

# 石墨相氮化碳的制备、改性及应用

陈基鹏<sup>1</sup>, 杨阳佳子<sup>1</sup>, 李鹏<sup>2</sup>, 张健<sup>1</sup>, 胡绍争<sup>1</sup>

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001; 2. 中国石油辽河石化公司, 辽宁盘锦 124000)

**摘要:** 石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )是一种经典的非金属半导体光催化剂,具有物理化学特性稳定、能带结构合理、原料廉价易得、安全无污染等优势,在环保净化与能源催化等领域有良好的应用发展前景,近年来引起了广泛关注。但是,由于 $g-C_3N_4$ 具有比表面积小、对可见光的吸收功能较低、光生电子与空穴复合率较高等缺点,严重影响了其应用。综述了 $g-C_3N_4$ 的基本构造、特点、主要改性方式和国内外近年来 $g-C_3N_4$ 的实际应用,其中改性方式涉及元素掺杂、形貌调控、贵金属沉积等。

**关键词:** 石墨相氮化碳; 制备方法; 结构改性; 光催化剂

**中图分类号:** TQ032.4 **文献标志码:** A **doi:**10.12422/j.issn.1006-396X.2023.05.006

## Preparation, Modification, and Application of Graphitic Phase Carbon Nitride

CHEN Jipeng<sup>1</sup>, YANGYANG Jiazi<sup>1</sup>, LI Peng<sup>2</sup>, ZHANG Jian<sup>1</sup>, HU Shaozheng<sup>1</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun Liaoning 113001, China;  
2. Petrochina Liaohe Petrochemical Company, Panjin Liaoning 124000, China)

**Abstract:** As a classic non-metallic semiconductor photocatalyst, graphite phase carbon nitride material ( $g-C_3N_4$ ) has attracted widespread attention in recent years due to its stable physical and chemical properties, reasonable band structure, low cost, easy availability, safety, and pollution-free advantages. It has good application and development prospects in the fields of environmental protection, purification and energy catalysis. However, the utilization of  $g-C_3N_4$  in studies is significantly hampered by its tiny specific surface area, limited absorption of visible light, and high rate of recombination of photogenerated electrons and holes. The basic structure, characteristics and main modifications of  $g-C_3N_4$  are reviewed, covering modification means such as elemental doping, morphological modulation, noble metal deposition and the practical applications of  $g-C_3N_4$  in recent years at home and abroad.

**Keywords:** Graphite phase carbon nitride; Preparation method; Structural modification; Photocatalyst

随着工业化的迅速发展,人类面临的一个重要问题就是环境污染,它极大地危害到了生物的生命健康,并且被重金属污染的沉积物带来的危害也受到了研究者的关注<sup>[1]</sup>。所以,发展绿色有效的环保处理手段是一个必然的趋势。光催化剂具有可直接利用太阳能、不产生二次污染、反应条件温和、简单高效等优点,有望成为一项理想的污水处理技术<sup>[2-3]</sup>。在众多光催化剂中,石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )作为一类全新的可见光响应的非金属半导体材料,由于具有优良的物理性能和优异的化学稳

定性<sup>[4]</sup>以及安全无污染等优势,受到了光催化领域科学工作者的重视。

## 1 $g-C_3N_4$ 的性质

### 1.1 $g-C_3N_4$ 的结构

从1834年J.LIEBIG<sup>[5]</sup>制备氮化碳( $C_3N_4$ )的高分子衍生物“melon”开始,专家们就对 $C_3N_4$ 的制备、表征及应用等进行了大量的探索研究。1922年,E.C.FRANKLIN<sup>[6]</sup>利用热解 $Hg(CN)_2$ 和 $Hg(SCN)_2$ 的前驱体获得了无基本定形构造的 $C_3N_4$ ,并指出它有机会逐渐转变为较硬的金属相。1989年,A.Y.

收稿日期:2023-03-16 修回日期:2023-05-12

基金项目:辽宁省教育厅项目(L2020016)。

作者简介:陈基鹏(1999-),男,硕士研究生,从事新型光催化材料的制备与应用方面的研究;E-mail:847275752@qq.com。

通信联系人:张健(1983-),男,博士,教授,从事新型光催化材料的制备与应用方面的研究;E-mail:zhangjian2011@lnpu.edu.cn。

LIU 等<sup>[7]</sup>以  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的晶态结构为模板,使用 C 替代 Si,证实了  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  的硬度可与金刚石相媲美,并且具有更出色的热传导性能。1996 年, D.M.TETER 等<sup>[8]</sup>应用第一性理论对  $\text{C}_3\text{N}_4$  展开了重新研究,认为  $\text{C}_3\text{N}_4$  中存在 5 类相,即  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$  相,其中前 4 类都是超硬的,其物理惰性和热安定性优于金刚石,而  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  则是较软质的,在 25 °C、1 个标准大气压下也比较稳定。因为对超硬化合物的制备要求较高,所以对  $\text{C}_3\text{N}_4$  的研究主要集中在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  上。

图 1 为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  可能的两种化学结构<sup>[9]</sup>。由图 1 可知,以三嗪环为构造单位的  $\text{g}_1\text{-C}_3\text{N}_4$  隶属 R3m 空间结构群,以七嗪环为构造单位的  $\text{g}_2\text{-C}_3\text{N}_4$  则隶属 P6m2 空间结构群。这种同素异形体的分子结构、氮孔径和长度各不相同,物理学上认为  $\text{g}_2\text{-C}_3\text{N}_4$  结构相对比较稳定。

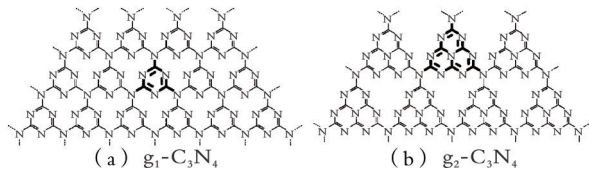


图 1  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  可能的两种化学结构<sup>[9]</sup>

Fig.1 Two possible chemical structures of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ <sup>[9]</sup>

## 1.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特性

作为一种非金属半导体, $\text{g-C}_3\text{N}_4$  凭借可调节的带隙结构成为半导体光催化最有前途的材料之一。图 2 为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的电子能带结构及光催化的反应原理<sup>[10]</sup>。由图 2 可知, $\text{g-C}_3\text{N}_4$  导带(CB)和价带(VB)的

位置分别位于 -1.10 eV 和 1.60 eV,禁带宽度为 2.70 eV,可同时满足光催化水产生  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$ 、降解污染物、还原  $\text{CO}_2$  的要求。

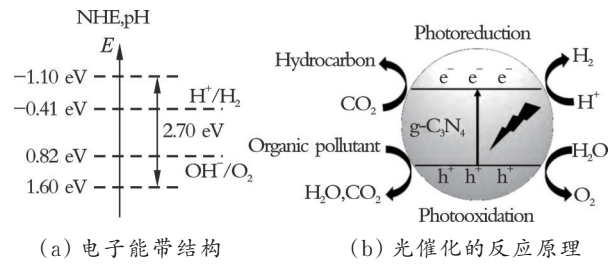


图 2  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的电子能带结构及光催化的反应原理<sup>[10]</sup>

Fig.2 The band structure of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and the principle of photocatalytic reaction<sup>[10]</sup>

$\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有非常高的稳定性,在强碱性溶剂中也不会出现热水解。利用红外光谱对反应前后的催化剂进行了分析,结果表明催化剂的分子结构没有发生变化<sup>[10]</sup>。总的来说, $\text{g-C}_3\text{N}_4$  具备了优异的性能,但是纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的比表面积较小,且在光催化反应中常出现电子-空穴容易结合的现象,抑制了其光催化效果。针对上述缺点,研究人员采用形貌调控、元素掺杂等方式对其进行修饰,从而提高了比表面积,使其具有更多的反应活性位点,进而提高了其光催化特性。

## 2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备方法

常用的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  合成方法有固相合成法、沉积法、溶剂热法等。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  合成方法的优缺点见表 1。

表 1  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  合成方法的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of the synthesis method of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$

合成方法	优点	缺点
固相合成法	产物结晶度高,可制备具有特殊形貌的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$	反应条件较为严苛
沉积法	便于对产物进行形貌调控	反应条件严苛,步骤较为繁琐
溶剂热法	反应是直接的、可控的,产品形状是均匀的	效率较低,存在有机溶剂污染问题
微波辅助加热法	加热效率高,过程易于控制	对微波不敏感,需要添加辅助吸波材料
热缩聚法	操作简单,产量高,产物结构容易控制,成本低廉	产物一般呈块状,比表面积较小

### 2.1 固相合成法

固相合成法是在不加入任何溶剂的条件下,利用富含碳氮的化合物,在较高温度和较高压力下反应,合成  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的方法。Q.X.GUO 等<sup>[11]</sup>在低温下合成了具有石墨状或洋葱状层状结构的碳氮化物。Z.H.ZHANG 等<sup>[12]</sup>以三聚氰胺取代氯化锂作为氮源,成功制造了晶体度非常好的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,其  $n(\text{C})/n(\text{N})$  为 0.68。白锁柱等<sup>[13]</sup>以尿素为原料,基于固相合成法合成了具有纳米二维结构的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

### 2.2 沉积法

沉积法是制备  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  薄膜的最常用方法。通常使用化学气相沉积法或电化学沉积法合成具有特定形貌的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  薄膜。电化学沉积法是一定量的含氮有机物前驱体在分配适当数量的电解质溶液后,在电流密度的影响下,与前驱体进行氧化还原反应而制得  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  薄膜的一种方法。C.LI 等<sup>[14]</sup>利用电化学沉积法,从 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和 2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪的饱和乙腈溶液中,在硅

(100)衬底上成功沉积出  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  薄膜。

### 2.3 溶剂热法

溶剂热法是向反应器中加入一定量的有机溶剂,在较高温度和较高压力下进行反应制备  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的方法。黄莹<sup>[15]</sup>通过溶剂热法制备了两种高比表面积且具有独特结构的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  光催化剂。溶剂热法通过改变化学反应环境可调节反应物的自组装程序,从而制备带有特定形状结构的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的纳米结构。Y.J.CUI 等<sup>[16]</sup>利用溶剂热法制备了纳米棒状结构的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。Q.X.GUO 等<sup>[17]</sup>利用一种新型苯热法制备了结晶良好的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米晶体。C.B.CAO 等<sup>[18]</sup>以苯为介质,通过改变前驱物的化学成分和化学反应的温度、时间和压力,成功制备了多种具有不同表面形态结构的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米材料。

### 2.4 微波辅助加热法

微波辅助加热法制备  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的基本原理是利用加热升温来促使有机物分解、聚合。在微波辐射时,介质结构中的偶极子在电磁场中重排,并与电

场以同样的频率重复变换,利用“内摩擦”功能,无需经过直接热传导,使介质的升温速度迅速加快,温度匀速升高。与常规的升温方式比较,利用微波进行加热可以获得更高的温度,更容易控制反应过程。C.HU 等<sup>[19]</sup>采用微波辅助加热法制备了  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,合成的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  呈均匀的微球形状。

### 2.5 热缩聚法

热缩聚法的基本原理与微波辅助加热法相似,一般选用三聚氰胺、尿素、双氰胺等作为碳源和氮源,进行一步反应合成  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的热缩聚法示意图如图 3 所示<sup>[10]</sup>。M.GROENEWOLT 等<sup>[20]</sup>研究发现,在高温条件下,单氰胺(CA)产生二聚氰胺(DCDA)和三聚氰胺两种中间产物;当反应温度上升时,这些中间产物在高温下产生脱氨缩聚,从而产生三聚氰胺二聚体(Melam);持续升温,Melam 进一步脱氨重排,形成  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的结构基元 3-s-三嗪(Melem),这种结构基元脱氨生成聚合度较低的高分子化合物 Melon;在大于  $520^\circ\text{C}$  的温度下,Melon 发生缩聚反应,形成一种类似于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的层状结构。

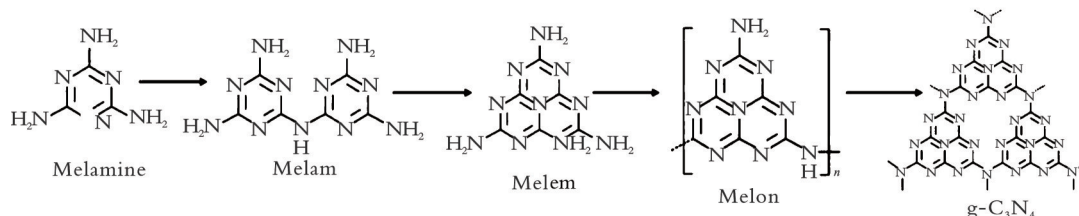


图 3  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的热缩聚法示意图<sup>[10]</sup>

Fig.3 Thermal condensation polymerization diagram of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>[10]</sup>

## 3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 改性方法

### 3.1 形貌调控

催化剂的外部形态结构对催化特性也有较大的影响。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  能够根据化学反应要求调整自身的外部结构,从而提高自身的比表面积和增加光催化的活性位点数量。梁家驰等<sup>[21]</sup>通过超分子自组装、冷冻干燥前处理,结合高温缩聚法调控  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的形貌,制得一系列特殊形貌的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。研究发现,瓶状  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的比表面积大,能带结构得到优化,氧化还原能力增强,电子-空穴复合情况改善,因此其光催化性能得到提升。

### 3.2 元素掺杂

元素掺杂是对  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  进行改性的常用方法,通过掺杂金属或非金属元素来代替  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  中的 C 或 N 原子,从而改变  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的电子结构并提高其光催化活性。该技术可分为非金属元素掺杂和金属元素掺杂。

常用于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  掺杂改性的非金属元素有 I、S、

O、F 等。J.D.HONG 等<sup>[22]</sup>采用硫脲作为前驱物质,合成了 S 掺杂的介孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,改性后  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的导带降低,且光吸收范围增大,光生电子转移速率加快,光催化性能显著增强。

用于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  掺杂改性的 K、Fe、Co、Cu 金属离子都是有效的光电子受体,这些金属离子掺入到  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  晶格中,能够有效地增加  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  俘获光生电子的能力,金属独特的电子结构还能够使光催化剂自身的电子能带构型发生变化。M.WANG 等<sup>[23]</sup>采用热缩聚法制备了 Eu 掺杂  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的催化剂,Eu 的引入增加了  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的比表面积,增强了其光生电子和空穴的分离效率,提高了光催化性能。金属元素掺杂主要通过取代  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  晶格或占据活性位点而实现<sup>[24]</sup>,是  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  带隙调控的有效策略。

### 3.3 半导体复合

$g\text{-C}_3\text{N}_4$  与其他半导体复合,可构建更多的电子-空穴,从而获得更多的光催化活性中心,进一步提升其光催化性能。目前,与  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  相结合的半导体有

CuO、TiO<sub>2</sub>、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、石墨烯、碳纳米管等。

### 3.4 贵金属沉积

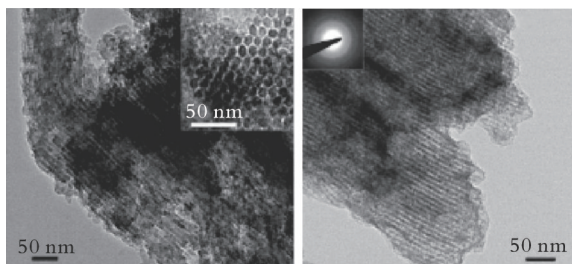
以 Ag、Pt、Au、Pd 等为代表的贵金属在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面沉积,是提高其光催化性能的有效途径。贵金属沉积改性的基本原理主要有两种:一是利用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与贵金属的费米能级差异,在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料上构筑肖特基结,使其具备更好的光生电子捕获能力,加快光生电子-空穴的有效分离,增强其光催化活性;二是利用表面等离子体共振效应(SPR),贵金属纳米粒子具有体积小、比表面大、表面活性强等优点<sup>[25]</sup>,当贵金属纳米粒子与半导体中的光催化剂相结合时,吸收热成像能量并进入半导体,改善光催化的特性。

## 4 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的应用

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的研究正在逐渐深入,已经从理论阶段发展到实践应用阶段。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 特有的构造和 sp<sup>2</sup> 杂化的 π 共轭电子能带构造,使其具备许多优良的物理和化学特点,在材料、催化剂、工程和光学等方面有良好的应用前景。

### 4.1 反应前驱物

由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中有非常丰富的氮,常被选定为含氮前驱体,用于各种金属氮(氧)物质中纳米分子的制备。Y.S.JUN 等<sup>[26]</sup>通过控制 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的形态,制备了具有独特形态的金属氮(氧)化合物。图 4 为 SBA-15 型 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiN/C 的 TEM 照片。L.YULIATI 等<sup>[27]</sup>以介孔氮化碳(mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)为氮源,开发了一种新型化学物质,即具有高活性的 Ta<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。A.FISCHER 等<sup>[28]</sup>以 mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为氮源,通过将几种金属原子前体插入 mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的纳米孔中并在 800 °C 下煅烧,制备了 TiN、VN 和 GaN 纳米颗粒。结果表明,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 既可以作为氮源,又可以生成不同金属原子氮(氧)的模板。



(a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

(b) TiN/C

图 4 SBA-15 型 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiN/C 的 TEM 照片<sup>[26]</sup>

Fig.4 TEM photos of SBA-15 type g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiN/C<sup>[26]</sup>

### 4.2 催化剂载体和储能材料

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米材料因拥有良好的化学惰性(pH 在 0~14)以及多样化的结构,在常规催化剂应用领域

中常被用作环保媒介和存储材料。

M.KIM 等<sup>[29]</sup>将商用 Vulcan XC-72 替换为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米材料,并将其作为催化剂载体材料,同时将 Pt50-Ru50 装载到甲醇燃料电池的阳极上。结果可知,电池的能量密度提高了 73%~83%,这表明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 是优异的催化剂载体。Y.WANG 等<sup>[30]</sup>将钨负载到 mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 载体上,所得催化剂显示出良好的光催化性能。K.SAIKRISHNA 等<sup>[31]</sup>制备了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米棒阵列,并将其用作硝基苯分子氢化的载体。E.HAQUE 等<sup>[32]</sup>使用 2D ompg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对水中苯酚进行纯化,发现由碱性 NH、NH<sub>2</sub> 基团和介孔材料构成的表面对酚类的长效吸附具有巨大的作用。

### 4.3 传感器

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 半导体的外表上存在大量氨基,因此近年来 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 传感器产品应用于各种金属分子和酸性气体的测量以及生物图像等领域。E.Z.LEE 等<sup>[33]</sup>将 3D ompg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为荧光传感器,用来测量水溶液中痕量气态的金属分子。结果表明,3D ompg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 Cu<sup>2+</sup> 具有显著的光敏性以及选择性。因此,Cu<sup>2+</sup> 和 3D ompg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结合形成的 Cu<sup>2+</sup>-ompg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可以作为传感器<sup>[34]</sup>,用来测量水溶液以及人体血浆中氰离子(CN<sup>-</sup>)的含量。C.M.CHENG 等<sup>[35]</sup>深入研究了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的电化学感光特点,并将其用于水溶液中 Cu<sup>2+</sup> 浓度的测定,从而扩大了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在电化学传感器测试领域中的应用。段其彤等<sup>[36]</sup>以 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片为荧光探针,并与 Cu<sup>2+</sup> 组合形成“on-off-on”型荧光生物传感器,实现了对抗坏血酸的荧光传感分析。

### 4.4 氧还原催化剂

阴极的氧还原反应对动力电池性能的影响较大,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为一种新型的非金属氧还原材料,被广泛应用于汽车电池的开发。然而,由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积较小,电导率较低,其氧还原功能受到严重限制,化学反应电流密度和初始电位低于已商业化的 Pt/C,从而制约了其在燃料电池上的应用。S.B.YANG 等<sup>[37]</sup>利用外观重组的方式,使 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在氧化石墨烯(GO)表面生长,形成一种类三明治的 G-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米层状薄片,有效地克服了比表面积小、导电能力差等缺点,这种薄片材料的氧还原能力与商业 Pt/C 相当,显示出良好的稳定性。Li-O<sub>2</sub> 电池在放电过程中的氧还原反应(ORR)和充电时的氧析出反应(OER)是决定其电化学性能的关键,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有较多的氮活性中心位,能够加速 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的形成和分解<sup>[38]</sup>。

### 4.5 有机反应催化剂

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有特殊的化学结构和 π 共轭的金属结

构,因此具备很高的亲核性能,可发生双氢键作用、B酸作用和L酸作用等,还能够作为一种多功能的金属催化剂,广泛应用于传统的有机催化反应中。

$g-C_3N_4$ 基于离域的 $\pi$ 共轭离子机制,能够有效激活 $H_2O_2$ 或 $O_2$ ,进而扩大在有机合成中选择性抗氧化领域的应用范围。F.GOETTMANN等<sup>[39]</sup>以BmimBF<sub>4</sub>分离液和二聚氰胺溶液为试样、B-F共掺杂氮化物为反应催化剂,有效激活了 $H_2O_2$ ,从而完成了环己烷到环己酮的化学过渡,其效率和多样性分别达到了10.1%和43.0%,该值高于常规的 $g-C_3N_4$ 。

#### 4.6 光催化剂

$g-C_3N_4$ 的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)带边缘分别为1.60 eV和-1.10 eV。因此, $g-C_3N_4$ 能够成为一类具备可见光响应的光催化新材料,并广泛应用于光催化材料行业。J.S.ZHANG<sup>[40-45]</sup>和X.L.WANG等<sup>[46]</sup>以三乙醇胺为金属离子给体、Pt颗粒为制氢催化剂或以AgNO<sub>3</sub>为牺牲电子、RuO<sub>2</sub>为产氧助催化剂、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为溶液缓冲剂,分别研究了 $g-C_3N_4$ 及其改性修饰后样品的光解水制氢、产氧反应。J.S.ZHANG<sup>[42]</sup>等以十六氯化铁酞菁类配合物为石墨相,经吡啶类、异烟酸类等官能团修饰后,在可见光区高效活化过硫酸盐,去除了水中的卡马西平。在可见光下, $g-C_3N_4$

既可以起光催化作用,又可以起过硫酸根(PS)的活化作用,其光生电子可以高效地激活PS,生成强氧化活性物质,实现水中有机物的高效去除。与此同时,PS还可以充当电子接收者的角色,将 $g-C_3N_4$ 表面产生的电子捕捉,促进电子-空穴对的分离,从而有效地提升PS活化性能<sup>[47]</sup>。

目前, $g-C_3N_4$ 已成为一类可见光催化剂,被应用于环境光催化技术、有机金属选择性光合成技术以及光催化聚合物的生产等方面<sup>[48]</sup>。

## 5 结 论

$g-C_3N_4$ 是一类新型的非金属半导体可见光催化剂,具有价格低廉、无毒、无污染等优点,在光催化研究中具有重要的应用前景。到目前为止,已开发了固相合成法、溶剂热法、沉积法和热缩聚法等制备 $g-C_3N_4$ 聚合物半导体的方法,这对 $C_3N_4$ 材料的研究具有重要意义。但是, $g-C_3N_4$ 比表面积较小,光生电子-空穴复合率较高,限制了其应用。为改善其结构、外观形态等性能,可以通过形貌调控、元素掺杂和贵金属沉积等方法进行改良。改性的 $g-C_3N_4$ 在光催化领域中应用效果较好,已被广泛应用于反应物的前驱体、催化剂载体和有机污染物降解等方面。

## 参 考 文 献

- [1] 梁红玉,李建中,田彦文,等.不同 $g-C_3N_4/WO_3$ 异质结材料的制备及其光催化性能研究[J].石油化工高等学校学报,2018,31(1):23-29.  
LIANG H Y, LI J Z, TIAN Y W, et al. Different preparation and photocatalytic performance of  $g-C_3N_4/WO_3$  heterojunctions[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2018, 31(1): 23-29.
- [2] SAGIR M, TAHIR M B, AKRAM J, et al. Nanoparticles and significance of photocatalytic nanoparticles in wastewater treatment: A review[J]. Current Analytical Chemistry, 2021, 17(1): 38-48.
- [3] MASHURI S I S, IBRAHIM M L, KASIM M F, et al. Photocatalysis for organic wastewater treatment: From the basis to current challenges for society[J]. Catalysis, 2020, 10(11): 1260.
- [4] 元春,马会强,李爽.Fe掺杂 $g-C_3N_4$ 光催化活化过硫酸钠降解偶氮染料[J].辽宁石油化工大学学报,2022,42(5):13-17.  
KANG C, MA H Q, LI S. Fe-doped  $g-C_3N_4$  photocatalytic activation of persulfate for degradation of azo dyes[J]. Journal of Liaoning Petrochemical University, 2022, 42(5): 13-17.
- [5] LIEBIG J. Analyse der harnsäure[J]. Journal für Praktische Chemie, 1834, 2(1): 342-344.
- [6] FRANKLIN E C. The ammono carbonic acids[J]. Journal of the American Chemical Society, 1922, 44(3): 486-509.
- [7] LIU A Y, COHEN M L. Prediction of new low compressibility solids[J]. Science, 1989, 245(4920): 841-842.
- [8] TETER D M, HEMLEY R J. Low-compressibility carbon nitrides[J]. Science, 1996, 271(5245): 53-55.
- [9] 张金水,王博,王心晨.石墨相氮化碳的化学合成及应用[J].物理化学学报,2013,29(9):1865-1876.  
ZHANG J S, WANG B, WANG X C. Chemical synthesis and applications of graphitic carbon nitride[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(9): 1865-1876.
- [10] 白佳琦,崔雨琦,唐清文,等.石墨相氮化碳光催化剂的制备、改性及其在水处理中的应用[J].环境科学学报,2022,42(2):69-80.  
BAI J Q, CUI Y Q, TANG Q W, et al. Preparation and modification of graphite-phase carbon nitride photocatalyst and its application in water treatment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(2): 69-80.

- [11] GUO Q X, YANG Q, YI C Q, et al. Synthesis of carbon nitrides with graphite-like or onion-like lamellar structures via a solvent-free route at low temperatures[J]. *Carbon*, 2005, 43(7): 1386-1391.
- [12] ZHANG Z H, LEINENWEBER K, BAUER M, et al. High-pressure bulk synthesis of crystalline  $C_6N_9H_3 \cdot HCl$ : A novel  $C_3N_4$  graphitic derivative[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(32): 7788-7796.
- [13] 白锁柱, 刘景海, 康大伟, 等. 固相法合成石墨相氮化碳材料及电化学储能研究[J]. *内蒙古民族大学学报(自然科学版)*, 2021, 36(1): 1-6.
- BAI S Z, LIU J H, KANG D W, et al. Research on solid phase synthesis of graphite phase carbon nitride materials and electrochemical energy storage[J]. *Journal of Inner Mongolia Minzu University (Natural Sciences)*, 2021, 36(1): 1-6.
- [14] LI C, CAO C B, ZHU H S, et al. Electrodeposition route to prepare graphite-like carbon nitride[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, 106(3): 308-312.
- [15] 黄莹. 溶剂热法制备高比表面积氮化碳及其对盐酸四环素的光降解性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2021.
- [16] CUI Y J, DING Z X, FU X Z, et al. Construction of conjugated carbon nitride nanoarchitectures in solution at low temperatures for photoredox catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(47): 11814-11818.
- [17] GUO Q X, XIE Y, WANG X J, et al. Characterization of well-crystallized graphitic carbon nitride nanocrystallites via a benzene-thermal route at low temperatures[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 380(1-2): 84-87.
- [18] CAO C B, HUANG F L, CAO C T, et al. Synthesis of carbon nitride nanotubes via a catalytic-assembly solvothermal route[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(25): 5213-5215.
- [19] HU C, CHU Y C, WANG M S, et al. Rapid synthesis of g- $C_3N_4$  spheres using microwave-assisted solvothermal method for enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 348: 8-17.
- [20] GROENEWOLT M, ANTONIETTI M. Synthesis of g- $C_3N_4$  nanoparticles in mesoporous silica host matrices [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(14): 1789-1792.
- [21] 梁家驰, 李昕奇, 左建良, 等. 石墨相氮化碳形貌调控及其光催化性能研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(8): 223-228.
- LIANG J C, LI X Q, ZUO J L, et al. Morphology control of g- $C_3N_4$  with improved photocatalytic performance[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(8): 223-228.
- [22] HONG J D, XIA X Y, WANG Y S, et al. Mesoporous carbon nitride with in situ Sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(30): 15006-15012.
- [23] WANG M, GUO P Y, ZHANG Y, et al. Synthesis of hollow lantern-like Eu(III)-doped g- $C_3N_4$  with enhanced visible light photocatalytic performance for organic degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 349: 224-233.
- [24] 周杰, 包妍, 朱蓓蓓, 等. 石墨相氮化碳的单金属掺杂改性研究进展[J]. *石油化工*, 2023, 52(2): 253-263.
- ZHOU J, BAO Y, ZHU B B, et al. Research progress on single metal doping modification of graphite-like carbon nitride[J]. *Petrochemical Technology*, 2023, 52(2): 253-263.
- [25] 赵法军, 刘灏亮, 张新宇, 等. 稠油水热裂解中的金属纳米粒子催化剂研究进展[J]. *油田化学*, 2017, 34(3): 567-570.
- ZHAO F J, LIU H L, ZHANG X Y, et al. Catalysts of metal nano-particles for aquathermolysis of heavy crude oil[J]. *Oilfield Chemistry*, 2017, 34(3): 567-570.
- [26] JUN Y S, HONG W H, ANTONIETTI M, et al. Mesoporous, 2D hexagonal carbon nitride and titanium nitride/carbon composites[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(42): 4270-4274.
- [27] YULIATI L, YANG J H, WANG X C, et al. Highly active tantalum(v) nitridenano-particles prepared from a mesoporous carbon nitride template for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(21): 4295-4298.
- [28] FISCHER A, MÜLLER J O, ANTONIETTI M, et al. Synthesis of ternary metal nitride nanoparticles using mesoporous carbon nitride as reactive template[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(12): 2489-2496.
- [29] KIM M, HWANG S, YU J S. Novel ordered nanoporous graphitic  $C_3N_4$  as a support for Pt-Ru anode catalyst in direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(17): 1656-1659.
- [30] WANG Y, YAO J, LI H R, et al. Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over a Pd@carbon nitride catalyst in aqueous media[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(8): 2362-2365.
- [31] SAIKRISHNA K, PAVAN KUMAR B V V S, ESWARAMOORTHY M. Nanopillar arrays of amorphous carbon nitride[J]. *Chemical Physics Letters*, 2011, 511(1-3): 87-90.
- [32] HAQUE E, JUN J W, TALAPANENI S N, et al. Superior adsorption capacity of mesoporous carbon nitride with basic CN framework for phenol[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(48): 10801-10803.
- [33] LEE E Z, JUN Y S, HONG W H, et al. Cubic mesoporous graphitic carbon(IV) nitride: An all-in-one chemosensor for

- selective optical sensing of metal ions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(50): 9706-9710.
- [34] LEE E Z, LEE S U, HEO N S, et al. A fluorescent sensor for selective detection of cyanide using mesoporous graphitic carbon(IV) nitride[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(33): 3942-3944.
- [35] CHENG C M, HUANG Y, TIAN X Q, et al. Electrogenated chemiluminescence behavior of graphite-like carbon nitride and its application in selective sensing  $\text{Cu}^{2+}$ [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(11): 4754-4759.
- [36] 段其彤, 徐笑竹, 杨婷, 等. 超分散石墨相氮化碳纳米片的制备及其在抗坏血酸传感检测中的应用研究[J]. *中国科技论文在线精品论文*, 2022, 15(4): 514-522.
- DUAN Q T, XU X Z, YANG T, et al. Preparation of ultra-dispersed graphitic carbon nitride nanosheets for the biosensing of ascorbic acid[J]. *Highlights of Sciencepaper Online*, 2022, 15(4): 514-522.
- [37] YANG S B, FENG X L, WANG X C, et al. Graphene-based carbon nitride nanosheets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(23): 5339-5343.
- [38] 毛素华, 方岩雄, 李栋, 等. 石墨相氮化碳改性及其在电化学能源转换和储存中的应用[J]. *现代化工*, 2021, 41(4): 17-21.
- MAO S H, FANG Y X, LI D, et al. Modification of graphite phase carbon nitride and its application in electrochemical energy conversion and storage[J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(4): 17-21.
- [39] GOETTMANN F, FISCHER A, ANTONIETTI M, et al. Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for friedel-crafts reaction of benzene[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(27): 4467-4471.
- [40] ZHANG J S, CHEN X F, TAKANABE K, et al. Synthesis of a carbon nitride structure for visible-light catalysis by copolymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(2): 441-444.
- [41] ZHANG J S, ZHANG M W, SUN R Q, et al. A facile band alignment of polymeric carbon nitride semiconductors to construct isotype heterojunctions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(40): 10145-10149.
- [42] ZHANG J S, SUN J H, MAEDA K, et al. Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 675-678.
- [43] ZHANG J S, ZHANG M W, LIN S, et al. Molecular doping of carbon nitride photocatalysts with tunable bandgap and enhanced activity[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 310: 24-30.
- [44] ZHANG J S, GRZELCZAK M, HOU Y D, et al. Photocatalytic oxidation of water by polymeric carbon nitride nanohybrids made of sustainable elements[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(2): 443-446.
- [45] ZHANG J S, ZHANG M W, ZHANG G G, et al. Synthesis of carbon nitride semiconductors in Sulfur flux for water photoredox catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(6): 940-948.
- [46] WANG X L, MA K, GUO L H, et al. Catalytic performance for hydrogen production through steam reforming of dimethyl ether over silica supported copper catalysts synthesized by ammonia evaporation method[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(8): 1699-1708.
- [47] 袁瀚钦, 董雯, 吴兴良, 等. 改性石墨相氮化碳活化过硫酸盐降解水中有机污染物的研究进展[J]. *化工环保*, 2022, 42(6): 645-653.
- YUAN H Q, DONG W, WU X L, et al. Research progress of modified graphitic carbon nitride activating persulfate for degradation of organic pollutants in water[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2022, 42(6): 645-653.
- [48] CHEN X B, SHEN S H, GUO L J, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6503-6570.

(编辑 喻育红)