高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

Z型g-C_3N_5/BiOBr异质结的制备及光催化还原Cr(VI)性能

金占斌，倪松翔，任子涵，谷建霞，乔洪涛，魏婷婷
（忻州师范学院化学系，忻州 034000）

摘要 随着现代工业化进程的加速推进，环境污染问题日益突出，急需开发高效的污染物无害化降解技术．本文采用溶剂热法制备了Z型g-C_3N_5/BiOBr异质结光催化剂．通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、氮气吸附-脱附分析、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)及电流-时间曲线(*I-t*)等表征了材料的晶相结构、形貌、比表面积、光学吸收及光电化学性能．通过模拟太阳光催化还原Cr(VI)发现，光照45 min后纯BiOBr对Cr(VI)的还原效率为65.85%；5%g-C_3N_5/BiOBr异质结的还原效率为98.58%．调节溶液酸碱性发现，在pH=4的弱酸性条件下还原效率最佳(达99.60%)．5%g-C_3N_5/BiOBr异质结在5次循环使用后对Cr(VI)的还原率仍高于97%，且在自来水中和太阳光照射下均保持良好的催化活性和稳定性．自由基捕获实验证实光生电子(e^-)为主要活性物种．该异质结拓宽了光吸收范围，有效抑制载流子复合，显著提升了光催化还原Cr(VI)性能．

关键词 g-C_3N_5/BiOBr；Z型异质结；光催化还原；Cr(VI)
中图分类号 O643 **文献标志码** A doi：10.7503/cjcu20260231

Preparation of Z-scheme g-C_3N_5/BiOBr Heterojunction and Its Photocatalytic Performance for Cr(VI) Reduction

JIN Zhanbin, NI Songxiang, REN Zihan, GU Jianxia, QIAO Hongtao, WEI Tingting*
(*Department of Chemistry*, *Xinzhou Normal University*, *Xinzhou* 034000, *China*)

Abstract With the accelerated advancement of modern industrialization, environmental pollution problems have become increasingly prominent, making the development of efficient and environmentally benign pollutant degradation technologies of great practical value. In this work, a Z-scheme g-C_3N_5/BiOBr heterojunction photocatalyst was successfully fabricated *via* a facile solvothermal method. The crystal phase structure, morphology, specific surface area, optical absorption and photoelectrochemical properties of the materials were characterized by XRD, SEM, N_2 adsorption-desorption analysis, UV-Vis DRS and *I-t* measurements. Through catalytic reduction of Cr(VI) under simulated sunlight, after 45 min of illumination, the reduction efficiency of pure BiOBr and 5%g-C_3N_5/BiOBr heterojunction for Cr(VI) was 65.85% and 98.58%, respectivety. By adjusting the acidity and alkalinity of the solution, the reduction efficiency was optimal under weakly acidic conditions of pH=4, reaching 99.6%. The reduction rate of 5%g-C_3N_5/BiOBr heterojunction for Cr(VI) remained higher than 97% after five cycles, and it maintained good catalytic activity and stability in tap water and under natural sunlight. Free radical capture experiments confirmed that photogenerated electrons(e^-) were the main active species. The heterojunction broadens the light absorption range, effectively inhibits carrier recombination, and significantly improves the photocatalytic reduction performance of Cr(VI).

收稿日期：2026-06-06. 网络首发日期：2026-08-03.
联系人简介：魏婷婷，女，博士，讲师，主要从事光催化产氢及污染物降解方面的研究．E-mail: 20211035@nenu.edu.cn
基金项目：山西省科技厅青年项目(批准号：202203021212177)和忻州市科技计划项目(批准号：20230703)资助．
Supported by the Youth Science Research Project of Shanxi Province, China(No.202203021212177) and the Technology Plan Project of Xinzhou City, China(No.20230703).

Keywords g-C_3N_5/BiOBr; Z-scheme heterojunction; Photocatalytic reduction; Cr(VI)

随着现代化工业的快速发展，环境污染问题愈发严重. 其中，重金属[如，铅(Pb)、砷(As)、汞(Hg)、铬(Cr)、镉(Cd)等]污染日益严峻. 由于重金属难以降解，会在土壤、水和生物介质中积累，并最终通过受污染的水和食物进入人体，即使低浓度也具很强毒性，高浓度时可致毒或死亡[1]，已对生态系统和人类健康产生了严重威胁. 其中，Cr被认为是最危险的重金属之一. Cr在自然界中存在许多价态，最常见且稳定的是三价[Cr(III)]和六价[Cr(VI)]. 但两者的生物毒性差异极大，Cr(III)是人体必需微量元素，参与新陈代谢；Cr(VI)则具有强烈的致癌、致畸和致突变性[2,3].

Cr(VI)主要来源于电镀、铬铁等工业的废水废渣排放，易随雨水冲刷进入水体造成污染. 高浓度含铬废水会使一些微生物失活，降低水体自净能力. Cr(VI)还能通过植物或水产品进入人体，长期积累会损害肝肾等器官[4,5]. 因此，有效去除Cr(VI)对废水处理至关重要. 目前，处理含铬废水的主要方法包括离子交换法、化学沉淀法、吸附法、电解还原法和光催化法. 离子交换法利用树脂交换离子净化水体，处理量大、无二次污染，但树脂易失效难再生. 化学沉淀法操作简便、设备简单、可处理大量废水，但污泥量大，易造成二次污染. 电解还原法占地面积小，但耗电量大、处理量小且电解液易污染环境. 光催化法是一种在环境和能源领域具有重要应用价值的绿色技术，在光的作用下，光催化剂中的电子被激发，进而产生具有还原性的光生电子和具有氧化性的空穴，其中，光生电子可将高毒性的Cr(VI)还原为低毒性的Cr(III)[6~9]. 光催化还原Cr(VI)具有高效节能、无二次污染和成本低等优点，被广泛应用于环境治理方面.

近年来，铋系光催化剂以其独特的电子结构、高效的太阳光利用率和较高的有机污染物降解能力被广泛应用[10]. 其中，BiOBr因具有光学性能优异、化学性能稳定、环境友好且成本低等优点而得到了极大关注[11]. BiOBr是由两片卤素离子层和$[Bi_2O_2]^{2+}$层堆叠组成的开放层状结构，这种结构有利于内部电场的形成，促进了光生电子-空穴分离与迁移，提高了载流子的分离效率. BiOBr的间接带隙为2.7~2.9 eV，这种合适的带隙宽度使其表现出了优异的光催化活性[12]. 然而，其光吸收有限，层间束缚弱导致载流子复合仍较快，从而使得其光催化性能不能充分满足实际需求. 因此，构建异质结结构成为提升BiOBr光催化性能的有效策略. 其中，Z型异质结因能够保留更强的氧化还原能力而备受关注. g-C_3N_5作为一种新型石墨相氮化碳材料，具有良好的化学稳定性和热稳定性，且带隙较窄，氮空位丰富，能带结构和形貌易于调控，并提供更多的活性位点[13]，被广泛应用于有机污染物降解、光解水产H_2、CO_2还原和重金属还原等领域[14]. 本文将BiOBr和g-C_3N_5耦合构建了Z型异质结，不仅有助于促进界面电荷转移，还能显著抑制光生载流子的复合，从而大幅提升对Cr(VI)的还原效率. 此外，该复合体系在不同水质及自然光照条件下均展现出良好的适应性与稳定性，为其在实际废水处理中的应用奠定了基础.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

溴化钾(KBr)和五水合硝酸铋(III)[$Bi(NO_3)_3\cdot5H_2O$]，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；乙二醇(EG)，分析纯，天津市永大化学试剂有限公司；3-氨基-1,2,4三唑($C_2H_4N_4$)，分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；氯化钠(NaCl)、氢氧化钾(KOH)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)，分析纯，天津市申泰化学试剂有限公司；重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)，分析纯，天津市北辰方正试剂厂；异丙醇(IPA)，分析纯，天津市天力化学试剂有限公司；硝酸银($AgNO_3$)，分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司；去离子水(电阻率17.82 MΩ·cm).

Evlution220型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)和ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)，美国赛默飞世尔科技公司；XRD-6000型X射线衍射仪(XRD)和FTIR-8400型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，日本岛津仪器有限公司；JW-BK200型全自动比表面积及孔隙度分析仪，北京晶微高博仪器有限公司；JSM-7800F型扫描电子显微镜(SEM)和JEM-2100F型场发射高分辨透射电子显微镜

(HRTEM)，日本电子株式会社；FLS1000型荧光光谱仪(PL)，英国爱丁堡仪器公司.

1.2 实验过程

1.2.1 BiOBr的制备 参照文献[15]方法，将83.3 mg KBr溶解在10 mL EG中，再向溶液中加入339.5 mg $Bi(NO_3)_3·5H_2O$，将混合物在室温下搅拌30 min，再转移到50 mL反应釜中，放入烘箱在120 ℃下热处理12 h. 自然冷却后，抽滤，用乙醇和H_2O反复洗涤后再放入烘箱在60 ℃下烘干，获得样品.

1.2.2 g-C_3N_5的制备 参照文献[16]方法进行制备. 将5 g 3-氨基-1,2,4三唑和10 g NaCl溶解于40 mL去离子水中，在搅拌下，将所得溶液在80 ℃油浴锅加热至无液体状态，在烘箱中于60 ℃下干燥8 h，再将所得固体放入坩埚中，在马弗炉中于500 ℃下焙烧3 h，收集固体，研磨后放入烧杯中，加入12.5 mol/L KOH溶液，超声10 h后用水洗涤3次，抽滤，超声并放入培养皿内，在冻干机中预冻10 h后进行真空冻干72 h，得到样品.

1.2.3 g-C_3N_5/BiOBr的制备 将83.3 mg KBr溶解在10 mL EG中，在溶液中加入339.5 mg $Bi(NO_3)_3·5H_2O$，再分别加入0.5，1.25和2.5 mg g-C_3N_5，以下步骤与1.2.1节BiOBr的制备方法相同. 最终合成g-C_3N_5与BiOBr质量比为2%，5%和10%的g-C_3N_5/BiOBr复合材料，分别记为2%g-C_3N_5/BiOBr，5%g-C_3N_5/BiOBr和10%g-C_3N_5/BiOBr.

1.3 光催化还原Cr(VI)

量取50 mL 20 mg/L $K_2Cr_2O_7$[Cr(VI)]溶液置于100 mL石英烧杯中，向其中加入适量2 mol/L盐酸和50 mg光催化剂. 暗态处理30 min后，取样，随后在AM 1.5光照条件下，分别于光照15，30和45 min时取样，将样品置于5 mL离心管中离心处理后，取上层清液，利用UV-Vis DRS测定其吸光度，通过计算得到还原效率[17,18].

1.4 pH值对光催化还原Cr(VI)的影响

分别用HCl溶液和NaOH溶液调节Cr(VI)溶液的酸碱度，调节至pH=1，2，3，4，5，6，8和10，依次重复1.3节的步骤，探究pH值对光催化还原效率的影响.

1.5 g-C_3N_5/BiOBr光催化剂的稳定性

使用5%g-C_3N_5/BiOBr异质结光催化还原Cr(VI)后，将反应后溶液中残留的催化剂进行抽滤分离，随后分别用去离子水和无水乙醇反复洗涤，置于60 ℃烘箱中烘干；取烘干后的催化剂重复1.3节的实验步骤，连续循环操作5次，考察该光催化剂的稳定性[19].

1.6 自由基捕获实验

分别称取0.030 g异丙醇(IPA)、0.085 g $AgNO_3$、0.186 g EDTA-2Na以及向溶液中通入30 min氮气，重复1.3节的实验步骤，分别进行光催化还原Cr(VI)，以确认光催化体系内的主要活性物种[20].

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的结构表征

为探究催化剂的晶相结构，对制备的g-C_3N_5、BiOBr及不同比例的g-C_3N_5/BiOBr异质结进行XRD表征. 由图1(A)可知，g-C_3N_5在2θ=27.40°和12.26°处存在两个明显的特征衍射峰，其中，前者为石墨相关材料中芳烃体系的层间聚集峰，与文献[21,22]一致. BiOBr样品的所有衍射峰均与标准卡片(PDF#73-2061)一致，其中，10.95°，25.12°和32.21°处的衍射峰分别对应BiOBr的(001)，(011)和(110)晶面，且无明显杂峰，证明所制备的BiOBr样品晶型纯度高、结晶性良好. 在g-C_3N_5/BiOBr样品中可以观察到BiOBr的特征衍射峰，而g-C_3N_5特征衍射峰却不明显，可能是由于BiOBr衍射峰信号过强，同时，g-C_3N_5负载量过少，其衍射峰信号难以被检出. 此外，对5次循环反应后的5%g-C_3N_5/BiOBr样品进行XRD表征发现，其衍射峰位置相较于光照前无明显变化，表明催化剂在光催化反应过程中晶相结构稳定，未发生变质或相变，具有良好的结构稳定性与可重复使用性. 进一步通过FTIR谱对g-C_3N_5的化学键组成、官能团类型与微观结构进行了表征分析. 由图1(B)可见，与传统g-C_3N_4相比，g-C_3N_5在3000~3500 cm^{-1}范围内对应N—H键伸缩振动的吸收峰强度显著提升，表明其表面边缘氨基含量更高，

源于g-C_3N_5更高的氮含量可产生更多末端含氮官能团. g-C_3N_5在1000~1700 cm^{-1}范围内的特征吸收峰由C—N与C═N杂环的伸缩振动产生，更高的氮含量可优化分子杂环骨架的排列方式，提升共轭C—N网络的有序度，使骨架振动信号分裂为多个尖锐的特征峰. 而传统g-C_3N_4骨架缺陷较多、结构有序度低，其吸收峰表现为宽化融合特征. 在805 cm^{-1}处，两个样品的谱线均存在特征吸收，该吸收峰归属于庚嗪环单元的面外弯曲振动，是石墨相氮化碳的标志性特征峰，g-C_3N_5在此位置的吸收峰更尖锐、信号强度更高，进一步证明其具有完整且规整的杂环骨架结构.

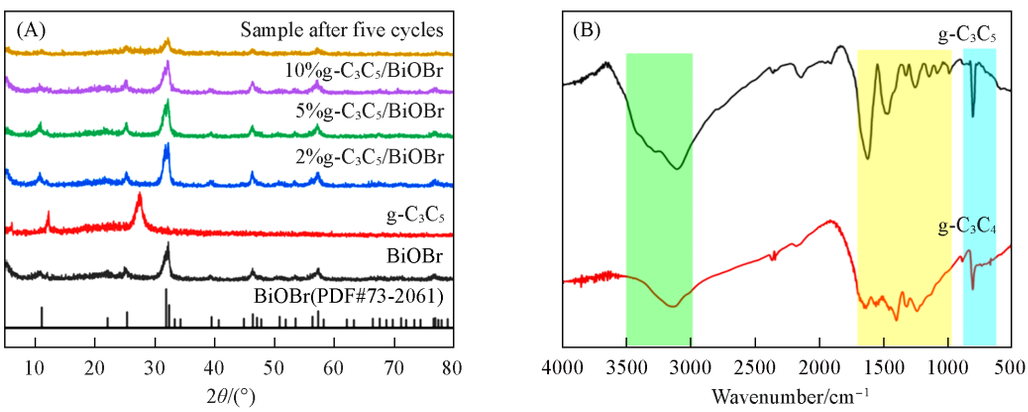


Fig. 1 XRD patterns of BiOBr, g-C_3N_5, g-C_3N_5/BiOBr composites with different mass ratios, and the sample after five cycles of reaction(A), FTIR transmittance spectra of pristine g-C_3N_4 and g-C_3N_5(B)

采用SEM对BiOBr、g-C_3N_5及5%g-C_3N_5/BiOBr异质结的形貌进行表征. 由图2(A)和(B)可见，纯BiOBr样品呈现形貌单一、分散性良好的微球结构，表面由超薄纳米片自组装而成，呈典型的花状多级结构，微球直径分布窄[23,24]，约为1~5 μm. 由图2(C)和(D)可见，g-C_3N_5样品为为无规则的块状团聚体，由大量片状碎片无规则堆积而成[25]. 由图2(E)和(F)可见，5%g-C_3N_5/BiOBr样品基本保留了BiOBr微球的球形骨架，但其表面粗糙度明显增大，出现了大量片层状附着物，证明制得了g-C_3N_5/BiOBr异质结材料.

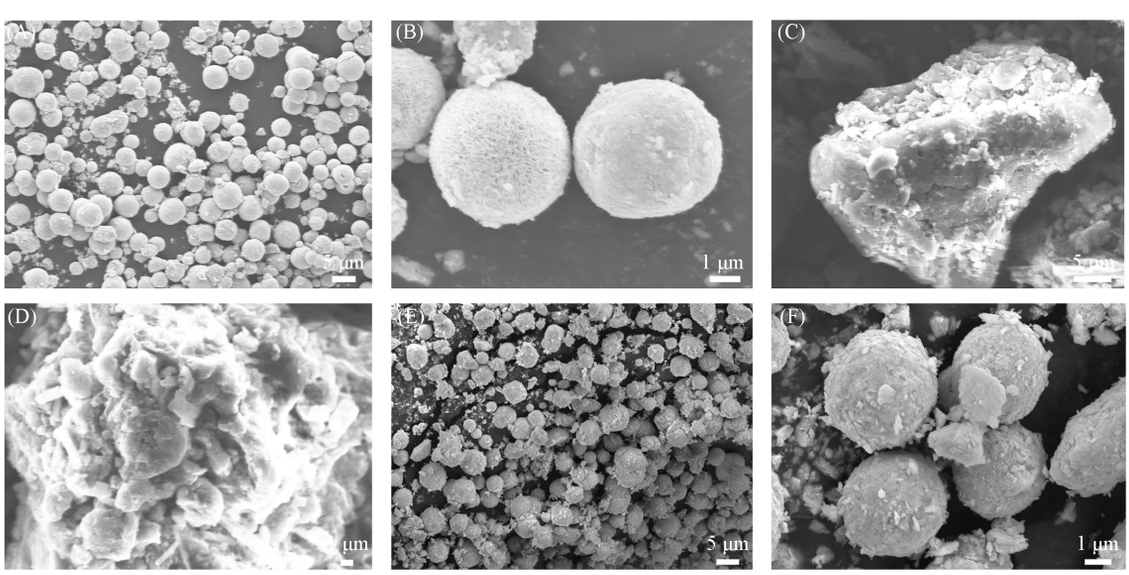


Fig. 2 SEM images of BiOBr(A, B), g-C_3N_5(C, D) and 5%g-C_3N_5/BiOBr(E, F)

为了进一步探究5%g-C_3N_5/BiOBr异质结的微观结构，采用HRTEM对样品进行了表征. 如图3所示，BiOBr与g-C_3N_5之间形成了紧密接触的界面. 图中清晰可见的晶格条纹表明BiOBr具有良好的结晶性，晶面间距约为0. 28和0. 35 nm的晶格条纹分别对应BiOBr的(110)和(101)晶面，相邻的类无定形区域则归属于g-C_3N_5. 这种原子级的紧密接触能够促进载流子在异质结界面间高效传输，对提升复合

材料的光催化活性至关重要.

为明确所制备5%g-C_3N_5/BiOBr样品的表面元素组成与化学价态分布，采用XPS对样品进行分析. 在XPS全谱[图4(A)]中出现了清晰的Bi，Br，C，N和O元素的特征信号，证实合成了g-C_3N_5/BiOBr复合材料. 在高分辨率C_{1s} XPS谱图[图4(B)]中，位于288.6 eV处的峰被归属于C—N—C，而284.8 eV处的峰则源自表面吸附碳. 在N_{1s} XPS谱图[图4(C)]中，结合能位于399.1 eV处的峰对应于芳香环中sp^2杂化的氮原子(C═N—C). Bi_{4f} XPS谱图出现了两个特征峰，其结合能分别为159.4与164.7 eV[图4(D)]，分别对应$Bi_{4f_{7/2}}$与$Bi_{4f_{5/2}}$的自旋轨道分裂，证实铋元素主要以Bi^{3+}存在. O_{1s} XPS谱图在530.1 eV处出现主峰[图4(E)]，归属于晶体结构中的晶格氧(Bi—O键). 此外，在高分辨率Br_{3d} XPS谱图[图4(F)]中，位于68.6和69.5 eV处的两个特征峰分别对应Br^-的$Br_{3d_{5/2}}$与$Br_{3d_{3/2}}$能级. 上述XPS分析表明了g-C_3N_5/BiOBr异质结的成功复合，为理解其光催化性能提供了结构基础.

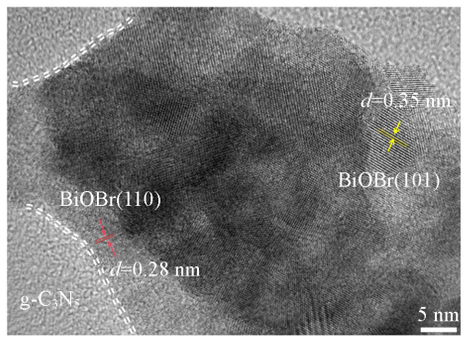


Fig. 3　HRTEM image of the 5%g-C_3N_5/BiOBr

通过低温氮气吸附法测定g-C_3N_5，BiOBr和5%g-C_3N_5/BiOBr的比表面积. 由图5可见，3种材料的

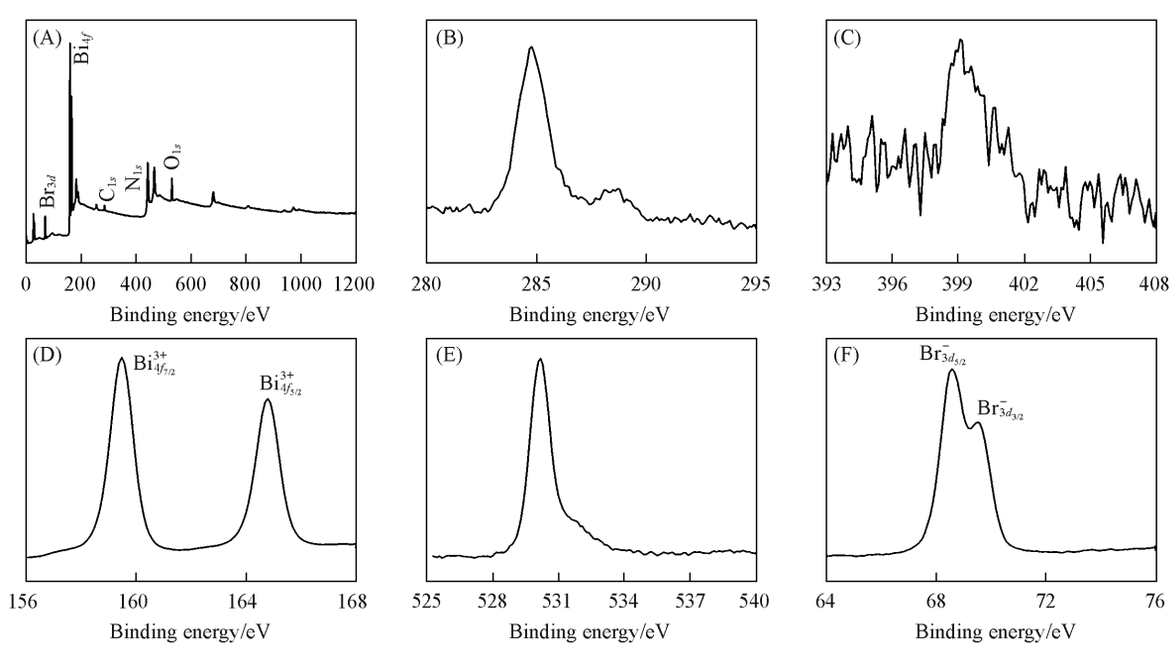


Fig. 4　Survey(A), C_{1s}(B), N_{1s}(C), Bi_{4f}(D), O_{1s}(E) and Br_{3d}(F) XPS spectra of as-prepared 5%g-C_3N_5/BiOBr

等温线均呈现典型的IV型等温线特征，在中高相对压力区(p/p_0=0.4~1.0)存在明显滞后环，表明材料均为介孔结构[26,27]. 纯BiOBr的比表面积为15.76 m^2/g，纯g-C_3N_5的比表面积仅为7.00 m^2/g，而5%g-C_3N_5/BiOBr的比表面积显著提升至29.87 m^2/g，且在全压力区间内氮气吸附量均显著高于两种纯相材料，滞后环也更为明显. 结果表明，g-C_3N_5的引入有效增加了材料的孔隙率和表面粗糙度，从而暴露出更多的活性位点. 同时，介孔结构的强化有利于反应物分子的扩散与吸附，为光催化反应提供了更

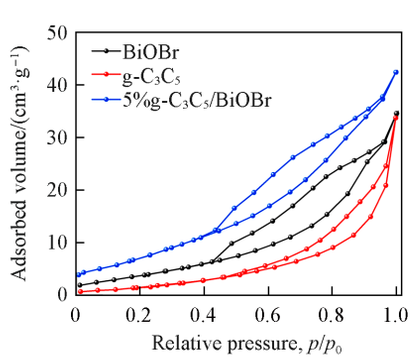


Fig. 5　N_2 adsorption-desorption isotherms of BiOBr, g-C_3N_5 and 5%g-C_3N_5/BiOBr

有利的物理基础. 此外, 比表面积的显著提升也进一步佐证了SEM所观察到的表面片层附着现象, 说明异质结构建改变了原有材料的表面微结构.

2.2 光催化剂的光电性能

为探究不同g-C_3N_5/BiOBr对Cr(VI)的还原能力, 利用UV-Vis DRS对反应过程中Cr(VI)的剩余浓度进行了定量分析, 结果如图6所示. 图6(A)为Cr(VI)相对浓度(c/c_0)随反应时间的变化曲线, 其中, −30~0 min为吸附-解吸附阶段, 0~45 min为光照还原阶段. 暗态吸附阶段所有催化剂均对Cr(VI)有一定的吸附作用, 然而g-C_3N_5/BiOBr异质结相对于纯BiOBr并没有表现出更明显的物理吸附效果. 实际反应中的物理吸附不仅和比表面积相关, 还和表面官能团的化学亲和性、异质结界面的电荷性质、反应条件下的孔道浸润性有关. 氮气吸附测得的是干燥惰性氛围下的本征比表面积, 无法反映实际液相反应中反应物的吸附效果. 光照45 min后, 纯BiOBr对Cr(VI)的还原效率为65.85%, 2%g-C_3N_5/BiOBr, 5%g-C_3N_5/BiOBr和10%g-C_3N_5/BiOBr在相同条件下对Cr(VI)的还原效率分别为95.11%, 98.58%和93.59%. 其中, 5%g-C_3N_5/BiOBr的还原速度最快, 表现出最优的催化活性. 为进一步分析反应动力学规律, 对实验数据进行了拟一级动力学拟合, 如图6(B)所示. 纯BiOBr的拟合相关系数(R^2)为0.9339, 基本符合拟一级动力学模型, 其反应速率常数(k)为0.0255 min^{-1}. 由于负载后催化剂在光催化还原后期污染物浓度过低, 检测误差较大, 为消除低浓度阶段检测误差对线性拟合的影响, 选取还原前中期的线性段数据进行拟合. 2%g-C_3N_5/BiOBr, 5%g-C_3N_5/BiOBr和10%g-C_3N_5/BiOBr的R^2分别为0.9921, 0.9932和0.9665, 均表现出良好的线性相关性, 符合拟一级动力学模型; 对应的k分别为0.0917, 0.1177和0.0735 min^{-1}, 分别为纯BiOBr的3.6倍, 4.6倍和2.9倍. 可见, 5%g-C_3N_5/BiOBr的反应速率常数最大, 为最优比例.

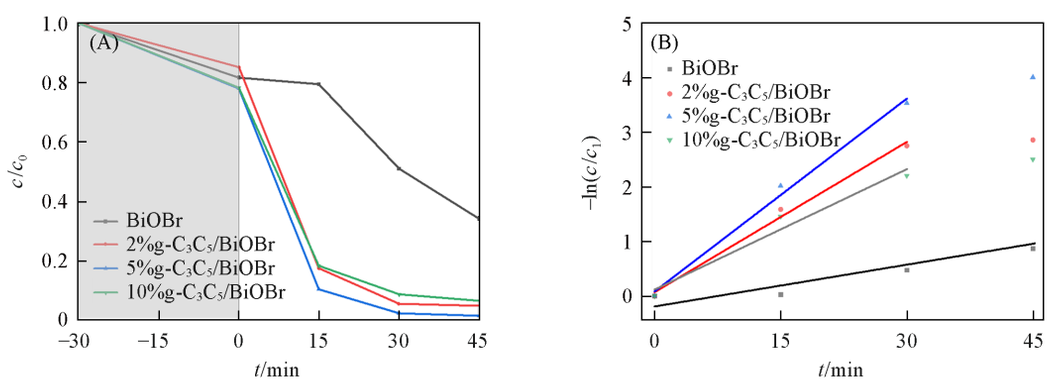


Fig. 6 Cr(VI) reduction efficiency(A) and pseudo-first-order kinetic plots(B) of pure BiOBr, 2%g-C_3N_5/BiOBr, 5%g-C_3N_5/BiOBr and 10%g-C_3N_5/BiOBr

溶液的pH值是影响光催化还原Cr(VI)性能的因素之一, 因此, 在不同pH值条件下进行了光催化还原Cr(VI)实验. 如图S1(A)(见本文支持信息)和图7(A)所示, 酸性条件(pH=1~6)及中性条件(pH=7)下, 5%g-C_3N_5/BiOBr对Cr(VI)的还原性能都很优异. 其中, 在pH=4时还原效率最高(达99.60%). 在碱性条件下, 当pH=8时还原效率虽然也高达98.50%, 但结合暗态吸附数据可知, 其暗吸附率高达58.9%, 远远高于酸性条件下的暗吸附率, 由此可得pH=8还原效率高主要源于物理吸附作用的增强; 而在pH=10时, 还原效率显著下降, 仅有69.40%, 证明光催化过程受到了明显的抑制. 且在碱性条件下, 紫外吸收峰由350 nm红移至370 nm, 表明pH值的变化影响着Cr(VI)在溶液中的存在形态, 在酸性及中性条件下, Cr(VI)主要以$Cr_2O_7^{2-}$形式存在, 故在350 nm处出现特征吸收峰; 而在碱性条件下, Cr(VI)主要以CrO_4^{2-}形式存在[28], 故特征吸收峰由350 nm红移至370 nm. 为进一步分析pH的影响, 对pH=1, 4, 7, 8, 10时的实验数据进行了拟一级动力学拟合. 由图S1(B)可知, R^2均大于0.90, 符合拟一级动力学模型. 其中, pH=4时的反应速率常数最大, 表明弱酸性环境为最佳环境; pH=7次之, 说明在中性条件下仍有高效的还原性; 当pH=8和10时, 反应速率常数减小, 表明在碱性条件下以物理吸附作用为主, 还原作用较弱, 且碱性越强, 还原作用越弱.

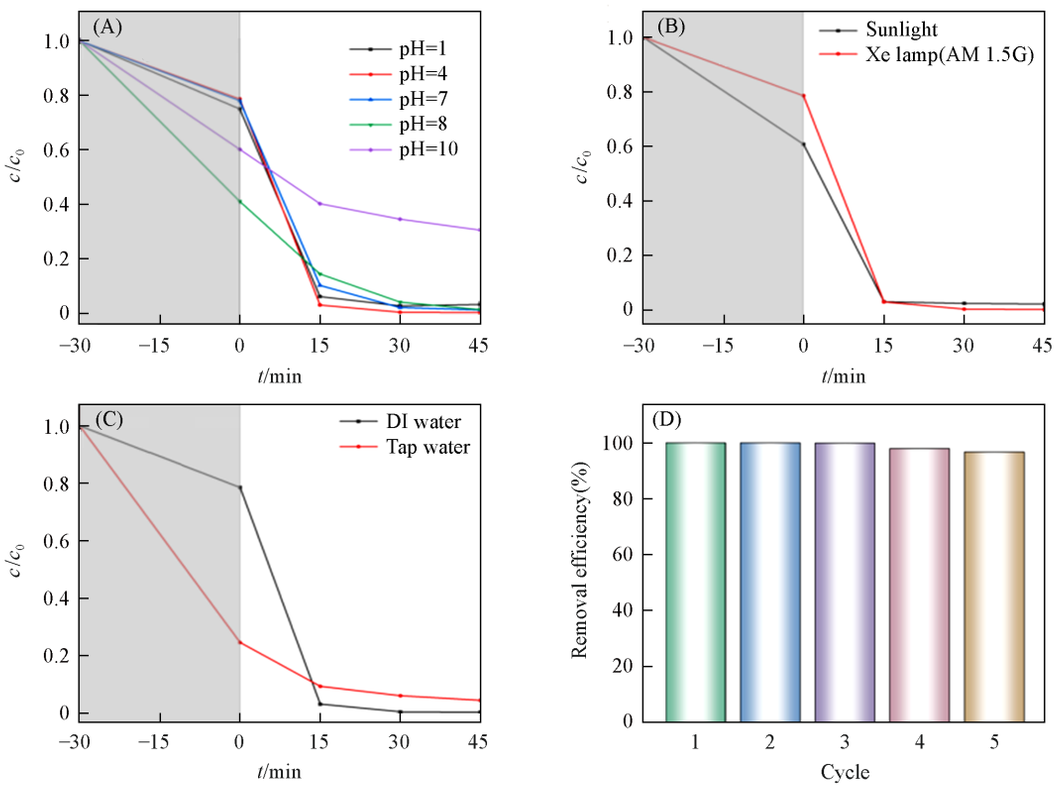


Fig. 7 Efficiency plots for representative pH values(A), reduction efficiency diagram of 5%g-C_3N_5/BiOBr heterojunction under simulated sunlight and sunlight(B), and in tap water and deionized water systems(C), cycling experiment of 5%g-C_3N_5/BiOBr for photocatalytic reduction of Cr(VI)(D)

探究了5%g-C_3N_5/BiOBr光催化剂在实际太阳光照射下的还原性能. 如图7(B)所示, 在模拟太阳光与实际太阳光条件下, 污染物浓度均随时间延长而降低, 趋势与路径相近, 实际太阳光照射下还原效率达97.62%, 略低于模拟太阳光下的结果. 动力学分析结果如图S1(C)所示, 太阳光照射下初期还原速率快, 但很快平稳, 且随着光照度强增加, 还原效率几乎未发生变化. 这表明催化剂对光源适应性好, 在实际太阳光照射下仍保持高效稳定. 紧接着, 探究了5%g-C_3N_5/BiOBr光催化剂在自来水与去离子水体系中的还原性能, 由图S1(D)和图7(C)可知, 在去离子水体系中, 该催化剂表现出低吸附率与高还原性, 最终还原效率达99.60%, Cr(VI)几乎被完全还原; 而在自来水体系中, 因水体偏碱性, 暗吸附率高达75.3%, 最终还原效率为95.50%, 虽略低于去离子水体系, 但仍保持较高水平, 表明该体系中还原过程以暗吸附为主导.

除了上述反应条件与应用场景的探究之外, 循环稳定性是评估光催化材料实际应用可行性的关键指标之一. 为此, 在AM 1.5光照条件下开展了5次循环实验. 如图7(D)所示, 5%g-C_3N_5/BiOBr光催化剂对Cr(VI)的还原效率在5次循环中均保持97%以上, 未出现明显下降, 表明该催化剂具备良好的稳定性与实际应用潜力.

进一步选取了另外12种不同类型的污染物作为目标降解物, 系统探究了5%g-C_3N_5/BiOBr复合光催化剂对多种污染体系的普遍适用性. 如图8所示, 该催化剂对不同污染物均表现出了优异的降解效率. 在所测试的污染物中, 罗丹明B(RhB)、亚甲基蓝(MB)、曙红B(Eosin B)、茜素红S(ARS)、苋菜红(AR)、日落黄(SY)以及四环素(TC)这7种典型有机污染物的降解率均高达97%以上, 几乎实现了完全降解; 刚果红(CR)、甲基橙(MO)、酸性橙G(OG)、卡马西平(CBZ)和环丙沙星(CIP)的降解率也达到了80%以上. 进一步表明了5%g-C_3N_5/BiOBr复合材料在复杂污染环境中的适应性和高效性, 表明其光催化活性并不局限于特定结构的有机分子, 而是能够有效作用于含偶氮、蒽醌、三苯甲烷类染料及抗生素类等多种结构类型化合物. 充分证明了该催化剂在光催化降解领域具有较强的普适性和广泛的适

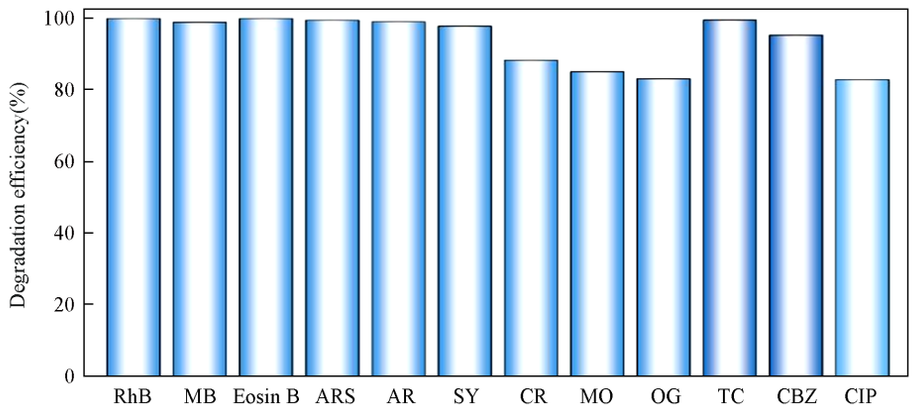


Fig. 8　Degradation efficiency histogram of 5%g-C_3N_5/BiOBr heterojunction for other pollutants

用潜力.

为探究半导体材料的光吸收范围及禁带宽度，对BiOBr，g-C_3N_5及5%g-C_3N_5/BiOBr进行了固体紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)表征. 如图9(A)所示，纯BiOBr的光吸收边缘位于430 nm附近，拟合计算可得其禁带宽度(E_g)为2.83 eV. 由图9(B)可知，纯g-C_3N_5的光吸收范围明显更宽，吸收边缘延伸至600 nm以后，其E_g=2.16 eV. 结合图9(C)可知，5%g-C_3N_5/BiOBr的光吸收范围相较于纯BiOBr发生了轻微红移，吸收边拓宽至450 nm左右，表明g-C_3N_5的引入拓宽了BiOBr的光响应范围，提高了其光吸收能力. Z型g-C_3N_5/BiOBr异质结的构建优化了材料的能带结构，有效抑制了光生载流子的复合. PL光谱进一步证明异质结界面的构建有效促进了光生载流子的分离与迁移. 如图9(D)所示，5%g-C_3N_5/BiOBr异质结的荧光强度显著低于纯g-C_3N_5与纯BiOBr，表现出明显的荧光猝灭现象. 这表明在界面内建电场的作用下，BiOBr导带上还原能力较弱的电子与g-C_3N_5价带上氧化能力较弱的空穴发生定向复合并湮灭. 这一过程不仅有效抑制了载流子的体相复合，延长了载流子寿命，更重要的是，保留了

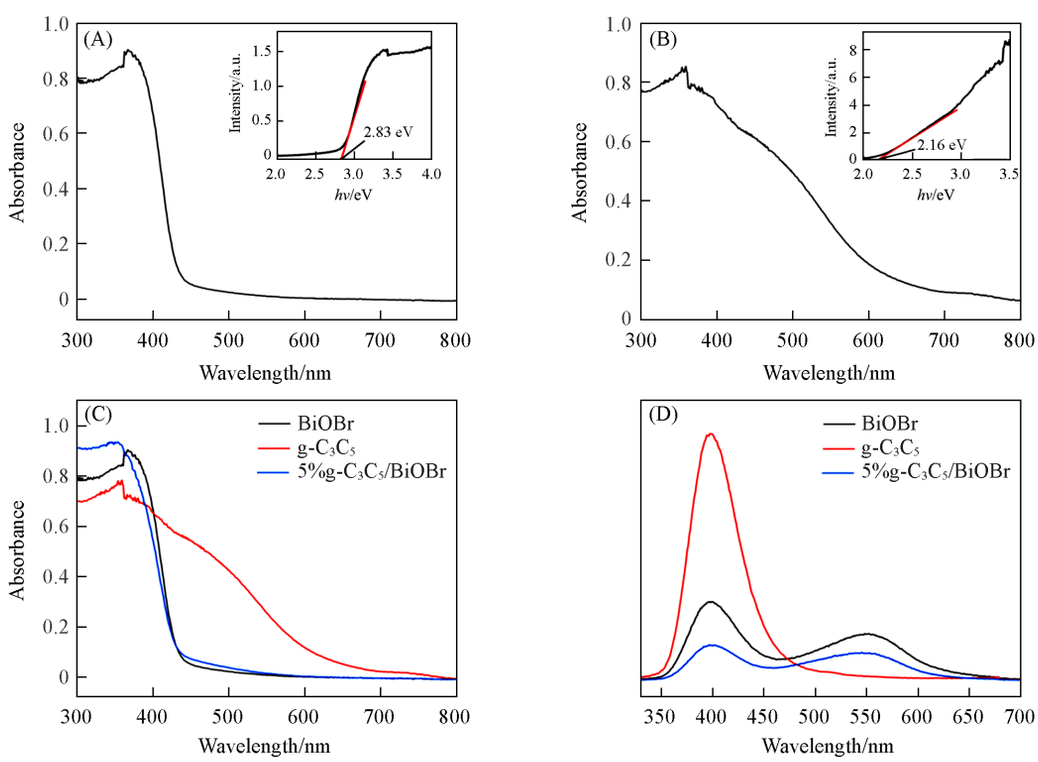


Fig. 9　UV-Vis DRS and Tauc band gap fitting curves(insets) of BiOBr(A) and g-C_3N_5(B), UV-Vis DRS comparison(C) and PL spectra(D) of BiOBr, g-C_3N_5 and 5%g-C_3N_5/BiOBr heterojunction

g-C_3N_5导带上的高能电子和BiOBr价带上的强氧化性空穴，从而显著增强了复合材料表面的氧化还原能力及光催化活性.

为了进一步探究g-C_3N_5/BiOBr异质结的光催化机理，对其进行了光电化学表征. 瞬态光电流响应(*I*-*t*)结果表明，所有样品在周期性光照下均表现出可逆的光电流响应. 如图10(A)所示，5%g-C_3N_5/BiOBr的光电流强度显著高于纯BiOBr和纯g-C_3N_5，表明异质结的构建有效促进了光生电子-空穴对的分离与迁移，提升了载流子的分离效率. 同时，多次循环测试中光电流无明显衰减，证明该催化剂具有优异的光电化学稳定性. 进一步通过Mott-Schottky(M-S)测试分析样品的半导体性质和载流子浓度. 由图10(B)和(C)可知，纯BiOBr和纯g-C_3N_5的平带电位分别约为−0.05和−1.08 V(0.56和−0.47 V *vs.* RHE). 纯BiOBr、纯g-C_3N_5及5%g-C_3N_5/BiOBr的载流子浓度分别为2.42×10^{19}，3.98×10^{20}和4.04×10^{19} cm^{-3}，表明异质结的构建有效增大了载流子浓度[29,30]. 不同频率下的曲线趋势一致，说明材料的电化学稳定性良好. 由图10(D)可见，5%g-C_3N_5/BiOBr的曲线斜率比纯BiOBr更小，说明复合后载流子浓度显著提高，与光电流响应结果一致. 这种Z型异质结为光生载流子的定向迁移提供了驱动力，实现了电荷的高效分离，提升了光催化活性.

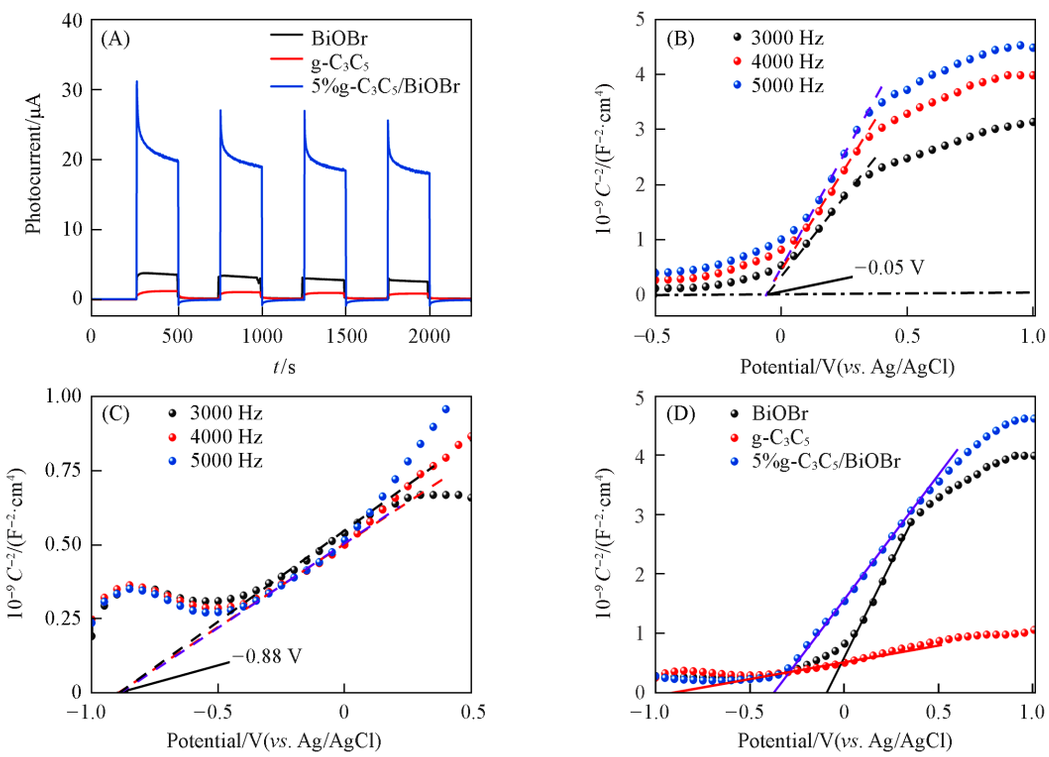


Fig. 10 Transient photocurrent response(*I*-*t*) of BiOBr, g-C_3N_5 and 5%g-C_3N_5/BiOBr(A), Mott-Schottky curves of BiOBr(B) and g-C_3N_5(C) at different frequencies, comparison of Mott-Schottky curves of BiOBr, g-C_3N_5 and 5%g-C_3N_5/BiOBr at the frequency of 4000 Hz(D)

为进一步探究g-C_3N_5/BiOBr异质结的光催化机理，明确光催化过程中的主要活性物种，向光催化体系中加入不同的自由基捕获剂，开展自由基捕获实验. 分别以IPA、$AgNO_3$、N_2和EDTA-2Na作为羟基自由基(·OH)、光生电子(e^-)、超氧自由基($·O_2^-$)和空穴(h^+)的捕获剂，对比不同捕获剂加入后Cr(VI)还原效率的变化[31~34]. 如图11(A)和(B)所示，向反应体系中加入IPA和EDTA-2Na后，Cr(VI)还原效率仅略有下降，表明·OH和h^+并非参与光催化还原的主要活性物种；通入N_2后还原效率有一定程度的下降，表明$·O_2^-$贡献程度相对较低，在反应活性与效率层面均处于次要地位；加入$AgNO_3$后，还原效率大幅降至69.25%，表明e^-是参与光催化还原过程的主要活性物种，在驱动还原反应中发挥着主导和最关键的作用.

UV-Vis DRS显示，纯BiOBr的禁带宽度为2.83 eV，纯g-C_3N_5的禁带宽度为2.16 eV；同时，M-S测试

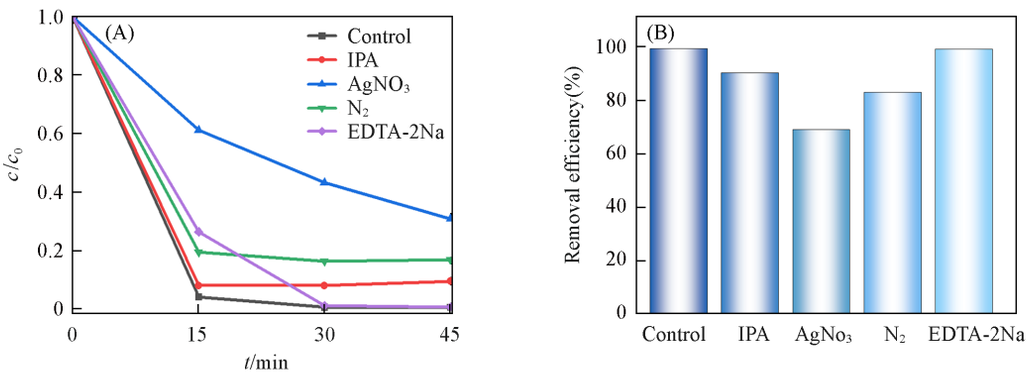
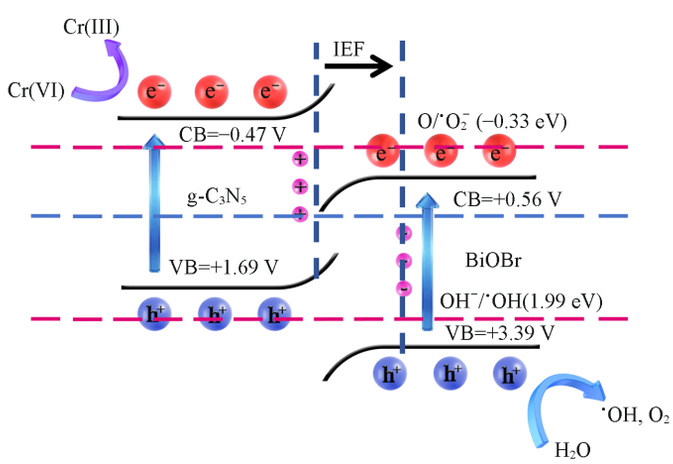


Fig. 11　Rate diagram(A) and histogram(B) of 5%g-C_3N_5/BiOBr heterojunction for Cr(VI) reduction with different radical capture agents

表明g-C_3N_5和BiOBr的E_{CB}分别为−0.47和0.56 eV. 因此，g-C_3N_5和BiOBr的E_{VB}分别为1.69和3.39 eV. 由于在光催化还原过程中g-C_3N_5的导带电位(−0.47 eV)比BiOBr的导带电位(0.56 eV)更负，故e^-保留在了g-C_3N_5的导带上，h^+保留在了BiOBr的价带上. 形成典型的Z型异质结，为光催化还原Cr(VI)活性的提升提供了结构基础[35].

综上所述，Z型g-C_3N_5/BiOBr异质结光催化还原Cr(VI)的主要过程如Scheme 1所示. 在光照下，BiOBr和g-C_3N_5同时被激发产生e^-和h^+，其中，BiOBr导带上的e^-与g-C_3N_5的价带上的h^+通过界面电场作用结合，g-C_3N_5导带上的e^-直接将吸附在催化剂表面的Cr(VI)还原为Cr(III). BiOBr价带的h^+会氧化溶液中的水分子，消耗了空穴并生成O_2，维持了催化剂内部的电荷平衡，从而保证了上述还原反应的持续进行. 该机理与实验测得的性能数据高度吻合，表明Z型异质结的构建是实现高效、稳定光催化还原Cr(VI)的有效策略.



Scheme 1　Charge migration process of 5%g-C_3N_5/BiOBr photocatalyst for Cr(VI) reduction

3　结　　论

通过溶剂热法构建了Z型g-C_3N_5/BiOBr异质结光催化剂. XRD，SEM和N_2吸附-脱附表征分别表明，g-C_3N_5的引入未改变BiOBr的晶相结构，异质结材料保留了BiOBr的花状微球形貌，比表面积由纯BiOBr的15.76 m^2/g显著提升至29.87 m^2/g. 通过UV-Vis DRS、*I-t*及M-S测试，证明了异质结的构建拓宽了光吸收范围，有效抑制了光生载流子的复合. 通过模拟太阳光催化还原Cr(VI)，光照45 min后，纯BiOBr对Cr(VI)的还原效率为65.85%；5%g-C_3N_5/BiOBr异质结还原效率为98.58%，调节溶液酸碱性，在pH=4的弱酸性条件下还原效率最佳(达99.60%). 5%g-C_3N_5/BiOBr异质结在5次循环使用后还原效率仍高于97%，且在自来水和自然太阳光条件下均保持良好的催化活性和稳定性. 5%g-C_3N_5/BiOBr还对多种污染体系展现出优异的降解效率，尤其在复杂水质环境中对Cr(VI)的还原表现出良好的适应

性与抗干扰能力. 上述结果充分表明, Z型g-C_3N_5/BiOBr异质结是一种高效、稳定且具有实际应用潜力的光催化材料, 为构建高效光响应型降解污染物、解决水体环境污染问题的异质结光催化材料提供了新思路与技术参考.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20260231.

参 考 文 献

[1] Jimoh A. A., Azeez S. O., Jamiu W., *Discover Chem.*, **2026**, *3*(1), 279—325
[2] Balmer J., *Workplace Health Saf.*, **2018**, *66*(11), 564
[3] Sanaz H., Andreas B., *Surf. Coat. Technol.*, **2018**, *334*, 444—449
[4] Yadav S., Kundu N., Bhattacharya A., Khinvasara P., Aseri G. K., Jain N., *Biotechnol. Sustain. Mater.*, **2026**, *3*(1), 8
[5] Dördelmann O., Hahn S., Abadi M. A. A., Panglisch S., Mahringer D., *Sep. Purif. Technol.*, **2026**, *401*, 138507
[6] Kumari A., Mittal R., Yadav M., Khatri A., Bhateria R., *Nano Trends*, **2026**, *13*, 100181
[7] Kim G., Sim S., Cho S., Jee H., Kim M. K., Kwon S. J., Bae S., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2026**, *14*(4), 123287
[8] Su J., Yang Q., Chu Y., *Environ. Technol. Innov.*, **2026**, *43*, 105007
[9] Sadaoui L., Djebabra S., Bekiri F., Rehali H., Hamdi I., Charif M., Telhas D., *React. Kinet. Mech. Catal.*, **2026**, *139*(4), 3039—3065
[10] Zhang L., Jaroniec M., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, *430*, 2—17
[11] Guo Q., Tang G. B., Wang H., Sun Q., Gao X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(10), 2164—2169(郭倩, 唐光贝, 王浩, 孙倩, 高晓亚. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(10), 2164—2169)
[12] Ji L., Wang H. R., Yu R. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, *35*(10), 2170—2176(姬磊, 王浩人, 于瑞敏. 高等学校化学学报, **2014**, *35*(10), 2170—2176)
[13] Kang S., Zhang K., Wei Y. J., Wang C. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(4), 20240488(康莎, 章柯, 卫亚静, 王传义. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(4), 20240488)
[14] Song J. P., Dai X. M., Xiang H. Y., He M. Q., Song Y. H., Yang J. M., *Coord. Chem. Rev.*, **2026**, *554*, 217613
[15] Wang M. J., Osella S., Torre B., Crisci M., Schmitz F., Altieri R., Fabrizio R., Amenitsch H., Sartori B., Liu Z. M., Gatti T., Lamberti F., *ChemCatChem*, **2024**, *16*(16), e202400282
[16] Wang Y., Tan G., Liu T., Su Y. N., Ren H. J., Zhang X. L., Xia A., Lv L., Liu Y., *Appl. Catal. B:Environ.*, **2018**, *234*, 37—49
[17] Wang X., Li X., Zhang R., Hong Y., Guan J. Q., *Animal Models and Experimental Medicine*, **2025**, *8*(5), 874—885
[18] Wu E. J., Zhou J. T., Ren D. M., He H. G., Pan J. Y., Tang C. Q., Zhuang X. P., *J. Hazard. Mater.*, **2025**, *495*, 139019
[19] Yu J. M., Hou C. H., Pei W. B., Zhai L. F., Li H. H., Han Y. M., Wang Z. H., Ma J., Xiong W. W., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *505*, 159550
[20] He M., Wang W., Wang H., Zhu J. Q., Ren Z. Y., He Z. H., Yang Y., Wang K., Liu Z. T., *Colloid. Surface. A*, **2026**, *737*, 139869
[21] Roopashree B. N., Gurushantha K., Ashly P., Kottam N., Meena S., Raghu G., Sunajadevi K. R. P., *Next Materials*, **2026**, *11*, 101775
[22] Tian M., Ma J., Xiang H., Xu S., Qi J. H., Zhang Y. R., Jiao T. F., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2026**, *237*, 155145
[23] Yang C., Zhong J., Li J., Huang S. T., Duan R., *Mater. Lett.*, **2020**, *259*, 126766
[24] Anna C., Jin Z., Yi Z., Tang H., *React. Kinet. Mech. Cat.*, **2021**, *134*(2), 1003—1015
[25] Wei W., Haoyang G., Lin S., Wu H. F., Zhu S. G., Feng L., Li X. H., You W. H., *Ceram. Int.*, **2021**, *47*(17), 24062—24072
[26] Pedott A., Soares C., Padoin N., Riella H. G., Andrade C., *Mater. Today Chem.*, **2025**, *48*, 102943
[27] Gkaliouri M. C., Laoudikou T. E., Ioannou Z., Papadopoulou S., Giota V. A., Sarris D., *Molecules*, **2026**, *31*(2), 300
[28] Hu X. J., Zhang Y. J., Liu H. Z., Zhan M. H., Chen J., Liu Z. M., Chen H. X., *J. Agric. Food Chem.*, **2023**, *71*(51), 20575—20584
[29] Yu H. J., Wang Y., Wang Y. C., Liang H., Liu Y. L., Yang Z. Y., Zhang Y. X., Feng J., Ge Z. H., *J. Materiomics*, **2026**, *12*(1), 101115
[30] Wu H. Y., Zhao L., He X., Chen H., Fang W., Du X., Li W. X., Wang D. H., *J. Clean. Prod.*, **2023**, *425*, 138921
[31] Mehran T., Birk F., Jank M., Spiecker E., Andreas H., *Microsc. Microanal.*, **2021**, *27*(S2), 103—104
[32] Wang W., Wu B. H., Gao Z. Y., Lv Y. G., *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, **2021**, *898*(1), 012025
[33] Hir M. A. Z., Abdullah H. A., Zainal Z., Lim H. N., *J. Mater. Sci.*, **2018**, *53*(18), 13264—13279
[34] Yu C. C., Huang M. H., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*(29), 15116—15123
[35] Huang J., Hu Z., Xue Y., Wang Y., Wang Y., Yan F., *J. Alloy Compd.*, **2025**, *1047*, 185038

(Ed.: Y, K, M)