



石墨相氮化碳基光催化剂改性研究的进展

黄明秀, 王 贝

(海南师范大学 化学与化工学院/海南省激光技术与光电功能材料重点实验室/海口市功能材料与光电化学重点实验室, 海口 571158)

摘 要: 光催化剂能够利用太阳能转化为化学能, 在污染物降解、光解水产氢、二氧化碳还原等方面显示出巨大的应用潜力。作为一种新型光催化剂, 石墨相氮化碳 ($g-C_3N_4$) 具有诸多优异的特性, 低廉的制备成本、可调节的光学带隙、出色的化学与物理稳定性等, 引起了研究人员的广泛关注。但未修饰的 $g-C_3N_4$ 存在比表面积小, 反应的活性位点不足, 量子效率低和光生电荷载流子复合率较高等缺点, 限制了 $g-C_3N_4$ 在光催化领域中的应用, 故对现有的 $g-C_3N_4$ 光催化剂进行改性, 以改善其光催化性能。结合氮化碳改性处理迄今已取得显著成果, 作者综述了石墨相氮化碳复合材料的主要改性方法, 包括: 元素掺杂、缺陷工程、设计各类纳米结构和构建异质结等, 并对 $g-C_3N_4$ 在光催化领域的发展趋势进行了展望, 以供研究者参考。

关键词: 表面改性; 石墨氮化碳; 光催化

中图分类号: TG142.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7054 (2024) 04-0499-10

黄明秀, 王贝. 石墨相氮化碳基光催化剂改性研究的进展 [J]. 热带生物学报, 2024, 15(4): 500-509. doi: 10.15886/j.cnki.rdswwb.20230111

全球经济的快速发展加速了对不可再生能源的消耗, 同时工业生产对环境造成的污染日益严重, 能源短缺和环境恶化已经严重威胁到人类社会的可持续发展^[1]。因此, 开发利用成本廉价、清洁、可再生的新型能源是解决能源危机和环境问题的理想方式, 对发展国民经济、实现可持续发展具有重要意义^[2]。石墨相氮化碳 ($g-C_3N_4$) 是由氮元素和碳元素组成的一种聚合物半导体。该聚合物衍生物于 1834 年首次合成, 命名为“甜瓜”^[3]。自 1985 年 COHEN 提出石墨氮化碳可能同金刚石一般坚硬的猜想后, 研究学者们便对其产生的极大兴趣, 同时为制备氮化碳做了诸多尝试^[4]。研究发现, $g-C_3N_4$ 可能具有两种异构体, 一种是以三嗪环为基本单元构成 C_3N_4 , 第二种则是以 3-s-三嗪单元构筑成的 C_6N_7 环, 相较于 C_3N_4 环, C_6N_7 环具有更大的周期空位^[5]。基于密度泛函理论 (DFT) 计算, KROK 等^[6]认为, 3-s-三嗪环结构更为稳定。

在后来的研究中, 3-s-三嗪环结构是 $g-C_3N_4$ 的结构单元普遍被科研工作者们接受。同时, $g-C_3N_4$ 因其良好的热稳定性和物理化学性、无毒和电子能级易于调节等优点成为“超级明星”。但是, $g-C_3N_4$ 存在电子-空穴复合率高、比面积小、电导率低、可见光利用率有限等缺点, 其光催化性能并不理想。对 $g-C_3N_4$ 形貌进行调控处理以增加 $g-C_3N_4$ 的比表面积、界面反应的活性位点, 对提高光生电荷产生能力和量子效率具有重要意义。近年来, 对石墨氮化碳改性的方法层出不穷, 且取得了显著优异的成果。目前, 改性优化 $g-C_3N_4$ 的主要方法有掺杂各种元素、缺陷工程、设计各类纳米结构和构建异质结等^[7], 笔者将重点围绕以上几种改性方法进行综述和讨论。

1 元素掺杂

元素掺杂策略是在石墨相氮化碳的 3-s-三嗪

收稿日期: 2023-09-16

修回日期: 2023-10-31

基金项目: 海南省自然科学基金资助项目 (521QN238)

第一作者: 黄明秀 (2000-), 女, 海南师范大学化学与化工学院 2022 级硕士研究。E-mail: 1939951811@qq.com

通信作者: 王贝 (1992-), 女, 讲师, 博士。研究方向: 光电功能材料与器件。E-mail: beiwang_31@163.com

环结构单元骨架内引入一些其他元素,通过引入阳离子、阴离子或两者的共掺杂对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行带隙工程化,在调节光吸收和氧化还原带电位以用于目标光催化应用方面发挥了极好的作用。利用掺杂作用调整光学,电子,发光和其他物理性质。目前, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的元素掺杂主要包括碱金属元素、过渡金属元素^[8]、稀土金属元素^[9]和非金属元素^[10]。

1.1 碱金属元素掺杂 碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 或 K^+)掺杂到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 骨架中,可以显著改善电荷载流子的转移、传输和分离效率,诱导电荷载流子的空间分布以增强光催化氧化还原反应,有效增强可见光的催化活性^[11]。LU 等^[12]通过熔盐路线,使用一锅法(图1)制备钾掺杂和氮缺陷改性石墨氮化碳。改性后的材料导带位置降低并且光生载流子的分离和迁移增强,在可见光照射($>420\text{ nm}$)表现出高析氢活性(比改性前的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 高出 66.6 倍),同时表观量子效率(AQE)为 57.17%,循环性测试样品在 12 h 内仍表现出强大的稳定性。

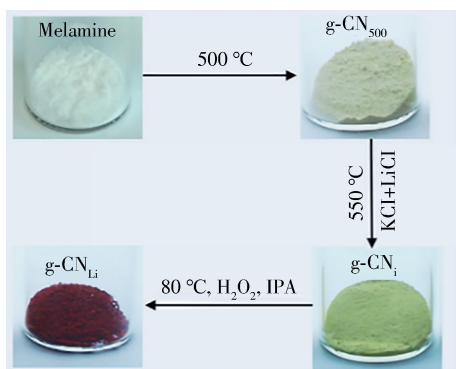


图1 $g\text{-CN}_{\text{Li}}$ 制备示意图^[12]

Fig. 1 Schematic preparation of $g\text{-CN}_{\text{Li}}$ ^[12]

SUN 等^[13]通过 KOH 重整的三聚氰胺前驱体的热聚合成功实现了对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 K 掺杂和剥离, K 掺杂提供了大量活性位点的高表面积,扩大了导电带边缘以优化光还原电位、促进了电荷的产生和分离以及光生载流子的长寿命, $\text{K-C}_3\text{N}_4$ 超薄纳米片在可见光照射($>420\text{ nm}$)下的光催化析氢速率是单独 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 13.1 倍,在 420 nm 处的表观量子产率为 6.98%。

1.2 过渡金属元素掺杂 过渡金属掺杂光催化剂可以减小带隙以增加可见光吸收、实现有效的电荷转移以改进其可见光光催化活性^[14]。PHAM^[15]的研究小组制备了 Ag 掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 用于在可见光下对废水中的污染物进行光催化降解,在 60 min

的反应时间内, $\text{Ag-C}_3\text{N}_4$ 的降解效率达到 99.2%, 其速率常数是未改性 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 6.2 倍。Ag 掺杂具有增强可见光吸收、有利电荷转移和分离、降低带隙能量等优点,有效地提高了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性。将金属 Mn 通过简单的共煅烧方法引入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, Mn 掺杂成功地产生 NH-Mn^{II} 键,从而通过向上移动价带来扩大表面积并缩短 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙,这促进了光生电子的迁移, Mn 掺杂的材料显示出优秀的光催化性能,优化的 CN-Mn-0.20 样品的析氢速率可达到 $171\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 比纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 高 8 倍,在可见光下反应 16 h 后, CN-Mn-0.20 的总产氢量下降小于 5%,表明 CN-Mn-0.20 在 4 次循环反应后的光催化过程中具有良好的稳定性,这一发现有助于通过引入过渡金属对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行带隙修饰,以促进可见光驱动的水还原和其他光催化应用^[16]。虽然过渡金属由于其功能化将提高迁移率,缩小带隙和光学间隙,促进可见光区域吸收和提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性,但高昂的价格阻碍了其实际应用。

1.3 稀土金属元素掺杂 稀土金属元素具有独特的 4f 电子结构,未填充的 4f 轨道作为捕获中心限制了光生电荷的复合,因此,与贵金属相比,稀土元素具有更高的地球丰度,可以成为负担得起的有效替代品。稀土金属离子掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能够导致光催化剂比表面积变大、带隙变窄,光捕获能力和高效电荷分离提高,从而表现出增强的光催化活性^[17]。KANG 等^[18]利用尿素为前驱体,硝酸钇为 Y 源来修饰 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 并获得了很好的催化效果, Y 的引入有效地将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光谱响应从紫外光区扩展到可见光区,减缓了光生电子-空穴的复合,掺杂后的材料表现出十分出色的孔隙率、比表面积和孔体积。

1.4 非金属元素掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的中心骨架为七嗪环与氮原子连接而成,非金属通常具有高电离能和高电负性。为了保持 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的无金属特性,非金属掺杂引起了人们的广泛关注^[19]。通常非金属可以通过与其他化合物反应来获得电子形成共价键,掺杂后的光催化剂分子结构与微观形貌都会发生相应变化,因此,可以利用非金属元素掺杂提升光催化反应的量子产率^[10]。硼(B)作为非金属元素掺杂在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中,具有以下掺杂效果:首先掺杂态的存在使改性材料具有更小的带隙,改善了掺杂体系的可见吸收范围;其次利用引入的掺杂

元素作为空穴或电子陷阱中心,促进掺杂系统中的光生电荷分离;并且掺杂后价带最大值和陷阱态之间的电子-声子耦合强度减小,延长了电荷复合时间^[20]。通过热凝结法成功地合成了P-Cl共掺杂的具有氮缺陷的g-C₃N₄纳米片,p原子主要取代了g-C₃N₄七嗟环中的C原子,而Cl原子主要占据了七嗟单元的间隙空间,形成了更多的氮空位,可以提供更多的活性位点,从而增加比表面积,改善光激发电荷载体的分离,抑制电子-空穴对的复合。所制备的材料在降解罗丹明B和抗生素诺氟沙星时表现出明显改善的可见光光催化性能,分别比原始g-C₃N₄高5.9倍和2.0倍^[21]。

2 缺陷工程

缺陷工程是调控催化材料电子结构和化学性质的有效策略,一般来说,g-C₃N₄中的空位缺陷能够显著影响电子构型,从而对反应位点所表现出的活性产生影响。通过掺杂和共聚等手段引入空位(缺陷),调节表面电子结构和能级结构来加速光生电荷载流子分离和其目标分子吸附与活化能力,从而改善光催化性能^[22-23]。空位的存在极大地影响了电子分布、固有结构和物理化学性质,提高催化剂的电子迁移率、催化和发光性能^[24-26]。如图2所示,在g-C₃N₄的构架中有2个不等效碳位点(C1和C2)和3个不等效氮位点(N1,N2和N3),无论C和N哪个原子缺乏都有可能导致不同的调节能力^[27]。空位丰富的g-C₃N₄不断表现出扩展的光吸收过程,电荷分离过程 and 选择性的反应物化学

吸收,从而整体导致增强的光催化活性。

2.1 氮空位 在光催化过程中,催化剂半导体中阴离子空位可以影响半导体的电子构型,并作为目标分子的吸附活性位点,具有至关重要的作用^[28]。N-(C)₃、桥接N和C-N-C中的氮缺陷是最常见的形式。值得注意的是,作为阴离子空位的代表,氮空位(V_N)可以大力促进系统中电子的转移,可以改变带隙、提供更多的活性位点。

ZHANG^[29]采用新的协同效应策略,通过原位气相处理合成的同时存在氮缺陷和超薄纳米片的石墨氮化碳CNDNS,由于缺陷和超薄纳米片结构的协同效应不仅有助于材料具有增加比表面积和超薄纳米片形态,提供了许多活性反应位点,扩大了可见光吸收范围,促进了光生电荷转移;而且带来了具有调节带结构的丰富氮缺陷,协同效应使纳米片具有去除染料污染物优异的光催化性能。多孔纳米片在光催化反应过程中有利于电子和空穴的分离和转移,LIU^[30]以双氰胺为前驱体,通过引入KOH和NH₄Cl分别主要诱导氮空位和多孔结构,制备了具有N缺陷和大比表面积的多孔石墨氮化碳纳米片,该材料对于降解罗丹明B(RhB)光催化效率比直接煅烧合成的原始g-C₃N₄高约3.5倍。由于二维纳米片和氮空位的协同作用使ND-g-CN材料具有加宽的吸收边和降低的能带带隙,实现了有效的电荷分离,导致了光电流(PEC)的放大,从而增加光捕获并增强PEC性,该传感器的检测范围为60~19 090 ng·L⁻¹,检测限为20 ng L⁻¹,这一策略拓宽了石墨氮化碳(g-C₃N₄)材料在PEC领域的应用,并在环境监测中的实际应用前景看好^[31]。

2.2 碳空位 g-C₃N₄中的碳空位(CV)源自碳和氮原子的共价键断裂,并有大量不饱和的N原子参与。因此,CV总是出现在连接两个类苯环的C原子或距离桥连N/NHx较短的C原子,CV可以抑制光诱导载流子的复合,通过改变理化特性来改善g-C₃N₄表现出的吸附和光催化能力。Shen等^[32]利用热处理技术构建了具有C空位的氮化碳材料,碳空位的引入使CO₂分子在GCN上的吸附/活化率提高了约2.3倍。C空位的引入引起导带水平上移、光催化剂的还原能力增强,并且电荷载流子浓度提高,因此在CO₂向CO转化方面表现出增强的光催化转化性能。这项工作提供了一种缺陷工程(即C空位引入),并以一种新的方式参与光催化反

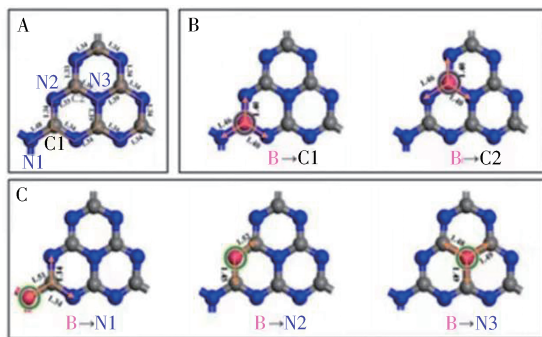


图2 g-C₃N₄的构架图^[27]

原始g-C₃N₄模式(a);硼原子取代掺杂在2个不等效碳位点(b)和3个不等效氮位点(c)。

Fig. 2 Conformational diagram of g-C₃N₄^[27]

Pristine g-C₃N₄ pattern (a); boron atom substitution doped at 2 unequal carbon sites (b) and 3 unequal nitrogen sites (c).

应的电荷载流子。GU 等^[33]通过水热法将碳空位和羟基引入 CN 所得材料 CH-CN, 表明水热处理后总体结构得以维持; 随着水热反应时间的增加, 样品的周期性 3-s-三嗪环结构单元被部分破坏; 对 FTIR 光谱图分析与原始 CN 相比, CH-CN6 在 3 000 至 3 500 cm^{-1} 之间表现出更强的峰, 表明 CH-CN6 样品中引入更多羟基, 羟基充当电子传输通道以促进电荷载流子分离; 而 EPR 信号降低, 表明 C 原子损失使未成对电子减少, 证实了 CHCN6 中碳空位的形成。碳空位和羟基引入形成的小片段增加了材料的比表面积, 同时带隙的减小提高吸光能力。

3 设计纳米结构

设计优化 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米尺寸结构又称形貌调控, 主要通过对催化剂进行改性处理增大比表面积、活性位点数目、减小光生电荷载流子复合率等。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 能够通过控制合成条件形成不同维度的微纳尺寸结构, 主要包括 0D(量子点或纳米晶体), 1D(纳米纤维、纳米管、纳米棒), 2D(纳米片), 3D(纳米球)^[34]。

3.1 调节形貌的方法 研究人员通过硬模板法、软模板法和无模板法等方法^[35-37]合成具有不同形貌的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 笔者将重点讨论这几种孔隙改性方法以及它们的优缺点。

3.1.1 硬模板法 介孔结构可以提供更多的表面活性位点, 促进电子和空穴的分离, 抑制电子和空穴的再结合, 而硬模板的主要作用就是构建和稳定孔结构^[38]。HAO 等^[39]以双氰胺(PFMD)为前驱体以正硅酸乙酯(TEOS)为模板合成表面积和碳含量可控的碳/石墨碳氮化物复合材料, 当 PFMD 与 TEOS 质量比为 4:1 时, 复合材料的比表面积最大, 为 174 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 碳含量为 3.42 wt%, 光催化降解 MB 的性能最好, 这归因于材料中的碳提高了亚甲基蓝(MB)在光催化剂表面的吸附, 光电子和空穴分离得到促进。硬模板的使用可以避免二维石墨氮化碳(CN)层之间强烈的 π - π 相互作用导致的堆叠现象^[40]。但是去除模板需要高腐蚀化学试剂, 容易对环境造成污染^[41]。

3.1.2 软模板法 软模板在制作过程中通过高温溶解或释放无需额外步骤来移除模板^[42]。软模板法可以在材料制备过程中引入可以伴随高温除去

的模板, 是产生高的比表面积的有效方法, 同时软模板自身的选择更为丰富且形貌多, 包括表面活性剂、气泡或离子液体等等, 甚至一些前驱体可直接作为模板^[43]。使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为软模板制备多孔氮化碳, 由于引入空位后电子云重新分布, 电荷转移迁移率变得更高。并且 CN-PVP 具有增强的比表面积, 约为 BCN 的 5 倍。在白光 LED 照射下, 多孔氮化碳的析氢速率为 297.6 $\mu\text{mol h}^{-1}$ (对照组的 9.6 倍)^[44]。 NH_4Cl 作为气泡辅助剂, 通过热聚合法直接合成比表面积为 107.7 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的多孔超薄氮化碳(PTCN)^[45]。软模板法具有绿色环保, 成本低廉等优点, 但是软模板法由于在焙烧过程中分解会导致一些不可避免的缺陷, 这些缺陷将阻碍电子传输、影响催化效率^[46]。

3.1.3 无模板法 无模板法省略了模板的制作步骤, 降低制备成本且减少了能源消耗。无模板法主要利用前驱体反应生成的大量气泡提高孔隙率^[47]。ZHONG 等^[48]采用无模板超分子预组装策略, 通过氢键构建三聚氰胺-氰尿酸(MCA)空心球, 成功制备了尺寸可调的氮化碳空心球(CNHS)。CNHS 的比表面积为 89.04 m^2/g , 是块状 CN 的 9 倍, 因此提供了更多的活性位点; 同时对光腐蚀具有高稳定性; 并且具有相对狭窄的带隙, 特别是 CNHS-100 在可见光区域的析氢速率约为体 CN 的 11 倍。然而无模板法因为没有模板的支撑, 容易出现层间堆叠的现象, 导致比面积并不理想, 而且孔隙结构依赖于气泡逸出或自然反应形成, 不易进行调控^[49]。

4 构建异质结

石墨氮化碳因其自身优势可以与各种半导体或者金属进行复合形成各类异质结, 从而提高光吸收效率、电荷转移效率。异质结结构目前分为五种类型: I 型异质结、II 型异质结、p-n 异质结、Z 型异质结、肖特基异质结和 S 型异质结^[50]。

4.1 I 型异质结和 II 型异质结 如图 3-a 所示, I 型异质结的能带结构是嵌套式对准的, 当空穴和电子在光照射下获得能量时, 空穴可以从半导体 1 的 VB 迁移到半导体 2 的 VB, 而电子可以从半导体 1 的 CB 迁移到半导体 2 的 CB; II 型异质结的能带结构如图 3-b 所示, 在光照条件下半导体 2 的 VB 中

的空穴在可以转移到半导体1的VB, 半导体1的CB中的电子可以迁移到半导体2的CB中, 使电

子-空穴对复合的概率降低, 能够增加载流子的寿命^[51]。

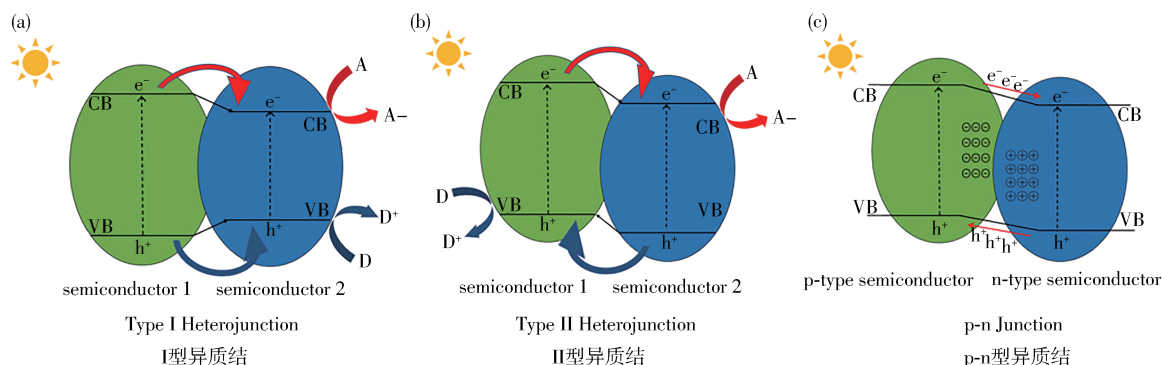


图3 各种类型的异质结的能带结构^[51]

(a) I型异质结, (b) II型异质结, (c) p-n结。A和D分别代表电子受体和电子供体。

Fig. 3 Energy band structures of various types of heterojunctions^[51]

(a) Type I heterojunction, (b) Type II heterojunction, and (c) p-n junction. a and D represent electron acceptor and electron donor, respectively.

WU等^[52]利用六方纤锌矿ZnO具有突出的电子迁移率、高量子效率和多样的形貌等性质, 采用两步法制备了具有II型异质结的多级多孔氧化锌/石墨氮化碳(ZnO/g-C₃N₄)微球, g-C₃N₄的导带(CB)比ZnO的导带(CB)更负, 而ZnO的价带(VB)比g-C₃N₄的价带(VB)更正, 光生电子从g-C₃N₄转移到ZnO, 空穴从ZnO转移到g-C₃N₄, 通过有效的电荷分离提高了光催化活性, 结果表明: 1.5-ZnO/g-C₃N₄复合物(二水合醋酸锌与g-C₃N₄质量比为1.5)具有最高的光催化活性, 且稳定性好。通过固态混合法形成异质结构, 其中CuFe₂O₄纳米颗粒(NPs)作为高效光催化剂^[53]。观察到CuFe₂O₄/g-C₃N₄异质结构的催化效率比单独的g-C₃N₄纳米片提高2.5倍, H₂产生的表观量子产率接近25%, 异质结构提高的光催化活性表明, 引入CuFe₂O₄ NPs提供了更多的活性位点并减少了电子-空穴的复合, CuFe₂O₄/g-C₃N₄与单个组分相比, 异质结构还显示出增强的电催化活性。

4.2 p-n异质结 p-n异质结是通过p型和n型半导体材料结合而成。结构如图3(c)所示对于P型半导体费米能级存在于VB附近, n型半导体的费米能级则是靠近于CB, 当两者相遇时会形成p-n异质结。当进行光照时, 电子从p型半导体扩散到n型半导体, 形成负电荷积累, 并具有相反方向的空穴迁移, 直到费米能级达到平衡^[54]。当p型异质结与n型异质结结合时, p-n异质结界面中会产生载流子

浓度差从而形成内部电场, 内建电场可以有效加速单向电子和空穴的分离, 抑制光生载流子的复合^[55]。Ge等^[56]基于p型BiFeO₃纳米粒子耦合n型石墨状氮化碳(Utg-C₃N₄)纳米片, 设计一种用于测定氨苄青霉素(AMP)的具有较高的选择性和灵敏度的传感器, 该传感器在1×10⁻¹²~1×10⁻⁶ mol·L⁻¹范围内具有良好的线性关系, 检出限为3.3×10⁻¹³ mol·L⁻¹ (S/N=3), p-n异质结表现出2个优点: 一是使光活性材料的带隙减小, 可见光利用效率提高, 即从BiFeO₃的2.20 eV缩小到BiFeO₃/Utg-C₃N₄的2.04 eV; 二是提高了电荷分离速率, 从而提高了BiFeO₃/Utg-C₃N₄的光电化学性能, 在可见光照射下, 所得到的BiFeO₃/Utg-C₃N₄的光电流比纯BiFeO₃纳米颗粒增强7.0倍, 与BiFeO₃/bulk-C₃N₄相比增强了2.3倍。

4.3 肖特基异质结 肖特基异质结是一种简单金属与半导体接触的整流界面, 由于半导体的逸出功一般比金属小, 所以当二者接触时, 电子会从半导体流向金属, 导致半导体中光致电子-空穴对复合率显著降低, 表现出光催化性能增强的性质^[57]。Ding等^[58]成功实现了纳米双金属磷化物NiMoP₂在石墨碳氮化物(CN)上的原位生长, 制备了CN/3NiMoP₂肖特基异质结, Ni、Mo与CN/3NiMoP₂之间的协同作用大大加速了光生载流子的分离和CN的提取, 并保持了H₂生产的稳定, 优化的CN/3NiMoP₂具有更高的H₂ (783 μmol·g⁻¹·h⁻¹)的更有

利的,在 420 nm 处相应的表观量子效率为 3.9%,远优于通过非原位方法合成的 CN 和 3NiMoP_2 复合材料($\text{CN}-3\text{NiMoP}_2$),表明肖特基结形成的重要性,原位制备方法这项作为合成低成本助催化剂提供了一条新途。

4.4 Z 型异质结

4.4.1 直接 Z 型异质结 典型的直接 Z 方案系统具有类似于字母“Z”的电荷载流子迁移途径^[59]并且无需介质。PS II 中具有较低还原能力的光生电子与 PS I 中具有较低氧化能力的光生空穴重新结合(图 4),因此,参与反应的是 PS I 具有高还原能力的光生电子和 PS II 具有高氧化能力的光生空穴^[60]。

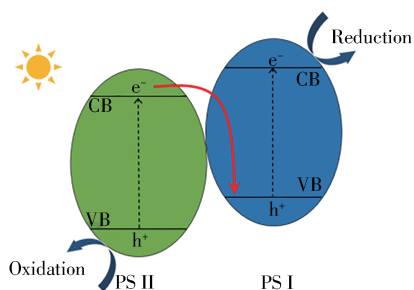


图 4 光照射下直接 Z 型异质结光催化剂上的电子空穴分离示意^[60]

Fig. 4 Schematic electron-hole separation on direct Z-type heterojunction photocatalyst under light irradiation^[60]

GE^[61]设计并系统研究了一种具有良好稳定性的新型 GaSe/ZrS₂ 异质结直接 Z 型光催化剂,该异质结不仅可以有效分离光生载流子,还可以提高载流子的氧化还原能力,有利于提高光催化性能, GaSe/ZrS₂ 异质结是一种很有前途的全水分解光催化剂。根据 LU 等^[62]的报道,利用 Ta₃N₅ 和 TiO₂ 纳米颗粒制备直接 Z 型异质结,异质结具有高达 620 nm 光响应范围的复合光催化剂显示出 250 $\mu\text{mol h}^{-1}$ 的析氢速率,330 nm 处的表观量子效率可高达 46%, TiO₂ 的光生电子将通过界面电荷转移到 Ta₃N₅ 的光生空穴快速结合,分别在 Ta₃N₅ 和 TiO₂ 留下了具有更高氧化还原能力的电子和空穴,显示出良好的光催化制氢性能。

4.4.2 间接 Z 型异质结 间接 Z 型异质结由 2 种不同的半导体和它们之间的固体电子介质组成^[63]。如图 5 所示,半导体 II (SC B) 的 CB 上的光生电子可以转移到电子介质。然后,电子介质的激发电

子可以转移到半导体 I (SC A) 的 VB 中,与其中的光生空穴重新结合,SCA 和 SCB 的光生电子-空穴对被有效分离,从而导致空间电子-空穴分离和氧化还原电位的优化,并且分别在 SC A 和 SC B 上保持具有高还原和氧化能力的电子和空穴^[64]。

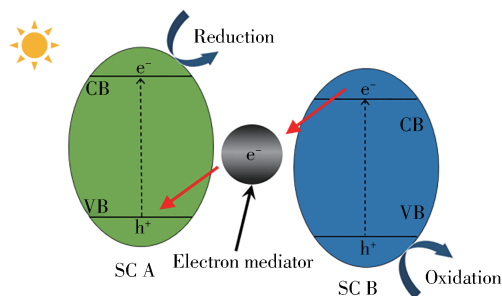


图 5 光照射下间接 Z 型异质结光电子空穴分离示意^[64]

Fig. 5 Schematic diagram of photoelectron-hole separation of indirect Z-type heterojunction under light irradiation^[64]

MO 等^[65]将蕨类正磷酸银 (Ag_3PO_4) 微结构使用氮掺杂石墨烯量子点 (N-GQD) 进行改性后作为有效电子转移介质,设计一种间接 Z 型可见光驱动的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{N-GQDs}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 三元纳米异质结, $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{N-GQDs}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 三元纳米/异质结对标准亚甲蓝染料的去除率为 97.91%,分别是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 二元纳米/异质结和原始 Ag_3PO_4 微结构的 1.07 倍和 1.34 倍,经过五次循环实验, $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{N-GQDs}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 效率可保持在 94.92%,这归因于其具有更高的可见光捕获能力、更好的电荷载流子分离和更强的氧化还原能力。

4.5 S 型异质结 当还原半导体和氧化半导体紧密接触时,由于费米能级的位置不同,电子会从高费米能级流向低费米能级,因此,在 2 种半导体的界面处形成了内建电场^[66]。

MEI 等^[67]通过在多孔石墨氮化碳 (PCN) 上原位生长氧化钴 (CoO) 成功构建了 CoO/多孔石墨氮化碳 (CoO/PCN) S 型异质结将 CO₂ 转化为 CO。PCN 的多孔结构可以增加 CO₂ 的吸收并充当活性位点;S 型异质结特殊的电荷分离特性使 CoO/PCN 体系具有较强的氧化还原能力;异质结可以加速界面电荷的分离和转移。与 CoO 和 PCN 相比, CoO/PCN 复合材料具有更高的 CO₂ 还原速率 (40.31 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$),分别是 CoO (11.73 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) 和 PCN (1.69 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) 的 3.43 和 23.85 倍。DENG

等^[68]制备S型异质结复合材料ITO_s/OCN_v,实验结果表明:ITO_s/OCN_v复合材料具有较大的比表面积和丰富的多孔结构;且复合材料中富氧官能团的原位引入和大量的N和O缺陷增强了对可见光的吸收和电子转移;形成的S型异质结改善了光生载流子的分离,磺胺二甲嘧啶(SMZ)和环丙沙星(CIP)在最优Vis/5% ITO_s/OCN_v/PS体系中的降解效率分别为99.6%和99.5%,分别是Vis/5% ITO_s/OCN_v体系的1.69和2.34倍。

5 总结与展望

g-C₃N₄作为一种新型的光催化材料,因其具有良好的物理化学稳定性、光电性能和特殊的电子结构,且其原料易得、制备方法简单等优点而备受关注,具有污染物降解、产氢、二氧化碳还原以及绿色化学合成等优异的应用前景。纯g-C₃N₄光催化效果并不能够满足实际应用需求,需要经过改性处理增加比表面积、拓宽可见光吸收、降低载流子复合率等。

近年来,研究人员对其主要改性处理方法包括元素掺杂、缺陷工程、设计纳米结构、构建异质结等,抑制光生电子空穴对的复合,延长石墨相氮化碳在可见光区的响应范围,从而使其光催化性能得到提升。元素掺杂被认为是显著调节g-C₃N₄的光学、电子、发光和其他物理特性的有效策略。在光催化领域,通过掺入阳离子、阴离子或两者共掺杂对g-C₃N₄进行带隙工程,金属掺杂可以导致带隙中新能级的形成,扩展光谱响应特性,有时还可以降低电子空穴对的复合率。然而,掺杂离子的热稳定性始终较差。非金属掺杂是调节光生电荷载流子的吸光度、氧化还原电位和迁移率的有效策略。缺陷工程是一种很有前景的控制g-C₃N₄能带结构的方法。与VB和CB态相比,缺陷位点的较弱键减少轨道之间的分裂,从而在带隙中产生电子态,拓宽光吸收范围并提高光催化活性。g-C₃N₄内的空位缺陷能够显著影响电子构型,空位缺陷所表现出的位点、结构和浓度会对光催化性能产生影响。通过控制空位浓度、分布和电荷,人们可以有效地控制结构、性质和性能。构建不同形貌的g-C₃N₄有利于扩大比表面积,提高电荷转移效率,促进表面催化反应,丰富纳米结构化学性质。对于0D g-C₃N₄量子点来说,超小尺寸使其具有较

大的比表面积,载流子可以快速迁移到材料表面,与吸收的反应物发生反应。单层g-C₃N₄因为载流子可以在原子水平上分离和转移,从而显著缩短扩散路径。由2D超薄多孔纳米片组成的微球,表现出更大的比表面积、增强的电荷分离和丰富的表面反应位点,从而极大地提升了g-C₃N₄的光催化性能。异质结不但能提供良好的电子传递介面,还能产生能带弯曲,形成内部电场,加速光生电荷的分离,从而促进光催化反应的进行。掺杂和异质结工程同时对g-C₃N₄进行改性,为高效可见光光催化和电子空穴对的高分离率提供了很大的可能性。石墨相氮化碳的修饰改性机理复杂,且多有协同作用,如部分还原出的金属是以单质形式负载在氮化碳层间,可能表现出异质结效果,而部分非金属原子的取代位掺杂又可能造成C、N缺陷,表现出缺陷工程的效果。

石墨相氮化碳的经改性处理后,虽然在光催化领域取得了一定的成果,也为解决环境和能源问题提供了新的研究思路,但是目前的改性手段依然存在一些瓶颈问题,例如可见光区吸收较弱、光子利用率低,光催化机理研究不够深入等。作者认为未来具有潜力的研究方向为拓展可见光吸收,如能带工程、分子结构修饰;光物理行为(激子-电荷转移-自由载流子等微观行为与光催化宏观性能的内在关联)的深入研究;以及面对光催化场景的实际应用所需解决的问题,如大规模降解废水中的污染物与催化剂循环利用等。

参考文献:

- [1] DENG Y, LI Z, TANG R, et al. What will happen when microorganisms "meet" photocatalysts and photocatalysis [J]. *Environmental Science Nano*, 2020, 7(3): 702-723.
- [2] TAPIADOR F J. Assessment of renewable energy potential through satellite data and numerical models [J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(11): 1142-1161.
- [3] LIEBIG J. Über einige stickstoff-verbindungen [J]. *Annalen Der Pharmacie*, 1834, 10(1): 1-47.
- [4] SUNG C M, SUNG M. Carbon nitride and other speculative superhard materials [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1996, 43(1): 1-18.
- [5] ZAMBON A, MOUESCA J M, GHEORGHIU C, et al. S-Heptazine oligomers: promising structural models for graphitic carbon nitride [J]. *Chemical Science*, 2016, 7(2): 945-950.
- [6] KROKE E, SCHWARZ M, HORATH-BORDON E, et al.

- Tri-s-triazine derivatives part I. from trichloro-tri-s-triazine to graphitic C_3N_4 structures [J]. *New Journal of Chemistry*, 2002, 26(5): 508–512.
- [7] 陈基鹏, 杨阳佳子, 李鹏, 等. 石墨相氮化碳的制备、改性及应用 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2023, 36(5): 45–51.
- [8] TIAN J, LIU Q, ASIRI A M, et al. Ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets: a novel peroxidase mimetic, Fe doping-mediated catalytic performance enhancement and application to rapid, highly sensitive optical detection of glucose [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(23): 11604–11609.
- [9] WANG X, CHEN X, THOMAS A, et al. Metal-containing carbon nitride compounds: a new functional organic-metal hybrid material [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(16): 1609–1612.
- [10] GUO S, ZHU Y, YAN Y, et al. Holey structured graphitic carbon nitride thin sheets with edge oxygen doping via photo-Fenton reaction with enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 185: 315–321.
- [11] JIANG J, CAO S, HU C, et al. A comparison study of alkali metal-doped $g-C_3N_4$ for visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(12): 1981–1989.
- [12] CHEN L, NING S, LIANG R, et al. Potassium doped and nitrogen defect modified graphitic carbon nitride for boosted photocatalytic hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(30): 14044–14052.
- [13] SUN S, LI J, CUI J, et al. Simultaneously engineering K-doping and exfoliation into graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(2): 778–787.
- [14] ASIF H, SAMAYYA M, JI R, et al. Investigation of transition metal-doped graphitic carbon nitride for MO dye degradation [J]. *Diamond & Related Materials*, 2023, 132(10): 9648–9656.
- [15] PHAM T H, MYUNG Y, VAN LE Q, et al. Visible-light photocatalysis of Ag-doped graphitic carbon nitride for photodegradation of micropollutants in wastewater [J]. *Chemosphere*, 2022, 301(13): 4626–4634.
- [16] WANG S, WAN C, CHEN F, et al. Regulating the band-gap of graphitic carbon nitride via Mn doping for boosting visible-light-driven water reduction [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, 55(28): 4002–4014.
- [17] WANG M, GUO P, ZHANG Y, et al. Synthesis of hollow lantern-like Eu(III)-doped $g-C(3)N(4)$ with enhanced visible light photocatalytic performance for organic degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 349: 224–233.
- [18] WANG Y, LI Y, BAI X, et al. Facile synthesis of Y-doped graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance [J]. *Catalysis Communications*, 2016, 84(5): 179–182.
- [19] 梁发文, 官海汕, 李江鸿, 等. 非金属掺杂改性 $g-C_3N_4$ 光催化降解水中有机污染物的研究进展 [J]. *人工晶体学报*, 2023, 52(1): 170–181.
- [20] AGRAWAL S, VASENKO A S, TRIVEDI D J, et al. Charge carrier nonadiabatic dynamics in non-metal doped graphitic carbon nitride [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2022, 156(9): 094702.
- [21] YANG Y, JIN H, ZHANG C, et al. Nitrogen-deficient modified P-Cl co-doped graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 821: 153439.
- [22] WANG W, HUANG Y, WANG Z. Defect engineering in two-dimensional graphitic carbon nitride and application to photocatalytic air purification [J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2021, 37(8), 1–13.
- [23] ZHANG J, CHEN J, WAN Y, et al. Defect engineering in atomic-layered graphitic carbon nitride for greatly extended visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 13805–13812.
- [24] ZHANG Y C, AFZAL N, PAN L, et al. Structure-activity relationship of defective metal-based photocatalysts for water splitting: experimental and theoretical perspectives [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(10): 1900053.
- [25] WU Z, ZHAO Y, JIN W, et al. Recent progress of vacancy engineering for electrochemical energy conversion related applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(9): 2009070.
- [26] GUO N, XUE H, BAO A, et al. Achieving superior electrocatalytic performance by surface copper vacancy defects during electrochemical etching process [J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(33): 13778–13784.
- [27] WANG Z, CHEN M, HUANG Y, et al. Self-assembly synthesis of boron-doped graphitic carbon nitride hollow tubes for enhanced photocatalytic NO_x removal under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 352–361.
- [28] XIONG J, DI J, XIA J, et al. Surface defect engineering in 2D nanomaterials for photocatalysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(39): 1983–2002.
- [29] ZHANG T, XING W, LI H, et al. Surface defect engineering and morphology control of graphitic carbon nitride with synergistically improved photocatalytic performance [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(31): 13949–13955.
- [30] LIU F, YAO Z, XU S, et al. Enhanced photocatalytic activity induced by defect engineering in porous graphitic carbon nitride nanosheets [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(18): 14535–14544.
- [31] YAN P, DONG J, MO Z, et al. Enhanced photoelectrochemical sensing performance of graphitic carbon nitride by nitrogen vacancies engineering [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2020, 148(11): 1802–1809.
- [32] SHEN M, ZHANG L, WANG M, et al. Carbon-vacancy modified graphitic carbon nitride: enhanced CO_2 photocata-

- lytic reduction performance and mechanism probing [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(4): 1556–1563.
- [33] GU Z, CUI Z, WANG Z, et al. Carbon vacancies and hydroxyls in graphitic carbon nitride: promoted photocatalytic NO removal activity and mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 279(11): 9376–9387.
- [34] LI H, YU J, GONG Y, et al. Perovskite catalysts with different dimensionalities for environmental and energy applications: a review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307(12): 2716–2728.
- [35] OVCHAROV M, SHCHERBAN N, FILONENKO S, et al. Hard template synthesis of porous carbon nitride materials with improved efficiency for photocatalytic CO₂ utilization[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2015, 202(8):1–7.
- [36] WANG Y, ZHANG J, WANG X, et al. Boron- and fluorine-containing mesoporous carbon nitride polymers: metal-free catalysts for cyclohexane oxidation [J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2010, 49(19): 3356–3359.
- [37] CHEN Z, SUN P, FAN B, et al. *In situ* template-free ion-exchange process to prepare visible-light-active g-C₃N₄/NiS hybrid photocatalysts with enhanced hydrogen evolution activity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(15): 7801–7807.
- [38] DONG J, ZHANG Y, HUSSAIN M I, et al. G-C(3)N(4): properties, pore modifications, and photocatalytic applications [J]. *Nanomaterials*, 2021, 12(1): 121–152.
- [39] HAO M, LI Y, GAO L, et al. *In-situ* hard template synthesis of mesoporous carbon/graphite carbon nitride (C/CN-T-x) composites with high photocatalytic activities under visible light irradiation [J]. *Solid State Sciences*, 2020, 109: 106428.
- [40] XU Z, KONG L, WANG H, et al. Soft-template assisted preparation of hierarchically porous graphitic carbon nitride layers for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(39): 52947–52959.
- [41] WANG W, FANG J, CHEN H. Nano-confined g-C₃N₄ in mesoporous SiO₂ with improved quantum size effect and tunable structure for photocatalytic tetracycline antibiotic degradation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819: 153064.
- [42] FEI B, TANG Y, WANG X, et al. One-pot synthesis of porous g-C₃N₄ nanomaterials with different morphologies and their superior photocatalytic performance [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 102: 209–217.
- [43] SEGURA J L, MANCHEÑO M J, ZAMORA F. Covalent organic frameworks based on Schiff-base chemistry: synthesis, properties and potential applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(20): 5635–5671.
- [44] LI H, NING F, CHEN X, et al. Effect of carbon and nitrogen double vacancies on the improved photocatalytic hydrogen evolution over porous carbon nitride nanosheets[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(9): 3270–3278.
- [45] HE Z, MO Z, FU J, et al. A bubble-assisted strategy to prepare porous ultrathin carbon nitride for highly-active photocatalytic hydrogen production[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 904(16): 3788–3796.
- [46] ZENG Y, ZHAN X, LI H, et al. Bottom-to-Up synthesis of functional carbon nitride polymer: Design principles, controlled synthesis and applications[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 182(11): 11734–11750.
- [47] SHE X, LIU L, JI H, et al. Template-free synthesis of 2D porous ultrathin nonmetal-doped g-C₃N₄ nanosheets with highly efficient photocatalytic H₂ evolution from water under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 187: 144–153.
- [48] ZHONG L, YING M, MOU Z, et al. Template-free preparation of carbon nitride hollow spheres with adjustable sizes for photocatalytic hydrogen generation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 612: 479–487.
- [49] 巩正奇, 闫楚璇, 宣之易, 等. 制备类石墨相氮化碳多孔光催化剂的模板法发展[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(3): 345–354.
- [50] 王佳一. 改性石墨相氮化碳基复合光催化剂的制备及其可见光降解污染物性能研究[D]. 西安理工大学, 2023.
- [51] REN Y, ZENG D, ONG W J. Interfacial engineering of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based metal sulfide heterojunction photocatalysts for energy conversion: a review [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(3): 289–319.
- [52] WU S, ZHAO H J, LI C F, et al. Type II heterojunction in hierarchically porous zinc oxide/graphitic carbon nitride microspheres promoting photocatalytic activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 538: 99–107.
- [53] MEHTAB A, BANERJEE S, MAO Y, et al. Type-II CuFe(2)O(4)/graphitic carbon nitride heterojunctions for high-efficiency photocatalytic and electrocatalytic hydrogen generation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(39): 44317–44329.
- [54] PUTRI L K, NG B J, ONG W J, et al. Engineering nanoscale p-n junction *via* the synergetic dual-doping of p-type boron-doped graphene hybridized with n-type oxygen-doped carbon nitride for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(7): 3181–3194.
- [55] ZHANG K, AI Z, HUANG M, et al. Type II cuprous oxide/graphitic carbon nitride p-n heterojunctions for enhanced photocatalytic nitrogen fixation[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 395(1): 273–281.
- [56] GE L, XU Y, DING L, et al. Perovskite-type BiFeO₃/ultrathin graphite-like carbon nitride nanosheets p-n heterojunction: boosted visible-light-driven photoelectrochemical activity for fabricating ampicillin aptasensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 124/125: 33–39.

- [57] 杜仕文. 过渡金属硒化物/硫化镉基肖特基异质结的构筑及光解水析氢性能研究 [D]. 武汉: 武汉大学, 2020.
- [58] DING L, WANG L, LIU R, et al. Carbon nitride based Schottky junction with a Ni-Mo synergistic interaction for highly efficient photocatalytic hydrogen production[J]. Catalysis Science & Technology, 2022, 12(21): 6465–6472.
- [59] LI H, TU W, ZHOU Y, et al. Z-scheme photocatalytic systems for promoting photocatalytic performance: recent progress and future challenges [J]. Advanced Science, 2016, 3(11): 1500389.
- [60] LOW J, JIANG C, CHENG B, et al. A review of direct Z-scheme photocatalysts [J]. Small Methods, 2017, 1(5): 8–29.
- [61] GE C, WANG B, YANG H, et al. Direct Z-scheme GaSe/ZrS₂ heterojunction for overall water splitting [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(36): 13460–13469.
- [62] LU K, HOU F, FU W, et al. Efficient solar photocatalytic hydrogen production using direct Z-scheme heterojunctions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23(39): 22743–22749.
- [63] TADA H, MITSUI T, KIYONAGA T, et al. All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO₂ three-component nano-junction system [J]. Nature Materials, 2006, 5(10): 782–786.[PubMed]
- [64] FU J, YU J, JIANG C, et al. G-C₃N₄-based heterostructured photocatalysts [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(3): 1503–1534.
- [65] BATVANDI M, HAGHIGHATZADEH A, MAZINANI B, et al. Visible-light-driven photocatalysis with Z-scheme Ag₃PO₄@N-GQDs@g-C₃N₄ nano/hetero-junctions[J]. Applied Physics A, 2022, 128(10): 853–871.
- [66] FU J, XU Q, LOW J, et al. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 243: 556–565.
- [67] MEI F, ZHANG J, LIANG C, et al. Fabrication of novel CoO/porous graphitic carbon nitride S-scheme heterojunction for efficient CO₂ photoreduction[J]. Materials Letters, 2021, 282(1): 128722–128732.
- [68] DENG X, CHEN R, WANG C, et al. Iron-tungsten oxides modified oxygen-rich carbon nitride with defects S-scheme heterojunction for boosting photo-Fenton like removal of pollutants [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138629.

Advances in research of the modification of graphitic carbon nitride based photocatalysts

HUANG Mingxiu, WANG Bei

(Hainan Key Laboratory of Laser Technology and Photoelectric Functional Materials/Haikou Key Laboratory of Functional Materials and Photoelectric Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou, Hainan 571158, China)

Abstract: Photocatalysts can convert solar energy into chemical energy and show great potential for applications in pollutant degradation, hydrogen production by water photolysis, and CO₂ reduction. As one of the new photocatalysts, graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) has many excellent properties, low preparation cost, adjustable optical band gap, excellent chemical and physical stability, etc., which have attracted a lot of attention from researchers. However, the unmodified g-C₃N₄ suffers from small specific surface area, insufficient active sites for reaction, low quantum efficiency and high complexation rate of photogenerated charge carriers, which limit the application of g-C₃N₄ in photocatalysis. Therefore, the existing g-C₃N₄ photocatalysts are modified to improve their photocatalytic performance. Combined with the remarkable results achieved so far in carbon nitride modification treatment, the authors review the main methods for modification of graphite-phase carbon nitride composites, including elemental doping, defect engineering, design of various nanostructures and construction of heterojunctions, and make an outlook on the development trend of g-C₃N₄ in photocatalysis for reference.

Keywords: surface modification; graphite carbon nitride; photocatalysis

(责任编辑:潘学峰)