

改良石墨相氮化碳光催化性能的研究

刘晓恬

东华大学 上海 201620

摘要: g-C₃N₄ 是一种十分重要的光催化材料, 因其优异的物理、化学、光学、电学性能而广受关注, 被普遍认为是可见光催化反应领域最具发展潜能的材料之一。然而, g-C₃N₄ 虽然有占据优势的可见光响应, 但是因其比表面积小的缺陷而不能满足大范围的实际应用。目前可通过一系列的改性策略来调控光生电子-空穴对的分离和载流子的迁移, 来提高其光催化活性, 例如前驱体改性、提高结晶度、元素掺杂、与半导体复合、形貌结构调控等。本文介绍了 g-C₃N₄ 光催化材料的分子结构特征、性能优势以及其制备方法, 系统总结了目前应用广泛的修饰改性策略并加以举例说明, 最后, 对 g-C₃N₄ 光催化材料面临的科学技术挑战和未来研究方向作出探讨。

关键词: g-C₃N₄; 光催化; 修饰改性

Study on photocatalytic properties of improved graphite phase carbon nitride

Xiaotian Liu

donghua university shanghai 201620

Abstract: g-C₃N₄ is a very important photocatalytic material and has been widely concerned for its excellent physical, chemical, optical, and electrical properties. It is widely regarded as one of the most promising materials in the field of visible light catalytic reactions. However, although g-C₃N₄ has a dominant visible light response, it is unable to meet a large range of practical applications due to its small specific surface area. At present, a series of modification strategies can be used to regulate the separation of photogenerated electron-hole pairs and carrier migration to improve its photocatalytic activity. For example, modification of precursor, improvement of crystallinity, element doping, composite with semiconductor, morphology and structure regulation, etc. In this paper, the molecular structure characteristics, performance advantages, and preparation methods of g-C₃N₄ photocatalytic materials are introduced. The modification strategies widely used at present are systematically summarized and illustrated with examples. Finally, the scientific and technological challenges and future research directions of g-C₃N₄ photocatalytic materials are discussed.

Key words: g-C₃N₄; photocatalysis; modification

引言

近年来, 随着我国人口的大量增长, 工农商业的飞速发展, 经济水平的不断提高, 水体污染问题日益严重, 污水处理需求日益迫切。环境中有机化学污染物的总体排放日益严重增加。有机化学污染物排放成分复杂, 主要包括染料、抗生素、人工色素等难降解的物质, 且大部分都具有难降解、周期长, 有毒性的特点, 直接排放难免加剧水环境的恶化, 严重危害人类健康及居住环境^[1]。为有效快速降解各类水体中的有机污染物, 物理吸附法、化学氧化法、微生物分解反应法和光催化降解反应法等多种方法接踵被研究提出。其中, 相比于其他水污染处理技术, 其中, 相比于其他新型水污染生物处理工艺技术, 光催化处理技术因其具有化学反应条件温和、操作简便、环保节能且高效等特点, 被广泛认为已经是目前解决自然环境中水污染最有效的解决途径之一。寻找经济、高效和稳定的光催化剂来引发重要的光化学反应, 对于充分发挥光催化技术

有重要意义, 相关研究也成为环境领域的研究热点。

g-C₃N₄ 光催化剂近年来广受研究者的关注, 因其氮化碳层层堆叠起来的特殊结构, 电子和能带结构独特, 且成本低, 无毒, 热和化学稳定性优异, 生物相容性好以及易于制备和功能化等优点被普遍认为是可见光催化反应领域最具发展潜能的材料之一。其作用机理在于它独特的光电子特性和较窄的禁带宽度, 使它能接受一定程度的可见光的驱动下, 产生的光生电子-空穴对与水体中的有机污染物发生氧化还原反应, 使其转变成二氧化碳、水以及其他物质。

然而, g-C₃N₄ 虽然有占据优势的可见光响应, 但是其催化效率并不高。近几年的研究发现主要原因是因为常规方法获得的 g-C₃N₄ 比表面积小, 光能吸收不足, 光生载流子的迁移受到一定程度的限制且光生电子-空穴对特别容易复合, 光催化活性受到一定减弱。为此, 研究学者以期通过对 g-C₃N₄ 进行修饰改性来提高它的光催化效率。光生电子-空穴对是光催化降解反应的关键所在, 所以提高光催化性能的具体方法是可以通

控孔结构或者能带结构来促进它们的分离并抑制其复合且提高光生载流子的迁移速率。这其中的改良方法有：

- (1) 前驱体改性以及调动反应参数；
- (2) 结晶度的提高：以期促进载流子分离；
- (3) 元素掺杂或分子掺杂：有望提升其光捕获能力，充分吸收光能；

(4) 与半导体复合：通过构建半导体复合体的异质体键结的电子结构来促进两个电子-空穴对的电子分离且同时抑制其复合

(5) 形貌结构改性：不同分子形貌和晶体表面特征的纳米级形貌结构可增大原材料的比表面积、增加暴露的活性位点且大大缩短电荷传输距离；

本文介绍了 g-C₃N₄ 光催化材料的分子结构特征、性能优势以及其制备方法，系统总结了目前应用广泛的修饰改性策略并加以举例说明，例如前驱体优化、结晶度提高、半导体复合、元素或分子掺杂以及纳米级化等。最后，对 g-C₃N₄ 光催化材料面临的科学技术挑战和未来研究方向作出探讨。

一、g-C₃N₄ 的制备方法

g-C₃N₄ 具有类似石墨层状的结构，其片层之间通过范德华力相连接，在常温常压下最为稳定，含有两种异构体：三嗪环和 3-s-三嗪环。据 KROKE (2002) 等的计算实验结果，稳定性更高的是以 3-s-三嗪环为主要结构单元的 g-C₃N₄。

在自然界中，至今还未有证据证明有天然 g-C₃N₄ 晶体的存在。因此 g-C₃N₄ 主要来自于碳源和氮源在一定的反应条件下人工合成。常见的制备方法主要包括以下几种：溶剂热聚合法、物理气相沉积法、化学气相沉积法、高温高压合成法、超分子自组合法以及热缩聚法等。其中热聚合法因为其操作简单、效率高、成本低而最为常用，通过将富氮物作为前驱体煅烧，使其在相应的温度条件下发生热缩聚获得产物 g-C₃N₄，并且在反应过程中加入其他物质或调控反应参数非常方便，故可间接调节 g-C₃N₄ 的结构，以改变 g-C₃N₄ 的光催化活性。最为常用的反应物有氰氨、硫脲、尿素、双氰胺、二氰二胺和三聚氰胺等。

以氰胺为前驱体制备 g-C₃N₄ 示例说明。反应过程中包括聚合和缩聚两个过程，首先是氰胺分子的缩聚反应，先后在 203 °C，234 °C 下分别生成了双氰胺和三聚氰胺，当温度到达 390 °C，三聚氰胺开始脱氨重排结构，形成 3-s-三嗪结构单元，当温度达到 520 °C 时，3-s-三嗪结构单元进一步缩聚形成了 g-C₃N₄。一般，当温度高于 600 °C，g-C₃N₄ 开始变得不稳定，而当温度达到 700 °C 以后，g-C₃N₄ 就基本会完全分解。

二、g-C₃N₄ 的修饰改性方法

2.1 优化前驱体

制备过程中不同的前驱体或者使用不同的前驱体表面活性剂和反应参数（如煅烧温度等）对制得的 g-C₃N₄ 原子和能带结构都有一定影响。YAN 等 (2009) 以三聚氰胺为前驱体，先后在 500 °C 和 580 °C 下热处理 2 h，成功制备了 g-C₃N₄。制得的 g-C₃N₄ 的碳氮比从 0.721 提高至 0.742，禁带宽度从 2.80 eV 降低至 2.75 eV。ZHANG 等 (2012) 研究发现：在相同的反应条件下，分别以双氰胺、硫脲、尿素为前驱体，制得的产品比表面积依次增大。同时也发现了尿素是一种制备大比表面积 g-C₃N₄ 的优良前驱体。基于此，Dong 等 (2012) 将盐酸加入到前驱体三聚氰胺中，通过煅烧法制备出具有表面积更大和孔结构更丰富的 g-C₃N₄，比表面积是常规 g-C₃N₄ 的 39 倍，将制得的材料用于光催化降解罗丹明 B 来反映其光催化效率，结果表明光催化效率提升了 9.4 倍。此外，对前驱体进行预处理使之性能更适合于制备反应，也是一种提高比表面积的有效措施。例如 CHENG 等 (2019) 反应前预水解双氰胺得到脒基脒，经过煅烧脒基脒得到 g-C₃N₄ 纳米材料，比直接煅烧双氰胺制备的体相 g-C₃N₄ 的比表面积高 4.9 倍。

2.2 提高结晶度

传统热缩聚富 N 前驱体合成的 g-C₃N₄，一般为非晶或半晶态的 melon 结构。结晶 g-C₃N₄ 的制备及应用研究是从 2008 年 THOMAS 等首次以 KCl/LiCl 熔盐为溶剂，热诱导二氰二胺自缩聚为结晶 g-C₃N₄ 开始的。结晶 g-C₃N₄ 晶格条纹明显，分子结构高度有序，展现出更优异的光催化活性。目前，结晶 g-C₃N₄ 的制备方法主要是熔盐法，通常是将 g-C₃N₄ 与双组分或三组分熔盐（如：KCl/LiCl、NaCl/KCl/LiCl 等）混合煅烧来得以制备。例如苏陈良教授团队（深圳大学）以 KBr 为模板，限域三聚氰胺聚合，获得超高效结晶 g-C₃N₄ 光催化材料，其可见光光催化产氢活性显示出大于 18 倍的增强。

除了熔融盐法，制备结晶 g-C₃N₄ 的方法还有固态盐法和溶剂热法。这些方法的设计理念都是通过提高在前驱物热缩聚过程中中间产物的流动和扩散，从而提高晶化度。值得注意的一点是，随着晶态结构增加，表面缺陷过度减少也会导致表面活性位点不足，影响底物分子的吸附和活化。因此，结晶度与缺陷之间的平衡关系也是在设计高结晶 g-C₃N₄ 光催化材料时的一大考虑。

2.3 元素掺杂或分子掺杂

元素掺杂是将额外的元素导入 g-C₃N₄ 框架，其作用机理在于引入的杂质元素原子取代 g-C₃N₄ 中不同位置的 C 或 N 原子，形成晶格缺陷、引入杂质能级从而缩小禁带宽度，促进光生载流子有效分离，拓宽其光催化响应范围，提高光催化性能。根据掺杂的元素通常将元素掺杂分为两类：金属掺杂与非金属掺

杂。金属掺杂主要是 Fe、Zn、Ni 和碱金属元素，非金属掺杂主要有 F、I、S、P 等。

其结构的形成与自然界金属复合物的形成类似，富含 N 元素的 π 键共轭大环有机分子 g-C₃N₄ 为金属掺杂提供配位位点以表现掺杂。例如 Hu 等合成了 K 掺杂 g-C₃N₄，方法如下：少量双氰胺溶解于去离子水中，边搅拌边添加 KOH 溶液，将混合物加热到 100℃ 去除水分。再将产品于烘箱中干燥后研磨，最后于 520℃ 的温度下将其煅烧 2 小时，最终得到产物 K/g-C₃N₄。得到的复合催化剂去除水中罗丹明 B 的效率是传统催化剂的 6.5 倍。

同样，非金属元素也可以用来取代 g-C₃N₄ 中的 C、N 和 H 原子，调节其电子结构。例：王心晨课题组（福州大学）在 520℃ 条件下煅烧硫脲最终获得 S 掺杂 g-C₃N₄，表征得其吸收带边从 455 nm 红移至 475 nm，在紫外区域和可见光区域都显现出更强的光吸收能力。原理在于 S 原子取代了 N 原子，引入了杂质能级，改善了材料的光吸收性能。进一步的，金属和非金属元素的同时掺杂也会产生良好效果。当 K⁺ 和 Cl⁻ 同时掺杂 g-C₃N₄，光生电子可以通过层间桥接的 K⁺ 传输，空穴通过 Cl⁻ 传输，形成双电荷传输通道，进而提高材料的光催化性能。

2.4 与半导体复合

半导体复合是公认的提高光生载流子分离效率的有效方法，也是制备高效光催化剂最有前途的途径之一。两种半导体之间的协同作用是增强光催化性能的主要原因。当两种不同的半导体复合在一起形成异质结结构，光生电子和空穴可以从一种半导体的能级转移到另一种的能级上。其中主要有以下异质结结构：II 型异质结、Z 型异质结以及 S 型异质结。

2020 年相继发表了诸多异质结改性的学术论文。Ali Karimi 等在 g-C₃N₄ 上负载 Fe₂O₃，成功制备了 g-C₃N₄/Fe₂O₃ II 型异质结，在可见光范围内新型材料降解亚甲基蓝的降解率大约是 g-C₃N₄ 的 3.9 倍，且具有较好的稳定性和重复使用性。然而，对于传统的 II 型异质结，电子和空穴在催化剂界面处的转移会受库仑力的影响而受限。基于此，发展 Z 型异质结以有效实现载流子分离。例如 WEN 等通过水热法构建的 CuInS₂/g-C₃N₄ Z 型异质结，有效实现了光生载流子的快速分离和迁移。近期，在 Z 型异质结的基础上，余家国教授团队（武汉理工大学）提出了 S 型异质结。实现了电子和空穴在空间上的有效分离。为高效 g-C₃N₄ 基异质结光催化剂的设计、构建和实际应用提供了新的思路。

2.5 材料形貌结构改性

体相 g-C₃N₄ 比表面积小从而活性位点有限，光催化氧化还原反应效率低，而纳米级 g-C₃N₄ 的制备不仅使材料的比表面积增大，增加了暴露的活性位

点而且缩短了电荷传输距离。因而制备发明不同形貌和表面结构的高活性 g-C₃N₄ 光催化材料，是提高 g-C₃N₄ 光催化性能的有效途径之一。

PAN 等证实了 g-C₃N₄ 纳米管的带隙具有尺寸依赖性，很容易被修饰。且修饰后的 g-C₃N₄ 纳米材料对于可见光的吸收能力明显增强，光生电子-空穴对分离速率明显提高。Xu 等描述了一种简便且高效可控的 g-C₃N₄ 材料制备的方法：前驱体采用常规煅烧制备的体相 g-C₃N₄ 材料，通过控制前驱体的添加量来制备形态和结构不同的 g-C₃N₄ 纳米棒、纳米片以及微棱镜结构等，有效增大了 g-C₃N₄ 比表面积以及提高光生电子-空穴对的分离效率。Papailias 等人首次运用火焰喷雾热解法 (FSP) 制备出环型 g-C₃N₄。该实验制得的环型 g-C₃N₄ 比表面积为常规体相 g-C₃N₄ 的 9 倍，且环型材料可保留光生电子的高还原性能，空穴的氧化性能也有所加强，经过表征可得，电荷迁移效率方面环型材料也显著高于体相材料。同时该方法为无模板的形貌调控提供了一个新的研究方向。Zhao 等利用浓硫酸对块状 g-C₃N₄ 进行质子化处理，之后用 MW150 透析袋除去 H₂SO₄ 直至溶液 PH 呈中性，同时质子化后的小尺寸 g-C₃N₄ 在透析过程中不依靠模板自发地完成自组装，最后经过滤洗涤干燥得到纳米级微球 g-C₃N₄。光催化活性测定中，在最适宜条件下降解罗丹明 B 的降解率超过 94%，而相比之下，块状 g-C₃N₄ 只有 77%。

三、结论与展望

本文上述对 g-C₃N₄ 光催化剂作用机理、制备与改性相关研究的介绍表明 g-C₃N₄ 具有优异的性能和广泛的应用前景。传统热缩聚获得的体相 g-C₃N₄，比表面积不大、结晶度不高、光生电子-空穴对极易复合、吸光能力弱。但是可以通过前驱体优化和反应参数的调动、提高结晶度、元素或分子掺杂、与半导体复合、形貌结构调控等策略得以解决。改性的高效 g-C₃N₄ 材料在能源和环境领域的光催化应用，如光催化降解水环境中染料、抗生素、有机物等，为解决环境问题提供新的思路和研究方向。

尽管现在已经有诸多策略去改性 g-C₃N₄ 以提高其光催化活性，然而，兼容性和可回收性的有限使得推广利用太阳能有效解决环境问题仍然存在挑战。回归 g-C₃N₄ 材料本身的研究，其制备和功能改性尚缺乏有力的理论指导；其次，现有的改性材料催化效率与理论预期仍存在一定的差距，目前仅停留在理论和实验研究，材料的光催化活性、选择性和化学稳定性距离商业化的实际应用尚远。在应用方面，对于高浓度废水的处理仍然存在一定的局限性，降解能力有待提高。最后使用过后材料的重复循环使用和回收问题也亟待解决。

今后的 g-C₃N₄ 光催化研究,除继续当前方向的探索外,还应当针对以往存在的问题着重探讨。诉诸如下:

(1) 可以利用原位表征等手段,深入研究催化剂表面反应物的吸附模式与电荷转移动力学,再结合理论计算,推测反应过程机理,以揭示光催化增强机理,为设计出高效 g-C₃N₄ 基光催化剂提供实验证据和依据。

(2) 在后续的研究过程中,需要开发 g-C₃N₄ 材料的新功能,增加其活性位点,进而提升材料的光催化活性、选择性和化学稳定性,以实现在环境领域的实际应用。另外,实现 g-C₃N₄ 纳米片表面缺陷的精确控制,将为单分子层 g-C₃N₄ 的新功能挖掘奠定坚实的基础。

g-C₃N₄ 的循环利用和回收也是难点之一。目前常通过将 g-C₃N₄ 磁化来解决其回收问题,但磁化会破坏 g-C₃N₄ 的表面性状,降低 g-C₃N₄ 的光催化活性。所以新型有效的途径尚待提出。

参考文献:

[1] GUAN G, YE E, YOU M, et al. Hybridized 2D Nanomaterials Toward Highly Efficient Photocatalysis for Degrading Pollutants: Current Status and Future Perspectives[J]. *Small*, 2020(16):1907087.

[2] 党云飞,卫芝贤,岳盼等.硝化甘油废水处理的研究进展[J].*精细化工中间体*,2018,48(06):6-11.

[3] Li F,Gu Q,Niu Y,et al.Hydrogen evolution from aqueous phase photocatalytic reforming of ethylene glycol over Pt/TiO₂ catalysts: Role of Pt and product distribution[J].*Applied Surface Science*,2017,391:251-258.

[4] 吴桢,陈雪燕,邹贵容,熊梦元,王奕琛.石墨相氮化碳在光催化降解领域的研究进展[J].*辽宁化工*,2021,50(09):1318-1320.

[5] 黄正喜,刘献平,吴腊梅等.Bi₂O₃/TiO₂ 纳米粒子的制备及其光催化性能的研究[J].*中南民族大学学报(自然科学版)*,2016,35(1):17-22.

[6] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J].*Nature Materials*,2009,8(1):76-80.

[7] 代宏哲,高续春,张俊霞,等.溶剂热法制备石墨型氮化碳及其降解苯酚研究[J].*化学与生物工程*,2017,34(09):19-23.

[8] Wang X,Blechert S,Antoniotti M.Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis[J].*ACS Catalysis*,2012,2(8):1596-1606.

[9] Chen W, Liu M, Wei S J, et al. Solid-state synthesis of ultrathin MoS₂ as a cocatalyst on mesoporous g-C₃N₄ for excellent enhancement of visible light photoactivity. *J Alloys Compd*, 2020, 836: 155401.

[10] 黎小芳,沈群,李覃,吕康乐.光催化材料石

墨相氮化碳研究进展[J].*中南民族大学学报(自然科学版)*,2021,40(05):441-452.

[11] KROKE E,SCHWARZ M,HORATH-BORDON E,et al.Tri-s-triazine derivatives.Part I.From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures[J].*New J Chem*,2002,26(5):508-512.

[12] YAN S C,LI Z S,ZOU Z G.Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine[J].*Langmuir*,2009,25(17):10397-10401.

[13] ZHANG G,ZHANG J,ZHANG M,et al.Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts[J].*J Mater Chem*,2012,22(16):8083-8091.

[14] Dong G H, Zhang L Z. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light[J].*Journal of Materials Chemistry*, 2012,22(3):1160-1166.

[15] CHENG J,HU Z,LI Q,et al.Fabrication of high photoreactive carbon nitride nanosheets by polymerization of amidinourea for hydrogen production[J].*App Catal B-Environ*,2019,245:197-206.

[16] BOJDYS M J,MULLER J O,ANTONIETTI M,et al.Ionothermal synthesis of crystalline,condensed,graphitic carbon nitride[J].*Chem*,2008,14(27):8177-8182.

[17] DONTSOVA D,PRONKIN S,WEHLE M,et al.Triazoles:A new class of precursors for the synthesis of negatively charged carbon nitride derivatives[J].*Chem Mater*,2015,27(15):5170-5179.

[18] GAO H,YAN S,WANG J,et al.Towards efficient solar hydrogen production by intercalated carbon nitride photocatalyst[J].*Phys Chem Chem Phy*,2013,15(41):18077-18084.

[19] QIU C,XU Y,FAN X,et al.Highly crystalline K-intercalated polymeric carbon nitride for visible-light photocatalytic alkenes and alkynes deuteration[J].*Adv Sci*,2019,6(1):1801403.

[20] GAO L F,WEN T,XU J Y,et al.Iron-doped carbon nitride-type polymers as homogeneous organocatalysts for visible light-driven hydrogen evolution[J].*ACS Appl Mater Interfaces*,2016,8(1):617-624.

[21] Hu S Z, Li F Y, Fan Z P, et al. Band gap-tunable potassium doped graphitic carbon nitride with enhanced mineralization ability [J]. *Dalton Transactions : Cambridge, England*, 2015, 44 (3) : 1084-1092.

[22] WANG K,LI Q,LIU B,et al.Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance[J].

Appl Catal B-Environ,2015,176:44-52.

[23] XIONG T, WANG H, ZHOU Y, et al. KCl-mediated dual electronic channels in layered g-C₃N₄ for enhanced visible light photocatalytic NO removal[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(17):8066-8074.

[24] 陈小梅, 宋连香, 胡育等. g-C₃N₄/TiO₂ 异质结构光催化性能研究 [J]. *广东化工*, 2018, 45 (15) :64-67.

[25] KARIMI M A, ILIYAT M, ATASHKADI M, et al. Microwaveassisted synthesis of the Fe₂O₃/g-C₃N₄ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2020(67):2032-2041.

[26] GUO F, SHI W, LI M, et al. 2D/2D Z-scheme heterojunction of CuInS₂/g-C₃N₄ for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity towards the degradation of tetracycline[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 210:608-615.

[27] XU Q, ZHANG L, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7):1543-1559.

[28] PAN H, ZHANG Y W, SHENOY V B, et al. Ab initio study on a novel photocatalyst: Functionalized graphitic carbon nitride nanotube[J]. *ACS Catal*, 2011, 1(2):99-104.

[29] Xu G, Xu Y H, Zhou Z C, et al. Facile hydrothermal preparation of graphitic carbon nitride supercell structures with enhanced photodegradation activity[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 97.

[30] Papailias I, Todorova N, Giannakopoulou T, et al. Novel torus shaped g-C₃N₄ photocatalysts[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2020, 268.

[31] ZHAO W, ZHOU H, ZHANG G, et al. Template-free assembly of protonated g-C₃N₄ nanosheets into microspheres with enhanced UV-light photocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2021(282):128698.