

g-C₃N₄/BiOCl光催化固氮性能研究

王小慧, 胡梦琪, 朱浩, 梁家英, 潘思敏, 孙海杰

郑州师范学院化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2026年1月12日; 录用日期: 2026年2月20日; 发布日期: 2026年2月27日

摘要

本文采用水热法制备g-C₃N₄/BiOX复合催化剂, 并考察了其固氮性能。通过UV-Vis、XRD和电化学工作站对催化剂进行表征。结果表明, 当g-C₃N₄原料三聚氰胺水热时间为8 h, BiOCl的含量为50%时, g-C₃N₄-8/BiOCl (50%)光催化剂吸光范围集中在可见光区, 带隙适中, 阻抗较小, 平带电位小, 表面电荷迁移能力强, 光生电子易在催化剂表面传导, 光生电子与空穴易分离, 还原能力强, 易给出电子, 填充到氮气分子的反键轨道中去, 易活化氮气分子, TOF值达到了9.92 μg·g⁻¹·min⁻¹。

关键词

石墨相氮化碳, 卤氧化铋, 光催化, 固氮

g-C₃N₄/BiOCl for Photo Catalytic Nitrogen Fixation

Xiaohui Wang, Mengqi Hu, Hao Zhu, Jiaying Liang, Simin Pan, Haijie Sun

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

Received: January 12, 2026; accepted: February 20, 2026; published: February 27, 2026

Abstract

In this paper, the g-C₃N₄/BiOX composite catalyst was prepared by hydrothermal method, and its nitrogen fixation performance was investigated. The catalyst was characterized by UV-Vis, XRD and electrochemical workstation. The results show that when the hydrothermal time of melamine, the raw material of g-C₃N₄, is 8 hours and the content of BiOCl is 50%, the absorption range of the g-C₃N₄-8/BiOCl (50%) photocatalyst is concentrated in the visible light region. It has a moderate band gap, small impedance, small flat band potential, strong surface charge migration ability. Photo-generated electrons are easily conducted on the surface of the catalyst, and photo-generated electrons and holes are easily separated. It has strong reduction ability and is easy to give electrons, which

are filled into the antibonding orbit of nitrogen molecules and are easy to activate nitrogen molecules. The TOF value reaches $9.92 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Keywords

g-C₃N₄, BiOX, Photocatalysis, Nitrogen Fixation

Copyright © 2026 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

本氨(NH₃)是一种必不可少的农业和工业原料,在人类生产生活中发挥着重要的作用[1]。目前世界上合成氨的主要方法是 Haber-Bosch 法,该方法利用空气和氢气作为主要原料。但是此方法需要在高温、高压和催化剂(铁系催化剂或钨系催化剂)条件下进行,高温会消耗大量能量,会产生大量的二氧化碳,不利于我国的双碳进程,因此寻找一条绿色清洁的合成氨工艺路线是大势所趋[2]。

近年来,光催化技术因其高效、绿色清洁、反应条件温和等优点受到人们普遍关注[3]。目前,光催化技术广泛应用在固氮、废水处理[4]、水解产氢[5]、CO₂还原[6]等多个领域。在光催化固氮领域中,常用的光催化剂有钨基催化剂、铁基催化剂以及半导体催化剂等[7],但是钨基催化剂和铁基催化剂的光捕获能力弱,而原始半导体催化剂的效率低,这些缺点严重限制了它们在固氮领域的应用。因此对这些催化剂的复合改性、掺杂改性等已经成为固氮领域的重要内容之一。故本文通过水热法将 g-C₃N₄ 与 BiOX 复合在一起,并探究其固氮性能。

不同非金属元素在对 g-C₃N₄ 掺杂改性后, g-C₃N₄ 对称的共轭环会遭到破坏,一定程度上加快光生载流子的分离和迁移速率,从而提升了其光催化性能。卤氧化铋(BiOX, X = Cl, Br 和 I)具有可调节的带隙、毒性低及晶体结构呈现高度各向异性等特点,被广泛用作光催化剂、生物传感器、光电化学器件等方面。但由于其具有相对较宽的带隙,因而限制了其光吸收能力和范围,最终影响其光催化性能。为了进一步提高 BiOX 的光催化活性,许多研究者开始了对 BiOX 的改性工作。

在该催化技术中 g-C₃N₄ 和 BiOX 都因为成本低、带隙适合等优点被广泛地应用在光催化领域,并且通过各种方法对它们进行改性来提高其光催化活性。但是在通过离子掺杂、分子掺杂等外来掺杂物对 g-C₃N₄ 进行改性的同时这些外来掺杂物也会有可能会作为新的光生电子-空穴复合中心,降低催化剂的催化效率[8]。而 BiOX 具有氧空位可使局域电子从氧空位向吸附氮气分子的反向转移,从而激活 N≡N,使 N₂ 分子被活化[9]。但构建 Ovs(氧空位)往往需要的加工条件特殊,而且在加工过程中晶体结构会遭到破坏,产生大量缺陷,而这种缺陷对固氮性能的影响是未知的[10]。因此,为克服上述 g-C₃N₄ 和 BiOX 掺杂中存在的缺点,本文采用简单的水热法将 g-C₃N₄ 和 BiOX 复合在一起,没有经过特殊处理,并探究其光催化固氮性能。

本文主要内容是利用水热法合成 g-C₃N₄/BiOX 复合材料,并考察其光催化固氮性能。首先,将三聚氰胺在不同时间水热后再经煅烧制备了 g-C₃N₄,然后利用水热将 g-C₃N₄ 与 BiOX 复合,探究 g-C₃N₄ 前驱体水热时间、BiOX 种类、BiOCl 含量对 g-C₃N₄ 复合 BiOX 光催化固氮性能的影响。并利用 X 射线衍射、UV-Vis、电化学工作站对这些催化剂结构进行表征,分析其物相、吸光性和阻抗等,揭示了光催化剂结构与固氮性能之间的关系。

2. 实验部分

2.1. 试剂及设备

主要实验试剂及仪器见表 1 和表 2。

Table 1. Experimental reagents

表 1. 实验试剂

实验试剂	纯度	生产厂家
三聚氰胺	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
五水合硝酸铋	分析纯	西陇科学股份有限公司
溴化钾	分析纯	天津市东丽区天大化学试剂厂
氯化钾	分析纯	广东西陇化工厂
碘化钾	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
乙二醇	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
酒石酸钾钠	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
钠式试剂	分析纯	上海源叶生物科技有限公司
无水乙醇	分析纯	洛阳市化学试剂厂

Table 2. Laboratory apparatus

表 2. 实验仪器

实验设备	型号	生产厂家
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9070A	上海精宏实验设备有限公司
电子分析天平	AF224	上海横平天平科学仪器有限公司
大功率 LED 光源灯(氙灯)	GEL-LED00-WL	北京中教金源科技有限公司制造
紫外可见光谱仪	T6 新世纪	美国 ThermoNicolet 公司制造
X 射线衍射仪	Ultima IV	日本理学有限公司
紫外可见分光光度计	Cary-5000	美国 ThermoNicolet 公司制造
磁力搅拌器	ZNCL-GS130*70	郑州郑升仪器设备有限公司
离心机	AXTG16G	盐城市安信实验有限公司

2.2. 催化剂的制备

g-C₃N₄ 的制备

取 5.00 g 的三聚氰胺置于坩埚中, 放在马弗炉内, 以 5°C/min 的升温速度升温至 550°C, 高温煅烧 4 h, 所得样品记为 g-C₃N₄-0。采用水热—煅烧法制备 g-C₃N₄ [11]。具体操作如下: 分别取 5.00 g 三聚氰胺于三个 500 mL 的烧杯中, 加入 300 mL 的去离子水, 在 90°C 下充分搅拌至溶解, 转移到 500 mL 的高压反应釜中, 于 180°C 下分别水热 4 h、8 h、12 h。冷却至室温后, 减压抽滤, 然后将所得样品放入烘箱中干燥。将干燥后的三份样品放置于马弗炉中, 以 5°C/min 的升温速度升温至 550°C, 高温煅烧 4 h, 所得产物分别记为 g-C₃N₄-Y (Y = 4、8、12, 其中 Y 为三聚氰胺水热时间)。

取 0.50 g 的 g-C₃N₄ 以及一定量的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 于 100 mL 烧杯中加入 12 mL 去离子水和 28 mL 乙二醇, 在 60°C 下搅拌均匀后加入一定量的 KX(KI、KBr、KCl), 继续搅拌 1 h, 转入到高压反应釜中, 于 180°C 下水热 2 h, 冷却至室温后, 进行减压抽滤, 将所得样品入到烘箱中于 60°C 下进行干燥, 干燥后的

产品即为 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Y/BiOX}$ 复合催化剂。

2.3. 氨氮浓度标准曲线绘制

在 100 mL 容量瓶用 0.1 M Na_2SO_4 配置氨氮浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的氯化铵溶液。再用移液管量取 1 mL 的上述溶液放入 100 mL 容量瓶中，用 0.1 M Na_2SO_4 溶液配置氨氮浓度为 0.01 mg/mL 的标准溶液。

取上述标准溶液分别置于 8 个 50 mL 的容量瓶中用 0.1 M 的 Na_2SO_4 溶液定容，使 8 个溶液的氨氮浓度分别为 $0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.8 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $1.2 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $1.6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $2.0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ [12]。根据国标，分别在 8 个容量瓶中先各加入 1 mL 的酒石酸钾钠溶液和 1 mL 的钠氏试剂，摇匀，静置 20 min，用紫外分光光度计，测定 8 个溶液在 420 nm 处的吸光度。以氨氮浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。如图 1 所示，标准曲线的拟合方程：

$$y = 0.22043x + 0.04153, R^2 = 0.998$$

式中：x——为氨氮浓度($\mu\text{g/mL}$)；

y——为吸光度；

R^2 ——为标准曲线的方差。

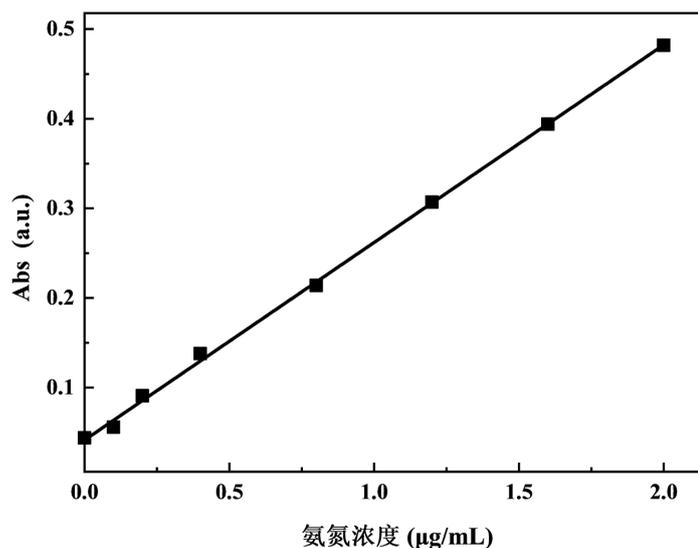


Figure 1. Ammonia nitrogen concentration standard curve

图 1. 氨氮浓度标准曲线

2.4. 催化剂固氮测定

本文采用空气固氮[13]来检测催化剂的固氮性能。具体方法如下：先称取 0.2 g 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{/BiOX}$ 复合催化剂放入光催化固氮反应器中，再加入 200 mL 的 0.789 g/L 乙醇水溶液，将反应器连接到光催化反应系统，打开冷却循环水以保证反应温度恒定，调节转速，打开空气泵，向反应溶液中通入空气，先暗反应 30 min。30 min 后，用滴管取 10 mL 的溶液于离心管中，然后打开 LED 大功率光源，在光照下每隔 20 min 取一次样，每次取 10 mL。取样结束后，将 6 支装有样品溶液的离心管放入到离心机中，调整转速为 12,000 r/min，离心十分钟。离心后，取上清液依次放入新的离心管中，重复上述操作。

向离心两次后溶液中依次注入 4 滴酒石酸钾钠溶液和 4 滴钠氏试剂，静置 10 min 后，用紫外吸收光谱仪器检测吸光度，设定吸收波长为 420 nm，用去离子水进行校零后，按时间顺序依次检测样品溶液的

吸光度, 然后根据标准曲线计算 NH_4^+ 的浓度。

2.5. 催化剂表征

对催化剂进行 XRD 表征: 使用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(日本理学有限公司生产), 采用波长为 0.15418 nm 的 $\text{CuK}\alpha$ 射线进行扫描, 在管电流和管电压分别为 40 mA、40 kV 的条件下以及 2θ 为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 扫描范围内在对催化剂样品进行检测。对催化剂进行紫外可见漫反射表征: 使用美国 Thermo Nicolet 公司生产的 T6 新世纪型紫外可见波谱仪在扫描波长 200~800 nm、扫描速度 $600 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下对样品进行扫描, 测定其光吸收性能。对催化剂进行电化学表征: 使用上海辰华公司生产的 CHI-600E 型电化学工作站, 先用 OCPT 测定 20 s 内的电压变化, 取 10 s 时的电压用 IMP-AC 和 IMPE 分别测定样品的阻抗和莫特-肖特基。

3. 结果与讨论

3.1. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 前驱体水热时间的影响

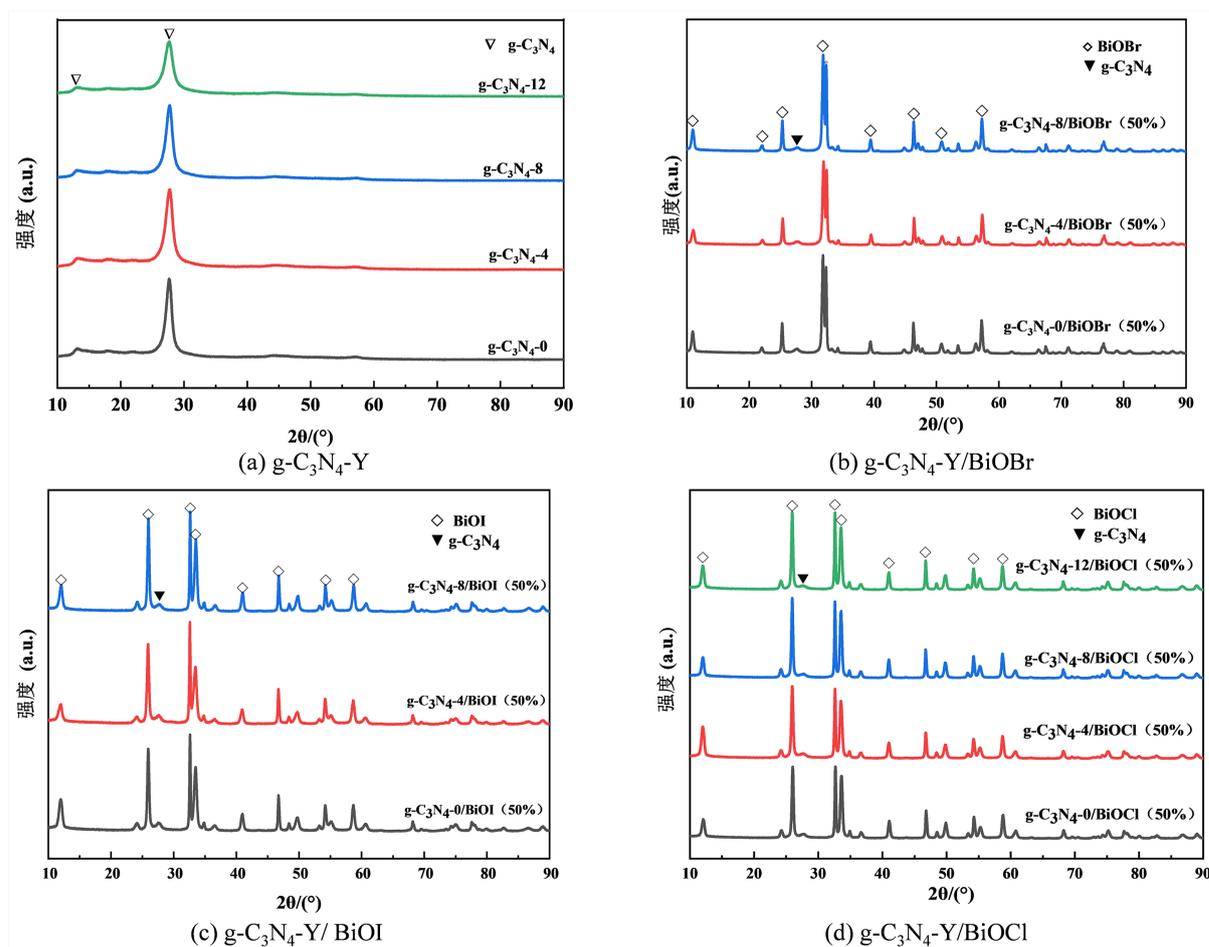


Figure 2. XRD patterns of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOX}$ composites prepared at different hydrothermal times

图 2. 不同水热时间制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合 BiOX 的 XRD 谱

图 2 给出了不同水热时间制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合 BiOX 的 XRD 图。从图 2(a)可以看出, 经过不同水热时间处理的三聚氰胺煅烧出来的样品在 2θ 为 13° 、 27.6° 左右都有明显的特征峰, 这两个位置峰为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$

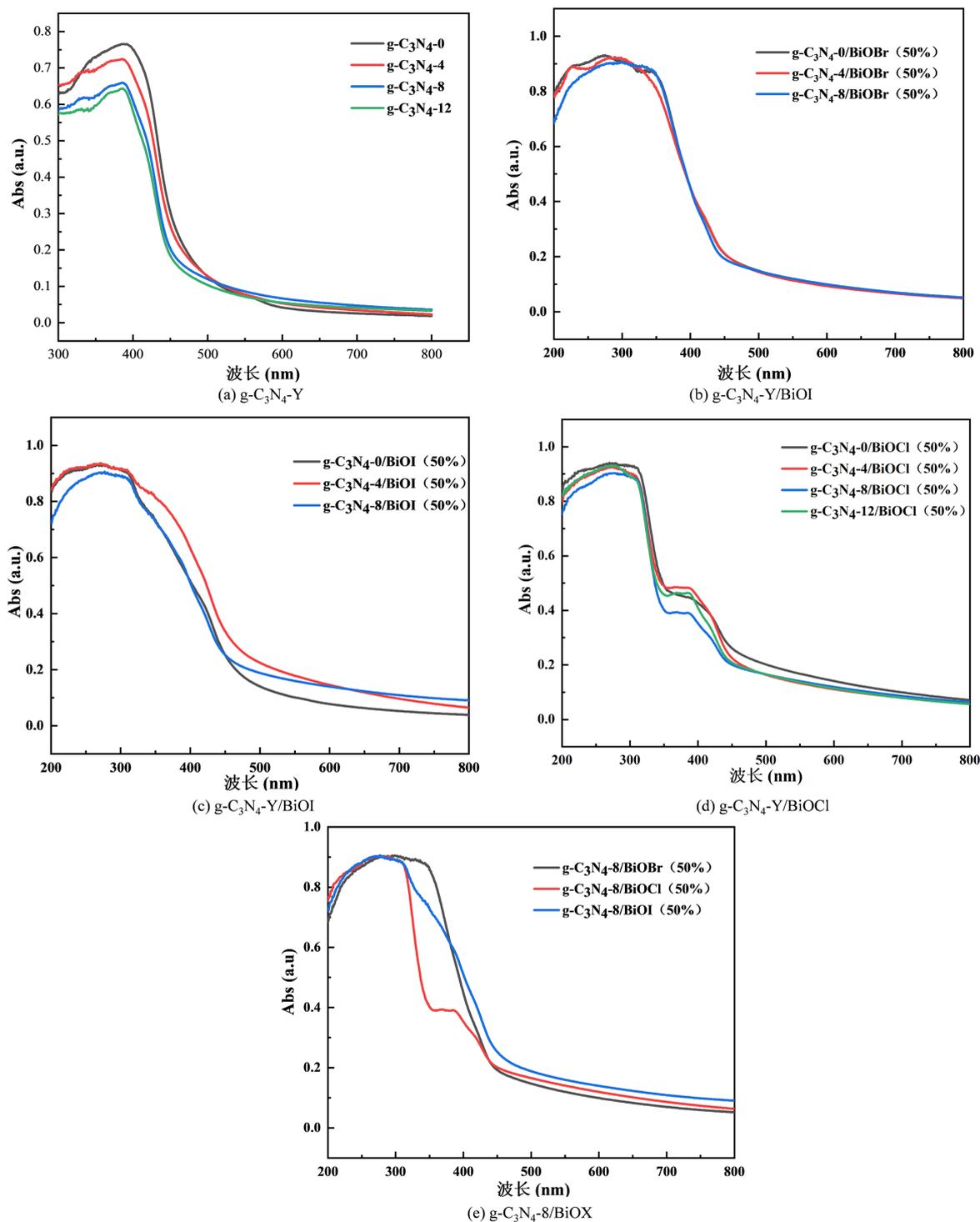


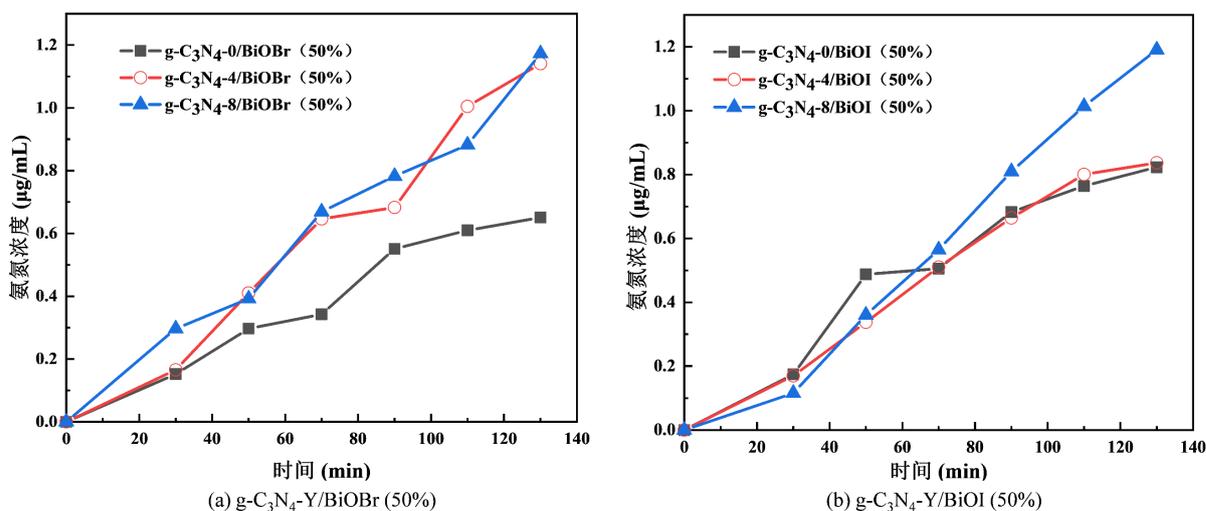
Figure 3. UV-visible diffuse reflectance of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOX}$ composites prepared at different hydrothermal times
图 3. 不同水热时间制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOX}$

的衍射峰。但是随着三聚氰胺水热时间的增加，两处特征峰强度有所降低。尤其是经过 12 h 水热处理的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的峰强度降低最为明显。造成这种情况的原因可能是水热处理时破坏了三聚氰胺空间结构从而导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 空间结构也发生了改变，使其特征峰强度有所降低。同时水热过程中可能改变了三聚氰胺的分

子间距, 导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 堆叠程度有所变化, 造成特征峰半宽高增加[14]。由图 2(b)可知, 不同水热时间的前驱体制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合 BiOBr 催化剂的特征峰的位置基本一致, 2θ 为 10.9° 、 22° 、 25.3° 、 31.9° 、 32.3° 、 39.3° 、 46.3° 、 50.8° 、 57.3° 为 BiOBr 的衍射峰, 2θ 为 27.6° 处的特征峰为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的衍射峰。由图 2(c)可以发现, 不同水热时间的前驱体制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合 BiOI 催化剂的特征峰的位置基本一致, 2θ 为 12° 、 26° 、 32.7° 、 33.5° 、 41° 、 46.7° 、 54.2° 、 58.7° 处的特征峰为 BiOI 的衍射峰, 2θ 为 27.6° 处为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的衍射峰。由图 2(d)可以发现, 不同水热时间的前驱体制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合 BiOCl 催化剂的特征峰的位置基本一致, 2θ 为 12° 、 25.9° 、 32.5° 、 33.5° 、 41° 、 46.7° 、 54.2° 、 58.7° 的特征峰为 BiOCl 的衍射峰, 2θ 为 27.6° 处为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的衍射峰。

图 3 为不同水热时间制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合 BiOX 的紫外-可见漫反射图。图 3(a)给出了不同水热时间制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的紫外可见漫反射图。可以看出, 随着三聚氰胺水热时间的增加, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 吸收波长向短波区移动, 发生蓝移。图 3(b)为不同水热时间制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合 BiOBr 的紫外可见漫反射图。可以看出, 不同水热时间制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合 BiOBr 光催化剂的吸收光谱基本重叠说明复合后三种催化剂的吸光性能接近。图 3(c)给出了不同水热时间制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合 BiOI 的紫外可见漫反射图。可以看出, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -4 复合 BiOI (50%) 催化剂吸收波长相对另两种催化剂向长波区移动。图 3(d)给出了不同水热时间制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合 BiOCl 的紫外可见漫反射图。可以看出, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}$ 复合催化剂在可见光区有两个吸收带边, 其中 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}$ 复合催化剂在 $300\sim 400\text{ nm}$ 内的吸收光谱形状相对而言较为陡峭, 且四种复合催化剂在此范围内吸收光谱基本重叠; 而在 $400\sim 450\text{ nm}$ 内 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}8/\text{BiOCl}$ (50%) 的吸光强度明显低于其他三种催化剂。随着水热时间的增加, 在此范围内吸收波长逐渐蓝移, 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 性能趋势相同。图 3(e)给出了 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}8/\text{BiOX}$ 的紫外可见漫反射图。可以看出, 三个催化剂中 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}8/\text{BiOCl}$ (50%) 催化剂的吸收光的波长最短。

图 4 给出了不同水热时间的前驱体制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合 BiOX 的固氮性能图。从图 4(a)、图 4(b)、图 4(c)三个图中可以看出, 当 BiOX 的质量分数 50% 时, 三种卤氧化铋(BiOBr 、 BiOI 、 BiOCl) 分别与 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}8$ 复合而成的催化剂的光催化固氮性能均是最好的。结合上述表征, 在相同条件下, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}8$ 复合 BiOX 吸收波长都有蓝移趋势, 波长短, 光子的能量高, 易活化 N_2 分子。因此, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}8$ 复合 BiOX 光催化剂的固氮性能最好。从图 4(d)可以看出, 相同质量分数的 BiOX 复合 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}8$, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}8$ 复合 BiOCl (50%) 的催化剂的光催化性能最好。三个催化剂中 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}8$ 复合 BiOCl (50%) 的催化剂的吸收光的波长最短, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}8$ 复合 BiOCl (50%) 催化剂固氮性能最佳。



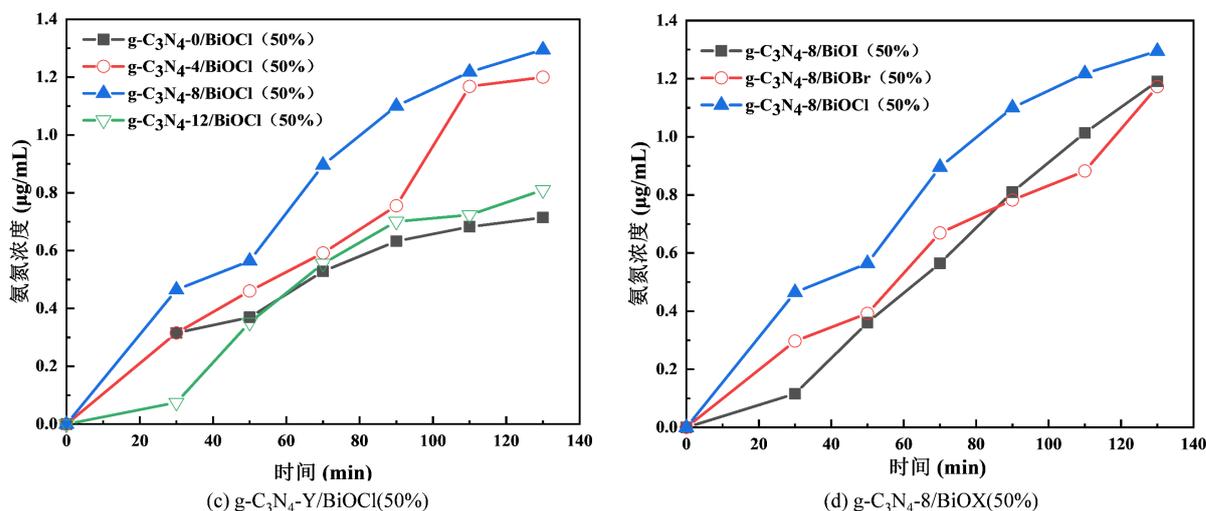


Figure 4. Nitrogen fixation performance of g-C₃N₄/BiOX composites prepared at different hydrothermal times
图 4. 不同水热时间制备的 g-C₃N₄/BiOX 的固氮性能

3.2. BiOX (Cl, Br 和 I)种类影响

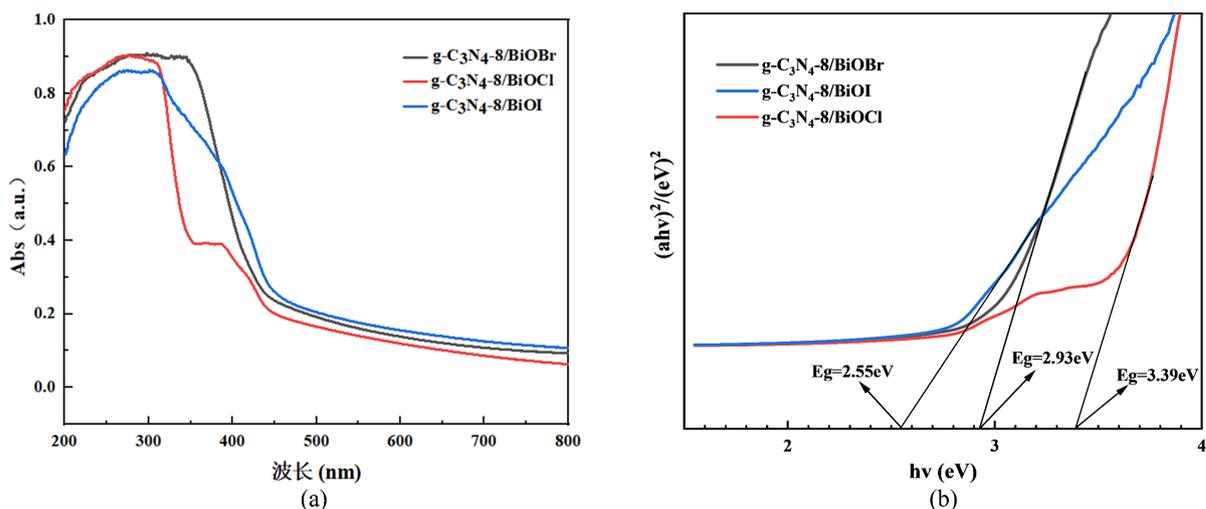


Figure 5. UV-Vis diffuse reflectance (a) and band gap (b) of g-C₃N₄-8/BiOX

图 5. g-C₃N₄-8/BiOX (50%) 光催化剂的紫外 - 可见漫反射图(a)和能带隙图(b)

图 5(a)给出了 g-C₃N₄-8 复合等物质的量的 BiOX 光催化剂的紫外-可见漫反射图。可见, g-C₃N₄-8/BiOCl 具有双吸收带边, 相较于 g-C₃N₄-8/BiOI 与 g-C₃N₄-8/BiOBr 的吸收波长, 其吸收波长向短波区移动。图 5(b)给出了 g-C₃N₄-8 复合等物质的量的 BiOX 光催化剂的能带隙图。可以看出, g-C₃N₄-8/BiOCl、g-C₃N₄-8/BiOBr、g-C₃N₄-8/BiOI 的能带间隙分别是 3.39 eV、2.93 eV、2.55 eV, 其中 g-C₃N₄-8/BiOCl 的能带间隙最大, g-C₃N₄-8/BiOI 的能带间隙最小。

图 6 给出了 g-C₃N₄-8 复合等物质的量的 BiOX 的固氮性能图。可以看出, g-C₃N₄-8/BiOCl、g-C₃N₄-8/BiOBr 和 g-C₃N₄-8/BiOI 三种催化剂中, g-C₃N₄-8/BiOCl 光催化剂的固氮性能最好。根据上述表征, g-C₃N₄-8/BiOCl 催化剂在三种复合催化剂中固氮性能最好的原因可能是其吸收波长较短, 波长越短能量越高, 能带间隙大, 光催化固氮性能更好。

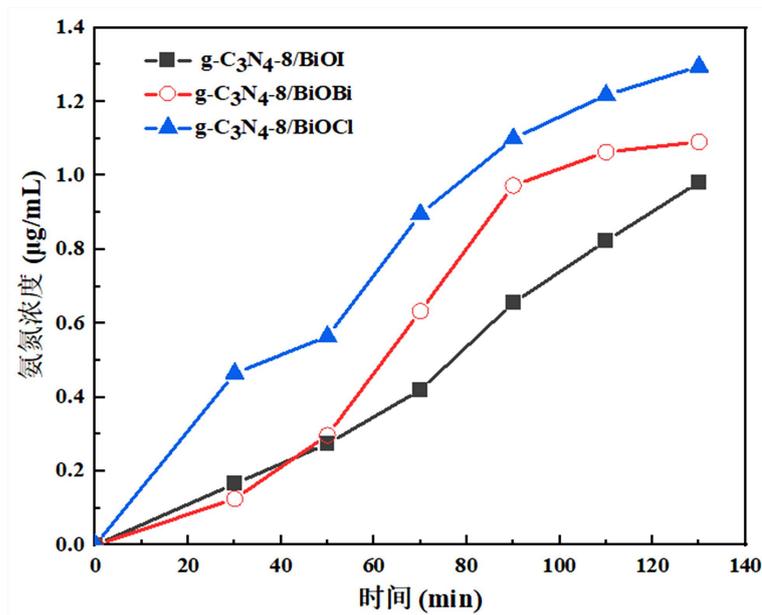


Figure 6. Nitrogen fixation performance plot of g-C₃N₄-8 composited with equimolar BiOX

图 6. g-C₃N₄-8 复合等物质的量的 BiOX 复合的固氮性能图

3.3. BiOCl 含量影响

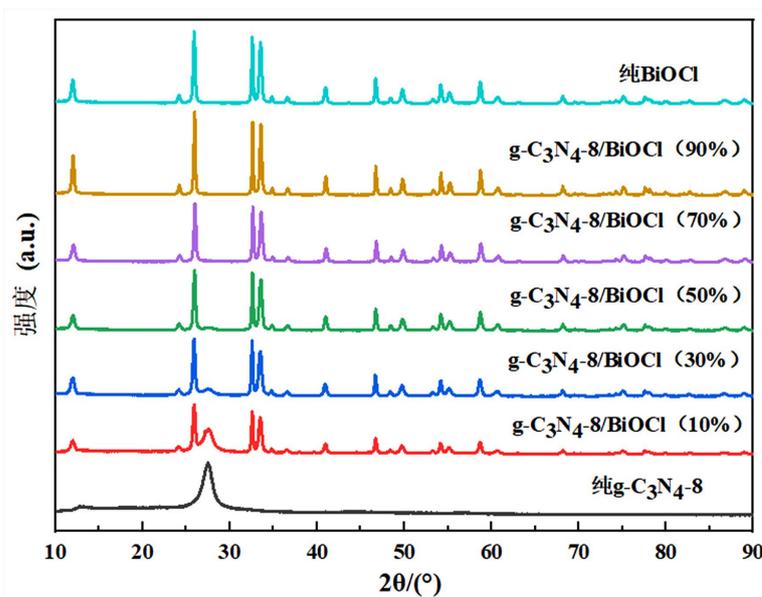


Figure 7. XRD plots of g-C₃N₄-8 catalyst with different BiOCl content

图 7. 不同含量的 BiOCl 复合 g-C₃N₄-8 的 XRD 图

图 7 给出了不同含量的 BiOCl 复合 g-C₃N₄-8 的 XRD 图。可以看出，随着复合催化剂中 BiOCl 含量的增加，g-C₃N₄-8 特征峰强度逐渐减弱。尤其是 BiOCl 的质量分数为 70%、90% 的复合催化剂中，g-C₃N₄-8 在 XRD 中的特征峰已经基本消失。这可能是由于 BiOCl 对 g-C₃N₄-8 起到了分散作用，使 g-C₃N₄-8 晶体颗粒变小，低于 XRD 的检出限。

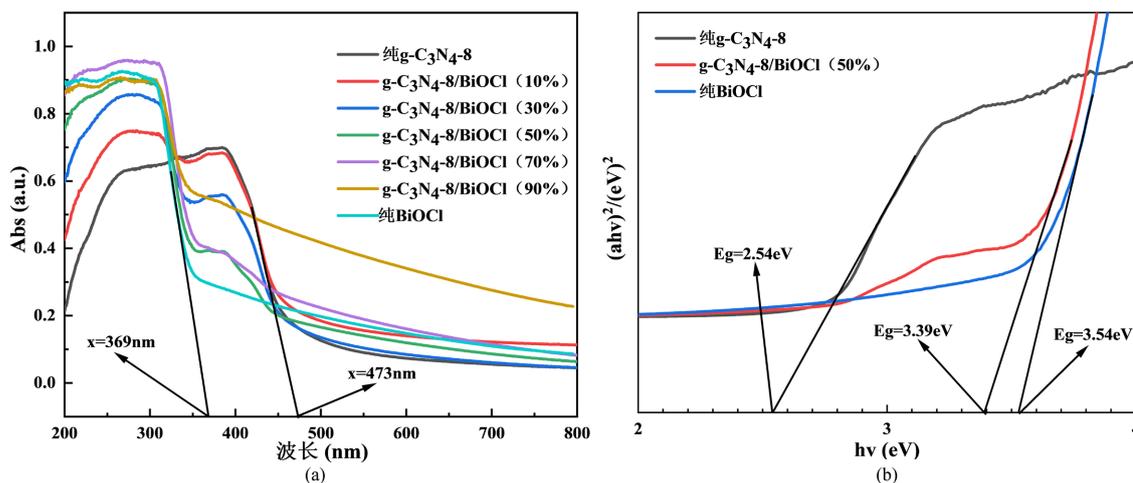


Figure 8. UV-Vis diffuse reflectance (a) and band gap (b) of g-C₃N₄-8 catalyst with different BiOCl content
图 8. 不同含量的 BiOCl 复合 g-C₃N₄-8 光催化剂的紫外 - 可见漫反射图(a)和能带隙图(b)

图 8(a)给出了 g-C₃N₄-8 复合不同含量的 BiOCl 光催化剂紫外 - 可见漫反射图。可见, 纯 g-C₃N₄-8 的吸收波长阈值在 473 nm 左右, 说明其在可见光范围内有较好的吸光性能。纯 BiOCl 的吸收波长阈值在 369 nm 左右, 说明其在可见光区几乎无吸收。在可见光范围内, 随着 BiOCl 含量的增加, g-C₃N₄-8/BiOCl 催化剂的吸光性能逐渐减小, 波长逐渐蓝移。g-C₃N₄-8/BiOCl (50%) 催化剂的吸光性能适中, 吸光范围主要在可见光范围内。再增加 BiOCl 含量, 吸光性能又逐渐增加, 345~466 nm 处的吸收带逐渐消失。g-C₃N₄-8/BiOCl (90%) 催化剂吸光性能又达到极值。但纯的 BiOCl 的光吸收性能最差。

图 8(b)给出了不同含量的 BiOCl 复合 g-C₃N₄-8 光催化剂的能带隙图。可以看出, BiOCl、g-C₃N₄-8、g-C₃N₄-8/BiOCl (50%) 的禁带宽度分别为 2.54 eV、3.54 eV、3.39 eV, g-C₃N₄-8/BiOCl (50%) 催化剂的禁带宽度正好位于 BiOCl 与 g-C₃N₄-8 之间, 复合催化剂带隙宽度适中, 不但有利于光生电子的跃迁, 而且有利于光生电子与空穴的分离, 进而提高了 g-C₃N₄-8/BiOCl (50%) 光催化剂的固氮性能。

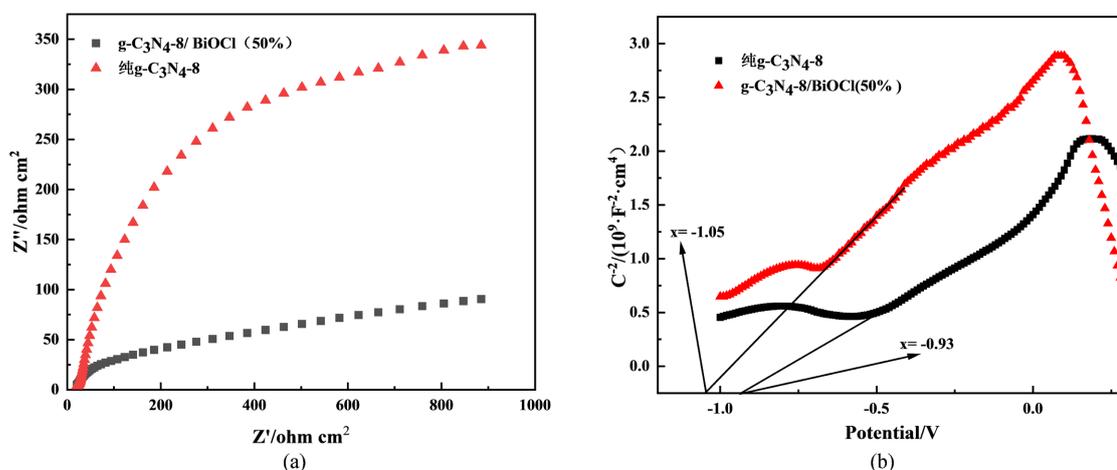


Figure 9. EIS diagram (a) and Mott-Schottky diagram (b) of g-C₃N₄-8 catalyst with different BiOCl content
图 9. 不同含量的 BiOCl 复合 g-C₃N₄-8 催化剂的 EIS 图(a)和莫特 - 肖特基图(b)

图 9(a)给出了不同含量的 BiOCl 复合 g-C₃N₄-8 催化剂的 EIS 图。可以看出, g-C₃N₄-8/BiOCl (50%) 复合催化剂的圆弧半径小于纯 g-C₃N₄-8 的圆弧半径, 表明 g-C₃N₄-8/BiOCl (50%) 催化剂的电荷转移的电阻

减小, 光生电子转移速率快于纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}$ 的。这表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOCl}$ (50%) 催化剂表面电荷迁移能力强, 有利于光生电子在催化剂表面的传导, 促进了光生电子空穴分离[15]。图 9(b) 给出催化剂的莫特 - 肖特基图。可以看出, 纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOCl}$ (50%) 平带电位分别为 -0.93 V 、 -1.05 V , 可知 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOCl}$ (50%) 复合催化剂的平带电位小, 其还原能力强, 易给出电子, 填充到氮气分子的反键轨道中去, 使氮气分子更易活化。

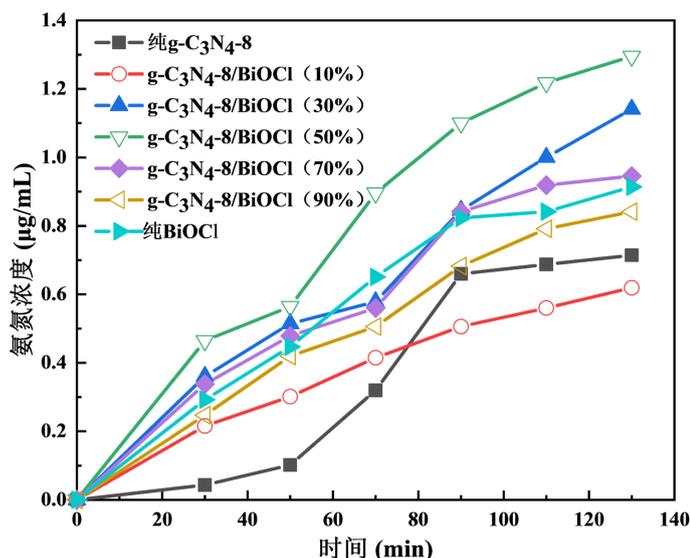


Figure 10. Nitrogen fixation performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}$ catalyst with different BiOCl content

图 10. 不同含量的 BiOCl 复合 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}$ 的固氮性能图

图 10 给出不同含量 BiOCl 复合 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}$ 光催化剂的固氮性能图。可以看出, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOCl}$ (50%) 光催化剂有最好的光催化固氮性能, 催化剂 TOF 值为 $9.92\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。结合上述表征可知, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOCl}$ (50%) 光催化固氮性能最佳有以下四个方面的原因: (1) $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOCl}$ (50%) 光催化剂的吸光范围主要在可见光区, 吸收光的波长较短, 光子能量高, 易活化氮气分子; (2) $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOCl}$ (50%) 光催化剂的带隙适中; (3) $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOCl}$ (50%) 光催化剂的阻抗较小, 表面电荷迁移能力强, 有利于光生电子在催化剂表面的传导, 促进了光生电子空穴分离; (4) $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOCl}$ (50%) 复合催化剂的平带电位小, 其还原能力强, 易给出电子, 填充到氮气分子的反键轨道中去, 使氮气分子更易活化。

4. 结论

(1) 三聚氰胺经过不同水热时间后制备而成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合 BiOX 的催化剂中, 水热 8 h 后制备而成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}$ 复合 BiOX 的光催化固氮性能最佳。在相同条件下, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOX}$ 吸收波长最短, 吸收光子的能量最高, 易活化 N_2 分子。 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOCl}$ (50%) 催化剂的吸收光的波长又比 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOBr}$ (50%) 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOI}$ (50%) 都短, 因此前者的固氮性能比后两者都高。

(2) $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOCl}$ 催化剂吸收波长较短, 波长越短能量越高, 能带间隙大, 光催化固氮性能比 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOBr}$ 催化剂和 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOI}$ 催化剂性能好。

(3) $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-8}/\text{BiOCl}$ (50%) 光催化剂的吸光范围主要在可见光区, 带隙适中, 阻抗较小, 平带电位小, 表面电荷迁移能力强, 光生电子易在催化剂表面的传导, 光生电子与空穴易分离, 还原能力强, 易给出电子, 填充到氮气分子的反键轨道中去, 易活化氮气分子, TOF 值达到了 $9.92\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

基金项目

国家级大学生创新创业训练计划项目(202512949005), 郑州师范学院大学生科研创新项目(2025003), 郑州师范学院大学生创新创业训练计划项目(DCY2024010)。

参考文献

- [1] 梁慧君, 李德生, 张隼豪, 等. ZIF-8 修饰同质异相结 TiO₂ 的光催化固氮性能研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2024, 52(1): 116-124.
- [2] 葛建华, 张万, 丁修龙, 等. S 掺杂 BiOBr 的制备及其光催化固氮性能研究[J]. 分子催化, 2022, 36(3): 245-252.
- [3] 高晓明, 尚艳岩, 刘利波, 等. Cd 掺杂 δ -Bi₂O₃ 纳米片的制备及其光催化固氮性能[J]. 无机化学学报, 2019, 35(4): 580-588.
- [4] 陈伟杰, 花开慧, 雷鸣, 等. 多孔陶瓷负载 Ce-TiO₄ 光催化降解印染废水研究[J]. 人工晶体学报, 2024, 53(1): 170-180.
- [5] 邱小魁, 张若凡, 王小燕, 等. 竹茹丝炭负载钨催化剂光催化氨硼烷水解产氢研究[J]. 无机盐工业, 2023, 55(10): 153-158.
- [6] 陶雨, 欧鸿辉, 雷永鹏, 等. 单原子催化剂在光催化二氧化碳还原中的研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2022, 43(5): 143-154.
- [7] 毛成梁, 张礼知. 基于表面氧空位的光催化固氮材料[J]. 中国材料进展, 2019, 38(2): 83-90.
- [8] 关元昊, 白金, 胡绍争, 等. 微波法合成磷掺杂石墨相氮化碳催化剂及 n- π^* 电子跃迁对其光催化固氮性能的影响[J]. 分子催化, 2022, 36(2): 180-189.
- [9] 孙明禄, 李解元, 董帆. Bi 系光催化材料结构调控方法及其在环境能源领域的应用研究进展[J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(5): 17-25.
- [10] 田野, 闫哲, 刘建新, 等. RuO₂/BiOCl 复合光催化剂的制备及其固氮性能研究[J]. 人工晶体学报, 2023, 52(10): 1872-1879.
- [11] 刘月琴, 王海涛, 郭建峰, 等. 不同形貌 g-C₃N₄ 光催化剂的制备及性能[J]. 材料导报, 2024, 38(4): 55-61.
- [12] 刘国栋. Fe-MOFs 及其衍生物催化剂的制备和电催化固氮性能研究[D]: [硕士学位论文]. 银川: 宁夏大学, 2022.
- [13] 王辉, 李士君, 王梅, 等. 载银 g-C₃N₄(I)/g-C₃N₄(II) 同素异质结催化剂的制备及光催化固氮产氨性能[J]. 材料导报, 2018, 32(20): 3496-3503.
- [14] 王晓辉, 李靖. 无机碱溶液水热调控 g-C₃N₄ 形貌及光催化性能的研究[J]. 现代盐化工, 2016, 43(4): 1-5.
- [15] 余关龙, 李培媛, 杨凯, 等. Fe³⁺ 掺杂 BiOCl 光催化剂降解盐酸四环素的性能[J]. 材料学报, 2023, 40(11): 6182-6193.