

均匀分散的B-CN/P-CN同质结的构建及其光催化降解有机污染物

陈鑫, 温德红, 刘荣斌, 陈晓东, 颜桂扬, 张林珠*

宁德师范学院新能源与材料学院, 福建 宁德

收稿日期: 2024年12月18日; 录用日期: 2025年1月18日; 发布日期: 2025年1月30日

摘要

在光催化反应中, 催化剂合适的能带位置以及紧密的界面效应对其光激发电荷的分离起着至关重要的作用。本文中通过简单的预掺杂和熔盐辅助的两步煅烧法制备了具有局域电子差异且均匀分散的硼掺杂氮化碳和磷掺杂氮化碳(B-CN/P-CN)的同质结。利用XRD、FTIR、XPS、DRS、电化学等对材料的结构性能进行表征。结果表明: B和P的掺杂改变了氮化碳的电子结构, 在B-CN和P-CN界面处形成了内建电场, 促进光生载流子的定向迁移。模拟降解有机污染物罗丹明B (RhB)的实验结果也表明B-CN/P-CN表现出最好的光催化性能, 光照60 min后, RhB的降解率高达97.5%, 降解速率常数是纯CN的1.5倍。

关键词

氮化碳, 同质结, 光催化降解, 罗丹明B

Construction of Uniformly Dispersed B-CN/P-CN Homojunction and Its Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants

Xin Chen, Dehong Wen, Rongbin Liu, Xiaodong Chen, Guiyang Yan, Linzhu Zhang*

College of New Energy and Materials, Ningde Normal University, Ningde Fujian

Received: Dec. 18th, 2024; accepted: Jan. 18th, 2025; published: Jan. 30th, 2025

Abstract

In the photocatalytic reaction, the proper band alignment and tight interface effect play essential roles

*通讯作者。

文章引用: 陈鑫, 温德红, 刘荣斌, 陈晓东, 颜桂扬, 张林珠. 均匀分散的 B-CN/P-CN 同质结的构建及其光催化降解有机污染物[J]. 材料科学, 2025, 15(1): 160-170. DOI: 10.12677/ms.2025.151019

in the separation of photoexcited charge of photocatalysts. In this work, B-CN/P-CN homojunction with local electronic differences and uniform dispersion were prepared by a simple pre-doping and molten salt assisted two-step calcination method. XRD, FTIR, XPS, DRS and electrochemistry were used to characterize the structural properties of the materials. The results indicated that the doping of B and P alters the electronic structure of carbon nitride, forming a built-in electric field at the B-CN and P-CN interfaces, promoting the directional migration of photogenerated carriers. The experimental results of simulated degradation of organic pollutants RhB also showed that B-CN/P-CN showed the best photocatalytic performance. After 60 min of illumination, the degradation rate of RhB was up to 97.5%, and the degradation rate constant was 1.5 times that of pure CN.

Keywords

Carbon Nitride, Homojunction, Photocatalytic Degradation, Rhodamine B

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球工业化进程的加快, 环境污染已成为人类社会面临的主要问题之一。光催化降解有机污染物在污水净化领域具有广阔的应用前景, 因此开发性能优异的光催化材料对污水净化具有重要的意义。

氮化碳聚合物(PCN)是一种非金属半导体光催化剂, 具有良好的可见光响应、合适的禁带宽度、良好的氧化还原能力、易于制备、廉价环保等诸多优点。自 2009 年 Wang 课题组[1]首次证明了氮化碳聚合物在可见光下可分解水制氢后, 掀起了氮化碳聚合物在光催化领域的研究热潮, 尤其是在催化降解有机污染物方面。然而, 随着研究工作的不断深入, 发现由氰胺类前驱体直接简单热聚合制备的体相氮化碳聚合物存在结晶度低、激子结合能高、光生载流子复合严重以及结晶度较低等不足, 严重制约了其在光催化有机物降解领域的进一步应用[2] [3]。为此, 研究者们对其进行了大量的改性工作。其中元素掺杂, 尤其是非金属元素(如硼(B)、氧(O)、磷(P)、硫(S)等)的掺杂已被证明能够提高氮化碳光降解有机物的性能[4]-[6]。当非金属元素引入到氮化碳结构中时, 通常会改变掺杂位周围的电子分布, 还能引起催化剂结构的扭曲, 破坏其对称性, 从而导致一些原本简并的能级发生分裂, 从而减小其带隙宽度, 提高其光吸收性能。另外, 氮化碳与另一组分材料构建异质结也已被证明是促进光生载流子分离效率的主要策略。目前许多成功的案例如 CdS/g-C₃N₄ [7]、BiOCl/g-C₃N₄ [8]、石墨烯/g-C₃N₄ [9]及 MOF/g-C₃N₄ [10]等已经被构建用于提高光催化性能。然而这类异质结结构仍存在一些限制, 如不同材料界面之间的库仑力和电阻, 会阻碍其电荷的转移。因此, 研究者们又提出了另一种内置电场模型, 即由不同能级的氮化碳组成的同质结。由于组成物质具有相似的化学结构, 同质结界面处的电阻降低了许多, 更有利于光生载流子的迁移[11]。另外, 同质结通常结构简单易于制备, 催化性能较为稳定。Xia 等人[12]通过熔盐法设计合成具有三嗪-庚嗪同质结的多孔 CN 棒, 研究表明由三嗪-七嗪同质结引起的内置电场增强了光生电荷分离, 从而提高其光催化产氢性能。Li 等人[13]设计合成 P 掺杂的氮化碳/O 掺杂的氮化碳异质结用于光催化-自芬顿反应, 结果表明内电场诱导的高效异质结提高了 H₂O₂ 的产率, 利用率和降解性能。

受上述工作的启发, 并考虑到热缩聚法合成氮化碳聚合物首先是形成许多中间体, 随着温度的升高进一步聚合成氮化碳大聚合物。基于这种合成过程给调控其局部电子结构提供了机会, 因此本文通过首

先在前驱体中分别预掺杂缺电子体(硼)和富电子体(磷),调控氮化碳中间体的电子结构,再以 KCl/LiCl 盐混合物作为液体反应介质,合成均匀分散的 B-CN/P-CN 同质结,通过 XPS、PL 和电化学等一系列表征探究光生载流子的迁移路径,并通过光催化降解四环素反应考察样品的催化性能。

2. 实验部分

2.1. 催化剂的制备

B-melem、P-melem、melem 的制备:称取 8 g 三聚氰胺和 0.05 g 四苯基硼酸钠于研钵中研磨,充分混合均匀后转入 100 mL 的陶瓷坩埚中并盖好盖子。将坩埚放置在马弗炉中在空气气氛下以 $12^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 450°C 后恒温 4 个小时,随后自然降温至室温。将该块状样品用玛瑙研钵研磨成粉状备用,并命名为 B-melem。P-melem 的制备过程与上述过程相同,仅把 0.05 g 四苯基硼酸钠替换为 0.2 g 的磷酸二氢钠,而 melem 的制备过程原料仅有三聚氰胺。

CN、B-CN 和 P-CN 制备:分别称取 0.6 g melem、B-melem、P-melem 与 3.3 g 氯化钾和 2.7 g 氯化锂(质量比:55%:45%)置于不同的研钵中,充分研磨后转移至不同的刚玉舟中。分别将刚玉舟放置在管式炉中,在氮气气氛下(流速: $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)以 $12^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 550°C 后恒温 4 个小时,随后自然降温至室温。将煅烧后的样品加入去离子水超声分散后并抽滤数次以除去样品中大部分的氯化钾和氯化锂。将样品在去离子水中再次超声分散后使用加热搅拌器在搅拌条件下将水加热至沸腾,将含有样品的沸腾水溶液倒入抽滤装置再次进行抽滤操作,进一步除去样品中残留的盐。最后所有样品均在 60°C 真空烘箱中烘干,并分别命名为 CN、B-CN 和 P-CN。

B-CN/P-CN 的制备:分别称取 0.3 g B-melem 和 0.3 g P-melem 与 3.3 g 氯化钾和 2.7 g 氯化锂充分研磨使其混合均匀,然后装入刚玉舟中。后续的实验过程与上述制备 CN、B-CN 和 P-CN 的实验过程一致。

2.2. 催化剂的表征

用 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD) (Cu Ka 靶)测定催化剂的晶型结构,工作电压为 40 kV,电流为 40 mA。采用 Nicolet NEXUS 670 型快速傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定样品的红外光谱,扫描次数为 32 次,扫描波段为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} 。催化剂的组成元素及其价态进一步通过美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行采集分析。采用 SU8010 型扫描电子显微镜(SEM)研究催化剂的形貌结构。并通过美国 Micromeritics ASAP 2460 型自动物理化学吸附仪分析催化剂的比表面积和孔径分布(BET)。用 Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR 型光谱仪测试样品的紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)。采用 FL/FS920 荧光光谱仪测试样品的稳态荧光光谱(PL)。采用标准的三电极体系测试了催化剂的光电化学性质,以 Ag/AgCl 作为参比电极,以 Pt 片电极作为对电极,样品涂抹在 FTO 上(面积: 0.283 cm^2)作为工作电极。电解液是 $\text{pH}=6.8$ 的 $0.2\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 溶液,电化学阻抗(EIS)和莫特-肖特基(Mott-Schottky)曲线在上海辰华 CHI760E 电化学工作上进行。

2.3. 催化剂的性能测试

罗丹明 B 属于较普通的三苯甲烷类燃料,其化学结构单一,属于一种有毒、有害的物质。选取 RhB 作为环境中的有机污染物进行光催化降解实验,评估催化剂的催化性能。详细的实验步骤如下:首先将 0.05 g 所制的催化剂分别加入 RhB 溶液(50 mL , $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)中,将反应器置于黑暗环境中 10 min ,使其达到吸附解吸平衡。然后用 50 W (深圳市奇异果光电有限公司) 420 nm 的 LED 灯对其进行照射,每隔 20 min 取 2 mL 上层清液,离心后用紫外-可见分光光度计测定 $\lambda=554\text{ nm}$ 的吸光度。根据吸光度值计算出相应时间内的降解率,它的降解率计算公式为:

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

式中： C 为光反应进行到 t 时间的 RhB 溶液的溶度； C_0 为光反应初始的 RhB 溶液的浓度。

3. 实验结果与讨论

3.1. 催化剂的结构与元素组成表征

我们使用 XRD 对所制备的所有样品的晶体结构进行了表征。如图 1(a)所示，CN、B-CN、P-CN 及 B-CN/P-CN 样品均在 2θ 为 8° 和 27.3° 处有两个明显的特征衍射峰，分别对应于氮化碳的(002)和(100)晶面，这些晶面分别归属于氮化碳平面内七嗪结构单元的重复和层间叠加的重复单元[14]。同时发现，相对于 CN，B-CN、P-CN 和 B-CN/P-CN 在 27.3° 处的衍射峰有向低角度偏移的迹象，这主要是由于 B 和 P 的掺杂引起的空间位阻导致的。值得注意的是，B-CN 和 B-CN/P-CN 在 2θ 为 28° 处还有一个明显的分裂峰，这有可能是因为 B 元素的掺杂导致层间距减小，层与层之间的相互作用有所加强。图 1(b)为样品的红外谱图(FITR)，在 1700 至 900 cm^{-1} 之间的吸收带归属为氮化碳芳香杂环的拉伸振动模式，而在 810 cm^{-1} 处的吸收峰表明样品主要以七嗪为主要化学结构单元。在 3500 至 3000 cm^{-1} 之间有很宽的吸收峰，主要是来自表面氨基和吸附的羟基的振动。FTIR 谱图说明了 B、P 低含量的掺杂并不会改变氮化碳七嗪的主体结构，这与 XRD 的表征结果相一致。

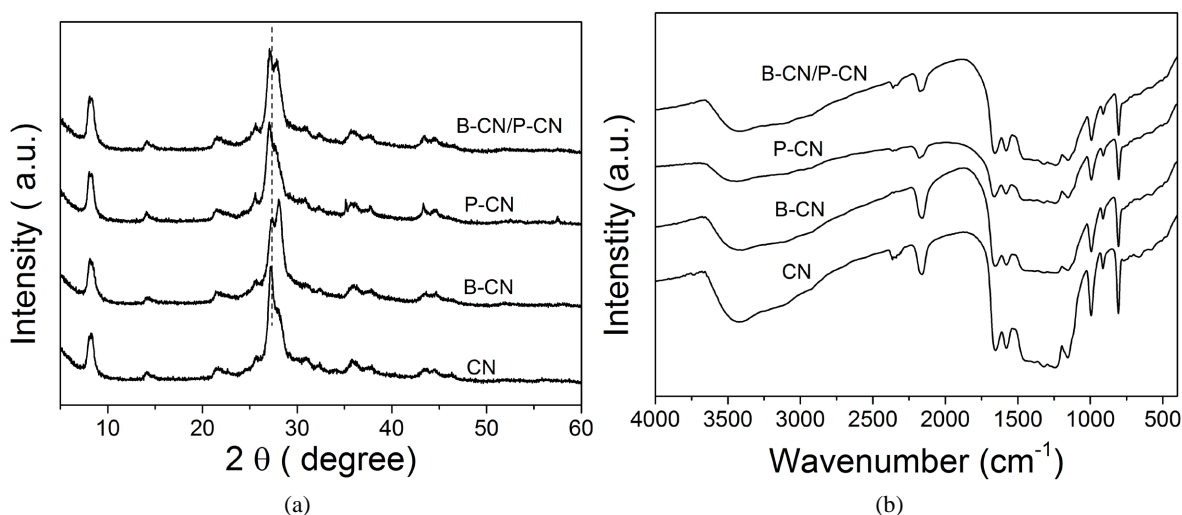


Figure 1. (a) XRD and (b) FTIR spectra of CN, B-CN, P-CN and B-CN/P-CN

图 1. CN、B-CN、P-CN 和 B-CN/P-CN 的(a) XRD 谱图和(b) FTIR 谱图

为进一步分析样品的元素组成及化学价态，我们对其进行 XPS 表征。C 1s 的高分辨谱图中(图 2(a))，所有样品的谱峰均可分解为三个，分别位于 284.6 eV 、 286.4 eV 和 288.1 eV ，其中 288.1 eV 谱峰最强。位于 286.4 eV 和 288.3 eV 的谱峰主要是来自含氮的杂环中碳原子的 sp^2 杂化，这是七嗪氮化碳的主干结构，而 284.6 eV 的谱峰一般归属于杂质碳。值得注意的是，相对于 CN，B-CN 样品中归属于(N-C=N)形式谱峰的结合能稍微有所减小，而 P-CN 的有所增加。这结合能的变化主要原因是 B 和 P 的掺杂对局部的电子密度造成影响，对于 N 原子来说，B 原子属于缺电子性质，而 P 原子属于富电子性质。图 2(b)为 N 1s 的高分辨谱图，位于 398.8 eV 的谱峰归属于七嗪环中氮原子的 sp^2 杂化(C-N=C)，位于 401.1 eV 的谱峰则归属于七嗪环中的三元氮 N-(C)₃。碳原子和氮原子的这两种结构是氮化碳七嗪框架的主体结构。位于 404.0 eV 的谱峰说明结构中含有氨基(C-N-H)，主要存在于样品的表面。图 2(c)和图 2(d)为 B 1s 和

PIs 的高分辨谱图, 单峰表明了 B-CN、P-CN 和 B-CN/P-CN 样品中的 B 和 P 均以一种形式存在, 分别以 B-C 和 P-C 形式存在[15]。由此可推断, 掺杂原子主要取代氮化碳七嗪结构中 sp^2 杂化的 N 原子。另外, 样品中 B 和 P 的信号峰同时也证明成功合成了 B 和 P 掺杂的氮化碳材料。

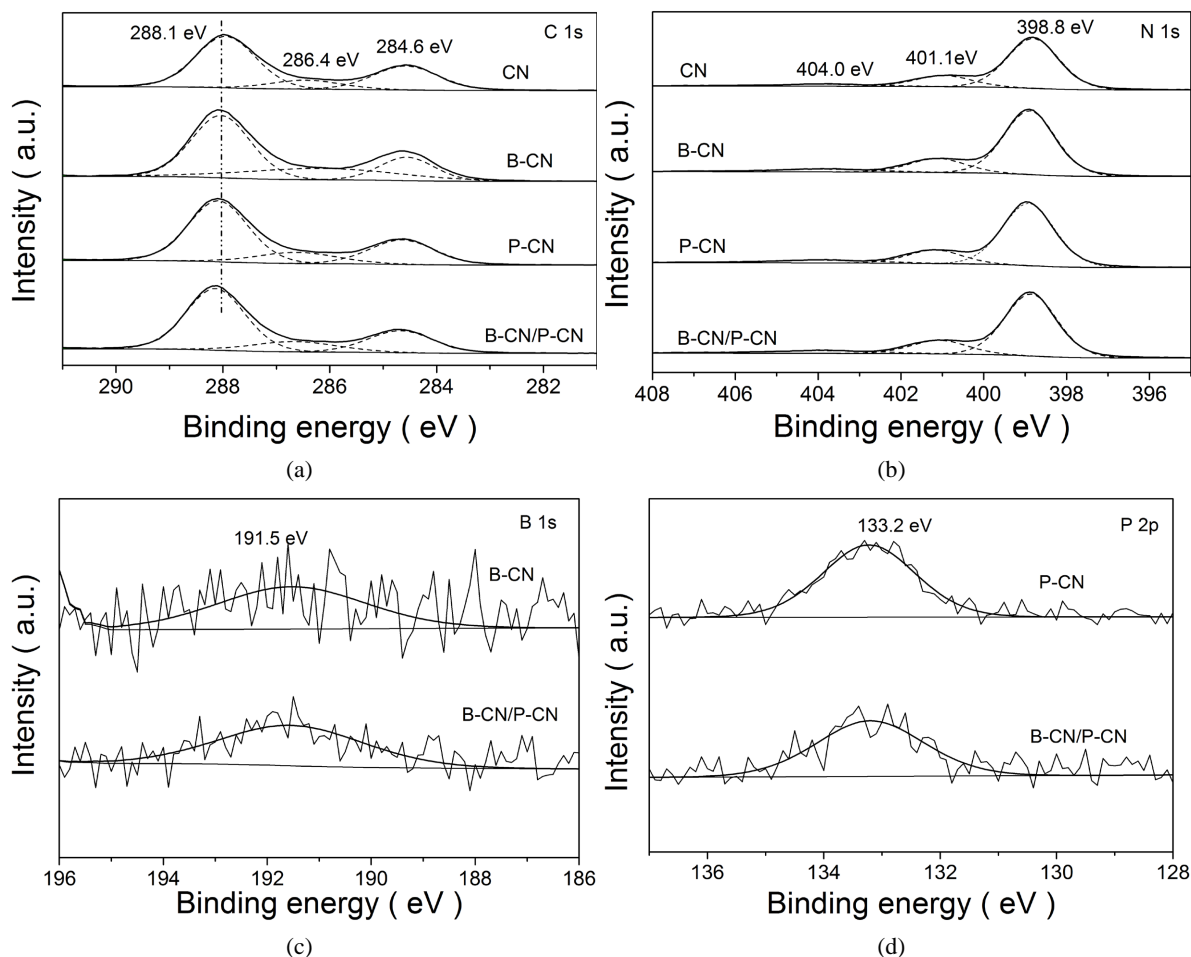


Figure 2. XPS spectra of CN, B-CN, P-CN and B-CN/P-CN samples

图 2. CN、B-CN、P-CN 和 B-CN/P-CN 样品的 XPS 谱图

3.2. 催化剂的形貌与比表面积表征

图 3 为样品的扫描电镜图像。从图中可以看出 CN 为实心的纳米棒形貌, 长度在 100~400 nm 之间, 直径约为 40 nm。而 B-CN、P-CN 和 B-CN/P-CN 样品的形貌与 CN 的大致相同, 仅 B-CN 样品纳米棒的长度比 CN 的略为长一些。由此可见 B 和 P 的掺杂对其形貌基本上没有影响。

通过 N_2 的物理吸附脱附分析元素掺杂和均相异质结的构建对 CN 比表面积和孔径分布的影响。从样品的吸脱附等温曲线(图 3(a))可知, 所有样品的吸脱附曲线中均有一滞后环, 属于典型的 IV 型吸附曲线, 表明材料均为类介孔材料。CN 的比表面积约为 $63.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 而 B-CN、P-CN 和 B-CN/P-CN 样品的比表面积分别为 $43.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、 $40.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 和 $56.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 。实验结果表明 B 和 P 元素的掺杂和 B-CN/P-CN 同质结的构建均使 CN 的比表面积略有减小。从图 4(b)样品的孔径分布图中也可看出, CN 的孔径分布主要集中在 3.9 nm 和 16 nm 左右, 但元素掺杂和同质结构构建后样品的孔径比 CN 的有所减小, 孔径的减小可能是导致其比表面积降低的主要因素。

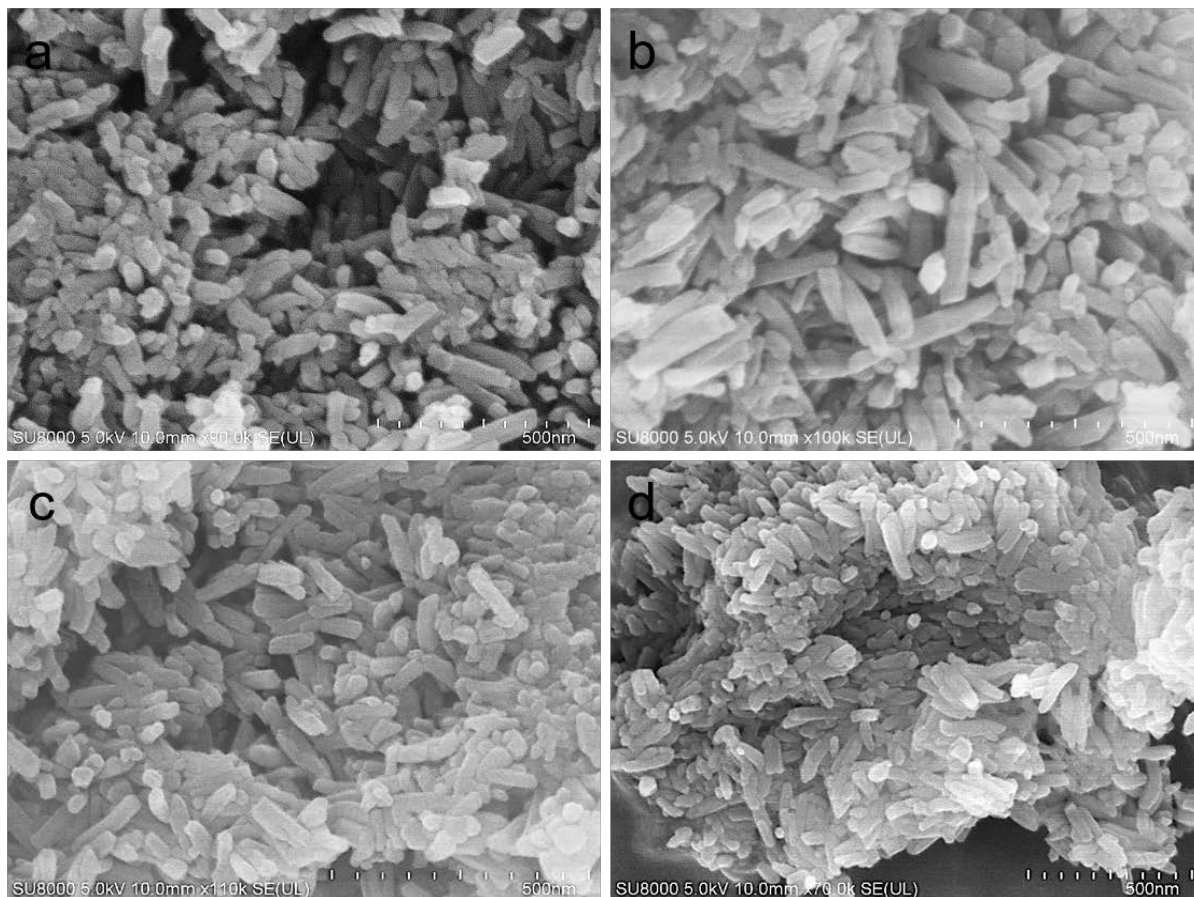


Figure 3. SEM images of (a) CN, (b) B-CN, (c) P-CN, and (d) B-CN/P-CN samples

图 3. (a) CN、(b) B-CN、(c) P-CN 和(d) B-CN/P-CN 样品的 SEM 图

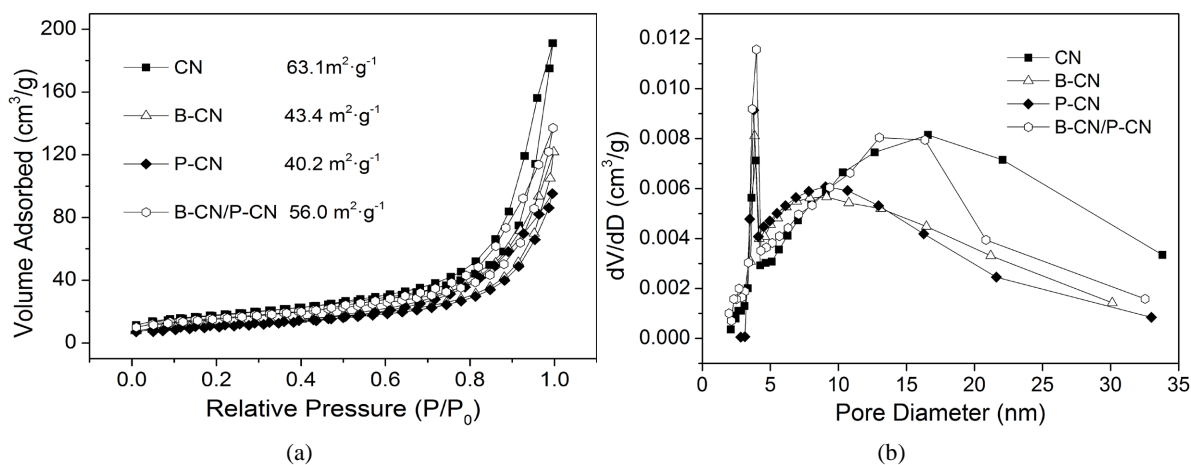


Figure 4. (a) Adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions of CN, B-CN, P-CN and B-CN/P-CN samples

图 4. CN、B-CN、P-CN 和 B-CN/P-CN 样品的(a) 吸脱附等温曲线和(b) 孔径分布图

3.3. 催化剂的光学性能及光生电子的分离性能

采用紫外-可见漫反射技术分析所制备样品的光学性质。从图 5(a)中可以观察到 B 和 P 元素的掺杂氮化碳的吸收带边均向长波长移动，并且光吸收强度均有所增加，说明 B 和 P 的掺杂成功地改善了 CN

可见区的光吸收性能。另外，我们还根据下面的 Kubelka-Munk 公式估算出所有样品的带隙宽度[16]:

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

其中 α 代表吸光度, h 代表的是普朗克常数, ν 是光子频率, E_g 是光子能量带隙, n 值与催化剂电子的跃迁类型有关, CN 属于间接带隙, 其 n 值为 2。根据公式(2), 如图 5(b)以 E_g 值为 x 轴, 以 $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 值为 y 轴作图, 当 $y = 0$ 时, 反向延伸曲线切线与 x 轴相交, 即可得光催化剂的光学带隙值 E_g , 由此得到 CN、B-CN、P-CN 和 B-CN/P-CN 的带隙分别约为 2.56 eV、2.48 eV、2.52 eV 和 2.50 eV。

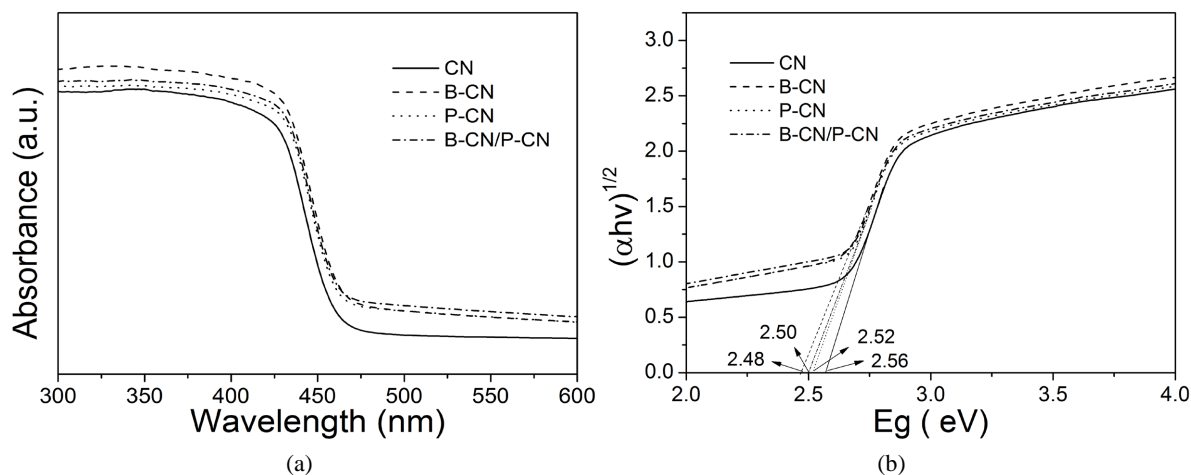


Figure 5. (a) UV Vis diffuse reflectance spectra and (b) band spectra of CN, B-CN, P-CN and B-CN/P-CN samples

图 5. CN、B-CN、P-CN 和 B-CN/P-CN 样品的(a) 紫外可见漫反射谱图及(b) 能带谱图

为了证明 B 和 P 的掺杂和 B-CN/P-CN 同质结的构建对 CN 光生载流子的影响, 进一步进行了荧光测试和电化学测试。图 6(a)是在 360 nm 激发光激发下的荧光光谱, 从图中可以看出, 每个样品在 420~600 nm 范围内均具有一个强的发光, 当 B 和 P 掺杂 CN 时, 样品的荧光强度有所降低, 并且 B-CN/P-CN 样品的荧光强度进一步降低, 这说明 B 和 P 的掺杂以及同质结的构建有效地抑制氮化碳光生载流子的复合速率, 有利于电子和空穴的快速分离, 从而促进界面电子的快速迁移, 参与界面反应。图 6(b)为催化剂

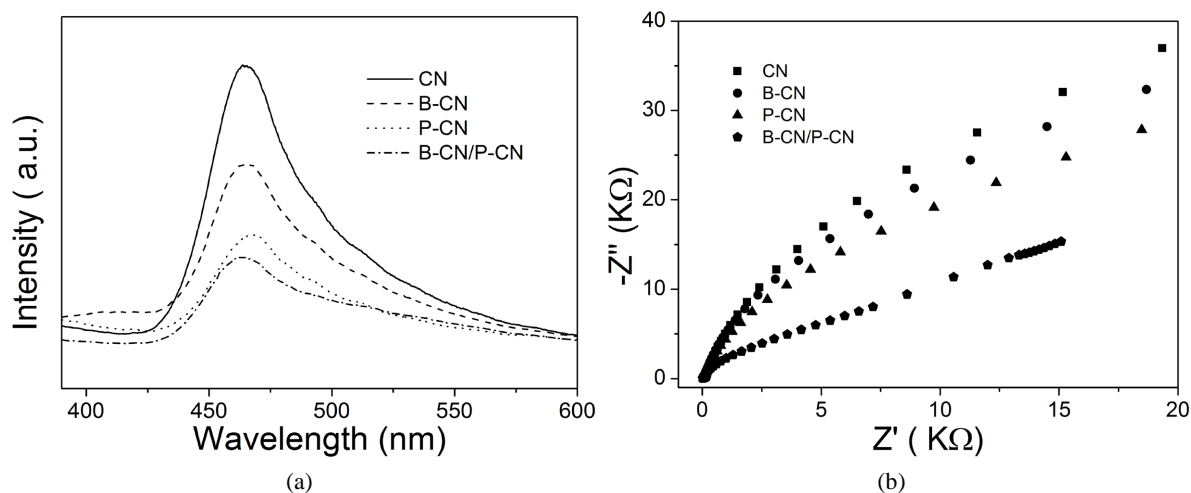


Figure 6. (a) PL emission spectra and (b) EIS Nyquist plots of different photocatalysts

图 6. 不同光催化剂的(a) 荧光谱图和(b) 阻抗谱图

的阻抗谱图, 图中显示圆弧半径 $B-CN/P-C < P-CN < B-CN < CN$, 表明 $B-CN/P-CN$ 电荷迁移的电阻最低, 具有较佳的电子传导性能及载流子传输效率, 与荧光表征结果相吻合。

3.4. 光催化性能分析

在 LED 灯 ($\lambda = 420 \text{ nm}$) 照射下, 考察不同样品光催化降解 RhB 的性能。如图 7(a) 所示, 光照 20 min 后, CN 对 RhB 的降解率仅为 40%, 而 $B-CN/P-CN$ 样品对 RhB 的降解率为 86%, 光照 60 min 后其降解率高达 97.5%。光催化降解 RhB 实验通常遵循准一级方程:

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (3)$$

式中: C 为光反应进行到 t 时间的 RhB 溶液的浓度; C_0 为光反应初始的 RhB 溶液的浓度; k 为准一级表观速率常数; t 为反应时间。由图 7(b) 可知, CN、 $B-CN$ 、 $P-CN$ 和 $B-CN/P-CN$ 降解 RhB 的表观速率常数依次为 0.0375 h^{-1} 、 0.0451 h^{-1} 、 0.0409 h^{-1} 、 0.0568 h^{-1} , 其中 $B-CN/P-CN$ 的表观速率常数是 CN 的 1.5 倍多。实验结果表明同质结的构建有利于提高氮化碳的有机物降解性能, 由前面的表征可知, B 和 P 的掺杂改善了体相氮化碳的光吸收性能, 同时同质结的构建进一步促进了光生载流的分离效率, 从而大幅度提高其光催化性能。为了探究催化剂的稳定性能, 为此对 $B-CN/P-CN$ 进行了循环实验。如图 7(c) 所示,

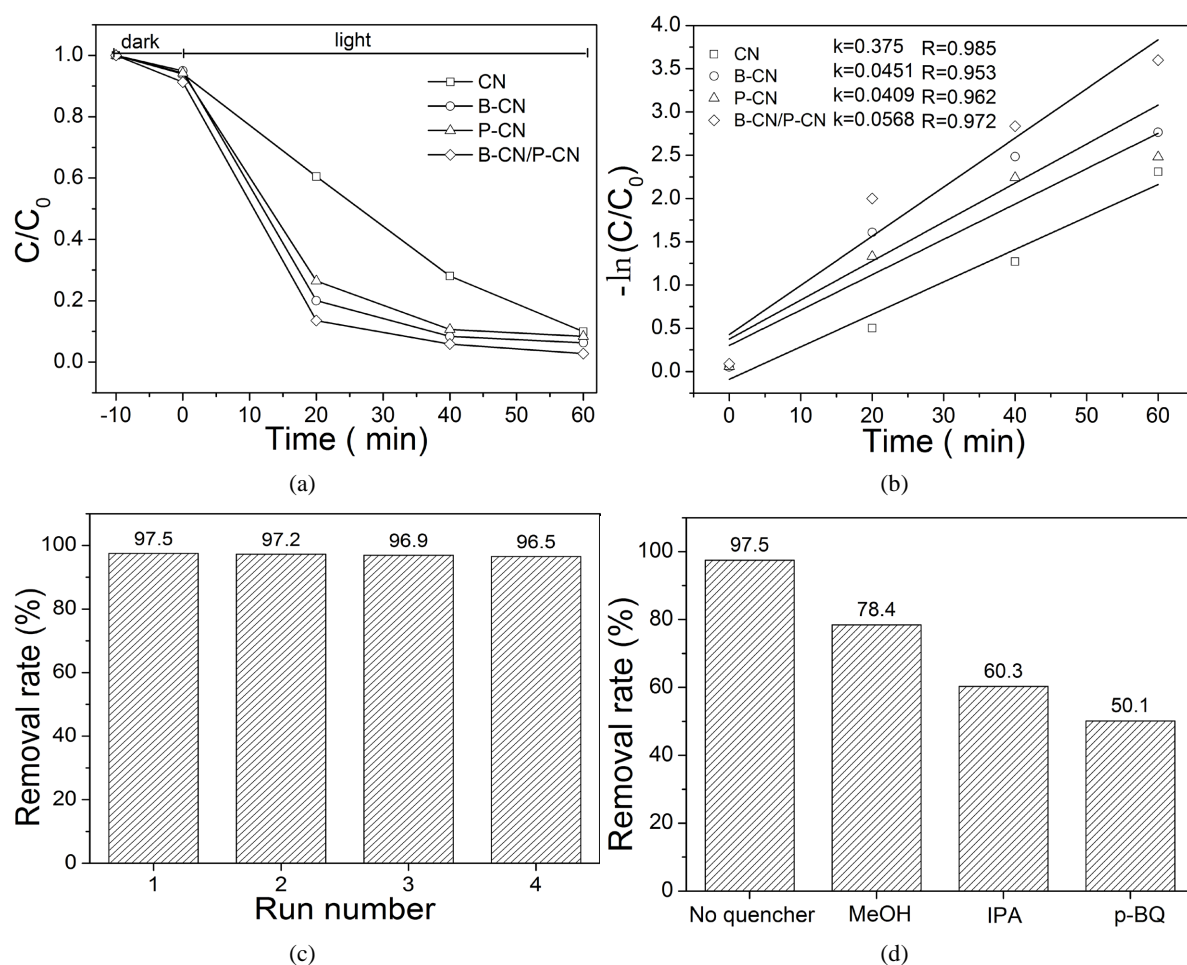


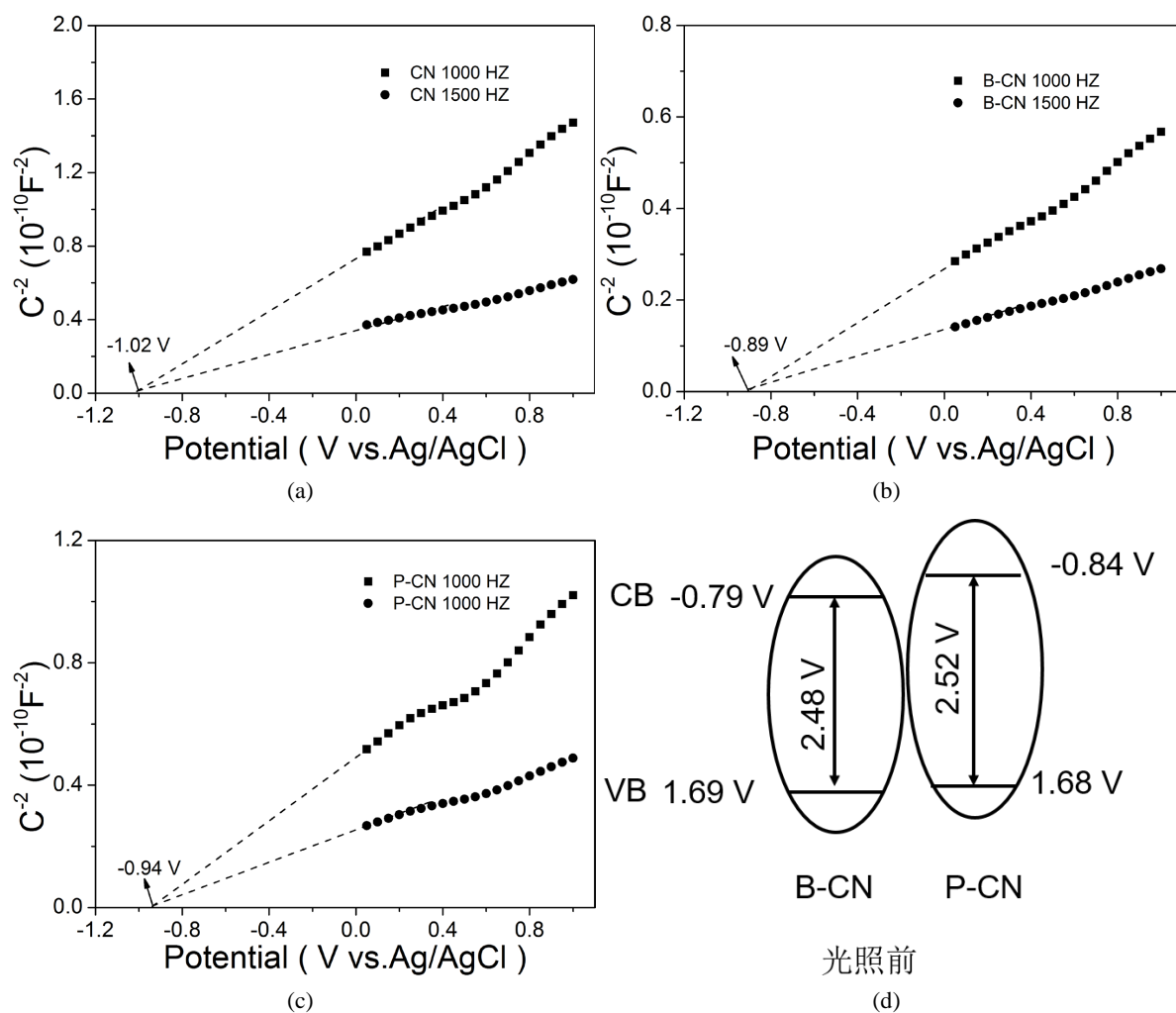
Figure 7. (a) Degradation curves of different catalysts under visible light; (b) Proposed -first-order kinetic curve; (c) Cyclic test diagram; (d) Free radical capture experiment diagram

图 7. (a) 可见光下不同催化剂的降解曲线; (b) 拟一级动力学曲线; (c) 多次测试循环图; (d) 自由基捕获实验图

经过四轮循环, 催化剂的降解活性基本上没有变化, 对 RhB 的降解效率仍高达 96.5%, 表明 B-CN/P-CN 具有较高的活性稳定性。图 7(d) 为自由基捕获实验图, 分别向反应体系中加入 0.5 mL 0.5 mmol·L⁻¹ 的甲醇(MeOH)、异丙醇(IPA)和对苯醌(p-BQ)作为 h⁺、·OH 和 ·O₂⁻ 的捕获剂, 由图可知, 加入捕获剂后, B-CN/P-CN 对 RhB 的降解效率由原来的 97.5% 分别降至 78.4%、60.3% 和 50.1%, 说明反应体系中 ·O₂⁻ 和 ·OH 对 RhB 的降解起主导性的作用, 而 h⁺ 起次要作用。

3.5. 能带示意图及光催化机理研究

从上述光催化活性实验中清楚地看到 B-CN/P-CN 的 RhB 降解性能优于纯相的 CN 和掺杂 B 和 P 后的样品, 其催化活性的提高与催化反应过程中光生电荷的迁移、分离效率有密切的关系。为了进一步了解 B-CN/P-CN 复合体系中光生电荷的迁移路线, 获取其的导带和价带位置信息是必不可少的。于是, 接下来我们对样品进行了莫特-肖特基(MottSchottky)测试。如图 8(a)~(c) 所示, 催化剂均显示了正斜率的曲线, 说明光催化剂为 n 型半导体材料, 由图可知 CN、B-CN 和 P-CN 相对于 Ag/AgCl 的平带电势分别为 -1.02 V、-0.89 V 和 -0.94 V, 根据公式换算成相对于标准氢电极的平带电势分别为 -0.82 V、-0.69 V 和 -0.74 V。根据先前的文献报道, 对于 n 型半导体, 由于电子的有效质量和载流子浓度的关系, 其实际导带的位置要比测试得到的平带电势高出 0~0.1 V [17]。在本文中, 根据经验, 实际导带值与实验值的差值



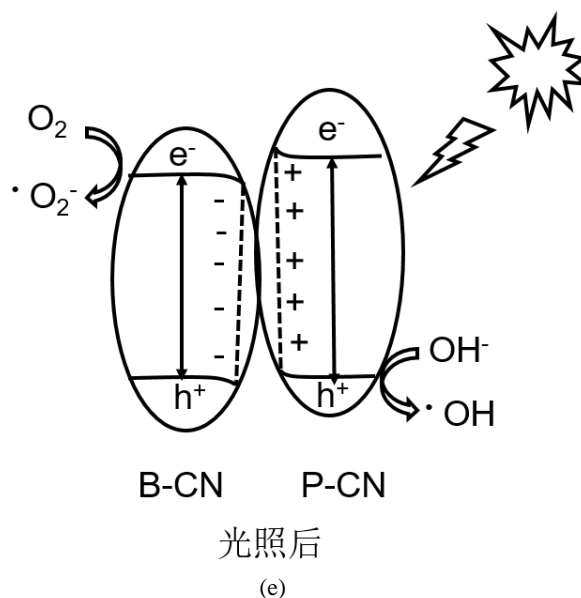


Figure 8. Mott-Schottky curves (a) CN, (b) B-CN and (c) P-CN of electrodes in 0.2M Na₂SO₄ electrolyte at different frequencies; Band structure diagrams (d) before light and (e) after light

图 8. 0.2 M Na₂SO₄ 电解液中电极在不同频率下的 Mott-Schottky 曲线(a) CN、(b) B-CN 和(c) P-CN；能带示意图(d) 光照前和(e) 光照后

设定为 0.1 V，所以最终 CN、B-CN 和 P-CN 的导带位置分别为 -0.92 V、-0.79 V 和 -0.84 V。结合前面 DRS 的测试结果，可以得到其相应的价带为 1.64 V、1.69 V 和 1.68 V。由此可绘出 B-CN/P-CN 的能带示意图(图(8d))。由前面的表征可知通过两步热聚合及熔盐辅助合成的 B-CN/P-CN 光催化剂分散均匀且具有紧密的界面效应，为光生电荷的有效传输提供了保障。在光照下，由于电势差，电子自发从 P-CN 的导带传输到 B-CN 的导带，直到界面费米能级持平，从而在 P-CN 和 B-CN 的界面附近分别形成了电子耗尽层(+)和电子积累层(-)。因此在界面处形成从 P-CN 到 B-CN 的内部电场，利于光生电子与空穴对的分离。导带中的电子与污染物溶液中的溶解氧发生反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ ，而空穴可将溶液中 OH^- 氧化成 $\cdot\text{OH}$ ，反应体系中的 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 活性物种将 RhB 有机污染物最终降解为 CO_2 和 H_2O 。

4. 结论

采用简单预掺杂和熔盐辅助两步煅烧的方法，成功制备了由 B 掺杂庚烷和 P 掺杂庚烷组成的 B-CN/P-CN 均匀分散的同质结。B 和 P 的掺杂改变了氮化碳的电子结构，在 B-CN 和 P-CN 界面处形成了内建电场，促进光生载流子的定向迁移，提高光生电子与空穴的利用率，有助于光催化反应的进行。在可见光照射下，均匀分散的 B-CN/P-CN 材料展现出优异的光催化降解 RhB 性能，降解率为 97.5%，降解速率常数是纯相 CN 的 1.5 倍，且具有良好的稳定性能。降解机制研究表明，反应体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 对 RhB 的降解起主导性的作用，而 h^+ 起次要作用。

基金项目

2024 年国家级大学生创新创业训练计划项目(202410398005)；福建省自然科学基金项目(2022J05269)；宁德师范学院 2022 年科研发展资金(2022FZ23)。

参考文献

[1] Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J.M., *et al.* (2008) A Metal-Free Polymeric

- Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nature Materials*, **8**, 76-80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>
- [2] Jang, D., Jeon, S., Shin, E.Y. and Park, S. (2023) Polymeric Carbon Nitrides Produced from Different Gaseous Conditions and Their Photocatalytic Performance for Degrading Organic Pollutants. *Carbon Letters*, **33**, 803-809. <https://doi.org/10.1007/s42823-023-00461-y>
- [3] Yang, Y., Li, X., Zhou, C., Xiong, W., Zeng, G., Huang, D., *et al.* (2020) Recent Advances in Application of Graphitic Carbon Nitride-Based Catalysts for Degrading Organic Contaminants in Water through Advanced Oxidation Processes Beyond Photocatalysis: A Critical Review. *Water Research*, **184**, Article ID: 116200. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116200>
- [4] Zhang, H., Hu, X., Tang, Y., Zhang, H. and Li, K. (2023) Preparation of Phosphorus-Doped Mesoporous G-C₃N₄ and Its Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride. *Microporous and Mesoporous Materials*, **360**, Article ID: 112733. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112733>
- [5] Wojtyła, S., Śpiewak, K. and Baran, T. (2020) Synthesis, Characterization and Activity of Doped Graphitic Carbon Nitride Materials Towards Photocatalytic Oxidation of Volatile Organic Pollutants Emitted from 3D Printer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **391**, Article ID: 112355. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112355>
- [6] Arumugam, M., Tahir, M. and Praserthdam, P. (2022) Effect of Nonmetals (B, O, P, and S) Doped with Porous G-C₃N₄ for Improved Electron Transfer towards Photocatalytic CO₂ Reduction with Water into CH₄. *Chemosphere*, **286**, Article ID: 131765. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131765>
- [7] Liang, Z., Chen, F., Huang, R., Huang, W., Wang, Y., Liang, R., *et al.* (2022) CdS Nanocubes Adorned by Graphitic C₃N₄ Nanoparticles for Hydrogenating Nitroaromatics: A Route of Visible-Light-Induced Heterogeneous Hollow Structural Photocatalysis. *Molecules*, **27**, Article No. 5438. <https://doi.org/10.3390/molecules27175438>
- [8] Sun, Y., Qi, X., Li, R., Xie, Y., Tang, Q. and Ren, B. (2020) Hydrothermal Synthesis of 2D/2D Biocl/g-C₃N₄ Z-Scheme: For TC Degradation and Antimicrobial Activity Evaluation. *Optical Materials*, **108**, Article ID: 110170. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110170>
- [9] Li, F., Tang, M., Li, T., Zhang, L. and Hu, C. (2020) Two-Dimensional Graphene/g-C₃N₄ In-Plane Hybrid Heterostructure for Enhanced Photocatalytic Activity with Surface-Adsorbed Pollutants Assistant. *Applied Catalysis B: Environmental*, **268**, Article ID: 118397. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118397>
- [10] Wang, C., Yi, X. and Wang, P. (2019) Powerful Combination of MOFs and C₃N₄ for Enhanced Photocatalytic Performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, **247**, 24-48. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.091>
- [11] Guan, X., Zong, S. and Shen, S. (2022) Homojunction Photocatalysts for Water Splitting. *Nano Research*, **15**, 10171-10184. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4704-9>
- [12] Xia, J., Mark, G., Tong, Y., Hu, T., Volokh, M., Han, F., *et al.* (2024) Enhancing the Activity of a Carbon Nitride Photocatalyst by Constructing a Triazine-Heptazine Homojunction. *Inorganic Chemistry*, **63**, 10050-10056. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c01333>
- [13] Li, J., Mei, Y., Ma, S., Yang, Q., Jiang, B., Xin, B., *et al.* (2022) Internal-Electric-Field Induced High Efficient Type-I Heterojunction in Photocatalysis-Self-Fenton Reaction: Enhanced H₂O₂ Yield, Utilization Efficiency and Degradation Performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, **608**, 2075-2087. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.119>
- [14] Zhang, J., Liang, X., Zhang, C., Lin, L., Xing, W., Yu, Z., *et al.* (2022) Improved Charge Separation in Poly(heptazine-triazine) Imides with Semi-Coherent Interfaces for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, Article No. 10849. <https://doi.org/10.1002/anie.202210849>
- [15] Yuan, D., Li, Z., Chen, X., Ding, J., Wan, H. and Guan, G. (2022) Homodispersed B-CN/P-CN S-Scheme Homojunction for Enhanced Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Green Energy & Environment*, **7**, 1119-1127. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.01.012>
- [16] Chen, L., Wang, D., Huang, R., Liang, R., Zhang, L., Ying, S., *et al.* (2023) MoC@NC Cocatalyst-Modified ZnIn₂S₄ with Strong 2D/2D Hetero-Interface Interaction for Efficient H₂ Evolution. *CrystEngComm*, **25**, 6310-6316. <https://doi.org/10.1039/d3ce00907f>
- [17] Zhang, L., Yang, C., Xie, Z. and Wang, X. (2018) Cobalt Manganese Spinel as an Effective Cocatalyst for Photocatalytic Water Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **224**, 886-894. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.023>