

铁掺杂氮化碳/BiVO₄ 构建 Z 型光催化全解水

刘智焯, 戚荣杰, 罗皓霖, 叶 朕, 江 治*, 上官文峰

(上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘要: 采用气相挥发法在聚合物氮化碳 (PCN) 结构中引入了适量的铁 (Fe) 掺杂组分, 成功制备出具有可调 Fe 掺杂浓度的 PCN 半导体光催化剂, 其中 0.55% (w) Fe 掺杂的 PCN 析氢催化活性 ($410 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) 为原始 PCN 的 2.6 倍并通过 XRD、UV-Vis、PL、XPS、SEM 等表征阐明了 Fe 掺杂对 PCN 的影响和作用机理。同时调控钽酸铋的生长环境 (配合剂、水热时间、pH) 合成了具备不同形貌的钽酸铋 (BiVO₄), 进一步成功合成了暴露 {010} 和 {-121} 晶面的十面体 BiVO₄。Z 型体系中还原和氧化过程分离, 可以在不同催化剂上分别进行氧化还原反应, 能够有效抑制逆反应的发生, 同时拓宽光催化材料的设计和选择的可能性。以 PCN 作为产氢端催化剂, 十面体 BiVO₄ 作为产氧端催化剂, 以 Fe³⁺/Fe²⁺ 作为离子对构建了 Z 型体系实现了光催化全解水。其中 0.55% Fe 掺杂的 PCN-Fe/BiVO₄ 表现出了更优异的光催化活性, 全解水的产氢性能比未改性的 PCN/BiVO₄ 提升近一倍, 进一步验证了气相挥发法掺杂 Fe 改性策略的有效性。这种基于催化剂 (氮化碳) 性质的掺杂改性方法对于催化剂的优化和设计以及构建 Z 型光催化全解水体系的探索具备一定的借鉴意义。

关键词: 氮化碳; 铁掺杂; 钽酸铋; Z 型体系; 光催化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.02.003

随着化石燃料在社会生活和工业快速发展中大量消耗和使用, 引发了能源危机以及全球环境问题。降低对不可再生能源的依赖以及减少化石燃料燃烧产生的二氧化碳等气体排放, 已成为了全球共识。利用可再生资源, 尤其是太阳能, 大规模生产“零碳”清洁能源—氢气, 有利于维护生态环境的可持续发展, 缓解能源危机^[1]。实践证明, 基于半导体材料的光催化分解水技术是将太阳能转化为氢能最有前途的方法之一, 是应对未来能源挑战极具吸引力的手段^[2-5]。Z 型光催化剂可以选择带隙较窄的半导体光催化剂构建, 具有空间上分离的氧化还原活性位点和驱动光催化反应的优异氧化还原能力, 同时拓宽催化材料的光吸收范围, 提高光催化效率^[6-7], 已成为光催化的关注热点。

钽酸铋 (BiVO₄) 因其带隙小、分散性好、无毒、耐腐蚀以及在可见光下具有优异的光催化效果等突出特点被广泛研究, 具有四方白钨矿 (s-t)、单斜白钨矿 (s-m) 和四方锆石 (z-t) 3 种晶相结构, 其中单斜相 BiVO₄ 被认为具有更优异的光催化活性^[8-10]。目

前单斜相 BiVO₄ 已经报道了多种不同形态, 如介孔^[11]、椭球^[12]、纳米片^[13] 等, 其催化活性与光催化剂的粒径、结晶度和形貌密切相关。其中具有特定 {040} 和 {011} 暴露表面构型的 BiVO₄ 晶体已被证明存在光生电荷空间分离特性, 并展现出优异的光催化析氧活性^[14-16], 但关于不同晶面间构建的精细控制合成条件仍有待探索。无机半导体材料氮化碳 (PCN) 因其成本低、合成简单, 且具备无毒、可见光响应以及热化学稳定性等优点而备受关注^[17-18]。锌、钴、镍、钛和铜等过渡金属离子可以掺杂到 C₃N₄ 中, 能有效改变 C₃N₄ 表面的电荷分布, 提高载流子迁移率并增强对光的吸附^[19-21]。对于碱金属离子, 如 K⁺ 和 Na⁺, 可诱导不同插层区域的不均匀空间电荷分布, 增加自由载流子浓度, 提高电荷重组率^[22]。聚合物氮化碳的出现为产氢端催化剂带来了研究机会, 但是仍存在许多问题。PCN 的结合能较高且结晶度较低, 因此很难分离光生电子-空穴对, 而且会出现光激发电荷载流子快速复合等问题^[23-24]。例如, 金属掺杂的氮化碳提高了 PCN 的可见光性能^[25-26], 然而过度掺杂

收稿日期: 2023-12-01; 修回日期: 2023-12-25。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 21872093); 国家重点研发计划项目 (No.2018YFB1502001)(National Natural Science Foundation of China (No. 21872093); National Key Research and Development Program of China (No.2018YFB1502001))。

作者简介: 刘智焯 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向为光催化, E-mail: liuzhixi1223@163.com (Liu Zhi-xi (1998-), male, master degree candidate, mainly engaged in research of photocatalysis, E-mail: liuzhixi1223@163.com)。

* 通信联系人, E-mail: zhijiang@sjtu.edu.cn。

的金属离子在 PCN 内部聚积, 可能成为空穴-电子对复合中心^[27-28], 对光催化材料的动力学性能起到消极影响. 先前的研究大多采用固相煅烧、后浸渍等途径来制备掺杂改性的 PCN 催化剂. 但传统的固相研磨合成方法, 难以引入具备合适可调浓度的缺陷. 后浸渍法的步骤通常比较繁琐, 且需要有机溶剂的配合才能达到较好的效果. 我们在课题组前期研究基础上^[29-30], 选用具有气相升华特性的金属源(二茂铁), 均匀地引入适量的可调浓度缺陷, 并探究其光催化析氢反应构效关系. 之后探索合成了形貌规则, 高比例还原和氧化晶面暴露的十面体 BiVO₄, 并进一步与 PCN 构建了 Z 型体系, 成功实现了光催化全分解水.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

所有化学品都是购买直接使用, 未经进一步纯化. 其中, 尿素(分析纯)、硝酸(65.0%~68.0%) 来自国药集团化学试剂有限公司, 二茂铁(分析纯) 购至伊诺凯科技有限公司, 硝酸铋(99%+)、乙酸(≥99.8%) 购至泰坦科技股份有限公司, 偏钒酸铵(99.95%)、EDTA-2Na(99.999%) 来自麦克林生化科技股份有限公司, 氢氧化钠(≥99.8%)、SDBS(95%) 来自阿拉丁生化科技股份有限公司. 实验过程中全部使用超纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm).

氮化碳 PCN 制备: 原始 PCN 样品通过传统尿素热解的方法制备^[29]. 掺杂 Fe 改性的 PCN 样品采用气相挥发法合成, 将 10 g 尿素放至坩埚底部, 放有一定量二茂铁的石英舟放置在坩埚中, 采用铝箔包裹保证其气密性. 以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率加热到 550 °C, 恒温 4 h. 使用超纯水以及 0.1 mol·L⁻¹ 稀盐酸洗去自然冷却后样品的表面杂质, 在 80 °C 烘箱中烘干 12 h, 得到最终样品 PCN-ori. 根据使用的前驱体二茂铁的量(10、20、50、100 和 200 mg), 上述气相法掺杂 Fe 改性的样品以 PCN-Fe-x (x=1、2、3、4、5) 来命名.

十面体钒酸铋的控制合成: 钒酸铋合成采用沉淀-水热法. 步骤如下: 将 5 mmol Bi(NO₃)₃ 溶于 20 mL 2 mol·L⁻¹ 硝酸中形成溶液 A, 同时将 5 mmol NH₄VO₃ 溶于 20 mL mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液中形成溶液 B. A、B 溶液混合均匀后分别加入适量配合剂, 搅拌 1 h, 并调节溶液 pH, 最后在 180 °C 的温度下用高压水热釜水热反应一定时间获得合成样品. 将合成样品离心、洗涤后在 60 °C 温度下干燥 10 h,

得到最终样品. 根据合成过程中使用的配合剂(1 mL 乙酸, 1 mL EDTA-2Na, 0.72 mmol SDBS), 溶液 pH (0.75、0.75、7.0) 和水热时间(24、24、1.5 h) 的不同, 分别将样品命名为 BiVO₄-d、BiVO₄-p、BiVO₄-n.

助催化剂负载: 采用光沉积法合成负载 1% Pt (w) 助催化剂的 PCN 光催化剂, 称取 100 mg PCN 样品加入一定量的 H₂PtCl₆ 溶液, 光照 6 h, 抽滤、烘干后收集得到负载 Pt 助催化剂后的 PCN 样品.

1.2 材料表征

XRD 测试在德国布鲁克公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上完成. 使用 Shimadzu UV-2450 紫外可见吸收光谱仪获得紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS). 形貌通过 Telos F200X G2 型场发射透射电镜和 RISE-MAGNA 拉曼图像-扫描电子显微镜联用仪完成 TEM 和 SEM 测试. X 射线光电子能谱相关测试通过 AXIS UltraDLD 型 X 射线光电子能谱仪(日本岛津 Kratos) 完成, 测试过程中使用 Mg Kα 作为激发源, 运行功率为 300 W. 荧光光谱(photoluminescence spectroscopy, PL) 由爱丁堡公司的 FLS1000 型稳态瞬态荧光光谱仪测试获得. 利用美国 Thermo 公司 iCAP6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES) 测试得到金属元素的含量.

1.3 光催化活性测试

光催化反应产物使用在线 GC-7920 气相色谱仪对产物进行定量分析. 产氢活性测试中, 将 0.1 g 光催化剂、100 mL 20% (体积分数) TEOA 溶液依次加入自制的反应器中, 置于氙灯下, 进行光催化反应, 光催化反应时间为 1 h. Z 型全解水活性测试中, 将 50 mg Pt/PCN、25 mg BiVO₄ 催化剂添加到 50 mmol FeCl₂ 溶液中. 将悬浮液彻底脱气, 然后用 300 W 的氙灯照射溶液, 光催化反应时间为 3 h.

2 结果与讨论

2.1 催化剂形貌与结构表征

不同浓度 Fe 掺杂改性的 PCN 样品 XRD 结果如图 1(a) 所示, 未经修饰的 PCN-ori 样品在 27.2° 处有较强的衍射峰, 该衍射峰对应共轭芳香族体系层间的堆叠结构, 即 PCN 材料的 (002) 衍射峰^[31]. 在 12.8° 处附近出现较弱的衍射峰, 对应于 PCN 材料的 (100) 衍射峰, 代表 PCN 的层内 C₆N₇ 重复结构单元. 在较低浓度 Fe 掺杂的情况下, 改性 PCN 样品的晶体结构未发生明显变化. 随着 Fe 掺杂浓度的增加, (100) 和 (002) 峰的 FWHM 增大、衍射峰强度减弱且略向低衍射角方向偏移, 这表明掺杂的 Fe 与

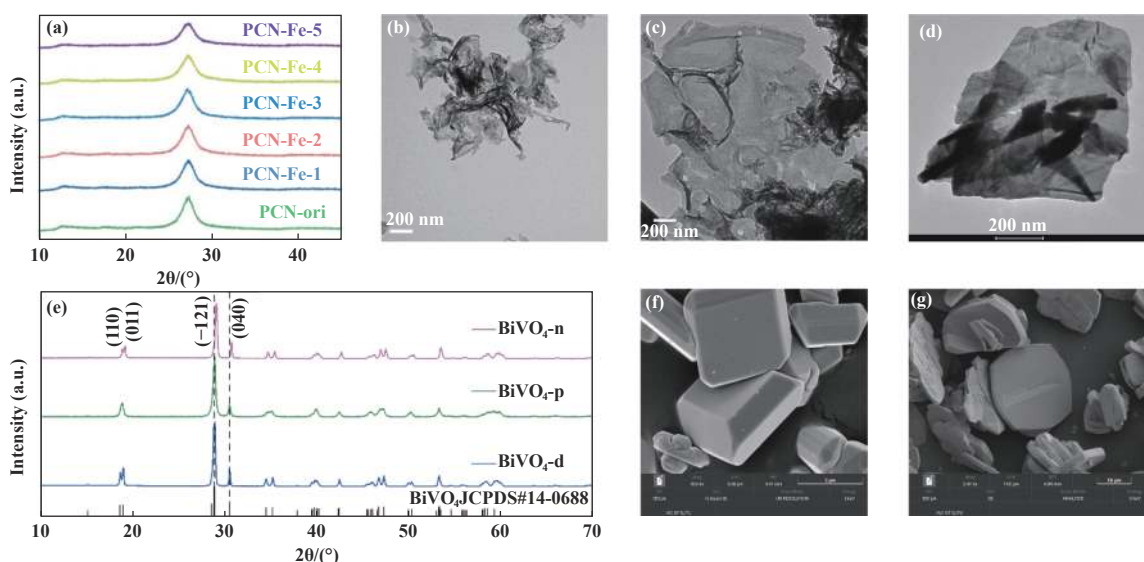


图 1 (a) 不同浓度铁掺杂改性的 PCN 样品的 XRD 图谱; (b) PCN-ori 样品的 TEM 图; (c) 铁掺杂改性后 PCN 样品的 TEM 图; (d) $\text{BiVO}_4\text{-n}$ 样品的 SEM 图; (e) BiVO_4 样品的 XRD 图谱; (f) $\text{BiVO}_4\text{-d}$ 样品的 SEM 图; (g) $\text{BiVO}_4\text{-p}$ 样品的 SEM 图

Fig.1 (a) XRD pattern of PCN samples modified with different concentrations of iron doping; (b) TEM pattern of pristine PCN sample; (c) TEM pattern of PCN-Fe-3; (d) SEM pattern of $\text{BiVO}_4\text{-n}$ sample; (e) XRD pattern of BiVO_4 samples; (f) SEM pattern of $\text{BiVO}_4\text{-d}$ sample; (g) SEM pattern of $\text{BiVO}_4\text{-p}$ sample

PCN 之间存在相互作用, 造成 PCN 层间距增加以及结构扰动^[17]. 图 1(b) 和 (c) 分别为铁掺杂改性前后 PCN 样品的透射电镜图像. 由 TEM 图可以看出, 铁掺杂后 PCN 样品依然能保持其层状堆叠结构的形貌, 未观察到明显的铁纳米颗粒. 同时 ICP 结果表明, PCN-Fe-2、PCN-Fe-3、PCN-Fe-5 中铁的质量分数依次为 0.19%、0.55%、3.01%, 验证了气相挥发法掺杂铁的可行性.

通过 X 射线衍射 (XRD) 观察了水热方法合成的 BiVO_4 晶相 (图 1(e)). 其中 18.7° 、 19.0° 、 30.5° 处的衍射峰分别对应属于 $m\text{-BiVO}_4$ {010} 面的 (110)、(011) 和 (040) 晶面, 而 28.9° 处的衍射峰属于 $m\text{-BiVO}_4$ 的 $\{-121\}$ 面. 通过 XRD 对比, 没有检测到 Bi_2O_3 和 V_2O_5 等杂质的其他特征衍射峰, 表明 $\text{BiVO}_4\text{-d}$ 、 $\text{BiVO}_4\text{-p}$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-n}$ 都表现为单斜相钒酸铋. 其中 $\text{BiVO}_4\text{-d}$ 在 $\{-121\}$ 、{010} 的衍射峰强度最强, 具备了较高比例的 $\{-121\}$ 氧化晶面和 {040} 还原晶面^[32], 图 1(f) SEM 中也观察到了 $\text{BiVO}_4\text{-d}$ 为暴露出 {010}、 $\{-121\}$ 晶面的规则十面体晶体, 这一结果与先前的报道符合^[16]. $\text{BiVO}_4\text{-p}$ 则在多处位置出现了峰的重叠, $\text{BiVO}_4\text{-n}$ 出现了峰略微偏移, 结合 $\text{BiVO}_4\text{-p}$ 和 $\text{BiVO}_4\text{-n}$ 分别展现出了板状 (图 1(g)) 和纳米片状 (图 1(d)) 的形貌, 可能是由于暴露晶面比例发生变化所导致. 上述特征表明通过配合剂、pH 以及水热时间的调控成功制备出了特定 {010} 和

$\{-121\}$ 暴露面构型的规则十面体 BiVO_4 晶体. 十面体钒酸铋暴露出了高比例的氧化和还原晶面, 有利于促进晶面间电子空穴的分离效应, 提高电荷分离效率, 因此具备更优异的水氧化性能.

2.2 催化剂 XPS 分析

进一步探究铁掺杂改性后 PCN 样品的化学组成等信息, 对未经修饰的 PCN 样品 (PCN-ori)、PCN-Fe-3、PCN-Fe-5 进行了 X 射线光电子能谱相关测试. 图 2(a) 的全谱扫描结果验证了样品中 C、N、O、Fe 这 4 种组成元素的存在, 排除了其他杂质元素的干扰. 如图 2(b) 所示, 催化剂的 C 1s 谱主要由位于 284.8 和 288.2 eV 处, 分别对应 C—C、N—C=N 结构. 在图 2(c) 的 N 1s 谱图中, N 1s 的 XPS 谱线可以被解卷积成 3 个峰, 分别对应 PCN 结构中的二配位氮原子 (N_{2c} , 398.6 eV)、三配位氮原子 (N_{3c} , 399.6 eV) 以及氨基结构中的氮原子 (C— NH_2 , 401.1 eV). 随着掺杂 Fe 含量增加, 改性后 PCN 材料的 N_{2c} 逐渐向高结合能方向偏移. 这一现象表明 Fe 成功掺杂进入 PCN, 且与 PCN 基底间存在着相互作用, 影响了 N 元素周边的化学环境状态, 即 PCN 结构中 N 原子孤对电子对上的部分电子可以通过形成 Fe—N 化学键进行转移, 造成 N 原子电子密度的下降^[33]. 值得注意的是, PCN 半定量分析表明, 吡啶氮 (N_{2c}) 所占的比例随掺杂铁的增加而有所提高 (PCN: 56.57%; PCN-Fe-3: 66.31%; PCN-Fe-5: 71.25%), 而

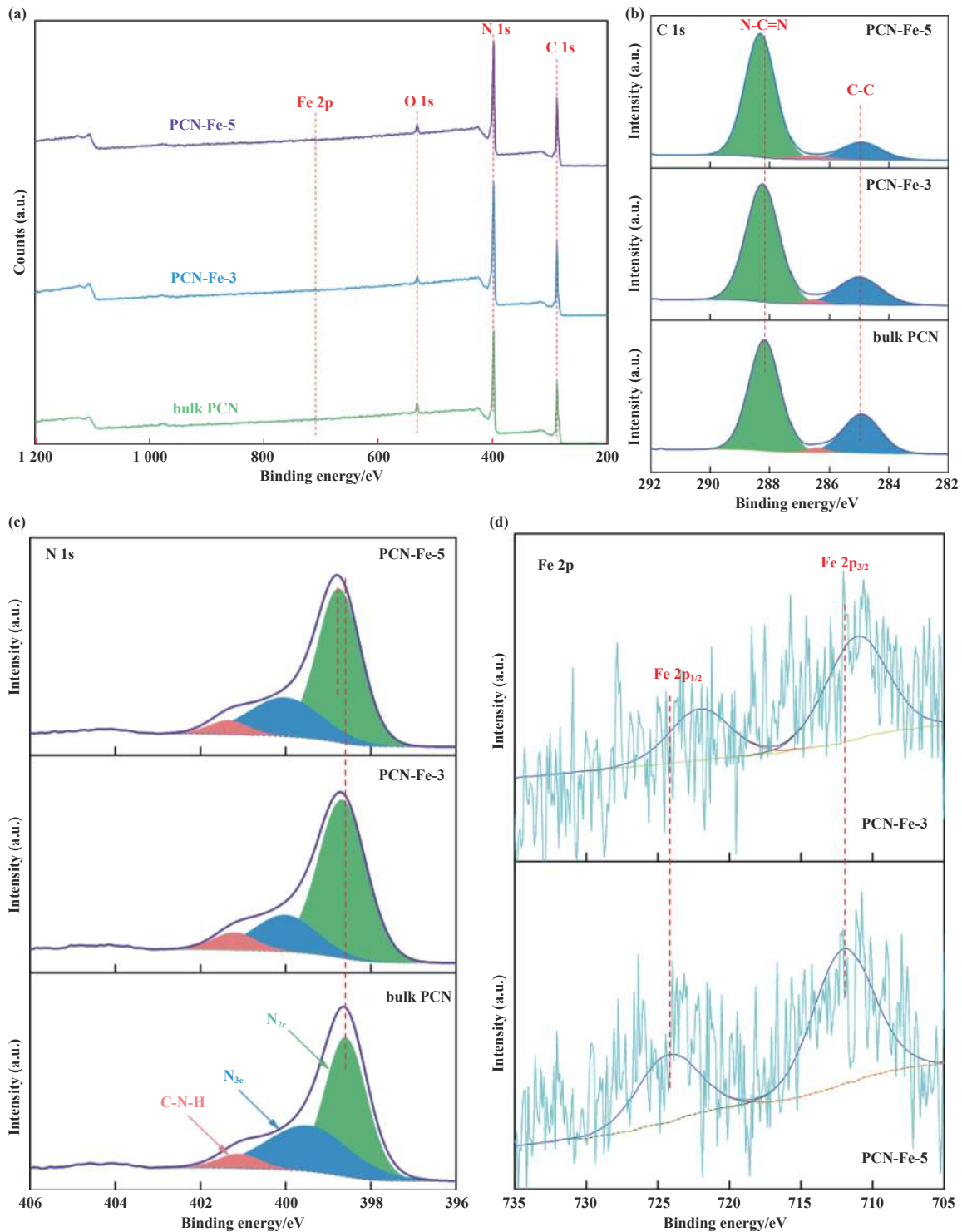


图 2 改性前后 PCN 样品 XPS 全谱 (a); C 1s(b); N 1s(c) 和 Fe 2p(d) 谱图

Fig.2 XPS spectras of survey(a); C 1s(b); N 1s(c) and Fe 2p(d) for PCN samples before and after modification

吡啶氮 (N_{2c}) 也更容易同掺杂引入的铁原子形成 Fe-N 配位结构^[34-35]. 如图 2(d), PCN-Fe-5 样品中位于 724.2 及 712 eV 处的峰分别对应 Fe $2p_{1/2}$ 和 Fe $2p_{3/2}$ ^[31, 36-37]. 因此 PCN-Fe- x 材料中的铁主要以 3 价铁的形式存在, 且很有可能通过 Fe-N 键的形式固

定在 PCN 结构当中, 这也与先前文献中报道的 DFT 理论计算结果相匹配^[38].

2.3 催化剂的吸光特性

如图 3 所示, 掺杂 Fe 改性后的 PCN 样品可见光吸收边 (425 nm) 有略微增强, 且掺杂量越多, 拖尾

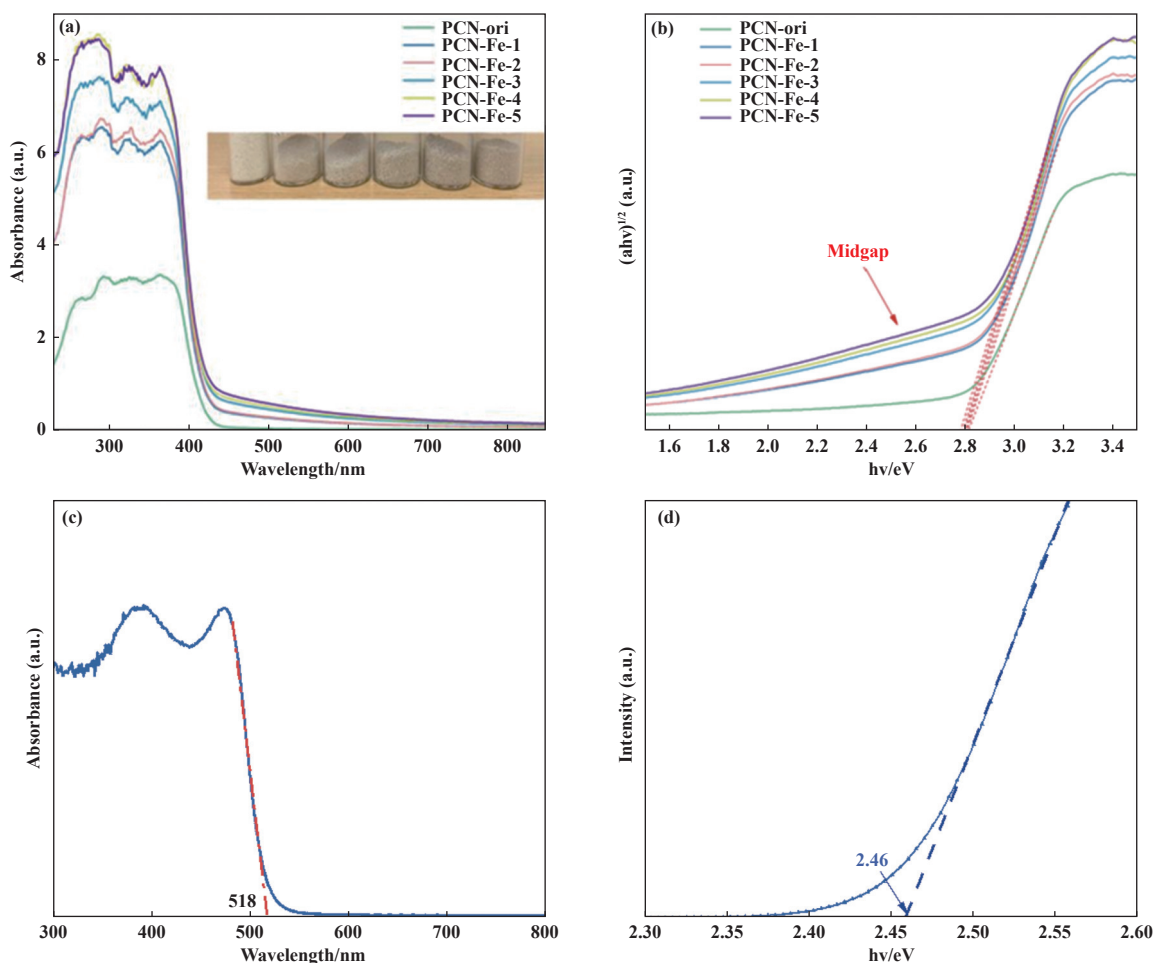


图 3 (a) 不同浓度铁掺杂改性后 PCN 样品的 UV-Vis 图谱 (插图样品照片中从左向右依次为 PCN-ori、PCN-Fe-1、PCN-Fe-2、PCN-Fe-3、PCN-Fe-4 以及 PCN-Fe-5); (b) PCN 样品的 Tauc 图; (c) BiVO_{4-d} 样品的 UV-Vis 图; (d) BiVO_{4-d} 样品的 Tauc 图

Fig. 3 (a) UV-Vis DRS spectra of PCN samples modified with different concentrations of Fe doping (from left to right, the inset sample photos are PCN-ori, PCN-Fe-1, PCN-Fe-2, PCN-Fe-3, PCN-Fe-4, and PCN-Fe-5); (b) Tauc plot of PCN samples; (c) UV-Vis spectra of BiVO_{4-d}; (d) Tauc plot of BiVO_{4-d}

现象越明显。同时铁掺杂改性样品 (例如 PCN-Fe-5) 的吸收带边还略微出现了红移。结合先前的 XPS 结果以及文献中报道的 DFT 理论计算结果^[39], 紫外可见漫反射谱的这一变化表明 Fe 的 *d* 轨道与 N 的 *p* 轨道之间存在相互作用, 调控了 PCN 的电子结构, 从侧面也证实了 Fe 确实掺杂进入了 PCN 的晶格结构中^[17, 31, 36]。此外, 在掺杂铁后, PCN 样品的颜色逐渐由浅黄色变为棕色, 这反映出改性后的样品能够吸收更多位于可见光段的光子能量, 有助于提升样品在可见光析氢性能。根据图 3(b) 的 Tauc 图可以看出, 随着气相法掺杂 Fe 含量的上升, PCN 样品的能带间隙 (E_g) 略有下降, 由初始的 2.81 eV (PCN) 变为 2.78 eV (PCN-Fe-3) 和 2.76 eV (PCN-Fe-5)。更低的能带间隙意味着半导体材料能够吸收更多位于

可见光区域的光子, 在光照条件下激发产生更多的空穴电子对^[31]。掺杂 Fe 之后引入的掺杂能级, 造成了吸光曲线的拖尾现象, 一定程度上表明掺杂提升了材料的吸光性能 (和样品的颜色相对应)。图 3(c) 为 BiVO_{4-d} 样品的紫外可见漫反射光谱, 展示了 BiVO_{4-d} 光吸收边在 518 nm 附近的可见光吸收特性, 图 3(d) 的 Tauc 图表明其 E_g 在 2.46 eV 附近。

2.4 掺杂 Fe 对 PCN 动力学性质的影响

PL 光致发光吸收谱可以探究掺杂 Fe 改性前后 PCN 材料中光生载流子迁移、传输、分离等行为变化。如图 4 所示, PCN-ori 样品在 450 nm 处有一个典型的发射峰, 该峰是由于空穴-电子对的复合造成^[40]。和 PCN-ori 相比, Fe 掺杂 PCN 材料的荧光峰强度大大降低, 可能是由于铁掺杂增加了活性位

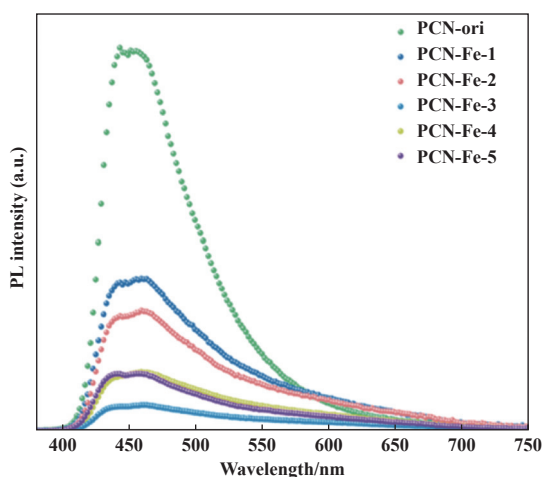


图 4 不同浓度铁掺杂改性后 PCN 样品的稳态荧光光谱
Fig.4 Steady-state PL spectra of PCN samples modified with different concentrations of iron doping

点, 有助于捕获光生电子, 进而促进光生空穴-电子对的分离^[41]. 在所有样品中 PCN-Fe-3 样品的稳态 PL 峰强度最低, 意味着它有优异的载流子迁移能力. 随着 Fe 掺杂量的进一步增加, PL 峰强有所上升, 表明过度掺杂的 Fe 会充当载流子复合中心, 导致空穴电子对分离效率的下降, 不利于 PCN 动力学性能的改善.

2.5 催化剂催化活性测试

不同浓度 Fe 掺杂改性后催化剂产氢性能结果如图 5(a) 所示. 样品光解水制氢能力随 Fe 掺杂量变化趋势呈现典型的火山峰型特征. 未经修饰的 PCN-ori 样品光催化析氢能力较弱, 仅为 154.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. 在少量 Fe 掺杂进行结构改性后, PCN 材料的光催化析氢能力得到提升, 达到 288.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (PCN-Fe-1). 进一步增加 Fe 掺杂的量, PCN-Fe-3 样品的析氢

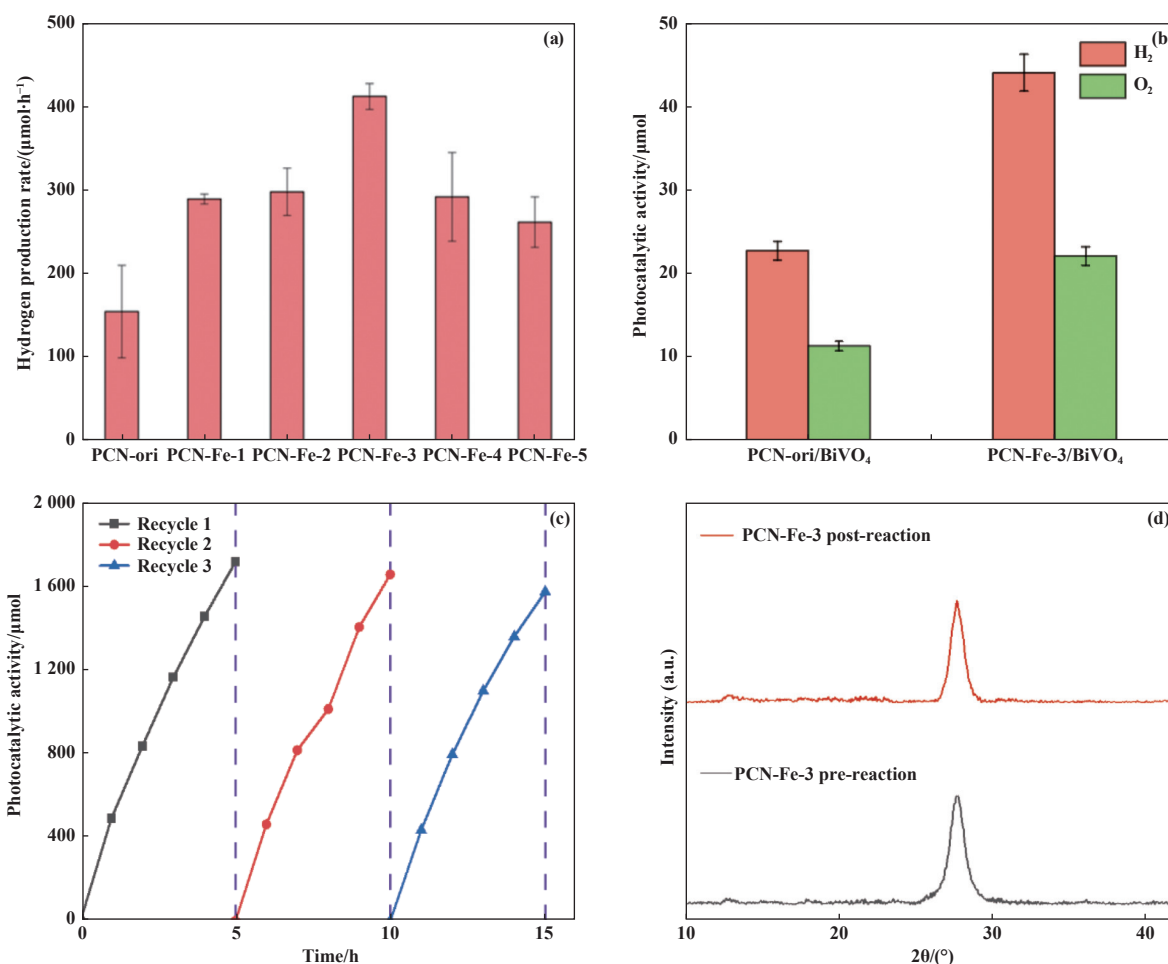


图 5 (a) 不同浓度铁掺杂改性后 PCN 样品的光催化产氢性能; (b)PCN-ori/BiVO₄ 和 PCN-Fe-3/BiVO₄ 的光催化全解水活性; (c)PCN-Fe-3 光催化产氢活性的循环寿命图; (d) 反应前后 PCN-Fe-3 的 XRD 对比图

Fig.5 (a) Photocatalytic hydrogen evolution of iron-doped PCN samples; (b) photocatalytic activity of PCN-ori/BiVO₄ and PCN-Fe-3/BiVO₄; (c) cycle life plot of PCN-Fe-3 photocatalytic activity; (d) XRD comparison of PCN-Fe-3 before and after the reaction

产率达到最高 ($410.8 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$), 接近 PCN-ori 样品活性的 2.6 倍. 而 Fe 过度掺杂, PCN 样品 (PCN-Fe-4、PCN-Fe-5) 析氢活性反而出现了明显的下降趋势, 与上述表征结果相符. 同时对 PCN-Fe-3 做了连续循环的活性测试 (图 5(c)), 其活性未出现明显下降, 对比反应前后 XRD 图 (图 5(d)), 衍射峰和强度均未出现明显变化, 表明 Fe 掺杂改性的催化剂稳定性良好. 为了进一步验证 Fe 掺杂改性的效果, 分别使用 PCN-ori 和改性催化活性最好的 PCN-Fe-3 作为产氢端催化剂, 十面体规则 BiVO_4 作为产氧端催化剂, 以 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 作为氧化还原介质构建 Z 型体系. FeCl_2 溶液在全解水体系中提供 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子对, 作为游离的氧化还原电对来实现 HEP 和 OEP 之间的介导电子转移^[42]. Z 型体系的光催化活性如图 5(b), 两者 $\text{H}_2 : \text{O}_2 \approx 2 : 1$, 实现了光催化全解水. PCN-Fe-3/ BiVO_4 的析氢活性 ($43.9 \mu\text{mol}$) 为 PCN-ori/ BiVO_4 ($22.6 \mu\text{mol}$) 的两倍, 进一步证明了铁掺杂改性氮化碳策略的有效性.

3 结论

利用具备升华性质的二茂铁和尿素作为前驱体, 成功制备出具有可调 Fe 掺杂浓度的 PCN 半导体光催化剂, 提高了 PCN 对可见光的吸收和载流子迁移能力, 实现了光催化产氢性能的增强. 但过量 Fe 掺杂会充当载流子复合中心, 抑制催化剂催化活性. 通过精细控制水热生长环境合成了具备高比例特定暴露晶面的规则十面体 BiVO_4 , 利用 PCN 与 BiVO_4 构建 Z 型体系实现了光催化全解水反应.

参考文献:

- [1] a. Guo W, Luo H, Jiang Z, *et al.* Ge-doped cobalt oxide for electrocatalytic and photocatalytic water splitting[J]. *ACS Catal*, 2022, **12**: 12000–12013.
b. Zheng Hui-qin(郑会勤), Fan Yao-ting(樊耀亭). Study of photocatalytic hydrogen production performance and mechanism of ‘open butterfly’ [2Fe2S] compounds(“开放型蝶形”[2Fe2S] 化合物光催化产氢性能与机理探究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2023, **37**(4): 331–341.
c. Li Chun-xia(李春霞), Jia Mei-lin(贾美林), Guo Shao-hong(郭少红), *et al.* Research progress of carbon dioxide photoreduction based on the catalyst of metal nanoclusters(金属纳米簇在 CO_2 光催化还原中的研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2023, **37**(6): 614–624.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**: 37–38.
- [3] Nishiyama H, Yamada T, Nakabayashi M, *et al.* Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m^2 scale[J]. *Nature*, 2021, **598**: 304–307.
- [4] Takata T, Jiang J, Sakata Y, *et al.* Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity[J]. *Nature*, 2020, **581**: 411–414.
- [5] Wang Q, Nakabayashi M, Hisatomi T, *et al.* Oxysulfide photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting[J]. *Nat Mater*, 2019, **18**: 827–832.
- [6] Xu Q, Zhang L, Yu J, *et al.* Direct Z-scheme photocatalysts: principles, synthesis, and applications[J]. *Mater Today*, 2018, **21**: 1042–1063.
- [7] Liao G, Li C, Liu S Y, *et al.* Z-scheme systems: from fundamental principles to characterization, synthesis, and photocatalytic fuel-conversion applications[J]. *Phys Rep*, 2022, **983**: 1–41.
- [8] Sun S, Wang W. Advanced chemical compositions and nanoarchitectures of bismuth based complex oxides for solar photocatalytic application[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**: 47136–47152.
- [9] Li D, Liu Y, Shi W, *et al.* Crystallographic-orientation-dependent charge separation of BiVO_4 for solar water oxidation[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, **4**: 825–831.
- [10] Wang W, Wang X, Cao Z, *et al.* Enhancing photooxidative performance with Bi_2O_3 nanoparticle-modified BiVO_4 heterostructural flowers[J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**: 23582–23590.
- [11] Jiang H, Dai H, Meng X, *et al.* Hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic properties of bismuth vanadate with multiple morphologies and/or porous structures for methyl orange degradation[J]. *J Environ Sci*, 2012, **24**: 449–457.
- [12] Sun Y, Xie Y, Wu C, *et al.* First experimental identification of $\text{BiVO}_4\cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ and its evolution mechanism to final monoclinic BiVO_4 [J]. *Cryst Growth Des*, 2010, **10**: 602–607.
- [13] Xi G, Ye J. Synthesis of bismuth vanadate nanoplates with exposed {001} facets and enhanced visible-light photocatalytic properties[J]. *Chem Commun*, 2010, **46**: 1893–1895.
- [14] Miao Y, Liu J, Chen L, *et al.* Single-atomic-Co cocatalyst on (040) facet of BiVO_4 toward efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *Chem Eng J*, 2022, **427**: 131011.
- [15] Zhao Y, Ding C, Zhu J, *et al.* A hydrogen farm strategy for scalable solar hydrogen production with partic-

- ulate photocatalysts[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**: 9653–9658.
- [16] Zhao Y, Li R, Mu L, *et al.* Significance of crystal morphology controlling in semiconductor-based photocatalysis: A case study on BiVO₄ photocatalyst[J]. *Cryst Growth Des*, 2017, **17**: 2923–2928.
- [17] Wang X, Chen X, Thomas A, *et al.* Metal-containing carbon nitride compounds: A new functional organic-metal hybrid material[J]. *Adv Mater*, 2009, **21**: 1609–1612.
- [18] Wang X, Maeda K, Thomas A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nat Mater*, 2009, **8**: 76–80.
- [19] Xie M, Tang J, Kong L, *et al.* Cobalt doped g-C₃N₄ activation of peroxymonosulfate for monochlorophenols degradation[J]. *Chem Eng J*, 2019, **360**: 1213–1222.
- [20] Chen X, Hu R. DFT-based study of single transition metal atom doped g-C₃N₄ as alternative oxygen reduction reaction catalysts[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, **44**: 15409–15416.
- [21] Chen M, Zhao X, Li Y, *et al.* Kinetically elevated redox conversion of polysulfides of lithium-sulfur battery using a separator modified with transition metals coordinated g-C₃N₄ with carbon-conjugated[J]. *Chem Eng J*, 2020, **385**: 123905.
- [22] Yan W, Zhang R, Ji F, *et al.* Deciphering co-catalytic mechanisms of potassium doped g-C₃N₄ in Fenton process[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2020, **392**: 122472.
- [23] Qin Z, Fang W, Liu J, *et al.* Zinc-doped g-C₃N₄/BiVO₄ as a Z-scheme photocatalyst system for water splitting under visible light[J]. *Chin J Catal*, 2018, **39**: 472–478.
- [24] Han C, Ge L, Chen C, *et al.* Novel visible light induced Co₃O₄-g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for efficient degradation of methyl orange[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2014, **147**: 546–553.
- [25] Chen X, Zhang J, Fu X, *et al.* Fe-g-C₃N₄-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 11658–11659.
- [26] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine[J]. *Langmuir*, 2009, **25**: 10397–10401.
- [27] Wen J, Xie J, Chen X, *et al.* A review on g-C₃N₄-based photocatalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **391**: 72–123.
- [28] Wang J, Wang S. A critical review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based materials: Preparation, modification and environmental application[J]. *Coord Chem Rev*, 2022, **453**: 214338.
- [29] Qi R, Yu P, Zhang J, *et al.* Efficient visible light photocatalysis enabled by the interaction between dual cooperative defect sites[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **274**: 119099.
- [30] Jiang Zhi(江 治), Qi Rong-jie(戚荣杰). A preparation method of a doped graphitic carbon nitride material(一种掺杂石墨状氮化碳材料的制备方法)[P]. CN(中国): 110813343B, 2018-08-07.
- [31] Tonda S, Kumar S, Kandula S, *et al.* Fe-doped and -mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**: 6772–6780.
- [32] Liu J, Zhang B, Xiang Y, *et al.* Facet-selective construction of Cu₂O/Pt/BiVO₄ heterojunction arrays for photocatalytic H₂ production from water[J]. *New J Chem*, 2021, **45**: 517–521.
- [33] Hu S, Chen X, Li Q, *et al.* Fe³⁺ doping promoted N₂ photofixation ability of honeycombed graphitic carbon nitride: The experimental and density functional theory simulation analysis[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **201**: 58–69.
- [34] An S, Zhang G, Wang T, *et al.* High-density ultra-small clusters and single-atom Fe sites embedded in graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for highly efficient catalytic advanced oxidation processes[J]. *ACS Nano*, 2018, **12**: 9441–9450.
- [35] Xu J, Liu B. Intrinsic properties of nitrogen-rich carbon nitride for oxygen reduction reaction[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **500**: 144020.
- [36] Lei G, Zhao W, Shen L, *et al.* Isolated iron sites embedded in graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for efficient oxidative desulfurization[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **267**: 118663.
- [37] Zhang S, Li J, Zeng M, *et al.* Bandgap engineering and mechanism study of nonmetal and metal ion codoped carbon nitride: C+Fe as an example[J]. *Chem Eur J*, 2014, **20**: 9805–9812.
- [38] Ghosh D, Periyasamy G, Pandey B, *et al.* Computational studies on magnetism and the optical properties of transition metal embedded graphitic carbon nitride sheets[J]. *J Mater Chem C*, 2014, **2**: 7943–7951.
- [39] Yang Y, Guo M, Zhang G, *et al.* Tuning the electronic and magnetic properties of porous graphene-like carbon nitride through 3d transition-metal doping[J]. *Carbon*, 2017, **117**: 120–125.
- [40] Liu H, Ma S, Shao L, *et al.* Defective engineering in graphitic carbon nitride nanosheet for efficient photocatalytic pathogenic bacteria disinfection[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **261**: 118201.
- [41] Oh Y, Hwang J O, Lee E S, *et al.* Divalent Fe atom

coordination in two-dimensional microporous graphitic carbon nitride[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 25438–25443.

[42] Wang Q, Domen K. Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: Mechanisms, challenges, and design strategies[J]. *Chem Rev*, 2020, 120: 919–985.

Iron-doped $C_3N_4/BiVO_4$ as a Z-scheme Photocatalyst System for Water Splitting

LIU Zhi-xi, QI Rong-jie, LUO Hao-lin, YE Zhen, JIANG Zhi*, SHANGGUAN Wen-feng
(Research Center for Combustion and Environmental Technology, Shanghai Jiao Tong University,
Shanghai 200240, China)

Abstract: PCN semiconductor photocatalysts with adjustable Fe doping concentration were successfully prepared using the gas-phase volatilization method to introduce an appropriate amount of iron (Fe) doping components into the polymer carbon nitride (PCN) structure. The 0.55% (mass fraction) Fe-doped PCN showed a 2.6 times higher photocatalytic activity ($410 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) compared to the pristine PCN. The characterization of XRD, UV-Vis, PL, XPS, and SEM was used to elucidate the mechanism of Fe doping on PCN. The growth environment of bismuth vanadate was adjusted to synthesize the decahedral $BiVO_4$ with exposed $\{010\}$ and $\{-121\}$ crystal planes was successfully synthesized. The Z-type system separates reduction and oxidation processes, enabling redox reactions to occur independently on distinct catalysts. This effectively inhibits the occurrence of the inverse reaction and broadens the possibilities for designing and selecting photocatalytic materials. The Z-scheme system was achieved by utilizing PCN as the catalyst for HER, decahedral $BiVO_4$ as the catalyst for OER, and Fe^{3+}/Fe^{2+} as the ion pair. The PCN-Fe/ $BiVO_4$ doped with 0.55% Fe showcased the highest level of photocatalytic activity. The result was nearly twice as high as the unmodified PCN/ $BiVO_4$. This finding affirms the effectiveness of the Fe-doped modification method utilizing the gas-phase volatilization technique.

Key words: carbon nitride; iron doping; bismuth vanadate; Z-scheme system; photocatalysis