

石墨相氮化碳及其改性对有机污染物的光催化降解

李佳宇^{1,2}, 李法云^{1,3}, 王艳杰^{1,2}, 邢 杨^{1,2}, 吝美霞^{1,2}

- (1. 辽宁石油化工大学生态环境研究院, 辽宁 抚顺 113001;
2. 石油化工过程优化与节能技术国家地方工程实验室, 辽宁 抚顺 113001;
3. 湖南农业大学资源环境学院, 湖南 长沙 410128)

摘 要: 光催化技术可以通过半导体材料光催化剂对太阳能进行有效吸收,且在较为温和的条件下可以发生光催化氧化还原反应,促进环境有机污染的降解。石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一种新型非金属半导体光催化剂,因自身独特的类石墨层状结构而具有良好的光催化性能,使其成为近年来光催化领域的研究热点之一。文章分析了 $g-C_3N_4$ 的结构、性质和光催化机理,阐述了进一步提高其光催化活性的改性方法,并介绍了其在有机污染物光催化降解与环境修复领域的应用前景。

关键词: 石墨相氮化碳($g-C_3N_4$); 改性; 光催化; 有机污染物

中图分类号: X506

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2018.05.011

Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants by Graphite Phase Carbon Nitride and its Modification

Li Jiayu^{1,2}, Li Fayun^{1,3}, Wang Yanjie^{1,2}, Xing Yang^{1,2}, Lin Meixia^{1,2}

- (1. Institute of Eco-environmental Sciences, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;
2. National & Local United Engineering Laboratory of Petroleum Chemical Process Operation, Optimization and Energy Conservation Technology, Fushun 113001, China;
3. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: Photocatalytic technology can be used for effective absorption of solar energy through a semiconductor photocatalyst. Under the condition of moderate temperature, photocatalytic oxidation reduction reaction can occur to promote the degradation of organic pollution of the environment. Graphite-phase carbon nitride ($g-C_3N_4$) is a new type of non-metallic semiconductor photocatalyst with excellent photocatalytic properties due to its unique graphite-like lamellar structure, which makes it one of the hot spots in the field of photocatalysis in the recent years. In this paper, the structure and properties of $g-C_3N_4$ and light catalytic mechanism are analyzed. Furthermore, the modified method of further improving the photocatalytic activity is illustrated, and its application in the fields of photocatalytic degradation of organic pollutants and environmental remediation is introduced.

Keywords: Graphite Phase Carbon Nitride ($g-C_3N_4$); Modification; Photocatalysis; Organic Contaminant

CLC number: X506

能源是经济社会可持续发展的重要物质基础^[1]。近些年来,石油类化石燃料被大量消耗,人类所面临的来自能源需求和环境问题的挑战正日益增加。目前,全球经济社会发展主要依靠的石油、煤炭、天然气等不可再生化石能源正逐渐枯

竭,且其使用导致有毒有害的物质向环境排放。针对化石燃料的燃烧不但会给人类未来的发展带来能源危机,还会给环境带来严重的污染问题^[2],材料科学等领域的科研工作者正着手对新的绿色高效材料进行研究和探索。太阳能源于大自然,

收稿日期: 2018-05-25

基金项目: 国家自然科学基金(41571464);辽宁省教育厅优秀人才项目(LR2015035)资助

作者简介: 李佳宇(1993-),女,硕士研究生。研究方向:污染控制化学。

通信作者: 李法云,博士、教授、博士生导师。研究方向:污染控制化学与环境修复。E-mail:Lnecology@163.com

是一种取之不尽用之不竭的天然绿色能源,半导体光催化反应可以在太阳能的驱动下直接将太阳能和化学能进行高效转化,近年来受到世界各国政府和科学家的高度重视^[3]。

自1972年日本科研工作者首次发现利用 TiO_2 光电极可以将水直接进行分解制取氢气以来^[4],科学家们一直在不断地寻找更高效、稳定性更好的光催化剂。目前,常见的半导体光催化剂主要分为金属类光催化剂(如 TiO_2 ^[5]、 CdS ^[6]、 Ag_3PO_4 ^[7]等)和非金属类光催化剂两大类(如 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[8]、红磷^[9]等)。虽然就一些传统的半导体材料而言,科研工作者们已对它们进行了40余年的探索,并取得了一系列科研成果,但由于 TiO_2 (3.2 eV)、 CdS (2.4 eV)等材料带隙较窄,对太阳能的利用不充分且稳定性较差, BiOBr (2.8 eV)等材料带隙适中却由于含有贵金属元素成本较高,限制了光催化技术的大规模应用。因此,选取地球蕴藏量丰富的元素作为光催化剂材料的主体元素,研发出具有高可见光利用率、高稳定性及低成本的新型光催化材料已成为近年来的光催化领域的研发重点与热点^[10]。

近年来, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为一种不含金属的新型半导体光催化剂,因其独特的半导体能带结构和优异的化学稳定性被引入到光催化领域,并被用于可见光解水制氢气、光催化有机合成反应以及光催化降解有机污染物等方面^[11]。有机污染物污染对水体和土壤的环境污染问题直接关系到人类自身的身心健康和环境质量,污染水体和土壤环境的修复亟待解决。

1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂降解有机污染物的原理

半导体材料是一种导电性介于导体与绝缘体之间的特殊材料, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为一种典型的聚合物半导体材料,构成其组成的C原子与N原子能够以 sp^2 杂化形式形成一种高度离域的 π 共轭体系,该体系能够吸收波长小于475 nm的蓝紫光^[12-13]。半导体光催化剂的能带分为充满电子的价带(VB)和未被填充的导带(CB),价带的顶

端和导带的底部之间能态密度为零的区域称为禁带或带隙(E_g),不同的半导体材料的带隙能不同。半导体光催化是指利用光的辐射将半导体表面的活性物质进行激活,被激活的活性物质可以与被吸附在半导体材料表面上的待降解物质发生一系列化学反应的过程。当光照的能量大于半导体材料的禁带宽度时,其价带上的电子(e^-)就会被激发进入导带,在外加电场的作用下电子(e^-)会转移至半导体材料的表面上,从而在半导体材料的价带上形成一定数量的空穴(h^+),此时半导体材料表面上就形成了具有高反应活性的光生电子-空穴对^[14]。由于半导体能带具有不连续性,所产生的光生电子-空穴对在外加电场的作用下发生分离,并迁移至半导体材料的不同能级上,或是在外加电场的作用下扩散至半导体材料的表面上,从而与吸附在半导体材料表面上目标物质发生氧化还原反应。反应系统中存在的 O_2 和 OH^- 会与光生电子和空穴发生反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧根自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、过氧化氢(H_2O_2)等活性自由基,这些活性物质在一定的条件下能够与选定的污染物发生化学反应生成气体、水或一些产物的中间体,最终达到对目标污染物进行有效降解的目的。降解机理见图1^[15]。(Degradation Products:降解产物;Organic dye:有机染料)

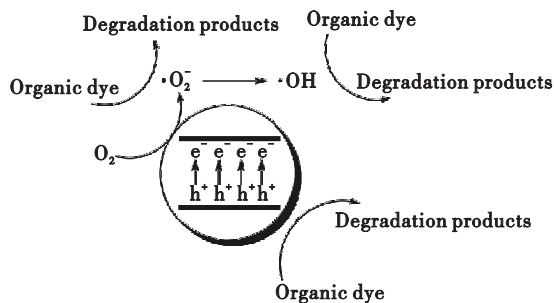


图1 光催化降解有机污染物机理

由图1可知, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在环境修复等领域具有较好的应用前景。在可见光照射的条件下, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光生载流子能够与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧根自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、过氧化氢(H_2O_2)等氧结合生成多种活性含氧物质,对水体中的常见有机染料污染物如罗丹明B、亚甲基蓝、甲基橙等,以及一些小分子有机化合物具有降解

作用^[15]。此外, $g-C_3N_4$ 还能够对大气中的苯、NO 等进行有效的去除^[16]。

2 $g-C_3N_4$ 光催化剂的结构、性质和改性

2.1 $g-C_3N_4$ 的结构和性质

$g-C_3N_4$ 为氮化碳的石墨相形态,它是一种主要由碳和氮元素组成的有机聚合物,由于其结合能最低,在常温常压下 C_3N_4 具有 5 种结构,即 $\alpha-C_3N_4$ 、 $\beta-C_3N_4$ 、 $c-C_3N_4$ 、 $pc-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 。石墨相氮化碳的名字最早源于其自身

所具有类石墨层状结构,其层间距为 0.326 nm。关于 $g-C_3N_4$ 的基本单元,主要存在 triazine 和 tri-s-triazine 两种不同构型的争论。Kroke et al^[17] 通过密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 进行计算,结果表明 tri-s-triazine 构型的 $g-C_3N_4$ 结合能小于 triazine 型而具有更稳定的结构,因而科研人员普遍认为 tri-s-triazine 为 $g-C_3N_4$ 的基本结构单元,并以此作为研究 $g-C_3N_4$ 的理论模型,石墨相氮化磷 triazine 和 tri-s-triazine 构型,见图 2。

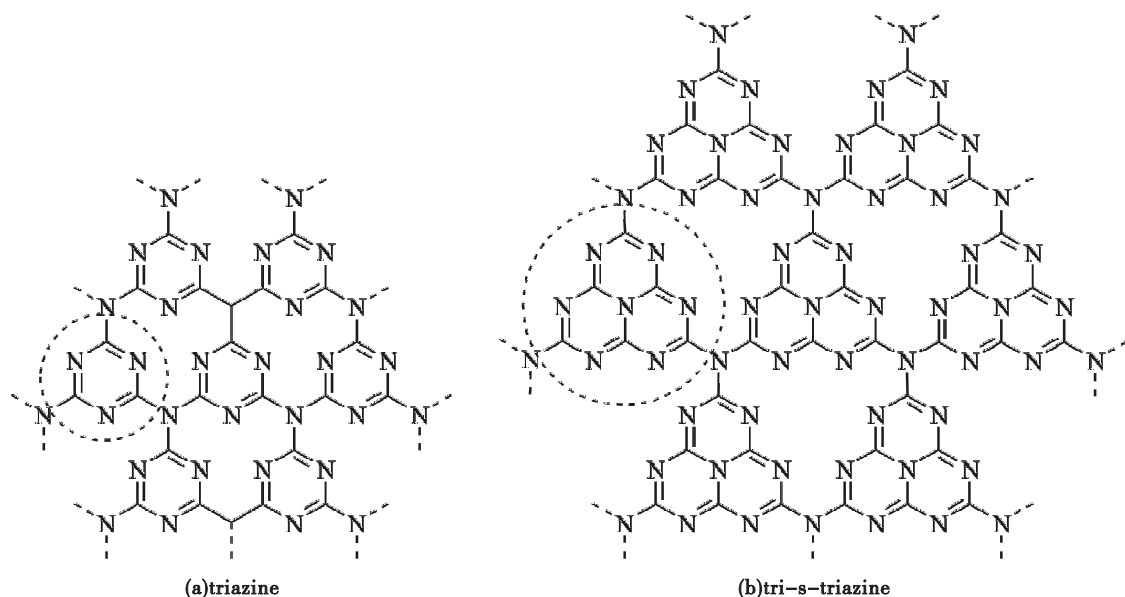


图 2 石墨相氮化碳 triazine 和 tri-s-triazine 构型

基于 $g-C_3N_4$ 自身所具有类石墨结构,其层与层之间所具有的良好范德华力可以使其保持自身优异的热稳定性及化学稳定性。 $g-C_3N_4$ 一般在空气中即使加热到 600 °C 也不会发生分解,且其不溶于水、乙醇、二氯化碳等常见溶剂。此外, $g-C_3N_4$ 还具有良好的耐强酸、强碱性,即使是在 pH = 1 的 HCl 溶液中或是在 pH = 14 的 NaOH 溶液中也仍然具有良好的稳定性^[18]。除了上述独特的性之外, $g-C_3N_4$ 作为一种优秀的非金属半导体光催化剂还具有较好的光电性,能够吸收紫外可见光。

2.2 $g-C_3N_4$ 的合成

在目前的实验条件下,并不存在天然的 $g-C_3N_4$,人们只能通过各种合成方法进行制备。

含有丰富碳元素和氮元素的合适反应物如三聚氰胺、二氰二胺、单氰胺、尿素等在一定条件下可以作为 $g-C_3N_4$ 的前驱物。目前常用的合成方法有高温高压法^[19]、热聚合法^[20]、溶剂热法^[21]、气相沉积法^[22]等。其中,高温高压法和气相沉积法在制备时前驱物中所含的氮元素会以氮气的形式发生大量流失,导致所制备的产品中氮含量较低,热聚合法和溶剂热法是目前合成 $g-C_3N_4$ 的常用方法。Yan et al^[23] 以三聚氰胺为前驱物并在高温条件下对其进行煅烧,所制备的 $g-C_3N_4$ 碳氮比在 0.721 ~ 0.742。热聚合法由于操作相对简便且在反应过程中便于添加其他物质来控制反应条件,是当前合成 $g-C_3N_4$ 的常用方法。当选用单氰胺作为前驱物进行高温煅烧制备时,单氰胺首先会

发生脱氨基缩聚形成三聚氰胺,之后随着温度的不断升高,三聚氰胺会发生重排形成2,5,8-三氨基-3-三嗪,最后2,5,8-三氨基-3-三嗪会在520℃左右进行再次脱氨缩聚形成网状的 $g-C_3N_4$ 。若温度继续升高达到600℃时, $g-C_3N_4$ 就会开始逐渐分解。当温度达到700℃时, $g-C_3N_4$ 则会完全分解^[24]。

2.3 $g-C_3N_4$ 的改性

近年来,尽管 $g-C_3N_4$ 在环境治理等领域有着极广阔的发展前景,但由于自身所具有的比表面积较小、对可将光响应范围较窄、电子和空穴容易发生复合导致其光催化效率较低等不足,限制了 $g-C_3N_4$ 在环境污染治理以及其他方面的实际应用^[25]。为此,采用多种方法对其进行改性以提高其光催化活性受到科研工作者的重视。

2.3.1 结构优化 虽然 $g-C_3N_4$ 作为一种新型的半导体光催化剂具有性质稳定、耐高温、耐酸碱等优点,但在目前的 $g-C_3N_4$ 光催化体系中一般都先需要 $g-C_3N_4$ 与目标待降解物质先在溶剂中进行充分接触之后,活性物质才会经由催化剂材料表面作用于待降解物质。由于 $g-C_3N_4$ 自身所具有的比表面积较小(约 $10\text{ m}^2/\text{g}$),制约了其在光催化领域的应用和发展。一般来说,光催化剂随着其比表面积的增大,表面的活性位点数会相应随之增加,从而提高其光催化效率。日常制备的粉末状 $g-C_3N_4$ 的量子效率较低,但纳米尺寸的 $g-C_3N_4$ 一般具有更高的光催化活性。因此,合成出具有更大比表面积的多孔纳米颗粒和纳米棒等结构的 $g-C_3N_4$ 是近年来提高其光催化活性的重要途径之一。

2.3.2 元素掺杂 传统方法合成的 $g-C_3N_4$ 除了具有比表面积小和吸收光谱范围窄的缺点外,由于光生电子和空穴的快速复合,还会带来量子效率低的问题。元素掺杂改性能够有效的改变 $g-C_3N_4$ 的电子结构,从而增大其对可见光的吸收范围,达到最终提高其光催化性能的目的。常见的掺杂方法有非金属元素掺杂、金属元素掺杂、元素共掺杂等。

其中,非金属元素掺杂作为一种常见改性手段一直是光催化研究的一个热点。对于 $g-C_3N_4$ 而言,其3-s-三嗪结构单元中的碳、氮、氢元素被一些非金属元素所发生代替,当如硫、磷、氟、硼等元素掺杂进入 $g-C_3N_4$ 的晶体内部时, $g-C_3N_4$ 本身所具有的晶格缺陷就有可能被置换,发生置换后的晶格缺陷会促进电子-空穴的有效分离并抑制其再次复合,其光催化性能得以提高。将金属元素掺杂到 $g-C_3N_4$ 的结构单元时,可以对 $g-C_3N_4$ 自身的结晶度进行一定的优化,优化后的晶体结构不但能够改善其电子结构,还可以延长其电子与空穴的复合时间,继而提高 $g-C_3N_4$ 的光催化性能。此外,通过加入少量金属掺杂离子可以形成掺杂能级,减少禁带的宽度。

除了可以使用非金属元素、金属元素对 $g-C_3N_4$ 进行有效掺杂外,可采用非金属元素与金属元素共掺杂的掺杂方式对 $g-C_3N_4$ 进行改性,共掺杂改性后的 $g-C_3N_4$ 具有更高的光催化性能,能够对有机污染物进行有效的降解^[26]。

2.3.3 贵金属元素表面沉积 除一些常见元素可以对 $g-C_3N_4$ 进行掺杂改性之外,贵金属元素如Ag、Pt、Pb、Ru等也可以在 $g-C_3N_4$ 表面进行定量沉积形成异质结(Heterojunction),通过改变体系中的电子分布来实现对半导体材料的修饰。由于贵金属和 $g-C_3N_4$ 的费米能级不同,当两者发生接触时,电子会由 $g-C_3N_4$ 向贵金属元素迁移至到二者能级相同,之后 $g-C_3N_4$ 表面的负电荷则会消失,从而提高半导体材料的光量子效率,最终达到增强其光催化性能的目的^[27]。

2.3.4 半导体材料复合 利用不同能级的半导体材料与 $g-C_3N_4$ 进行复合,可以使光生载流子从一个半导体的能级注入到另一个半导体的能级上,使电子空穴-空穴有效的进行分离,提高光电转化效率,增加光谱的响应范围,从而增加光催化反应的产物和光催化效率^[12]。 $g-C_3N_4$ 可与宽带隙的半导体材料进行复合,形成p-n异质结结构,有效分离载流电子,有利于提高复合光催化剂的稳定性和光催化效果。 $g-C_3N_4$ 还可以与窄带隙的半导体材料和碳材料进行有效复合,达到提

高光催化效率的最终目的。石墨烯和碳纳米管等碳材料具有较低的费米能级和优异的电子传导能力。近几年,碳材料与各种光催化剂进行复合使用能够有效的捕获光生电子,减少光生电子-空穴对的有效复合,还可以为目标降解物提供有效的吸附点位,因而成为当前这一领域研究的新热点。

3 $g-C_3N_4$ 及改性光催化剂对有机污染物的降解

光催化降解有机污染物是一种绿色高效的有机污染物处理方法,在可见光条件下实现多种类型污染物的有效降解是目前光催化领域的研究难点和重点。目前,采用 $g-C_3N_4$ 进行光催化降解研究的常见有机物污染物一般可分为两大类,一类是有机染料,即罗丹明 B (RhB)、亚甲基蓝 (MB)、甲基橙 (MO) 等物质;另一类则是一些小分子有机化合物,如苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、乙醛等有害物质^[15]。有机染料常存在于水体环境中,由于其具有成分复杂、色泽度大、有机物浓度高及不易降解等特点,一旦其被排入到水体中,不但会给生态环境带来巨大的危害,还会严重危害到人类的身体健康。利用有机染料本身所具有的光敏特性,使用光催化技术对其进行降解是一种有效的处理方法。氯酚类物质作为近年来水体中的一类重要有机污染物,具有毒性大、分布广和难治理等特点,采用 $g-C_3N_4$ 及改性光催化剂对其进行降解在最近几年里得到了科研工作者的重视^[28]。

3.1 $g-C_3N_4$ 及其改性光催化剂对有机染料的降解

Zhao et al^[29] 以一种新型介孔材料 SBA-15 为硬模板合成了一种介孔 $g-C_3N_4$, 所制备的介孔 $g-C_3N_4$ 复制了介孔二氧化硅模板的形态,能够在表面上形成大量的孔洞,具有较大的比表面积及孔容。实验结果表明,改性 $g-C_3N_4$ 在可见光条件下对甲基橙的降解率是纯 $g-C_3N_4$ 的 15.3 倍,具有更高的光催化性能。Yan et al^[30] 以 B_2O_3

和三聚氰胺作为反应的原材料制备出了一种 B 掺杂的 $g-C_3N_4$, 通过 XPS 测定证明其是由 B 元素取代了 3-s-三嗪结构单元中的 H 元素。实验结果表明,所制备的改性 $g-C_3N_4$ 与未掺杂改性的 $g-C_3N_4$ 相比,更能高效降解罗丹明 B。近期, Hu 等^[26] 以氢氧化钾和二聚氰胺作为反应的前驱物,采用混合煅烧法制备得到了 K 掺杂的 $g-C_3N_4$, 发现 K 元素的掺杂能够对 CN 晶体的生长起到抑制的作用,通过对 K 元素进行调控可以间接实现对 CN 的能带进行调节,并且在可见光的照射下所制备的 K 元素掺杂的改性 $g-C_3N_4$ 能够对罗丹明 B 进行有效的降解。

Ge et al^[31] 采用简单加热法将 Ag 均匀负载于 $g-C_3N_4$ 表面,研究发现在可见光的照射下所制备的改性催化剂能够显著提高产氢速率及对甲基橙的降解率。这可能是因为 Ag 粒子在 $g-C_3N_4$ 表面沉积后,不但能够增强 $g-C_3N_4$ 对可见光的吸收范围,还可以提高光生电子-空穴对的转移,最终使得光催化的效率显著提高。Liu et al^[32] 采用高温煅烧法制备了 $g-C_3N_4/ZnO$ 型复合光催化剂,制备的 $g-C_3N_4/ZnO$ 材料在可见光的照射下,不但具有良好的稳定性,还具有更好的降解罗丹明 B 的效果, ZnO 均匀分布于 $g-C_3N_4$ 的表面更有利于异质结的形成有关。

崔玉民等^[33] 通过水解法合成 TiO_2 , 以三聚氰胺为前驱物进行高温煅烧得到 $g-C_3N_4$ 后,在超声波条件下将二者混合得到 $g-C_3N_4/TiO_2$ 复合光催化剂。在光照条件下,所制备的复合型光催化剂能够对甲基橙进行高效降解,仅使用 3% 的光催化剂,甲基橙的脱色率就可以达到 96.6%。Chai et al^[34] 采用吸附法进行了富勒烯改性 $g-C_3N_4$ ($C_{60}/g-C_3N_4$) 的有效复合,研究表明,当 C_{60} 的掺杂量为 1% 时,所制备的复合型光催化剂具有最好的光催化活性,能够对罗丹明 B 进行有效的降解,并认为 $C_{60}/g-C_3N_4$ 的有效复合能够促使光生电子和空穴的有效分离,达到提高光催化活性的目的。

3.2 $g-C_3N_4$ 及其改性光催化剂对小分子有机化合物的降解

Cui et al^[35] 曾以纳米二氧化硅为模板,采用

热聚合方法制备了介孔 $g-C_3N_4$, 所制备的光催化剂能够显著提高其比表面积, 增强其捕光效果, 从而有利于水中活性含氧自由基的生成。研究结果表明, 所制备的该介孔 $g-C_3N_4$ 在可见光的照射下, 能够在水溶液中进行光催化氧化, 对水中常见有机污染物氯酚和苯酚进行快速脱氯及最终的分子矿化。

Liu et al^[36] 在 H_2S 气氛下实验发现, 当温度达到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时能够合成一种 S 掺杂的改性 $g-C_3N_4$, 其中 S 元素能够对 N 元素进行取代。S 掺杂的改性 $g-C_3N_4$ 在波长大于 300 和 420 nm 的条件下进行光照, 所制备的改性 $g-C_3N_4$ 与未掺杂的 $g-C_3N_4$ 相比, 能够更快速的还原水制氢; 当光照波长大于 300 nm 时, 还能够有效降解苯酚, 而 $g-C_3N_4$ 却不能对苯酚进行降解。

Hu et al^[26] 选用双氰胺、硝酸铁、磷酸氢二铵作为反应的前驱物制备了一种 Fe、P 元素共掺杂的 $g-C_3N_4$, 研究发现 Fe 元素能够与 N 元素以 Fe-N 键的形式均匀插入 $g-C_3N_4$ 的间隙中, P 元素则以晶格单元的形式进入 $g-C_3N_4$ 的间隙中, 在这两种元素的共同掺杂作用下, 能够有效抑制 $g-C_3N_4$ 原本的晶格生长, 通过扩大其比表面积减少其带隙能, 从而提高了 $g-C_3N_4$ 的电子-空穴分离速率, 最终达到提高其光催化降解污染物的能力。

高续春等^[37] 采用微波法制备了 $g-C_3N_4$, 并通过 XRD、UV 等表征手段对其微观结构及光催化性能进行了分析测试, 所制备的 $g-C_3N_4$ 具有完整的层状结构, 且稳定性较高。选用苯酚为目标降解物的实验结果表明, 制备的 $g-C_3N_4$ 对苯酚降解率达到 75.4% , 当有 H_2O_2 加入时能够产生更多的 $\cdot OH$, 对苯酚的降解率能够达到 92.9% 。

李良^[38] 采用无毒易制备的硫酸胍作为前驱物制备了一种具有更大比表面积和更高光催化活性的改性 $g-C_3N_4$, 改性制备的 $g-C_3N_4$ 与三聚氰胺作为前驱物制备的纯 $g-C_3N_4$ 的相比, 具有更发达的孔结构和光催化活性, 可有效提高对苯酚的降解。

4 结论与展望

$g-C_3N_4$ 及其改性光催化剂作为一种典型的窄带隙半导体光催化剂在有机污染物的处理方面的广泛应用。由于其合成方法简单、无毒稳定且可应用性较强, 具有较好的发展前景。然而, 基于 $g-C_3N_4$ 自身的结构限制, 其对环境中有机污染物的降解效率有时并不理想, 近年来对其改性提高光催化性能的研究是当前研究的热点。今后, 可从以下几个方面加强 $g-C_3N_4$ 及其改性光催化剂在环境污染控制领域的研究。

(1) 目前对 $g-C_3N_4$ 及其改性光催化剂在水体中的有机污染物降解方面的研究较多, 已可进一步探索其在有机污染土壤环境修复中的应用研究。

(2) 在 $g-C_3N_4$ 的单一改性方法的基础上, 应进一步研究, 多种改性手段的联合使用对提高其光催化能力的研究。

(3) 鉴于环境中多种污染物共存的复合污染特征, 针对不同污染物所具有的复杂的结构及性质, 结合物理、化学和生物修复的优缺点, 可进一步加强多种方法对污染环境的联合修复研究。

参考文献

- [1] 张金水, 王 博, 王心晨. 氮化碳聚合物半导体光催化[J]. 化学进展, 2014, 26(1): 19-29.
- [2] Chen X, Shen S, Guo L, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation[J]. Chem Rev, 2010, 110(11): 6503-6570.
- [3] Kisch H. Semiconductor photocatalysis - mechanistic and synthetic aspects[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2013, 52(3): 812-847.
- [4] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [5] Tada H, Jin Q, Nishijima H, et al. Titanium (IV) dioxide surface-modified with iron oxide as a visible light photocatalyst[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2011, 50(15): 3501-3505.
- [6] He K, Li M, Guo L. Preparation and photocatalytic activity of PANI-CdS composites for hydrogen evolution[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(1): 755-759.
- [7] Bai S, Shen X, Lv H, et al. Assembly of Ag_3PO_4 nanocrystals on graphene-based nanosheets with enhanced photocatalytic performance[J]. J Colloid Interface Sci, 2013, 405: 1-9.
- [8] 阎 鑫, 惠小艳, 闫从祥, 等. 类石墨相氮化碳二维纳米片的制备及可见光催化性能研究[J]. 材料导报, 2017, 31(9): 77-80.
- [9] 石志盛, 董新法, 耿建铭. 红磷-TiO₂ 复合光催化剂的制备及其光

- 催化产氢性能[J]. 可再生能源, 2016, 34(2): 274 – 278.
- [10] Wang X, Blechert S, Antonietti M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis[J]. ACS Catal, 2012, 2(8): 1596 – 1606.
- [11] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal – free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nat Mater, 2009, 8(1): 76 – 80.
- [12] Cui Y, Ding Z, Liu P, et al. Metal – free activation of H_2O_2 by $\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants[J]. Phys Chem Chem Phys, 2012, 14(4): 1455 – 1462.
- [13] Maeda K, Wang X, Nishihara Y, et al. Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(12): 4940 – 4947.
- [14] Yan J, Gu J, Wang X, et al. Design of 3D $\text{WO}_3/\text{h} - \text{BN}$ nanocomposites for efficient visible – light – driven photocatalysis[J]. RSC Adv, 2017, 7(40): 25160 – 25170.
- [15] 楚增勇, 原 博, 颜廷楠. $\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ 光催化性能的研究进展[J]. 无机材料学报, 2014, 29(8): 785 – 794.
- [16] 崔言娟, 王愉雄, 王 浩, 等. 石墨相氮化碳的改性及在环境净化中的应用[J]. 化学进展, 2016, 28(4): 428 – 443.
- [17] 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 J Chem, 2002, 26(5): 508 – 512.
- [18] Gillan E G. Synthesis of nitrogen – rich carbon nitride networks from an energetic molecular azide precursor[J]. Chem Mater, 2000, 12(12): 3906 – 3912.
- [19] Ma H A, Jia X P, Chen L X, et al. High – pressure pyrolysis study of $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$: a route to preparing bulk C_3N_4 [J]. J Phys Condens Matter, 2002, 14(44): 11269 – 11273.
- [20] 秦海涛, 吉美武, 岳林林, 等. 片状 $\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ 可见光响应催化剂的热聚合法制备及光催化活性[J]. 广州化工, 2015, 43(8): 80 – 81.
- [21] 张 胜, 肖智天, 周 鑫, 等. 高比表面积 $\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ 制备及电催化性质的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(1): 25 – 30.
- [22] Guo L P, Chen Y, Wang E G, et al. Identification of a new CN phase with monoclinic structure[J]. Chem Phys Lett, 1997, 268(1 – 2): 26 – 30.
- [23] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation performance of $\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ fabricated by directly heating melamine[J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10397 – 10401.
- [24] Thomas A, Fischer A, Goettmann F, et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal – free catalysts[J]. J Mater Chem, 2008, 18(41): 4893 – 4908.
- [25] Ye L, Liu J, Jiang Z, et al. Facets coupling of $\text{BiOBr} - \text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst for enhanced visible – light – driven photocatalytic activity[J]. Appl Catal B, 2013, 142: 1 – 7.
- [26] Hu S, Ma L, You J, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of $\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ photocatalysts co – doped with iron and phosphorus[J]. Appl Surf Sci, 2014, 311: 164 – 171.
- [27] 田海锋, 宋立民. $\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ 光催化剂研究进展[J]. 天津工业大学学报, 2012, 31(6): 55 – 59.
- [28] Li Y, Wu S, Huang L, et al. $\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ modified Bi_2O_3 composites with enhanced visible – light photocatalytic activity[J]. J Phys Chem Solids, 2015, 76: 112 – 119.
- [29] Zhao H M, Di C M, Wang L, et al. Synthesis of mesoporous graphitic C_3N_4 using cross – linked bimodal mesoporous SBA – 15 as a hard template[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2015, 208: 98 – 104.
- [30] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron – doped $\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ under visible light irradiation[J]. Langmuir, 2010, 26(6): 3894 – 3901.
- [31] Ge L, Han C, Liu J, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of novel polymeric $\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ loaded with Ag nanoparticles[J]. Appl Catal A Gen, 2011, 409: 215 – 222.
- [32] Liu W, Wang M, Xu C, et al. Facile synthesis of $\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ composite with enhanced visible light photooxidation and photoreduction properties[J]. Chem Eng J, 2012, 209: 386 – 393.
- [33] 崔玉民, 张文保, 苗 慧, 等. $\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的制备及其性能研究[J]. 应用化工, 2014, 43(8): 1396 – 1398.
- [34] Chai B, Liao X, Song F, et al. Fullerene modified C_3N_4 composites with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Dalton Trans, 2014, 43(3): 982 – 989.
- [35] Cui Y, Huang J, Fu X, et al. Metal – free photocatalytic degradation of 4 – chlorophenol in water by mesoporous carbon nitride semiconductors[J]. Catal Sci Technol, 2012, 2(7): 1396 – 1402.
- [36] Liu G, Niu P, Sun C, et al. Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur – Doped Graphitic C_3N_4 [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(33): 11642 – 11648.
- [37] 高续春, 代宏哲, 赵 鹏, 等. 微波法合成的氮化碳光催化降解苯酚及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1503 – 1509.
- [38] 李 良. 硫酸胍制备多孔石墨型氮化碳及其光催化降解苯酚[J]. 工业催化, 2016, 24(2): 51 – 56.