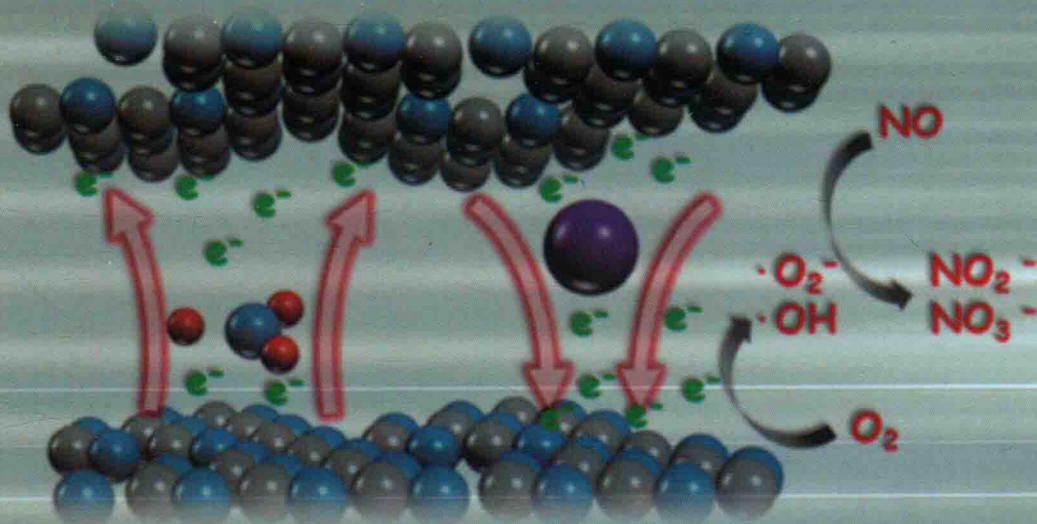




石墨相C₃N₄的微纳结构调控 及光催化环境净化应用

董 帆 孙艳娟 张育新 著



科学出版社

石墨相 C_3N_4 的微纳结构调控及 光催化环境净化应用

董 帆 孙艳娟 张育新 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书基于石墨相 C_3N_4 ($g-C_3N_4$) 光催化的最新研究进展, 系统介绍 $g-C_3N_4$ 的基本性质、微纳结构调控方法、掺杂改性及作用机制、二元复合光催化剂的设计及性能增强机制和负载技术及空气净化应用。本书突出介绍增强 $g-C_3N_4$ 光催化性能的原理及在空气污染治理中的应用, 使读者能在阅读本书的基础上, 利用相关方法开展科学研究工作。

本书具有较强的学术性和应用性, 可供材料科学、环境工程、物理化学等领域的科研人员、工程技术人员和管理人员参考, 也可供高校和科研机构的相关专业师生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

石墨相 C_3N_4 的微纳结构调控及光催化环境净化应用 / 董帆, 孙艳娟, 张育新著. —北京: 科学出版社, 2018.2

ISBN 978-7-03-056449-8

I. ①石… II. ①董… ②孙… ③张… III. ①石墨-光催化-纳米材料
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 018568 号

责任编辑: 李小锐 / 责任校对: 韩雨舟

责任印制: 罗 科 / 封面设计: 墨创文化

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

四川煤田地质制图印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年2月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2018年2月第一次印刷 印张: 16 1/4

字数: 319 千字

定价: 158.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

科学技术发展为人类社会创造大量财富的同时,也消耗了大量能源,并向环境中排放大量的废气和废水,造成了严重的环境污染和生态破坏,危及人类的生存与健康。半导体光催化作为一种绿色技术,直接通过太阳能驱动光催化反应,利用生成的强氧化性活性物种,在温和条件下直接降解和净化环境污染物,在解决环境污染问题方面表现出巨大的潜力。

光催化研究在国内外方兴未艾,多种光催化剂被相继开发和应用,包括金属氧化物、金属硫化物、金属卤化物、金属盐类化合物等。无金属光催化剂大多储存丰富、廉价,容易获得,且对环境没有二次污染。石墨相 C_3N_4 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 是首个被报道的无金属光催化剂,其结构和性能易于调控,物理化学稳定性好,近年来受到国内外广泛关注。本书作者自 2011 年开展 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化研究以来,针对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光生电荷分离效率低、光催化环境净化效率不高等关键科学问题,开展了一系列增强 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能的新方法,取得了一定的进展。本书总结了作者关于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在光催化方面的最新研究成果,期望本书的出版能够促进本领域的发展。

本书共分 5 章,第 1 章介绍了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的基本性质及多功能应用;第 2~5 章对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的微纳结构优化及光催化性能增强、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的掺杂改性及作用机制、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基二元复合光催化剂的设计及性能增强机制和 C_3N_4 基光催化剂的负载及空气净化应用进行了介绍。

本书是在作者多年从事 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化研究成果的基础上,参考国内外该领域研究资料完成的,具有较强的学术性和应用性,可供材料科学、环境工程、物理化学等领域的科研人员、工程技术人员和管理人员参考,也可供高校和科研机构的相关专业师生参阅。

本书由董帆编写第 1 章和第 2 章(共 132 千字),孙艳娟编写第 3 章和第 4 章(共 147 千字),张育新编写第 5 章(共 40 千字),最后由董帆审校定稿。张文东、崔雯、李欣蔚、董兴安、王红、李宇涵、王震宇、赵再望等研究生参与了本书文字和图片的整理工作。本书部分内容获得 2016 年教育部自然科学奖一等奖和 2017 年重庆市自然科学奖二等奖。

本书的完成得益于“大气污染成因与控制技术”专项国家重点研发计划项目课题(2016YFC0204702)、国家自然科学基金面上项目(51478070)、国家自然科学基金青年科学基金(51108487)、环境与能源催化重庆市高校创新团队(CXTDG201602014)、重庆市青年拔尖人才培养计划和中央支持地方高校改革发展资金“环境与能源催化创新团队建设”等共同资助,在此致以真诚的谢意。

由于编者学识水平有限,书中疏漏之处在所难免,望广大专家和读者批评指正。

作 者
2018 年 1 月

目 录

第 1 章 $g-C_3N_4$ 的基本性质及应用	1
1.1 光催化技术简介	1
1.1.1 光催化基本原理	1
1.1.2 光催化剂的研究进展	2
1.1.3 $g-C_3N_4$ 光催化影响因素	3
1.1.4 $g-C_3N_4$ 的改性方法	4
1.2 $g-C_3N_4$ 的物理化学性质	6
1.2.1 $g-C_3N_4$ 光催化剂的结构	6
1.2.2 能带结构	6
1.2.3 热稳定性和化学稳定性	8
1.2.4 光学性质	8
1.3 $g-C_3N_4$ 的制备方法	10
1.3.1 热聚合法	10
1.3.2 固相反应法	10
1.3.3 电化学沉积	10
1.3.4 溶剂热法	11
1.4 $g-C_3N_4$ 的性质表征	11
1.4.1 晶体和微结构	11
1.4.2 比表面积和孔结构	11
1.4.3 热重-差示扫描量热法	12
1.4.4 化学组成	12
1.4.5 光学性质	12
1.4.6 光电流和阻抗谱	13
1.4.7 电子自旋共振	13
1.4.8 光催化过程的原位红外光谱研究	14
1.5 $g-C_3N_4$ 在环境净化和绿色能源中的应用	14
1.5.1 环境污染净化	14
1.5.2 光催化分解制氢制氧	15
1.5.3 光催化还原 CO_2	15
1.5.4 光催化有机合成	16
参考文献	16
第 2 章 $g-C_3N_4$ 的微纳结构优化及光催化性能增强	22
2.1 $g-C_3N_4$ 纳米结构和织构的调控	22

2.1.1	引言	22
2.1.2	光催化活性装置	23
2.1.3	光催化剂制备	23
2.1.4	结果与讨论	24
2.1.5	小结	34
2.2	通过前驱体尿素质量调控 $g-C_3N_4$ 微结构	34
2.2.1	引言	34
2.2.2	光催化剂的制备	34
2.2.3	结果与讨论	34
2.2.4	小结	46
2.3	利用 SiO_2 模板合成高性能介孔 $g-C_3N_4$	46
2.3.1	引言	46
2.3.2	光催化剂制备	47
2.3.3	结果与讨论	47
2.3.4	小结	55
2.4	通过热处理条件调控硫脲热聚合制备 $g-C_3N_4$ 的微结构	55
2.4.1	引言	55
2.4.2	光催化剂的制备	56
2.4.3	结果与讨论	56
2.4.4	小结	66
2.5	热剥离对 $g-C_3N_4$ 介孔结构和氧化能力的调控	67
2.5.1	引言	67
2.5.2	光催化剂的制备	67
2.5.3	结果与讨论	67
2.5.4	小结	79
2.6	水分子辅助尿素聚合制备蜂窝状高性能 $g-C_3N_4$	80
2.6.1	引言	80
2.6.2	光催化剂的制备	80
2.6.3	结果与讨论	80
2.6.4	小结	91
	参考文献	91
第3章	$g-C_3N_4$ 的掺杂改性及作用机制	96
3.1	C 自掺杂 $g-C_3N_4$ 及增强的可见光吸收和光催化活性	96
3.1.1	引言	96
3.1.2	催化剂的制备	96
3.1.3	结果与讨论	97
3.1.4	小结	104

3.2	P 掺杂 $g-C_3N_4$ 的制备及增强的可见光催化性能	105
3.2.1	引言	105
3.2.2	催化剂制备	105
3.2.3	结果与讨论	105
3.2.4	小结	109
3.3	K 掺杂 $g-C_3N_4$ 层间电荷分离及增强的可见光催化性能	110
3.3.1	引言	110
3.3.2	实验部分	110
3.3.3	理论计算	110
3.3.4	结果与讨论	110
3.3.5	小结	117
3.4	Na 和 K 掺杂 $g-C_3N_4$ 的电子结构和作用机制对比	118
3.4.1	引言	118
3.4.2	实验部分	118
3.4.3	DFT 理论计算	118
3.4.4	结果与讨论	119
3.4.5	小结	133
	参考文献	133
第 4 章	$g-C_3N_4$ 基二元复合光催化剂的设计及性能增强机制	137
4.1	$g-C_3N_4/g-C_3N_4$ 同型异质结的构建及性能增强机制	137
4.1.1	$g-C_3N_4/g-C_3N_4$ 同型异质结的构建	137
4.1.2	结果与讨论	138
4.1.3	小结	147
4.2	$g-C_3N_4/BiOBr$ 二维异质结的构建及性能增强机制	147
4.2.1	$g-C_3N_4/BiOBr$ 二维纳米异质结的制备	147
4.2.2	可见光催化氧化 RhB 的性能评价	148
4.2.3	结果与讨论	149
4.2.4	小结	155
4.3	$g-C_3N_4/GO$ 无金属二维异质结的构建及性能增强机制	155
4.3.1	复合光催化剂的制备	156
4.3.2	结果与分析	156
4.3.3	小结	166
4.4	$g-C_3N_4/(BiO)_2CO_3$ 二维异质结的构建及性能增强机制	166
4.4.1	$g-C_3N_4/(BiO)_2CO_3$ 二维纳米异质结的制备	166
4.4.2	可见光催化氧化 RhB 性能评价	167
4.4.3	结果与讨论	168
4.4.4	小结	178

4.5 g-C₃N₄/Ag 异质结的构建及性能增强机制 178

4.5.1 催化剂的制备 178

4.5.2 结果与讨论 179

4.5.3 小结 185

4.6 g-C₃N₄/Pd 纳米复合催化剂的制备及光催化氧化与还原性能 185

4.6.1 催化剂的制备 185

4.6.2 结果与讨论 186

4.6.3 小结 196

4.7 g-C₃N₄/Bi 半导体-半金属纳米杂化催化剂的制备及 SPR 增强的光催化性能
..... 197

4.7.1 催化剂的制备 197

4.7.2 结果与讨论 198

4.7.3 小结 211

参考文献 212

第 5 章 g-C₃N₄ 基光催化剂的负载及空气净化应用 217

5.1 g-C₃N₄ 在泡沫陶瓷表面的负载：热处理温度的影响 217

5.1.1 引言 217

5.1.2 光催化剂制备 218

5.1.3 结果与讨论 219

5.1.4 小结 230

5.2 g-C₃N₄ 在泡沫陶瓷表面的负载：热处理时间的影响 230

5.2.1 引言 230

5.2.2 光催化剂制备 231

5.2.3 结果与讨论 231

5.2.4 小结 239

5.3 g-C₃N₄/TiO₂在泡沫陶瓷表面的负载及光催化净化 NO 的性能增强机制 240

5.3.1 引言 240

5.3.2 光催化剂制备 240

5.3.3 结果与讨论 240

5.3.4 小结 249

参考文献 249

第 1 章 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的基本性质及应用

1.1 光催化技术简介

科学技术快速发展为人类社会创造物质财富、精神文明的同时,消耗了大量的化石能源:煤、石油和天然气。经济快速发展的同时也不可避免地向环境排放了大量的废水、废气和废渣等污染物,造成了严重的环境污染和生态破坏,危及人类的生存与健康(蒋文举和宁平,2005;高彩玲等,2007)。半导体光催化是一种绿色技术,可以在温和条件下,通过直接利用太阳光来驱动一系列重要的化学反应,将低密度的太阳能转化为高密度的化学能或直接降解和净化环境污染物,在解决能源短缺和环境污染等问题方面表现出巨大的潜力(Chen X B et al., 2010; Kudo A and Miseki, 2009; Osterloh F E et al., 2008; Osterloh F E et al., 2013; Fujishima A et al., 2007)。光催化是半导体物理、催化化学、光电化学、材料科学和环境科学等多个学科交叉的新兴研究方向(张万忠等,2005)。与传统的净化环境污染物的方法(物理法、化学法和生物法)相比较,光催化技术降解法具有操作简单、原材料丰富、反应条件温和、反应速度快、对有机污染物没有选择性、能够完全降解矿化污染物和节能环保等优点。光催化技术应用广泛,可用于降解污染物、光解水产氢、合成有机物、二氧化碳还原、杀菌等(Tong H et al., 2012; Cao S W and Yu J G, 2014)。然而,当前光催化材料的催化效率有待提高,还不能满足实际应用需求。制约光催化技术的关键问题有光催化材料的光谱响应范围较窄和量子效率不够高(Zhang J L et al., 2010)。发展新型光催化材料,拓展现有光催化材料的光谱响应范围,提高光生载流子的分离和利用效率是目前光催化研究的重点。

1.1.1 光催化基本原理

据能带理论,大多数半导体光催化剂属于 n 型半导体材料,具有区别于金属和绝缘体的能带结构,即在导带(conduction band, CB)和价带(valence band, VB)之间存在一个禁带(forbidden band, band gap)。半导体的光吸收阈值与带隙具有如下关系: $K = 1240/E_g$ (eV)。常见的半导体带隙较宽,因此光吸收阈值大部分分布在紫外光区域。图 1-1 是光催化反应机理图。当用光子能量高于半导体吸收阈值的光照射半导体时,半导体的价带电子(e^-)发生带间跃迁(途径 a)。即电子从价带跃迁至导带,同时在价带上产生相应的空穴(h^+),即产生光生电子和空穴,随后光生电子与空穴通过几种途径发生进一步反应。此时吸附在半导体催化剂表面的 O_2 捕获电子形成超氧自由基($\cdot O_2^-$),而空穴则将吸附在催化剂表面的水或氢氧根氧化成羟基自由基($\cdot OH$)。 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 均具有很强的氧化性,且无选择性,能将绝大多数有机污染物氧化至最终产物 CO_2 和 H_2O ,甚

至能将一些无机物彻底分解。

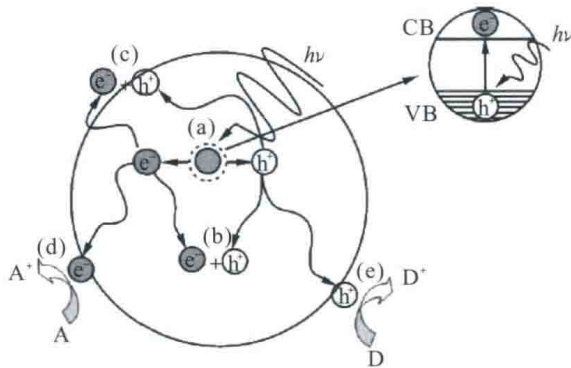


图 1-1 催化剂催化反应过程

注：(a)电子-空穴的产生；(b)电子-空穴在体相内复合；(c)电子-空穴在体相外复合；
(d)迁移至表面的电子被 A 捕捉；(e)迁移至表面的空穴氧化 D 物质

然而，由于光生电子和空穴所带电荷为异性电荷，它们能够通过静电力相互作用，在半导体表面或内部发生复合(途径 b 或途径 c)，并通过释放出热量或光的方式消耗掉能量，从而阻止了它们与污染物发生氧化还原反应，这是光催化反应过程要尽量避免发生的过程。没有复合的光生电子(或空穴)会通过途径 c(或 d)向催化剂表面迁移，并与吸附在半导体光催化剂表面的污染物发生氧化还原反应，达到降解环境污染物的目的(Linsebigler A L et al. , 1995)。

1.1.2 光催化剂的研究进展

目前，光催化剂按照组成和能带结构的不同可以分为以下三类：等离子体光催化剂、含金属光催化剂和无金属光催化剂。传统的光催化剂包括 TiO₂ (Hoffman A J et al. , 1994)、SrTiO₃ (Kato H et al. , 2004)和 ZnO(Gokon N et al. , 2003)等，它们均具有较大的禁带宽度，为紫外光区域响应的半导体光催化剂。在上述半导体光催化剂中，ZnO 性质不稳定容易发生光腐蚀作用，生成 Zn(OH)₂ 覆盖在 ZnO 表面使催化剂部分失活。SrTiO₃ 中的 Sr 元素在地球上储量少，不利于实际应用中的大规模使用。相比之下，TiO₂ 因其具有良好的光化学稳定性、难溶、无毒、廉价，并且能够充分利用太阳光中的紫外光，而成为目前研究最为广泛的光催化剂。但 TiO₂ 的禁带宽度较宽(3.2 eV)，根据光子能量 E 与入射波长 λ 成反比($E = hc/\lambda$)这一关系，可知其只能利用仅占太阳光能量 5% 的紫外光，所以 TiO₂ 的量子转换效率和太阳能利用率低，这些是影响其光催化效率的关键因素。为提高光催化剂的量子效率，必须拓展其光谱响应范围，寻求新型光催化剂是突破这个瓶颈的关键。

等离子体光催化剂靠等离子体共振来增加光的吸收和促进电荷分离。当入射光照射在金属纳米颗粒上时，振荡电场使传导电子一起振荡，金属表面存在的自由振荡的电子与光子相互作用产生沿着金属表面传播的电子疏密波，是一种电磁表面波，即表面等离子体。当入射光子的频率与金属内的等离子体振荡频率相同时，就会产生共振，对入射光产生很强的吸收作用，发生局域表面等离子体共振(localized surface plasmon

resonance, LSPR)现象(Wang P et al., 2012), 如图 1-2 所示。

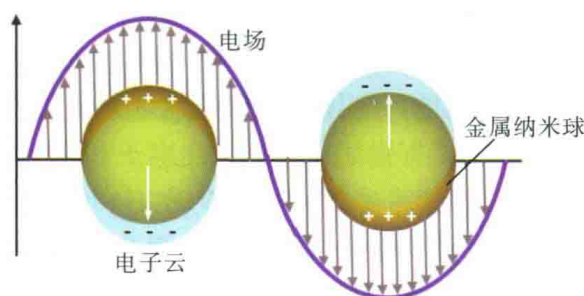


图 1-2 金属等离子体效应模拟图

入射光照射在金属纳米颗粒上而形成一种电磁表面波, 即表面等离子体

表面等离子体光催化材料是基于贵金属纳米颗粒的表面等离子体共振效应的金属-半导体复合光催化材料。贵金属纳米颗粒不仅能通过表面等离子体共振效应增强对入射光的吸收, 而且可以有效抑制光生电子-空穴的复合, 大幅提高光催化材料的能量转化效率。研究表明: Au、Ag、Cu 纳米颗粒在可见光下其表面明显表现出等离子体共振效应(Zheng Z K et al., 2011; Linic S et al., 2011; Guo X et al., 2014), 但此类贵金属存在材料昂贵、难以大规模应用的问题。

含金属光催化剂材料种类繁多, 在光催化领域发挥重要作用。主要包括金属氧化物, 如 Bi_2O_3 (Dang X M et al., 2015), C/N 掺杂 TiO_2 (Liu G et al., 2010)、 V_2O_5 (Bayati M R et al., 2010) 等; 金属硫化物, 如 CdS (Ranjit K T and Viswanathan B, 2003)、 MoS_2 (Xiang Q J et al., 2012) 等; 金属卤化物/卤氧化物, 如 AgX (Wang P et al., 2010)、 $BiOX$ (Zhang W D et al., 2013) 等; 金属盐类化合物, 如 N 掺杂 $(BiO)_2CO_3$ (Wang C J et al., 2014)、 Bi_2MoO_6 (Tian G H et al., 2011)、 Ag_3PO_4 (Bi Y P et al., 2011)、 Bi_2WO_6 (Tian J et al., 2013) 等。这些材料具有可见光效应, 部分解决了提高光能利用率的问题, 但含金属材料中往往包含稀有金属, 来源少, 不适合大规模研究和应用。

从光催化实际应用的角度考虑, 无金属光催化剂拥有更多的优势, 在实际应用中有着很大的潜力。因为无金属光催化剂大多储存丰富、廉价, 容易获得, 且对环境没有二次污染。近年来, 研究发现了具有可见光光催化活性的无金属聚合半导体光催化剂, 如 $\alpha-S_8$ (Wang F et al., 2012)、红磷 (Liu G et al., 2012)、 $g-C_3N_4$ (Wang X C et al., 2009) 等。特别是 $g-C_3N_4$ 目前受到国内外广泛关注, 它除了具有无金属光催化剂的优点之外, 电子结构和性能还易于调控, 且抗酸、碱、光的腐蚀, 物理化学稳定性好; 它的带隙约 2.7 eV, 能带位置分布适中, 可直接利用可见光。

1.1.3 $g-C_3N_4$ 光催化影响因素

$g-C_3N_4$ 聚合物的光催化性能与前驱体的种类、合成方法和制备过程密切相关。前驱体的选择和预处理、制备工艺(如煅烧温度、煅烧时间)的改变和制备方法间的差异会导致 $g-C_3N_4$ 的物理化学性质变化, 如半导体能带结构、纳米结构和光吸收性质等发生显著的变化, 从而影响其光催化性能(Zhang J S et al., 2014)。光催化材料受其内在结构的

影响,如禁带宽度、表面电子结构、比表面积和孔结构、形貌等。其中禁带结构是一个主要因素,它会决定导带价带的位置、光吸收范围、载流子的分离转移和氧化还原能力(Xiang Q J et al., 2012; Liu S W et al., 2011; Paola A D et al., 2012; Wang Y et al., 2012; Liu G et al., 2010)。一般地,半导体理想的禁带宽度在 2.0 eV 左右,既能有足够能量的可见光来激发电子,又能有强还原性的光生电子和强氧化性的光生空穴来进行氧化还原反应。然而, $g-C_3N_4$ 的禁带宽度在 2.7 eV 左右,使得它对可见光的利用率有限。所以,一些禁带调控策略由此衍生,如原子水平掺杂(金属和非金属)、分子水平掺杂(共聚合)。修饰表面电子结构尤其是减少表面态浓度,能抑制光生电子和空穴对的复合,增加表面活性基团,提高光催化活性。

一般来说, $g-C_3N_4$ 的比表面积越大,吸附污染物的能力越强,进行光催化反应的活性位点也越多,反应越强烈。但是比表面积也有限度,并不是越大越好,需要结合其他影响因素综合考虑。调节 $g-C_3N_4$ 的孔结构能增加它的比表面积和有效孔道,利于提高光的利用率促进反应中间产物的有效转移,提升光催化活性。

形貌影响着光催化剂的禁带宽度、表面电子结构、比表面积和孔结构。相比较厚的块状 $g-C_3N_4$, 具有独特维度形貌的 $g-C_3N_4$ 展现出了更好的光催化性能。经过形貌结构的调控后, $g-C_3N_4$ 可以拥有更大的比表面积、更快的载流子传输速率、可控的电子结构。如薄层的 $g-C_3N_4$ 相比厚的,它的光生载流子达到其表面参加氧化还原反应的路径更短,利于反应的进行,有效抑制了光生电子和空穴对的复合。不同维度的 $g-C_3N_4$ 具备各自优异的比表面积和有效的晶面暴露。目前,已报道的 $g-C_3N_4$ 的形貌有:零维的纳米点(Barman S and Sadhukhan, 2012; Wang X W et al., 2016),一维的纳米线、棒、管(Li X H et al., 2011; Bai X J et al., 2013; Gao J et al., 2012),二维的纳米片(Niu P et al., 2012; Yang S B et al., 2013),三维的分层结构(Deng F et al., 2016; Ma J et al., 2016)。其中,二维的纳米片应用最广泛。

1.1.4 $g-C_3N_4$ 的改性方法

简单地通过高温缩聚的方法制备得到的 $g-C_3N_4$ 纳米片比较厚,比表面积不高,光催化性能较低。为进一步优化 $g-C_3N_4$ 的光催化活性,常用的改性方法有形貌调控、离子掺杂、贵金属沉积、构建复合异质结等。

(1)形貌控制以模板法或非模板法为基础,合成具有特殊形貌的 $g-C_3N_4$ 纳米光催化剂,如介孔 $g-C_3N_4$ (mpg- C_3N_4)、 $g-C_3N_4$ 空心球、 $g-C_3N_4$ 纳米棒及 $g-C_3N_4$ 纳米片等(Li X H et al., 2011; Wang X C et al., 2009; Sun J H et al., 2012)。其中, Wang 课题组以 SiO_2 纳米颗粒为模板剂,通过调节 SiO_2 与氰胺水溶液的质量比,可控制备了具有不同比表面积和孔容积的 mpg- C_3N_4 , 不仅有利于优化其半导体能带结构和增强对光的吸收,而且还有助于高效地促进活性物质在催化剂表面的传递扩散过程,大大提高 mpg- C_3N_4 的光解水产氢性能(Xiang Q J et al., 2012)。

(2)离子掺杂。半导体光催化剂的价带和导带位置与其本身的氧化还原能力密切相关。非金属和金属掺杂常用来调控 $g-C_3N_4$ 能带结构和价带及导带位置,其中有效的改性体系包括 S 掺杂 $g-C_3N_4$ 、B 掺杂 $g-C_3N_4$ 、Fe 掺杂 $g-C_3N_4$ (Liu G et al., 2010; Wang X

C et al. , 2009)。例如, Liu 等采用 H_2S 二次处理 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备了 S 掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂, 有效地优化了催化剂的电子能带结构和纳米结构, 使其紫外光($\lambda > 300\text{nm}$)和可见光($\lambda > 420\text{nm}$)的产氢性能皆得到明显的提高(Liu G et al. , 2010)。

(3) 贵金属表面沉积。贵金属表面沉积是指通过化学还原法、光还原法等方法使贵金属原子簇以纳米级尺寸在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面上负载沉积。沉积后会对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面性质产生影响, 有利于光生载流子的传输, 从而使其光催化性能大大增强。选择作为沉积的贵金属, 一般其费米能级都比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 低, 这样通过价键作用两者表面就可以紧密接触, 使得电子从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上不断向相接触的贵金属上迁移, 直到它们费米能级一致; 再有, 二者紧密接触后会有形成空间电荷层, 这一电荷层的出现可使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面富余的负电荷消失, 这些消失的电荷全被贵金属所捕获, 因而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上光生载流子的传输速率得到大大提高(Ding Z X et al. , 2011)。目前, 已经成功获得了贵金属 Au、Ag、Pd 等修饰的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化剂(李新斌等, 2014; Cheng N et al. , 2013; Wang Y et al. , 2011)。

(4) 构建复合异质结。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是聚合物半导体材料, 其结晶度相对较差, 而且具有较高的激子结合能, 不利于光生载流子快速向催化剂表面迁移, 因而其光生载流子的分离效率较低(Zhang J S et al. , 2011), 造成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性相对较低, 并影响其大规模应用。为解决 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光生载流子分离效率较低这一问题, 一般将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与其他半导体材料等进行复合, 形成复合异质结光催化剂。因为异质结可以促进激子的解离, 提高催化剂的光生载流子的分离效率, 从而达到提高催化剂光催化活性的目的(Zhang J S et al. , 2014)。另外, 由于其合适的价带、导带位置, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可以与多种光催化材料构建二元复合异质结。近些年, 研究者们通过努力, 探索出了很多 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 半导体复合光催化剂, 如 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SrTiO}_3$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2\text{-HNb}_3\text{O}_8$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{C}_{60}$ 等复合光催化剂(Zhou X S et al. , 2012; Wang Y J et al. , 2012; Xu X X et al. , 2011; Pan H Q et al. , 2011; Liao G Z et al. , 2012; Chai B et al. , 2014), 如图 1-3 所示(Zhao Z W et al. , 2015)。这些复合材料可以加速光生电子和空穴的分离, 抑制光生载流子的复合, 大幅提高其光催化效率。

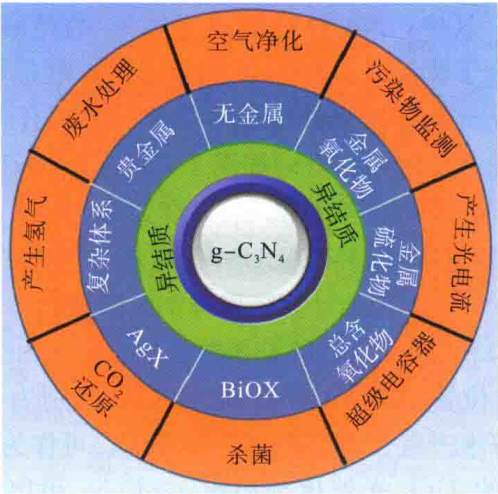


图 1-3 系统总结基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的各类异质结及其在光催化领域的各项应用

1.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的物理化学性质

1.2.1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的结构

类石墨结构($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是五种结构(α 相、 β 相、立方相、准立方相和类石墨相)中最稳定的。在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中,原子均为 sp^2 杂化,相间排列,环之间则通过末端 N 原子连起来,形成一层无限扩展的 π 共轭平面(图 1-4),这些片层沿着 c 轴方向层层堆叠,最终构成类石墨的层状结构。层间由环构成,环之间通过末端的原子相连而形成一层无限扩展的平面如图所示。就结构单元区分, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 有两种不同的同素异形体结构,结构单元分别是三嗪[图 1-4(a)]和七嗪[图 1-4(b)]。Kroke 等通过密度泛函理论(DFT)计算后得出结论:以七嗪环为结构单元的石墨相结构能量比以三嗪环为结构单元的石墨相低约 30 kJ/mol,即说明以七嗪环为结构单元组成的石墨相结构更加稳定。因此这种结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 也是目前催化研究中最多的(Wang Y et al., 2012)。

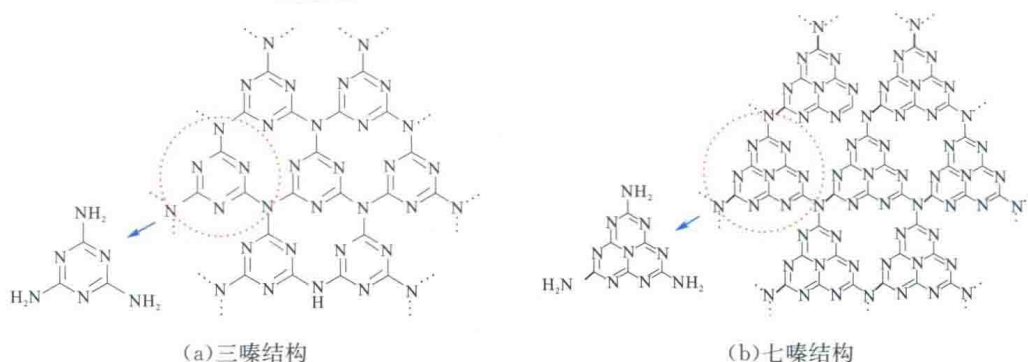


图 1-4 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可能存在的两种化学结构(Wang Y et al., 2012)

1.2.2 能带结构

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是一种典型的聚合物半导体,其结构中的 C、N 原子以 sp^2 杂化形成高度离域的 π 共轭体系(图 1-5),其中, Np_z 轨道组成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的最高占据分子轨道(HOMO), Cp_z 轨道组成最低未占据分子轨道(LUMO),它们之间的禁带宽度为 2.7 eV,可以吸收太阳光谱中波长小于 475 nm 的蓝紫光(Zhang J S et al., 2014)。Wang 等用密度泛函理论(DFT)揭示了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构特点。如图 1-6 所示,“melem”分子变为高分子衍生物“melon”,HOMO-LUMO 的能隙会从 3.5 eV 变为 2.6 eV。如果假设其无限扩大形成完全聚合的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,那么它的 HOMO-LUMO 的能隙为 2.1 eV(Wang X C et al., 2009)。显然,聚合物“melon”的带隙计算结果与实验测量的 2.7 eV 非常接近。图 1-6(b)和 1-6(c)分别是价带(Np_z)和导带(Cp_z)的波函数。理论计算和实验研究表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有非常合适的半导体带边位置,其 HOMO 和 LUMO 分别为 +1.4 eV 和 -1.3 eV(vs. NHE, pH=7),满足光解水产氢、产氧的热力学要求,可作为可见光催化剂应用于太阳能的光催化转化。与传统的 TiO_2 光催化剂相比, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可以有效活化分子氧,产生超氧自由基用于有机官能团的光催化转化和有机污染物的光催化降解;或抑制具有强氧化

能力的羟基自由基的生成，避免有机官能团的过氧化(Zhang J S et al. , 2014)。理论上， $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有优异的能带结构，合适的价带导带位置，适合许多氧化还原的反应，有利于自由基的产生，也便于与其他材料禁带匹配形成新的复合材料。

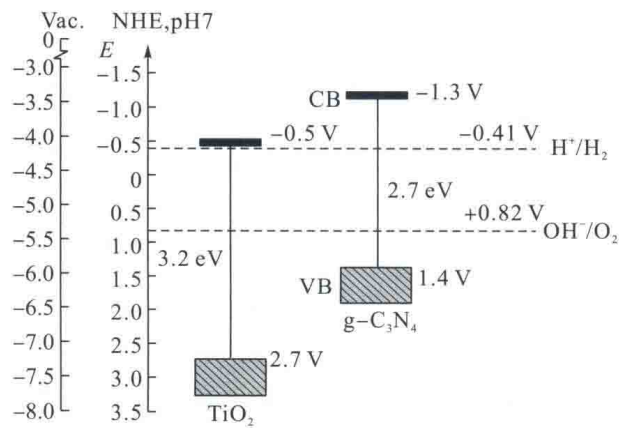
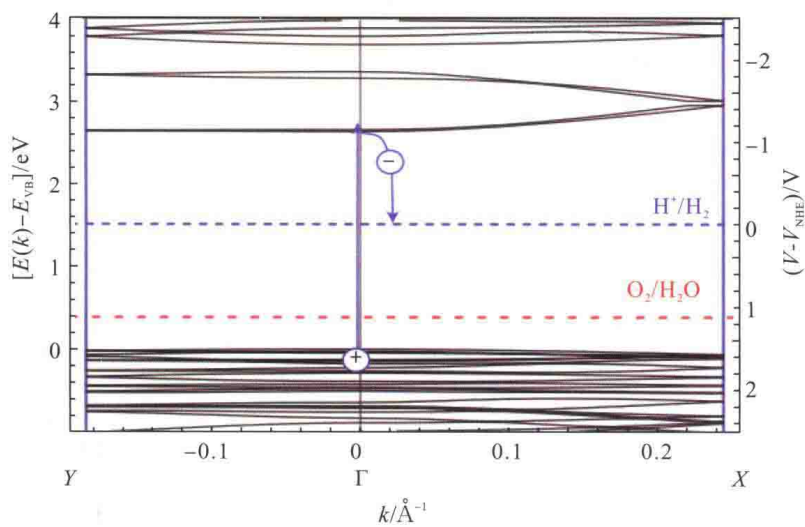
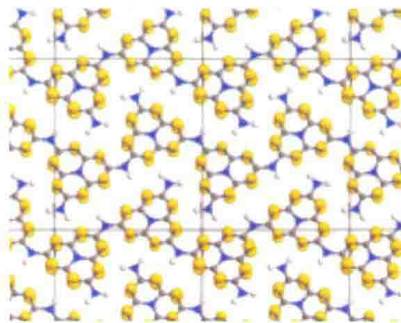


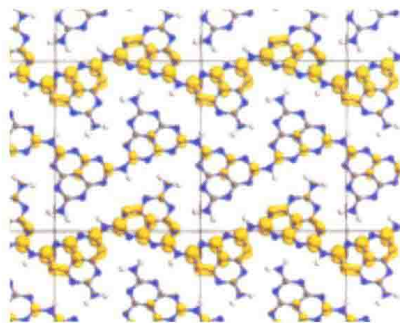
图 1-5 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的半导体能带结构图(Zhang J S et al. , 2014)



(a)沿着 $\Gamma\text{-X}$ 和 $\text{Y-}\Gamma$ 方向用 DFT 计算 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带结构



(b)高分子衍生物“melon”价带的 Kohn-Sham 轨道



(c)相应导带的 Kohn-Sham 轨道

图 1-6 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构

H^+/H_2 和 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的电势分别用蓝色和红色虚线表示；C、N 和 H 原子分别用灰色、蓝色和白色表示；等密度面的电荷浓度为 $0.01\text{q}\text{\AA}^{-3}$ (Wang X C et al. , 2009)

1.2.3 热稳定性和化学稳定性

g-C₃N₄ 富含缺陷、三均三嗪单元，它具有良好的热稳定性，可耐 600℃ 的高温(Yan S C et al. , 2009; Wen J Q et al. , 2016)。将 g-C₃N₄ 置于空气中，几个月内稳定，由于吸水颜色可能会稍微变淡。图 1-7 用热重-差示扫描量热法(TG-DSC)分别对三聚氰胺和 g-C₃N₄进行了分析，其中 g-C₃N₄ 是由三聚氰胺在空气中 520℃ 热聚合而成的。这表明 g-C₃N₄ 的形成和分解涉及如下一系列的过程：三聚氰胺的升华和热缩合(297~390℃)、脱氨过程(545℃)和进一步氧化分解(630~750℃)(Yan S C et al. , 2009; Wen J Q et al. , 2016)。值得注意的是，在有机材料中，g-C₃N₄ 热稳定性被认为是最高的，不同聚合度和不同的制备方法会影响 g-C₃N₄ 的热稳定性(Cui Y J et al. , 2011; Shi L et al. , 2014)。

此外，g-C₃N₄ 也表现出优越的化学稳定性。类似于石墨，它已被证明 g-C₃N₄ 层间具有范德华相互作用，它不溶于水、酸、碱和各种有机溶剂，包括乙醇、甲苯、乙醚和四氢呋喃(Wen J Q et al. , 2016)。然而，值得注意的是，熔融碱金属氢氧化物和KMnO₄ 可能导致 g-C₃N₄ 内部结构发生强烈的氧化分解。

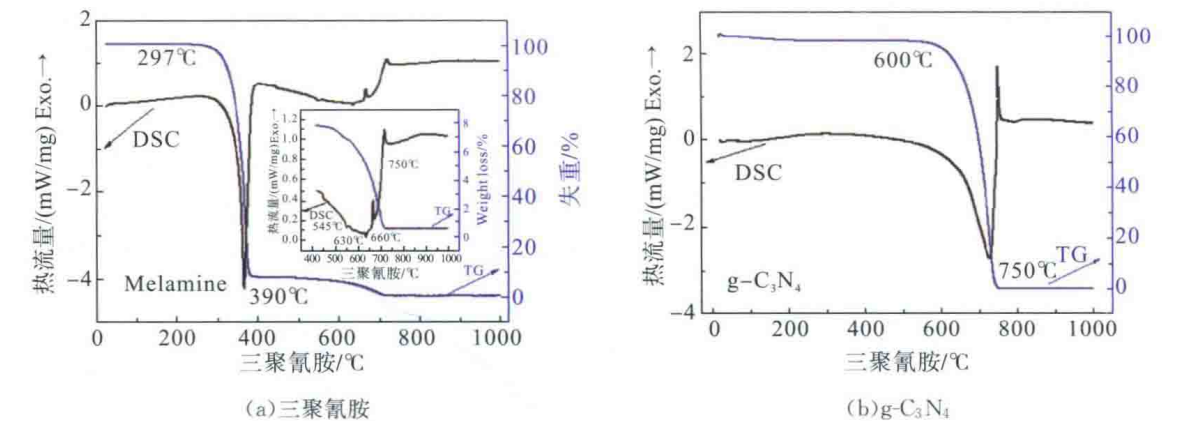


图 1-7 热重-差示扫描量热法(TG-DSC)分析三聚氰胺和 g-C₃N₄：g-C₃N₄ 由三聚氰胺在空气中 520℃ 热聚合而成(Yan S C et al. , 2009)

1.2.4 光学性质

通过紫外-可见漫反射光谱和荧光光谱手段可以分析样品的光学特性。如图 1-8 和图 1-9 所示揭示了光学性质和热处理前驱体温度之间的关系。图中的 CN-T_x 是以硫脲为前驱体在不同的温度下进行 2h 的热处理得到的 g-C₃N₄，其中横坐标对应于热处理温度，如 CN-T₄₅₀ 表示硫脲在 450℃ 热处理 2h 得到的 g-C₃N₄。从图 1-8 的紫外-可见漫反射光谱可以观察到，所有的 g-C₃N₄ 样品在蓝光区域表现出典型的半导体吸收模式，这是光生电子从价带跃迁到导带引起的。CN-T_x 对光的吸收带边在 450nm 左右，随着热处理温度的不同，样品的吸收边界会发生迁移。根据紫外-可见漫反射光谱的数据可以计算出禁带宽度，如图 1-8 所示，当煅烧温度从 450℃ 增加到 550℃ 后，禁带宽度从 2.71 eV 下降到 2.58 eV。禁带宽度的红移现象与芳香型基片分子轨道增强的堆叠杂化有关，类似于 J-聚

合物的红移。进一步增加热浓缩温度，样品的吸收带边会略微地蓝移，如 $CN-T_{650}$ 的禁带宽度为 2.76 eV。蓝移现象的发生可能是因为高温将 $g-C_3N_4$ 热分解成小颗粒而引发了量子尺寸效应。当然，由于发现 $CN-T_{650}$ ($d=0.320$ nm) 的层间距确实比 $CN-T_{550}$ ($d=0.326$ nm) 小，所以升温导致 H-聚合物的蓝移也要考虑在内。

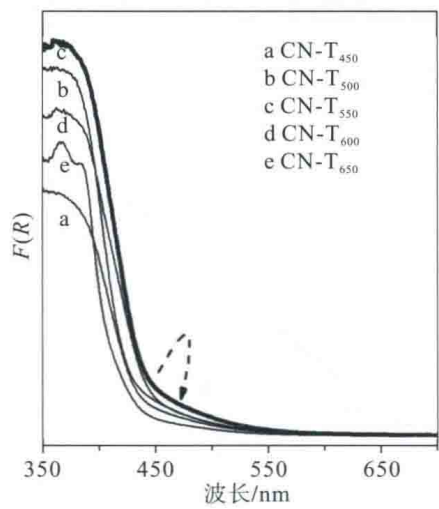


图 1-8 不同温度热处理的 $CN-T_x$ 样品的紫外-可见漫反射光谱图 (Zhang G G et al. , 2012)

PL 发射谱可用于推断半导体粒子中电子-空穴对的寿命，因此 PL 光谱被广泛应用于研究载流子捕获、迁移和传递。图 1-9 是不同温度热处理的 $CN-T_x$ 样品的 PL 光谱。从 450℃到 500℃，半导体的禁带结构逐渐形成，样品的 PL 强度变强。但是进一步提高热处理温度，PL 光谱将会变宽、强度变弱，这是因为热诱导的半导体纳米结构在其表面终端的电子会重新排列，有利于光催化氧化还原反应。

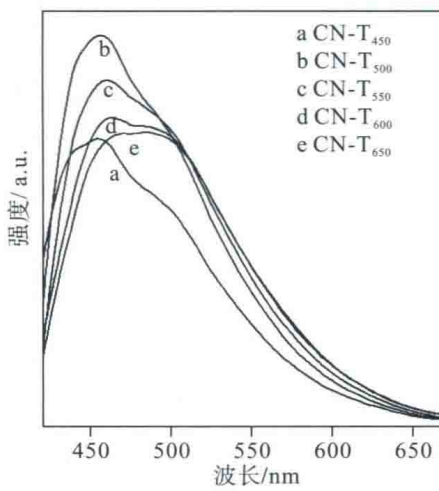


图 1-9 不同温度热处理的 $CN-T_x$ 样品的 PL 光谱
(激发光源: 400 nm) (Zhang G G et al. , 2012)