

Research Progress of Graphite Phase C_3N_4 and Its Composite Photocatalyst

Fangfang Zheng, Shuai Hu, Ke Xu*, Mingjin Weng, Qixia Xie, Hao Liu, Chao Qin, Kening Le, Xiaohong Sun

College of Chemistry and Materials of Guizhou Education University, Guiyang Guizhou

Email: lilykxu@163.com

Received: Apr. 7th, 2020; accepted: Apr. 22nd, 2020; published: Apr. 29th, 2020

Abstract

This article describes the recent research on graphite phase C_3N_4 non-metal photocatalysts and their composite photocatalytic materials. In particular, the composite photocatalyst improves the catalytic activity of single graphite phase C_3N_4 catalyst, with high photocatalytic performance, easy synthesis and stable chemical properties. The application of graphite phase C_3N_4 and its composite photocatalyst in the treatment of environmental pollutants and the photocatalytic decomposition of aquatic oxygen was summarized.

Keywords

Graphite Phase, C_3N_4 , Composite Photocatalytic Material

石墨相 C_3N_4 及其复合光催化剂研究进展

郑芳芳, 胡 帅, 徐 科*, 翁明金, 谢齐霞, 刘 浩, 秦 超, 乐柯宁, 孙孝红

贵州师范学院化学与材料学院, 贵州 贵阳

Email: lilykxu@163.com

收稿日期: 2020年4月7日; 录用日期: 2020年4月22日; 发布日期: 2020年4月29日

摘 要

本文阐述了近年来石墨相 C_3N_4 非金属光催化剂及其复合光催化材料的研究。尤其是复合光催化剂, 改善了单一石墨相 C_3N_4 催化剂的催化活性, 光催化性能高, 易合成且化学性质很稳定。概述了石墨相 C_3N_4 及其复合光催化剂在环境污染处理、光电催化分解水产氧的应用。

*通讯作者。

关键词

石墨相, C_3N_4 , 复合光催化材料

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

光催化剂主要是一种高活性的催化剂, 在光的条件下催化加快反应物的催化剂; 使反应物加快分解, 从而缩短时间, 有明显效果, 达到我们想要的好结果, 且解决我们问题的一种手段。光催化剂具有高效、无毒或低毒、原料价廉易得、合成方法简单、化学性质稳定性好和热稳定性好, 在解决能源危机和治理环境污染、光电催化分解水产氧问题方面有着重要意义等优点。不同光催化剂光照下在不同波长区域有不同光催化活性, 石墨相 C_3N_4 由于在紫外光条件下具有较好的催化活性和化学稳定性, 但由于禁带宽度较大[1] [2] [3] [4], 单一石墨相 C_3N_4 的应用受到局限; 因此, 研究者将石墨相 C_3N_4 为基体, 合成新的材料, 使其在可见区域内具有更好的催化活性, 对环境没有污染或污染较小, 从而在自然条件下可以大量使用和重复利用, 解决环境污染问题和使用成本。本文概述了石墨相 C_3N_4 非金属光催化剂及其复合光催化材料的类型, 分别从它们对污染物的降解效果来探讨其活性。其次, 阐述了光催化剂的活性机理、应用领域、优缺点, 对今后解决能源和处理环境有着哪方面的应用。

2. 光催化剂的类型

2.1. 石墨相 C_3N_4 光催化剂

近几年来, 随着环境严重的污染以及能源的短缺, 人们把聚焦点放在如何改善环境和寻找新的材料上面, 可见光光催化剂材料的研制受到人们极大关注, 非金属光催化材料也是一个重要的研究的话题。非金属光催化剂研究最多的是石墨相氮化碳。

2009年, 陈希峰[5]在氮化碳的研究中报道了以氮化碳为主的可见光光催化材料。氮化碳具有良好的稳定性、绝缘性, 导热性, 这些良好优异的性能使其有着广阔应用前景。氮化碳存在多种相, 分别是立方相、准立方相和石墨相等几种结构[6], 其中以石墨相氮化碳为使用最广, 主要是由于石墨相不同于其它相, 它在自然条件下很稳定且有很好的热稳定性; 石墨相氮化碳不溶于水, 在有机溶剂中也不易溶, 在一定浓度酸碱条件下可溶解; 对光吸收有较大的范围, 尤其在紫外区有较高的催化活性。由于石墨相氮化碳禁带宽度较大, 光催化活性也受一定的制约, 因此研究者通过对石墨相氮化碳的深入研究来加深对光催化剂的了解和认识, 促进光催化材料科学的发展。

2013年, 黄立英[6]在分析石墨相氮化碳的性能, 证明了石墨相氮化碳在一定的条件下能分解水产氢、产氧, 可用于光催化光解水。通过将石墨相氮化碳光催化剂加入到污染物中, 在避光的条件下, 静止一段时间; 随后打开反应光源进行反应, 进行到一定的时间, 待反应停止后, 即将对污染物进行检测, 取其上清液, 进行测量它的吸光度, 根据吸光度与浓度成正比, 计算有机污染物的降解率。结果得到, 在没有光催化剂时对污染物的降解没有影响, 有光催化剂的对污染物有一定的降解效果, 部分有机污染物被降解。因此有机非金属光催化剂有一定的催化活性和降解能力。

2013年,张鹏飞[7]在石墨型氮化碳材料,介绍了非金属光催化活性与它的结构相关,有些非金属光催化剂具有一定的半导体能带结构,半导体能带结构一般是:处于低能量的低能带的电子和处于高能量的高能带构成,低能带和高能带之间存在禁带,不同的半导体有不同的禁带。它具有合适的能带位置,当非金属光催化剂光照时,低能带的电子获得能量而迁移到高能带,从而低能带的有空穴产生,使低能态的电子有效的分离。从而非金属光催化剂具有较高的氧化性,与污染物接触时,可以氧化污染物;而电子跃迁到高能带,光生成的电子具有很强的还原性,则光催化剂具有很强的还原能力,可以还原污染物[8]。所以,从理论上讲,非金属光催化剂的催化活性很高,可以作为分解有机污染物的催化剂。除了优点外,非金属光催化剂还有一些缺点,如它的比表面积较小、光生成的电子与空穴的容易复合、吸光能力较弱等,因此针对这些缺点,将对单体进行改性研究。通过非金属材料与金属材料的复合能够有效的提高它的催化活性,有利于单体活性的提升。

2.2. 金属光催化剂

金属光催化剂主要有过渡金属催化剂、稀土金属催化剂、半导体金属催化剂[9],它们在自然条件下稳定性好、活性高、不溶于水、有些价格低廉等优点。但是,金属光催化剂存在一些问题,如稀土金属氧化物的价格较高,不能大范围的使用,限制了我们的利用条件;有些过渡金属氧化物有毒,在治理环境的同时也污染了环境;且它的催化活性不高,它对大量紫外光有吸收,对少量可见光有吸收,在自然条件下不能大量使用,限制了其使用范围;因此,针对这些问题如何考虑?将如何利用它们的优点?一直是学者寻找的方向。它们在一些领域有着不可代替的作用,且在国内,研究者可以将对它进行改性,改性过后有很大的催化活性,可以在自然条件下使用,解决环境的污染问题,因此该研究成为学者研究的热门。

2006年,龙明策等[10]在研究可见光的半导体光催化剂,介绍了金属光催化可应用于光电催化分解水产氧、光电变色材料、和光催化降解污染物等方面有所应用。同时,金属光催化剂容易合成,合成后可以对其进行使用,不需要大量处理;在常温常压下很稳定,不容易分解或氧化。但是这种金属光催化剂的催化活性不理想,没有达到想要的结果;因此将对它进行改性,提高它的的化活性。

通过对污染物降解能力来探究其活性,将金属光催化剂加入到有一定浓度的污染物中,打开反应光源,一定时间后进行观察,待反应不再进行时;取其上清液,对污染物进行测量吸光度,根据吸光度与浓度成正比,来计算污染物的浓度,进而算出污染物的浓度差值,来了解污染物的降解效果,从而确定金属光催化剂的活性性能;在进行结果对比时,发现无催化剂时,对污染物影响很小或没有影响,而加了金属催化剂有一定的降解效果,说明金属光催化剂具有一定的催化活性。但是,金属光催化剂的催化活性不理想,因此对它进行改性研究。

2011年,杨骏等[11]在制备方法 LaFO_3 可见光光催化活性的影响,研究了比表面积的大小影响光催化剂的活性,而催化剂的比表面积增大,有利于光催化活性的提高,由于改性过后的金属光催化剂比表面积增大,当比表面积增大的时候,增加了与污染物的接触概率,从而提高了光催化剂的活性性能。除此之外,金属催化剂的结构也是影响活性另一重要因素。

由于金属光催化剂大多都属于金属氧化物,这些金属氧化物大多属于离子化合物,它们之间存在离子键,容易得电子或失电子,容易得到电子的金属氧化具有较强的氧化性,进而让失去电子的反应物而被氧化,这个是它的基本特性;在光催化剂另一个金属光催化剂活性的原因是:当催化剂受到光照时,处于较低能量的低能态获得能量,而使低能态的电子发生跃迁,电子跃迁到高能态,这时处于低能量的低能态产生空穴;因此,金属光催化剂具有很强的氧化性,进而和反应物发生催化反应,加快反应物的分解;所以,这是金属光催化剂具有活性的原因[12]。

2.3. 石墨相 C_3N_4 复合光催化剂

由于光催化剂单体的光催化活性不是很理想,因此将进行做出改性,改性过后对污染物降解效果明显增加,所以,将进行探究。复合光催化剂主要有金属与金属的复合光催化剂、金属与非金属的复合光催化剂、和非金属与非金属的复合光催化剂,本文将进行主要介绍金属与非金属复合光催化剂。金属与非金属复合光催化剂主要是以石墨相氮化碳为母体复合的光催化剂,进行改性过后的光催化剂,催化活性明显提高了。

2013年,黄立英[6]在石墨相氮化碳复合材料的制备的几种相关材料中,介绍了三氧化钨与石墨相氮化碳的复合材料、三氧化钨与石墨相氮化碳的复合材料、二氧化铈与石墨相氮化碳的复合材料等这些材料都有很高的催化性能,它们容易合成,可大批量生产,可用来降解污染物、光催化分解水制氢、对治理环境问题有很大的作用,为此将对它进行展开探究。

通过对污染降解程度,来研究金属氧化物与石墨相氮化碳复合材料在可见光照射条件下的光催化活性。催化机理如图1,图2:

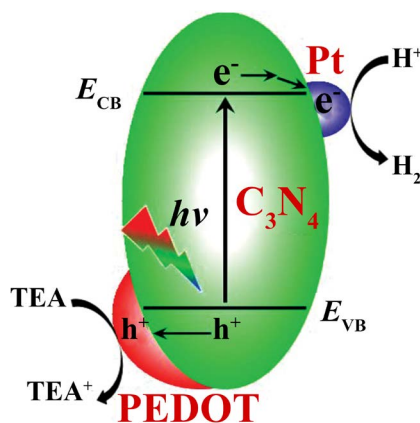


Figure 1. Possible photocatalytic degradation of H_2 evolution mechanism over g- C_3N_4 heterojunctions
图 1. g- C_3N_4 光催化析氢机理[13]

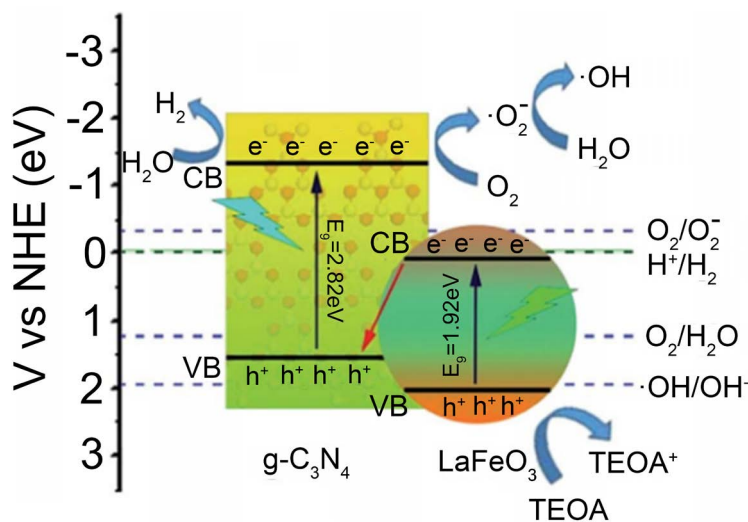


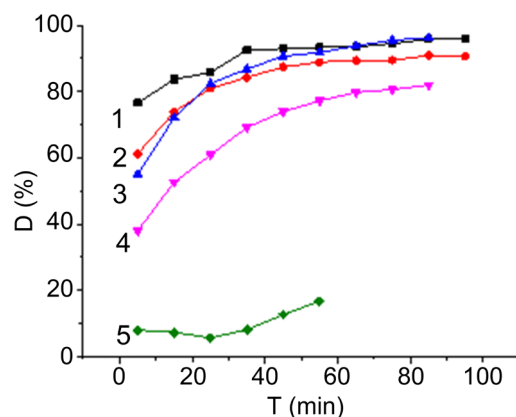
Figure 2. Possible photocatalytic degradation of MB and H_2 evolution mechanism over $LaFeO_3/g-C_3N_4$ heterojunctions under visible light

图 2. $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 光催化亚甲基蓝和析氢机理[14]

从图 1 中可以看出, 光照条件下, 当光能大于或等于 $g-C_3N_4$ 的禁带宽度, 电子从价带跃迁至导带, 在 $g-C_3N_4$ 材料的表面产生电子 - 空穴对。但从图 2 $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 的光催化机理可以看出, $g-C_3N_4$ 的禁带宽度为 2.82 eV [14], 能量较大, 而 $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 材料在光照下, 电子从 $LaFeO_3$ 跃迁到导带只需要 1.92 eV, 远小于 $g-C_3N_4$ 。 $LaFeO_3$ 跃迁产生的电子与 $g-C_3N_4$ 电子跃迁后产生的空穴可复合, 但不影响整个复合材料产生的电子 - 空穴对, 有利于复合光催化剂的光催化反应[14]。

以 $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 为例, 将一定的复合光催化剂加入到具有一定浓度的污染物溶液中, 在避光的条件下进行静止一段时间后, 在不同类型光源下, 在不同时间内测定污染物溶液的吸光度, 根据溶液的吸光度计算出污染物的降解率。见图 3, 图 4 [15]。

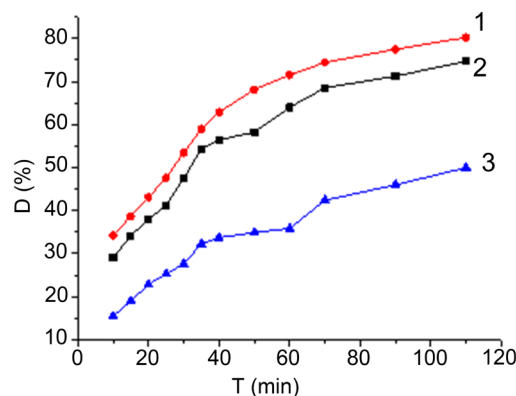
从图 3, 图 4 中可以看出, 当以 $LaFeO_3$ 与 $g-C_3N_4$ 复合后, 催化剂对亚甲基蓝的降解率大幅提高, $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 对亚甲基蓝的降解率可达 90% 以上。根据对污染物的降解的程度, 实验表明, 复合材料与单体相比具有更高的可见光催化活性。影响复合材料的光催化活性的因素很多, 例如, 污染物的浓度的大小、光催化剂的含量比的多少(见表 1)、比表面积的大小、以及温度、酸碱度和压强等, 都会影响对污染物的降解。



1: LF-1; 2: LF-2; 3: LF-3; 4: LF-4; 5: CN-1

Figure 3. D variation of the photocatalytic degradation of MB $LaFeO_3/g-C_3N_4$ in the presence of different scavengers under 3 W Incandescent lamp irradiation

图 3. 3W 白炽灯下 $LaFeO_3-C_3N_4$ 光催化降解亚甲基蓝[15]



1: LF-2; 2: LF-3; 3: LF-4

Figure 4. D variation of the photocatalytic degradation of MB $LaFeO_3/g-C_3N_4$ in the presence of different scavengers under 3 W LED irradiation

图 4. 3W LED 下 $LaFeO_3-C_3N_4$ 光催化降解亚甲基蓝[15]

Table 1. Ratio of C_3N_4 to $LaFeO_3$ [15]**表 1.** C_3N_4 复合 $LaFeO_3$ 的配比[15]

样品编号	$LaFeO_3$ 百分含量	C_3N_4	$Fe(NO_3)_3$	$La(NO_3)_3$	样平总量
CN-1	0.00	2 g	--	--	2.0 g
LF-1	0.05	2 g	0.17 g	0.18 g	2.1 g
LF-2	0.10	2 g	0.34 g	0.36 g	2.2 g
LF-3	0.20	2 g	0.68 g	0.72 g	2.4 g
LF-4	0.40	2 g	1.36 g	1.44 g	2.8 g

2013 年, 桂明生等[16]在进行复合型催化剂的制备和讨论, 说明了复合材料的催化活性与石墨相氮化碳的含量密切相关, 当复合材料中石墨相氮化碳的含量逐渐增加时, 复合材料的催化活性逐步增加, 其活性比石墨相氮化碳单体低, 但是, 当石墨相氮化碳含量进一步增加到最适宜的值时, 复合材料具有很高的催化活性; 并且复合材料的催化活性与金属的含量也有相关, 金属的含量存在合宜值, 当金属含量增加时, 复合材料的催化活性逐渐增加, 当达到一定值时, 随着金属含量的增加而逐渐下降, 原因是由于部分金属氧化物团聚。见图 3, 图 4。

2013 年, 常春[17]在催化剂制备的结果与讨论中, 说明了复合材料的催化活性与光生电子的分离效果相关, 由于复合材料的活性比单体的要高, 则说明形成复合材料之间存在一定的作用, 形成异质结构体, 促进光生成获得能量的电子与空穴的分离, 从而提高了复合光催化剂的光催化活性。它的催化活性与比表面积增大相关, 由于金属和非金属形成复合材料后, 其比表面积增大, 比表面积增大吸光和吸附污染物能力增强, 有利于污染物从催化剂表面迁移, 从而有助于提高复合材料的可见光催化活性。

2010 年, 李发堂等[18]在 Nd 掺杂 $LaFeO_3$ 纳米粉体的合成中, 说明了复合材料的催化活性与吸光的能力相关, 由于在单体之间吸光的范围较窄, 导致光催化剂对光的吸收不是很理想, 当金属与非金属材料复合后, 增大了对光的吸收范围, 从而增加了对光的吸收能力, 提高了光催化剂的催化活性。

3. 结论

本文通过介绍石墨相 C_3N_4 非金属光催化剂单一相金属光催化剂和石墨相 C_3N_4 复合光催化剂的研究, 阐述了光催化剂对污染物的降解效果的大小, 分析了光催化剂的光催化活性, 和光催化剂活性的机理, 从而了解光催化剂的活性、应用领域、优缺点。石墨相 C_3N_4 复合材料光催化活性提高的主要原因在于复合光催化剂之间形成异质结构、比表面积的增大、吸光能力增强、和处于低能量的低能态电子的有效分离等。这些不在是单体光催化剂所拥有的, 复合光催化剂的合成, 将在一些方面代替单体光催化剂。

基金项目

省级贵州师范学院大学生创新训练计划项目, 编号 20195201029; 国家级贵州师范学院大学生创新训练计划项目, 编号 20195200196。

参考文献

- [1] Wang, Y., Wang, X. and Antonietti, M. (2012) Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: from Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 68-89. <https://doi.org/10.1002/anie.201101182>
- [2] Kroke, E. (2014) $gt-C_3N_4$ -The First Stable Binary Carbon(IV) Nitride. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 1134-11136. <https://doi.org/10.1002/anie.201406427>
- [3] Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Muller, J., Schloglb, R. and Carlssonc, J.M. (2008) Graphitic

Carbon Nitride Materials: Variation of Structure and Morphology and Their Use as Metal-Free Catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 4893. <https://doi.org/10.1039/b800274f>

- [4] Zheng, Y., Liu, J., Liang, J., Jaronecc, M. and Qiao, S.Z. (2012) Graphitic Carbon Nitride Materials. *Energy & Environmental Science*, **5**, 6717-6731. <https://doi.org/10.1039/c2ee03479d>
- [5] 陈希峰. 氮化碳的合成、表征和应用研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2009.
- [6] 黄立英. 可见光响应型石墨相氮化碳复合材料的制备及其降解有机污染物研究[D]: [博士学位论文]. 镇江: 江苏大学, 2013.
- [7] 张鹏飞. 碳氮材料的制备及其在多相催化中的应用[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [8] 孙爱武. 二维碳修饰复合催化剂的制备及其可见光催化性能研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- [9] 郭奇勋. 新型非金属含氮材料及其纳米结构的化学合成与性质研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2005.
- [10] 龙明策, 蔡俊, 蔡伟民. 设计新型可见光响应的半导体光催化剂[J]. 化学进展, 2006, 18(9): 1065-1075.
- [11] 钟慧琼, 杨骏, 张渊明. 制备方法对 LaFeO_3 可见光光催化活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(1): 160-166.
- [12] 李小慈, 李润生, 周俊艺, 龙俞霖, 姚莹莹, 叶帆, 杨骏. pH 值对溶液煅烧法制备纳米 LaFeO_3 的影响[J]. 暨南大学, 2011, 42(z1): 391-392.
- [13] 孟雅丽. g- C_3N_4 的合成及其光催化研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [14] Xu, K. and Feng, J. (2017) Superior Photocatalytic Performance of $\text{LaFeO}_3/\text{gC}_3\text{N}_4$ Heterojunction Nanocomposites under Visible Light Irradiation. *RSC Advances*, **7**, 45369. <https://doi.org/10.1039/C7RA08715B>
- [15] 唐必剑. $\text{LaFeO}_3\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解亚甲基蓝的活性研究[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州师范学院, 2017.
- [16] 桂明生, 王鹏飞, 袁东, 杨易坤. $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合型催化剂的制备及其可见光光催化性能[J]. 无机化学学报, 2013, 29(10): 2057-2064.
- [17] 常春. 有机(g- C_3N_4)-无机(BiOI)半导体光催化剂的制备及其在模拟太阳光下降解内分泌干扰物-双酚 A 的应用[D]: [博士学位论文]. 天津: 南开大学, 2013.
- [18] 李发堂, 刘英, 李振杰, 刘瑞红, 等. Nd 掺杂 LaFeO_3 纳米粉体的合成及其可见光催化活性[J]. 纳米技术与精密工程, 2010, 8(3): 231-234.