的特征峰对应单斜白钨矿相 BiVO₄ (JCPDS No.14-0688). 对于复合催化剂, 20-CNBV 和 40-CNBV 都只显示 BiVO₄ 的特征峰, 这是由于 g-C₃N₄ 的结晶度较差, 其衍射峰强度远远低于 BiVO₄ 的衍射峰强度. 但当 g-C₃N₄ 的含量增加到 60% 时(60-CNBV), 开始观察到 g-C₃N₄ 的衍射峰, 继续增加到 80% 时(80-CNBV), g-C₃N₄ 的衍射峰变得更加明显, 表明复合催化剂同时存在 g-C₃N₄ 和 BiVO₄ 两相, 即成功制备了两者的复合催化剂.

图 2 所示为样品的形貌特征. 超声剥离前的 g-

图1 g-C₃N₄ 纳米片, BiVO₄ 和不同复合比(质量分数)的 g-C₃N₄/BiVO₄ (CNBV) 催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of g-C₃N₄ nanosheet, BiVO₄, and g-C₃N₄/BiVO₄ (CNBV) with different composite ratio (mass fraction)

The nanocomposite containing 20%, 40%, 60%, and 80% (w) of g-C₃N₄ are denoted as 20-CNBV, 40-CNBV, 60-CNBV and 80-CNBV, respectively.

图2 块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a), BiVO_4 (c)和40-CN BV (d)的SEM图; $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片(b), BiVO_4 (e)及放大的 BiVO_4 (f)和40-CN BV (g)的TEM图; 40-CN BV的HRTEM (h)图

Fig.2 SEM images of bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a), BiVO_4 (c), and 40-CN BV (d); TEM images of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet (b) and BiVO_4 (e), high-magnification TEM images of BiVO_4 (f) and 40-CN BV (g); high resolution TEM (HRTEM) image of 40-CN BV (h)

C_3N_4 呈块状(图2a), 且尺寸达到微米级, 而经超声剥离后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为超薄纳米片(图2b). 纯 BiVO_4 是厚度为200–320 nm的纳米片(图2c). 在复合催化剂样品(40-CN BV)的SEM图像中只观察到了 BiVO_4 , 不能观察到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的存在. 为了证明复合催化剂中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 确实存在, 对样品进行了TEM和HRTEM表征. 从 BiVO_4 的TEM图像(图2e)及其放大的TEM图像(图2f)中可以看出, 纯 BiVO_4 的表面光滑、边缘清晰. 而40-CN BV的TEM图像显示 BiVO_4 表面包覆了一层 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片(图2g), 其HRTEM图像(图2h)进一步表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 包覆于 BiVO_4 表面, 且与 BiVO_4 (002)晶面紧密结合, 这表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片与 BiVO_4 成功复合得到了杂化催化剂.

3.2 结构分析

图3为催化剂的傅里叶变换红外光谱图. 对于纯 BiVO_4 , 665 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 Bi-O 的弯曲振动峰.³³ 对于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和复合催化剂, 810 cm^{-1} 的吸收峰归属于三嗪环的特征振动峰, 1414 、 1459 、 1575 和 1640 cm^{-1} 处的特征峰归属于碳氮杂环中 C-N 和 C=N 的伸缩振动模式, 1245 和 1329 cm^{-1} 处的振动峰分别归属于桥联N中 C-N(-C)-C 和 C-N(-H)-C 的伸缩振动峰, $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ 较宽的峰则归属于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 合成过程中未完全热解的氨基中的 N-H 和表面吸附 H_2O 的伸缩振动峰.^{34,35} 相较于纯

$\text{g-C}_3\text{N}_4$, 复合催化剂中特征吸收峰的峰位向低波数方向移动, 表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 BiVO_4 不是简单的物理混合, 而是存在弱的相互作用.³⁶

图4为光催化剂的XPS谱图. 由图4a可知, 40-CN BV存在 $\text{Bi } 4f$, $\text{Bi } 5d$, $\text{Bi } 4d$, $\text{Bi } 4p$, $\text{V } 2p$, $\text{O } 1s$, $\text{C } 1s$ 和 $\text{N } 1s$ 的特征峰, 表明复合催化剂中同时存在 BiVO_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$. 对40-CN BV催化剂中的元素进行分峰拟合处理, $\text{C } 1s$ 可拟合为 284.8 和 288.3 eV 两个峰(图4b), 分别对应催化剂表面吸附碳和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的 N-C=N . $\text{N } 1s$ 可拟合为 398.6 , 399.1 和 400.7 eV 三个峰(图4c), 分别对应 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的 C-N=C 、 C-

图3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, BiVO_4 和不同复合比的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 催化剂的FTIR谱图

Fig.3 FTIR spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet, BiVO_4 , and $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ composites with different mass ratios

图4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, BiVO_4 和40-CNBV的XPS全谱图(a), 40-CNBV的高分辨C 1s(b), N 1s(c), Bi 4f(d), V 2p(e)和O 1s(f)的XPS谱图
Fig.4 XPS survey spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, BiVO_4 , and 40-CNBV (a), and high-resolution XPS spectra of C 1s (b), N 1s (c), Bi 4f (d), V 2p (e), and O 1s (f) of 40-CNBV

$\text{N}(-\text{C}/\text{H})-\text{C}$ 和 $-\text{NH}_2$. Bi 4f在159.0和164.3 eV处的两个峰(图4d)分别对应 BiVO_4 中的 $\text{Bi } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi } 4f_{5/2}$, 表明 BiVO_4 中Bi呈+3价. V 2p在516.3和523.8 eV出现的特征峰(图4e)分别对应 $\text{V } 2p_{3/2}$ 和 $\text{V } 2p_{1/2}$, 表明 BiVO_4 中V为+5价. O 1s可以拟合为三个峰(图4f), 529.4 eV处的峰为 BiVO_4 中晶格氧的特征峰, 531.0 eV处的特征峰对应于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面羟基中的氧, 532.3 eV处的峰则对应于催化剂表面吸附 H_2O 中的氧.

3.3 光电性能

图5a为纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, BiVO_4 和复合催化剂的紫外-可见漫反射光谱图. 从图中可以看出, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 均在可见光区有吸收, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的吸收带边为441 nm, BiVO_4 的吸收带边为523 nm, 复合催化剂的吸收边则位于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 BiVO_4 的值之间. 以 $(ah\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图(图5b), 得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的禁带宽度分别为2.81和2.37 eV. 图6a和6b分别为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的XPS价带谱, 所测得结合能为相对于仪器的费米能级. 从图中可以得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的价带顶分别为1.53和1.79 eV. 结合仪器功函(4.62 eV), 可计算出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的价带分别为1.65和1.91 V (vs 标准氢电极(SHE)).³⁷ 同时, 结合禁带宽度和价带顶位置可以确定 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的导带底位置分

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 均在可见光区有吸收, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的吸收带边为441 nm, BiVO_4 的吸收带边为523 nm, 复合催化剂的吸收边则位于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 BiVO_4 的值之间. 以 $(ah\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图(图5b), 得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的禁带宽度分别为2.81和2.37 eV. 图6a和6b分别为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的XPS价带谱, 所测得结合能为相对于仪器的费米能级. 从图中可以得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的价带顶分别为1.53和1.79 eV. 结合仪器功函(4.62 eV), 可计算出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的价带分别为1.65和1.91 V (vs 标准氢电极(SHE)).³⁷ 同时, 结合禁带宽度和价带顶位置可以确定 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的导带底位置分

图5 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, BiVO_4 和不同复合比的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 催化剂的紫外-可见漫反射光谱图(a); 以 $(ah\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的带隙图(b)

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheet, BiVO_4 , and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ composite with different mass ratios (a), the plot of $(ah\nu)^2$ vs photo energy ($h\nu$) for the determination of band gap energy for $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheet and BiVO_4 (b)

别为 -1.16 和 -0.46 V (vs SHE).

图7为样品的荧光发射谱(激发光为 350 nm), 发现复合催化剂的荧光强度相对于纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片明显降低. 根据荧光发射机理,³⁸ 这意味着复合催化剂中光生电子和空穴的复合几率低于纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片. 其中, 40-CNBV 表现出最低的荧光强度, 表明其载流子的复合几率最低. 图8为样品的光电流响应图, 从图中可以看出, 纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的光电流密度较低, 当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 复合后, 光电流密度明显增加. 其中, 40-CNBV 表现出最高的光电流密度, 从而表明 40-CNBV 中电子和空穴的复合几率最低.^{39,40} 这与荧光发射谱的结果一致.

3.4 催化活性及机理

样品的光催化性能通过光催化还原 CO_2 来评价. 如图9所示, 反应 8 h 所得的主要产物为 CH_4 , 并未检测到其他可能生成的产物(如 HCOOH 、 HCHO 和 CH_3OH 等). 三组空白实验(无光照、无催化剂和

图6 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片(a)和 BiVO_4 (b)的XPS价带(VB)谱
Fig.6 Valence band (VB) XPS spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheet (a) and BiVO_4 (b)

用 N_2 代替 CO_2) 的结果显示, 产物中并没有 CH_4 或其它有机物生成. 由此推断, 所得产物 CH_4 是 CO_2 催化还原的结果, 而不是其他来源, 光催化还原 CO_2 的反应是在光和催化剂的共同驱动下发生的. 纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的产率较低, 反应 8 h 后分别为 7.47 和 $3.65 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. 复合催化剂的催化活性显著增加. 其中, 40-CNBV 显示出最高的光催化活性(反应 8 h 后 $14.58 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), 分别约为纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和

图7 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和复合催化剂的荧光发射谱
Fig.7 Photoluminescence spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheet and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ composite catalysts

图8 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, BiVO_4 和复合催化剂的光电流响应谱图

Fig.8 Photocurrent response of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheet, BiVO_4 , and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ composite catalysts
colors on web version

图9 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片、 BiVO_4 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 复合催化剂的可见光催化生成甲烷的产率

Fig.9 Photoreduction yields of CH_4 under visible-light irradiation over $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheet, BiVO_4 , and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ composite catalysts

BiVO_4 的 2 和 4 倍, 这主要是由于复合体系中光生载流子的复合得到了显著抑制. 这与荧光发射谱和光电流响应的结果一致, 即光生电子-空穴的分离效率是影响光催化活性的关键因素.

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 复合光催化剂光催化还原 CO_2 的机理如图 10 所示. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 均能在可见光激发下, 电子(e^-)从价带跃迁到导带, 同时在价带生成空穴(h^+). 由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带比 BiVO_4 的导带更负, 光生电子从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带迁移到 BiVO_4 的导带. 同时, BiVO_4 的价带比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的价带更正, 空穴从 BiVO_4 的价带转移到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的价带, 从而实现光生电子和空穴的有效分离, 有利于催化反应的发生. 因为 BiVO_4 的导带比 CO_2/CH_4 的还原电势 ($E = -0.24 \text{ V (vs SHE)}$) 更负, 电子能将吸附在催化剂表面的 CO_2 还原为 CH_4 ($\text{CO}_2 + 8e^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$),

图10 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 光催化还原 CO_2 反应机理示意图
Fig.10 Mechanism scheme of photocatalytic reduction of CO_2 over $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$
CB: conduction band

同时, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 价带上的空穴则与 H_2O 反应生成 O_2 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$, $E = 0.82 \text{ V (vs SHE)}$). 因此, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 的能级匹配, 能有效分离光生电子和空穴, 所以, 复合光催化剂显示出高于纯相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 BiVO_4 的光催化活性.

4 结 论

采用超声分散法制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 复合光催化剂, 并将其用于光催化还原 CO_2 的研究. 表征结果表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片包覆于 BiVO_4 表面且紧密结合, 而不是两者简单的物理混合. 催化结果显示, 所得催化剂光催化还原 CO_2 的主要产物均为 CH_4 , 且 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 复合催化剂的光催化活性明显高于纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 BiVO_4 . 其中, 40-CNBV 的复合催化剂的催化活性最高, 分别是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 BiVO_4 的 2 和 4 倍. 催化活性的增加主要是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 BiVO_4 的能级匹配, 能有效分离光生电子和空穴.

References

- (1) Inoue, T.; Fujishima, A.; Konishi, S.; Honda, K. *Nature* **1979**, 277, 637. doi: 10.1038/277637a0
- (2) Yaghoubi, H.; Li, Z.; Chen, Y.; Ngo, H. T.; Bhethanabotla, V. R.; Joseph, B.; Ma, S. Q.; Schlaf, R.; Takshi, A. *ACS Catal.* **2015**, 5, 327. doi: 10.1021/cs501539q
- (3) Fujiwara, H.; Hosokawa, H.; Murakoshi, K.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Langmuir* **1998**, 14, 5154. doi: 10.1021/la9801561
- (4) Zhou, Y.; Tian, Z. P.; Zhao, Z. Y.; Liu, Q.; Kou, J. H.; Chen, X. Y.; Gao, J.; Yan, S. C.; Zou, Z. G. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2011**, 3, 3594. doi: 10.1021/am2008147
- (5) Wang, Z. Y.; Chou, H. C.; Wu, J. C.S.; Tsai, D. P.; Mul, G. *Appl. Catal. A* **2010**, 380, 172. doi: 10.1016/j.apcata.2010.03.059
- (6) Yan, S. C.; Ouyang, S. X.; Gao, J.; Yang, M.; Feng, J. Y.; Fan X.

- X.; Wan, L. J.; Li, Z. S.; Ye, J. H.; Zhou, Y.; Zou, Z. G. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *122*, 6544. doi: 10.1002/ange.201003270
- (7) Yui, T.; Kan, A.; Saitoh, C.; Koike, K.; Ibusuki, T.; Ishitani, O. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2011**, *3*, 2594. doi: 10.1021/am200425y
- (8) Zhao, Z. H.; Fan, J. M.; Wang, J. Y.; Li, R. F. *Catal. Commun.* **2012**, *21*, 32. doi: 10.1016/j.catcom.2012.01.022
- (9) Truong, Q. D.; Liu, J. Y.; Chung, C. C.; Ling, Y. C. *Catal. Commun.* **2012**, *19*, 85. doi: 10.1016/j.catcom.2011.12.025
- (10) Hensel, J.; Wang, G. M.; Li, Y.; Zhang, J. Z. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 478. doi: 10.1021/nl903217w
- (11) Xiang, Q. J.; Yu, J. G.; Jaroniec, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6575. doi: 10.1021/ja302846n
- (12) Wang, X. C.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76. doi: 10.1038/nmat2317
- (13) Maeda, K.; Kuriki, R.; Zhang, M. W.; Wang, X. C.; Ishitani, O. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15146. doi: 10.1039/C4TA03128H
- (14) Bai, S.; Wang, X. J.; Hu, C. Y.; Xie, M. L.; Jiang, J.; Xiong, Y. J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6094. doi: 10.1039/c4cc00745j
- (15) Zhang, W. D.; Sun, Y. J.; Dong, F.; Zhang, W.; Duan, S.; Zhang, Q. *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 12026. doi: 10.1039/C4DT00513A
- (16) Hu, M.; Reboul, J.; Furukawa, S.; Radhakrishnan, L.; Zhang, Y. J.; Srinivasu, P.; Iwai, H.; Wang, H. J.; Nemoto, Y.; Suzuki, N.; Kitagawa, S.; Yamauchi, Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8124. doi: 10.1039/c1cc12378e
- (17) Yan, S. C.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. *Langmuir* **2009**, *25*, 10397. doi: 10.1021/la900923z
- (18) Niu, P.; Zhang, L. L.; Liu, G.; Cheng, H. M. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4763. doi: 10.1002/adfm.v22.22
- (19) Zhang, X. D.; Wang, H. X.; Wang, H.; Zhang, Q.; Xie, J. F.; Tian, Y. P.; Wang, J.; Xie, Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4438. doi: 10.1002/adma.v26.26
- (20) Lan, B. Y.; Shi, H. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 2177. [蓝奔月, 史海峰. 物理化学学报, **2014**, *30*, 2177.] doi: 10.3866/ PKU.WHXB201409303
- (21) Shi, H. F.; Chen, G. Q.; Zhang, C. L.; Zou, Z. G. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3637. doi: 10.1021/cs500848f
- (22) Ye, Y. M.; Zhang, L. H.; Teng, B. T.; Fan, M. H. *Environ. Sci. Tech.* **2015**, *49*, 649. doi: 10.1021/es5046309
- (23) Kudo, A.; Ueda, K.; Kato, H.; Mikami, I. *Catal. Lett.* **1998**, *53*, 229. doi: 10.1023/A:1019034728816
- (24) Sun, Y. F.; Wu, C. Z.; Long, R.; Cui, Y.; Zhang, S. D.; Xie, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 4542.
- (25) Ke, D. N.; Peng, T. Y.; Ma, L.; Cai, P.; Dai, K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4685. doi: 10.1021/ic900064m
- (26) Zhang, L.; Chen, D. R.; Jiao, X. L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2668. doi: 10.1021/jp056367d
- (27) Wang, Z. Q.; Luo, W. J.; Yan, S. C.; Feng, J. Y.; Zhao, Z. Y.; Zhu, Y. S.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 2500. doi: 10.1039/c0ce00799d
- (28) Mao, J.; Peng, T. Y.; Zhang, X. H.; Li, K.; Zan, L. *Catal. Commun.* **2012**, *28*, 38. doi: 10.1016/j.catcom.2012.08.008
- (29) Zhang, A. P.; Zhang, J. Z. *J. Alloy. Compd.* **2010**, *491*, 631. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.027
- (30) Liu, K. J.; Chang, Z. D.; Li, W. J.; Che, P.; Zhou, H. L. *Sci. China Chem.* **2012**, *55*, 1770. doi: 10.1007/s11426-012-4525-x
- (31) Cao, F. P.; Ding, C. H.; Liu, K. C.; Kang, B. Y.; Liu, W. M. *Cryst. Res. Technol.* **2014**, *49*, 933. doi: 10.1002/crat.v49.12
- (32) Ehsan, M. F.; Ashiq, M. N.; Bi, F.; Bi, Y. Q.; Palanisamy, S.; He, T. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 48411. doi: 10.1039/C4RA06828A
- (33) Pérez, U. M. G.; Guzmán, S. S.; Cruz, A. M.; Méndez, U. O. *J. Mol. Catal. A* **2011**, *335*, 169. doi: 10.1016/j.molcata.2010.11.030
- (34) Hong, J. D.; Xia, X. Y.; Wang, Y. S.; Xu, R. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15006. doi: 10.1039/c2jm32053c
- (35) Yuan, Y. P.; Yin, L. S.; Cao, S. W.; Gu, L. N.; Xu, G. S.; Du, P. W.; Chai, H.; Liao, Y. S.; Xue, C. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4663. doi: 10.1039/C4GC01517G
- (36) Li, M. L.; Zhang, L. X.; Fan, X. Q.; Zhou, Y. J.; Wu, M. Y.; Shi, J. L. *J. Mater. Chem.* **2015**, *3*, 5189. doi: 10.1039/c4ta06295g
- (37) Xiong, Z. G.; Zhang, L. L.; Ma, J. Z.; Zhao, X. S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6099. doi: 10.1039/c0cc01259a
- (38) Li, D.; Haneda, H.; Hishita, S.; Ohashi, N. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2588. doi: 10.1021/cm049100k
- (39) Xu, Q. C.; Wellia, D. V.; Ng, Y. H.; Amal, R.; Tan, T. T. Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7419. doi: 10.1021/jp1090137
- (40) Daude, N.; Gout, C.; Jouanin, C. *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 3229. doi: 10.1103/PhysRevB.15.3229