

# 石墨氮化碳水凝胶在光催化分解水方面的研究进展

魏云霞\*, 魏慧娟, 刘芳, 郑艳萍, 马明广#

兰州城市学院, 化学工程学院, 甘肃 兰州

Email: #mamg-001@163.com, weiyx07@lzu.edu.cn

收稿日期: 2021年8月23日; 录用日期: 2021年9月21日; 发布日期: 2021年9月28日

## 摘要

在可预见的未来, 需要更加有效地解决严重威胁我们的能源危机。太阳能驱动的石墨氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)光催化分解水是从水中产生H<sub>2</sub>最有前途的方法。然而, 块状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>具有比表面积小、缺陷密度高及电荷重组快等缺点, 导致其光催化性能低下。通过纳米结构构建g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>3D多孔水凝胶是一种可行、快速且经济高效提高其光催化性能的方法。3D多孔结构可提高水凝胶复合材料的吸附能力、稳定性和可分离性。本文总结了基于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的3D水凝胶在光催化分解水方面的最新进展。

## 关键词

光催化, 氮化碳, 水凝胶, 产氢, 多孔

# Research Progress of Graphitic Nitride Hydrogels for Photocatalytic Water Splitting

Yunxia Wei\*, Huijuan Wei, Fang Liu, Yanping Zheng, Mingguang Ma#

College of Chemical Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou Gansu

Email: #mamg-001@163.com, weiyx07@lzu.edu.cn

Received: Aug. 23<sup>rd</sup>, 2021; accepted: Sep. 21<sup>st</sup>, 2021; published: Sep. 28<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Over the past few decades, there has been a need to deal the energy crisis effectively that has seriously threatened us. Solar-driven photocatalysis with graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) is con-

\*第一作者。

#通讯作者。

sidered to be the most promising approach for the generation of  $H_2$  from water and the reduction of  $CO_2$ . However, bulk  $g-C_3N_4$  exhibits several drawbacks, such as a low specific surface area, high defect density, and fast charge recombination, which result in low photocatalytic performance. The construction of 3D porous hydrogels for  $g-C_3N_4$  through nanostructural engineering is a rapid, feasible, and cost-effective technique to improve the adsorption capability, stability, and separability of the hydrogel composite, to increase the number of active sites, and to create an internal conductive path for facile charge transfer and high photocatalytic activity. This review summarizes recent progress in photocatalytic water splitting and dye degradation by using  $g-C_3N_4$ -based hydrogels, with respect to state-of-the-art methods for synthesis, preparation, modification, and multicomponent coupling.

## Keywords

Photocatalytic,  $C_3N_4$ , Hydrogels, Production of Hydrogen, Porous

Copyright © 2021 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/>



## 1. 前言

在可预见的未来,为了解决对清洁、可再生和可持续能源日益增长的需求以及减少对化石燃料的依赖等关键问题,迫切需要制定一种绿色且有效的方法。半导体材料光催化被认为是最吸引人的技术之一。该技术利用太阳能通过光催化分解水产生  $O_2$  和  $H_2$ 。生成  $H_2$  可能是未来能源危机最有利的解决方案[1] [2] [3]。1972年, Honda 和 Fujishima 探索了利用铂和二氧化钛作为电极,在紫外光照射下从光电化学(PEC)系统中产生  $O_2$  和  $H_2$  [4]。从那时起,许多研究人员便专注于开发新型材料的高效光催化水分解反应。

2009年, Wang 课题组开发了一种无金属聚合物光催化剂,即石墨氮化碳( $g-C_3N_4$ ),用于在光照射( $\lambda > 420\text{ nm}$ )下分解水生成  $H_2$  和  $O_2$  [5]。 $g-C_3N_4$  是一种高效、稳定、低成本、易于制备的可见光催化材料。然而, $g-C_3N_4$  同样表现出许多缺点,包括比表面积小、分散性差、成膜能力差以及表面缺陷丰富导致其碳-氮比不足;特别是光激发电子-空穴对的快速复合;所有这些都抑制了  $g-C_3N_4$  的光催化性能。因此,许多人尝试通过纳米结构工程来调整  $g-C_3N_4$  的形态、外观和表面功能以期提高其捕光能力[6]。

自20世纪30年代初以来,高孔隙率的湿凝胶和干凝胶一直在学术和工业领域备受关注[7] [8]。通常,气凝胶是通过超临界干燥和常规热蒸发处理的干凝胶[9] [10]。与上述干凝胶相似,具有3D多孔骨架的含水水凝胶可以提供高的比表面积、机械强度和孔隙率。因此增加了其多维传质通道的使用性。2014年, Stupp 证明了苄酰亚胺自组装水凝胶能够使镍基催化剂产生静电吸引,可以用于有效的光驱动光催化产  $H_2$  [11]。其独特的3D多孔结构不仅提高了材料的吸附性能,而且还提供了更多的表面反应活性位点。因此,不仅提高了材料的光催化性能,还简化了实际应用后的分离和回收工艺。然而,就我们所知,很少有人关注具有3D水凝胶结构的  $g-C_3N_4$  的合成、制备、修饰和光催化反应的最新情况。

本文综述了近年来  $g-C_3N_4$  水凝胶的合成及其复合材料在光催化方面的研究进展。包括  $g-C_3N_4$  基水凝胶和水凝胶复合材料的合成以及其在光催化分解水和光催化  $CO_2$  转化方面的应用。最后,展望了  $g-C_3N_4$  基水凝胶光催化剂的发展前景。

## 2. $g-C_3N_4$ 水凝胶(h-CN)的合成

包含庚嗪单元的  $g-C_3N_4$  具有类似于石墨烯的2D分层结构。受碳同素异形体包括富勒烯( $C_{60}$ )、碳纳

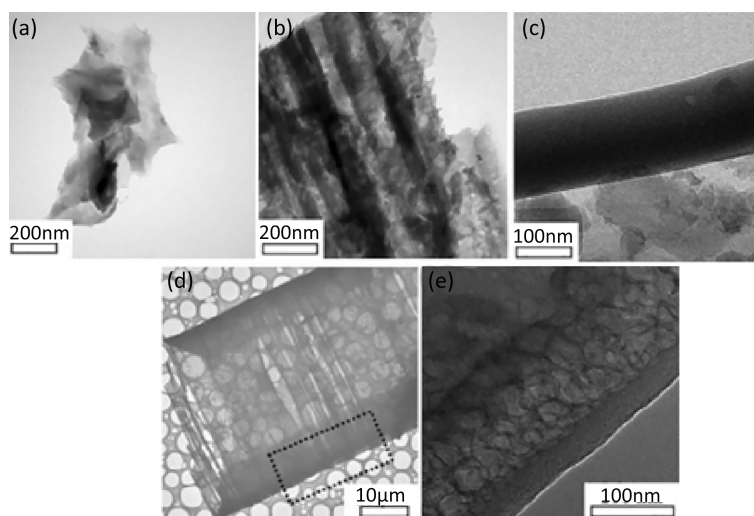
米管(CNTs)和纳米纤维片状剥离结构和量子点的启发,  $g-C_3N_4$  的结构构型也可以通过采用各种处理方法(如热处理法)进行调整。通过结构设计, 可以实现有效的电子传输。图 1 显示了  $g-C_3N_4$  的整体(图 1(a), 1(b))、纳米棒(图 1(c))、管状(图 1(d), 图 1(e))的 TEM 图像。除了  $g-C_3N_4$  材料的这些 0D, 1D 和 2D 构型之外, 通过纳米结构构建具有 3D 分层框架的基于  $g-C_3N_4$  的水凝胶应该是进一步提高  $g-C_3N_4$  材料的吸附和光催化性能的有效策略。

### 2.1. $g-C_3N_4$ 包埋水凝胶

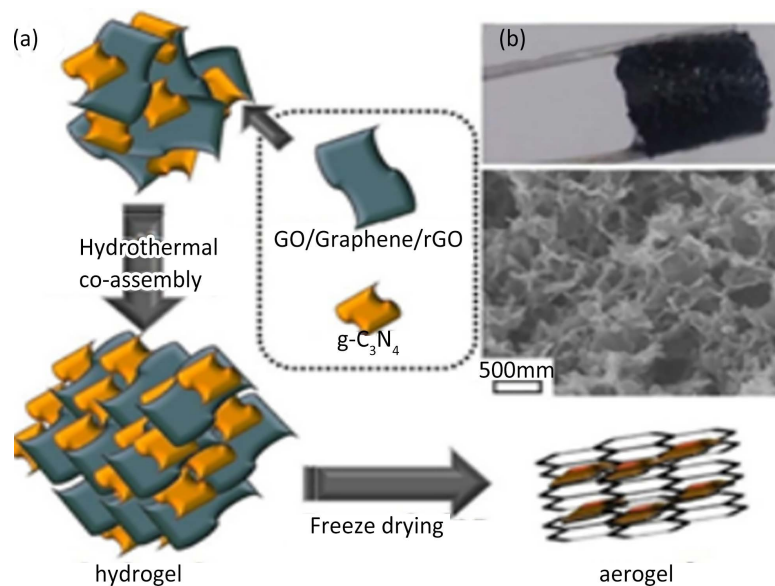
通过石墨烯片的自组装合成具有典型的 3D 多孔骨架的石墨烯已经被广泛报道[12][13][14]。石墨烯衍生物的凝胶化是一种有前途的策略, 可以将基于石墨烯的化合物、 $g-C_3N_4$  和其他材料复合在一起产生 3D 多孔结构并同时保留其独特的片状结构。石墨烯衍生物和  $g-C_3N_4$  的水热共组装合成示意图见图 2。江课题组试图通过氢键和石墨烯气凝胶或水凝胶(GA/GH)与  $g-C_3N_4$  之间的  $\pi-\pi$  相互作用, 采用自组装方法将 GA/GH 与  $g-C_3N_4$  复合[15]。结果表明, 具有 3D 多孔结构的 GA/GH 不仅具有大的比表面积, 强的吸附能力和出色的机械强度, 而且还可以通过与  $g-C_3N_4$  的组装形成高速的电子通道, 从而实现电荷的便捷转移。Qu 通过在氩气保护下, 在  $600^\circ\text{C}$  煅烧水热处理的尿素衍生的氧化石墨烯(GO), 开发出了  $g-C_3N_4$ /GO 网状结构。产物表现出介孔性, 比表面积为  $352\text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积为  $1.63\text{ cm}^3/\text{g}$  [16]。事实证明这些网状结构可以提供多孔通道, 显著增加水分子的通过和电荷的转移, 从而增强了析氢反应(HER)的活性。

除氧化石墨烯和  $g-C_3N_4$  的水热组装外, 通过添加抗坏血酸钠作为还原剂, 利用还原氧化石墨烯(rGO)与  $g-C_3N_4$  之间强烈的 p-p 共轭作用, 形成  $g-C_3N_4$ /rGH 水凝胶[17]。结果表明, 90%  $g-C_3N_4$ /rGH 催化剂的 BET 比表面积为  $302.6\text{ m}^2/\text{g}$ , 孔隙体积为  $1.48\text{ cm}^3/\text{g}$ , 孔径为  $3.9\text{ nm}$ ; 而且材料的三维多孔结构有利于吸附去除 Cr(VI)。Wu 课题组在  $g-C_3N_4$  和 GO 的悬浮液中加入了十六烷基三甲基溴化铵和乙二胺, 将其在  $95^\circ\text{C}$  下加热 7 个小时, 冷冻干燥后得到功能化的  $g-C_3N_4$ /GO 气凝胶。这种复合材料显示出强大的氢键相互作用, 形成了稳定的结构和丰富的 3D 连接通道, 可快速分离电荷[18]。

此外, 具有高氮含量的  $g-C_3N_4$  表现出独特不同于石墨烯  $sp^2$  杂化的电子结构, 同时具有丰富的缺陷, 可与 N 掺杂碳化甲壳素包埋形成海绵状水凝胶[19]。SEM 和 TEM 图像显示甲壳素/h-CN 的互联骨架由超薄柔性纳米片组成, 其比表面积为  $87.2\text{ m}^2/\text{g}$ , 孔径范围为  $2\sim 5\text{ nm}$  (图 3)。另外, 将 CNNSs 嵌入到基于聚丙烯酰胺(PA)的水凝胶中制备复合材料。加入 0.04% 的 CNNSs 后, PA 凝胶的热导率可以提高约 80%。

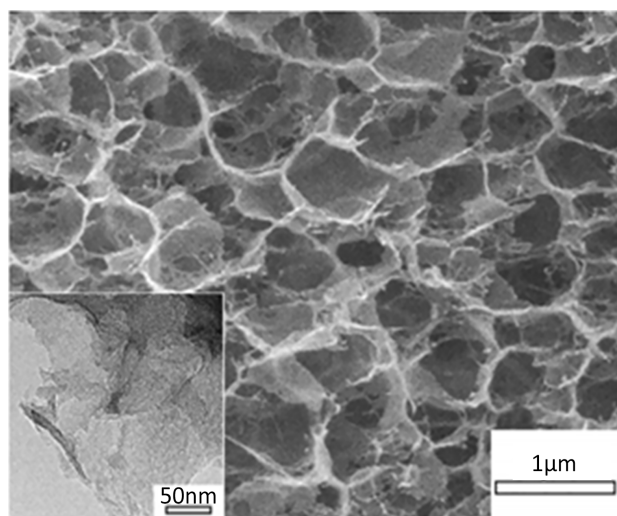


**Figure 1.** TEM images of  $g-C_3N_4$ : bulk (a) (b), nanorod-like (c), tubular (d) (e)  
**图 1.**  $g-C_3N_4$  的 TEM 图像块状(a) (b)、纳米棒状(c)、管状(d) (e)



**Figure 2.** Hydrothermal co-assembly of graphene derivatives and  $g-C_3N_4$ . a) Schematic diagram of hydrothermal co-assembly synthesis; b) SEM images of graphene oxide/ $g-C_3N_4$  aerogel

**图 2.** 石墨烯衍生物和  $g-C_3N_4$  的水热共组装合成示意图; (a) 水热共组装合成的示意图; (b) 氧化石墨烯/ $g-C_3N_4$  气凝胶的扫描电镜图



**Figure 3.** SEM and TEM images of chitin/ $g-C_3N_4$  composites

**图 3.** 甲壳素/ $g-C_3N_4$  复合材料的 SEM 和 TEM 图像

对于包含  $g-C_3N_4$ 、GO、金属氧化物或层状氢氧化物的多组分水凝胶复合材料, 构建了 N 缺陷型多孔  $g-C_3N_4$  (DPCN)/N 掺杂石墨烯(NRGO)/NiFe 层状双氢氧化物(LDH)的三元混合气凝胶。DPCN 和 NiFe-LDH 分别是在  $550^\circ\text{C}$  和  $540^\circ\text{C}$  下煅烧尿素, 然后在  $150^\circ\text{C}$  的镍和铁基硝酸盐溶液中水热处理 20 h 制备的。最后在  $180^\circ\text{C}$  通过水热法在高压釜反应 6 小时合成出 DPCN/NRGO/NiFe-LDH 气凝胶。Zhan [20] 课题组将 GO-LDH 水凝胶在  $160^\circ\text{C}$  水热处理 6 小时, 然后在  $600^\circ\text{C}$  煅烧含三聚氰胺 GO-LDH, 制备了 3D 石墨烯- $\text{Co}_2\text{AlLDH-g-C}_3\text{N}_4$  (GR-LDH- $g-C_3\text{N}_4$ ) 纳米复合材料。将  $g-C_3N_4$  掺杂到 GR-LDH 网络中可以增加催化活性位点、增强其稳定性, 并实现酶捕获。

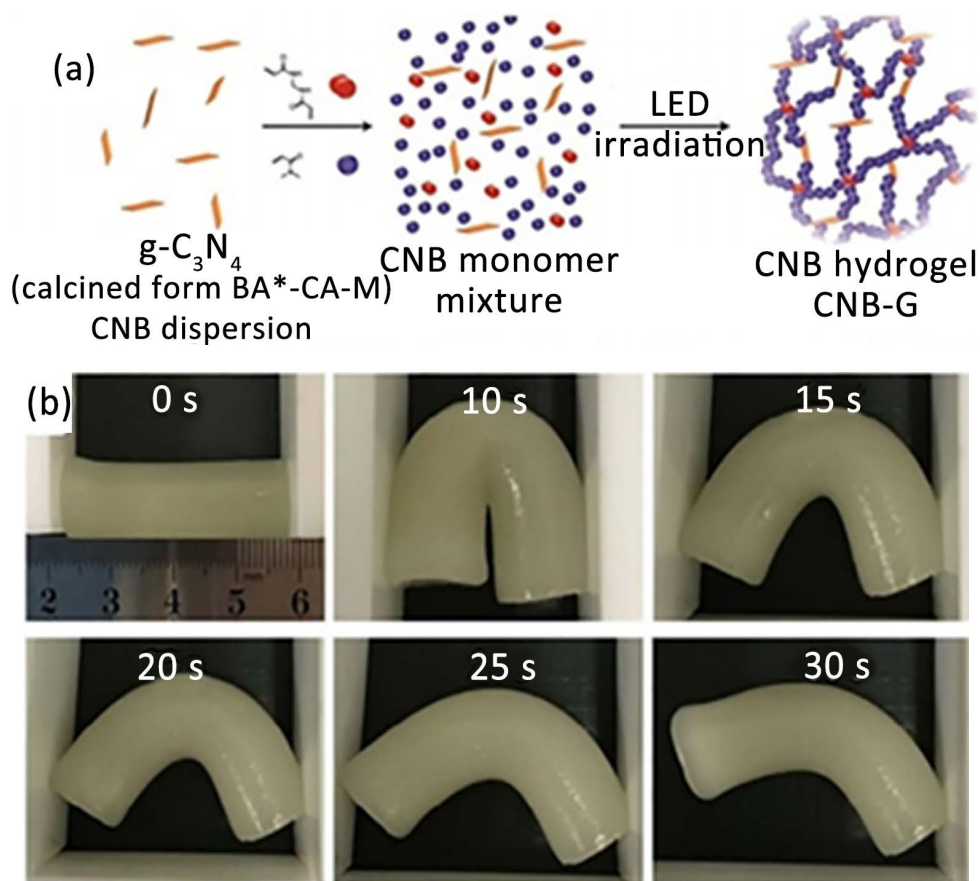


## 2.2. 自组装和聚合 h-CN

自组装的 h-CNs 可以通过内在的氢键和  $\pi$ - $\pi$  堆积相互作用由各种单独的结构单元制备。在 h-CNs 的自组装过程中, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 被剥落为纳米片状结构会显著影响单体结构单元之间的非共价相互作用。

2017 年, Ajayan [21] 团队使用离子液体(IL)辅助的水热法通过破坏范德华力剥离 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 夹层, 然后凝胶化形成 3D 水凝胶结构。实验发现, C-H 基团与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 N 原子之间的 C-H...N 氢键相互作用促进了凝胶化过程的 3D 互连结构的形成。另外, 应严格控制 pH 值和溶剂类型可以保证水凝胶结构的稳定性。酸性和碱性悬浮液过多可能导致团聚过度使水凝胶不稳定; 相比之下, 使用亲水性的乙醇和乙二醇可能会使 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面的界面张力不足, 从而引发水凝胶的形成。

Shalom 团队试用丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)、聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸(PEGMEMA)和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)在光照射下与 CNNS 偶联制备了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 衍生的聚合物水凝胶[22] (见图 4(a))。实验证明, DMA 可以通过原位自由基聚合与 h-CN 交联, 从而加强 h-CN 的框架结构。图 4(b)显示了 h-CN 的变形恢复完整性和高机械强度, 显示出聚合物水凝胶高的结构稳定性。



\*BA: barbituric acid; CA: cyanuric acid; M: melamine

**Figure 4.** Proposed hydrogelation mechanism of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with DMA to yield a self-standing CNB (carbon nitride calcined from a mixture of cyanuric acid, melamine, and barbituric acid) hydrogel under light-emitting diode (LED) irradiation. (b) Deformation restorability of a CNB hydrogel after strong extrusion. Reproduced with permission

**图 4.** (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 DMA 的水凝胶化机理, 在发光二极管(LED)照射下产生自立式 CNB(由氰尿酸, 三聚氰胺和巴比妥酸的混合物煅烧而成的氮化碳)水凝胶。(b) 强力挤出后 CNB 水凝胶的变形恢复性

### 3. 光催化反应

#### 3.1. 光催化分解水

为了实现光催化分解水,光催化剂的 CB 和 VB 电位应分别为  $H^+/H_2$  和  $O_2/H_2O$  的。为了满足该标准,光催化剂的还原和氧化电势最小带隙为 1.23 eV, 如式(1)和(2)所示(NHE = 普通氢电极):



$$\Delta E^\theta = 1.229 \text{ V vs. NHE pH} = 0$$



$$\Delta E^\theta = 0 \text{ V vs. NHE pH} = 0$$

此外,包括吸光能力,电荷分离情况以及材料的表面积(可为表面反应提供丰富的活性位点)在内的几个关键因素也会影响光催化分解水产生  $H_2$  和  $O_2$ 。 $g-C_3N_4$  的可见光活性具有适合水进行氧化还原反应的能带边缘。这意味着在热力学角度  $g-C_3N_4$  光催化分解水是可能的,但速率太慢限制了反应的进行。通常需要添加牺牲试剂以确保在可见光照射下用  $g-C_3N_4$  分解的水中获得稳定的  $H_2$  或  $O_2$  释放。迄今为止,基于  $g-C_3N_4$  水凝胶作为有效的水分解光催化剂的开发仍处于起步阶段。

表 1 总结了在牺牲剂存在下使用基于  $g-C_3N_4$  水凝胶进行光催化水分解生成  $H_2$  的最新进展。

**Table 1.** Reported conditions with  $g-C_3N_4$  -based hydrogels as photocatalysts

**表 1.**  $g-C_3N_4$  基水凝胶作为光催化剂的条件

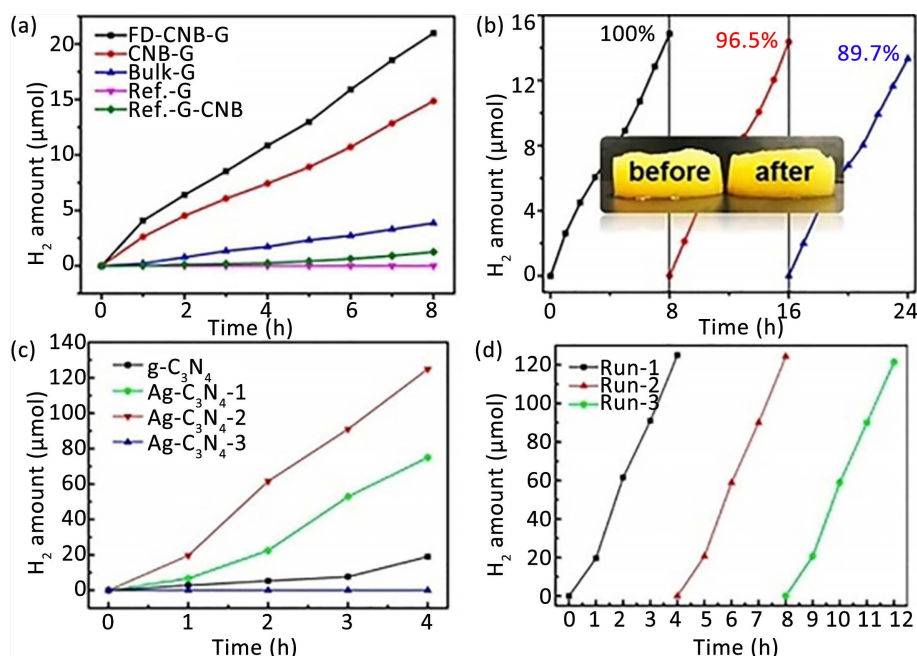
催化剂	光源	催化剂的量	产 $H_2$ 量	文献
冻干 h-CN	LED 照射	TEOA (10 vol%)	FD-CNB-G: 22 mmol/8 h Bulk-G: 3 mmol/8 h	[22]
Ag- $g-C_3N_4$ 纳米纤维	300 w 氙灯(>420 nm)	50 mg/TEOA (10 vol%)	Ag- $g-C_3N_4$ : 130 mmol/4 h $g-C_3N_4$ : 20 mmol/4 h	[23]

TEOA = 三羟乙基胺, FD-CNB-G = 冻干 h-CN, CNB-G = h-CN, Bulk-G =  $g-C_3N_4$  粉末。

2017 年, Shalom 课题组不仅利用 h-CN 作为催化剂光催化降解染料, 还探索了 FD-CNB-G、h-CN、Bulk-G、2,2-二乙氧基苯乙酮衍生水凝胶的光催化产氢[22]。在 FD-CNB-G 中, 水和 TEOA 分子以及 Pt 离子很容易渗透到干燥的凝胶中, 这是由于复合材料具有显著的亲水性, 使得反应物与表面活性位点直接而密切的接触, 从而提高了  $H_2$  的产量。相反, 这些 TEOA 和水分子以及 Pt 离子缓慢扩散到湿凝胶中, 在一定程度上会抑制光催化反应。因此, FD-CNB-G 在 8 h 内产氢活性最高, 约为 22 mmol, 经三次循环试验后稳定性较高(图 5)。

Yao [23] 等人在可见光照射( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )下, 从 Ag/三聚氰胺超分子水凝胶中制备了 Ag- $g-C_3N_4$  纳米纤维用于光催化产氢。以 TEOA 为牺牲电子供体, Pt 为助催化剂, 光照 4 h 后, 产生了约 125 mmol  $H_2$ , 是  $g-C_3N_4$  的 6.6 倍。Ag- $g-C_3N_4$  之所以具有较高的光催化产  $H_2$  性能, 原因是其载流子寿命(10.19 ns)比纯  $g-C_3N_4$  (6.7 ns)的更长。此外, 由于 Ag 的引入扩展了催化剂对可见光的吸收, 改善了其比表面积, 在一定程度上有助于提高 Ag- $g-C_3N_4$  复合材料的光催化活性。经过三轮测试后, Ag- $g-C_3N_4$  还显示出产  $H_2$  的高稳定性。然而, 过量的 Ag 含量可能导致材料结构的缺陷, 阻碍电荷分离, 从而降低光催化性能。

尽管 h-CN 光催化产  $H_2$  的活性不如其他材料高, 但添加 TEOA 后也可以通过克服扩散限制、扩展光吸收来调节光催化活性。还可以通过其 3D 多孔框架的结构特点, 并与其他半导体耦合创建有效的异质结界面来提高其光催化活性。



**Figure 5.** Photocatalytic H<sub>2</sub> production from solutions containing TEOA (10 vol%) with FD-CNB-G, CNB-G, Bulk-G, Ref.-G, and Ref.-G-CNB under white LED irradiation. (b) Cycle test of H<sub>2</sub> production with CNB-G. Inset of b) shows photographs of CNB-G before and after H<sub>2</sub> production. (c) Photocatalytic H<sub>2</sub> production from solutions of TEOA solution (10 vol%) with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Ag-g-C<sub>3</sub>N<sub>4-x</sub> samples (x = 1, 2, and 3 are the molar ratios of AgNO<sub>3</sub>/melamine (0.5/6, 0.5/3, and 0.5/1, respectively)) under 300 W Xe lamp irradiation with a λ = 420 nm cutoff filter. d) Cycle test of H<sub>2</sub> production with Ag-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-2. Reproduced with permission

**图 5.** (a) 在白光 LED 照射下, 由含有 TEOA, FD-CNB-G, CNB-G, Bulk-G, Ref.-G 和 Ref.-G-CNB 的溶液光催化制氢。(b) 用 CNB-G 进行光催化产 H<sub>2</sub> 的循环测试。(c) 由 TEOA 溶液与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ag-g-C<sub>3</sub>N<sub>4-x</sub> 样品(x = 1, 2 和 3 为 AgNO<sub>3</sub>/三聚氰胺的摩尔比(0.5/6, 0.5/3 和 0.5/1))在 300 W Xe 灯照射下, 使用 λ = 420 nm 截止滤光片

### 3.2. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基水凝胶电极

为了有效地进行光催化产氢和产氧, 除上述因素外, 水凝胶内部导电路径和反应动力学也应得到重视。因此, 对于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基水凝胶来讲, 电荷转移速率、电导率、光响应和光生电子-空穴对的分离是至关重要的。Wang [24] 团队将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 溶胶与碳纳米管复合制备电极, 该电极材料内部形成有效的骨架, 从而加快了电荷的分离, 光电流密度可达 17 mA/cm<sup>2</sup>。Chen [25] 团队首次报道了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/N 掺杂石墨烯/NiFe-LDH 三元杂化气凝胶作为太阳能驱动的 PEC 水裂解的电极, 在本研究中, 通过调节氮含量使氮缺乏的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 实现了光吸收的扩展。3D N 掺杂石墨烯水凝胶为多维电子迁移提供了高速通道。NiFe-LDH 不仅可以作为一种高效的析氧反应(OER)催化剂, 加速反应速率, 而且可以作为防止光腐蚀的保护层。该三元杂化电极在入射光波长为 350 nm 时的电流效率(IPCE)估计为 2.5%, 高于其他常见电极(如 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub> 和 FeVO<sub>4</sub>)。

采用电催化剂电解水进行析氢反应(HER)、氧还原反应(ORR)和析氧反应(OER)是另一种简便有效的能源可持续转换方法。因此, 许多人努力用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基水凝胶取代贵金属和金属氧化物基电催化剂[26] [27]。Qu [26] 课题组利用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@graphene 作为 HER 的催化剂, 该催化剂具有 3D 多孔网状结构, 其过电位为 219 mV, 电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup>。催化剂具有较高的电催化活性归因于其快速的电荷扩散, 因为材料具有较大的面外和面内介孔, 为电荷扩散提供了高速通道。

考虑到以上主要因素, 利用超薄纳米片组装的 3D 网络结构的甲壳素/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料实现了一个大的表面积, 宽的通道, 互连的导电路径, 因此催化剂具有高活性, 高电流密度, 低起始电位的 ORR 和 OER [27]。总之, 基于 3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 水凝胶具有成本低、原料丰富、易于合成和操作、易于大规模生产等优点, 是未来能源问题中替代贵金属作为电催化剂很有前景的材料。

### 3.3. 光催化 CO<sub>2</sub> 转化

为解决日益增长的能源需求和减轻温室效应, 通过人工光合作用将 CO<sub>2</sub> 转化为可再生燃料引起了人们广泛的关注[28]。在这些开创性研究中, Inoue 团队[29]使用半导体材料光催化还原二氧化碳, 这为光能和光催化剂的利用开辟了一条新的途径。CO<sub>2</sub> 的光还原是一个相对复杂的反应, 涉及固液界面的多次电子转移, 产生大量包括 CO、HCOOH、HCHO、CH<sub>3</sub>OH、CH<sub>4</sub> 和其他碳氢化合物的产物[30] [31] [32]。

具有块状和纳米片状结构的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂具有不同的能级和带隙。能量为 2.77 和 2.97 eV, 分别用于光催化 CO<sub>2</sub> 转化为 CH<sub>3</sub>CHO 和 CH<sub>4</sub>。所以, 为了有效且有选择地将 CO<sub>2</sub> 转化为有价值的化学物质, 通常通过控制 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构外观[33], 并与其他半导体材料耦合。采用 SnO<sub>2-x</sub> [34]、SnS<sub>2</sub> [35]、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [36]、BiOI [37]、和 MnO<sub>2</sub> [38]等与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 偶联形成 Z 型异质结, 从而增强电荷分离实现高效的太阳能转化为燃料。

因此, 基于 h-CN 及其复合物可以提供丰富的功能化反应位点、调整能带结构的可能性以及异质结构 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的电荷易分离的特点, 自组装的 h-CN 或 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基水凝胶显示出显著的 CO<sub>2</sub> 吸附和光催化还原潜力。然而, 据我们所知, 目前尚无用 h-CN 光催化还原 CO<sub>2</sub> 的报道。

## 4. 总结与展望

通常, 基于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的水凝胶具有稳定的 3D 多孔骨架、高介孔率、高比表面积、合适的孔体积和高亲水性以允许水分子渗透并与表面活性位点接触, 从而提高了光催化活性。然而, 仍然存在一些缺点限制了基于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 水凝胶的光催化活性及其大规模生产。在不久的将来, 强烈需要科研工作者做出努力来应对这些挑战。

迫切需要对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基水凝胶的电子结构和带隙方面进行改进, 以期提高其捕光能力, 减少电荷复合, 优化光催化性能。单金属或多金属或非金属离子的掺杂, 嵌入和负载将有利于增加其电荷分离, 增强其对可见光的吸收并且能够填充缺陷状态以提高光催化分解水产生 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的性能。

需要进一步构建制备这些多组分 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合水凝胶的方法。目前, 主要通过水热法制备多组分 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合水凝胶。然而, 该方法具有一些缺点, 例如费时, 并且由于水凝胶骨架内的分散性差, 单个组分容易产生聚集体。因此, 需要开发用于制备多组分 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合水凝胶的简便、快速、可靠和有效的方法。

尽管自组装的 h-CN 显示比较强的吸水能力, 但是光催化产 H<sub>2</sub> 的效率仍然很低。由于交联剂的低电导率, 在一定程度上阻碍了 h-CN 内部的电子转移。此外, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光引发聚合也不够有效。所以, 仍然缺乏用于引发 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 聚合和胶凝化的合适而有效的交联剂和引发剂。

由于光催化反应发生在材料表面, 因此基于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的水凝胶的表面改性至关重要。基于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的水凝胶的功能化将有利于调节表面亲水性和憎水性。

由于基于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的水凝胶具有 3D 多孔结构特征, 因此必须全面确定光催化反应机理, 以了解反应物和产物分子向多孔的渗透、扩散、接触以及 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 的产生或逸出。

基于 h-CN 的光催化产 H<sub>2</sub> 和产 O<sub>2</sub> 不仅是近年来的研究热点, 而且在不久的将来还将继续。我们相信这篇评论文章可以指导相关研究人员了解 h-CN 光催化分解水的物理和化学方面。迫切需要将上述基于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米结构的水凝胶用于实际的光催化产 H<sub>2</sub> 和产 O<sub>2</sub>。



## 基金项目

2021 甘肃省重点人才项目, 甘肃省科技计划项目(20JR10RA290), 甘肃省高等学校科研项目(2021B-282)。

## 参考文献

- [1] Chen, S., Takata, T. and Domen, K. (2017) Particulate Photocatalysts for Overall Water Splitting. *Nature Reviews. Materials*, **2**, Article No. 17050. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.50>
- [2] Hisatomi, T., Kubota, J. and Domen, K. (2014) Recent Advances in Semiconductors for Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, **43**, 7520-7535. <https://doi.org/10.1039/C3CS60378D>
- [3] Moniz, S.J.A., Shevlin, S.A., Martin, D.J., Guo, Z.-X. and Tang, J. (2015) Visible-Light Driven Heterojunction Photocatalysts for Water Splitting—A Critical Review. *Energy & Environmental Science*, **8**, 731-759. <https://doi.org/10.1039/C4EE03271C>
- [4] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [5] Wang, X., Meada, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J.M., *et al.* (2009) A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nature Materials*, **8**, 76-80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>
- [6] Fu, J., Yu, J., Jiang, C. and Cheng, B. (2018) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Heterostructured Photocatalysts. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1701503. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701503>
- [7] Baetens, R., Jelle, B.P. and Gustavsen, A. (2011) Aerogel Insulation for Building Applications: A State-of-the-Art Review Energy and Buildings. *Energy and Buildings*, **43**, 761-769. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.12.012>
- [8] Ahmed, E.M. (2015) Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A Review. *Journal of Advanced Research*, **6**, 105-121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
- [9] Carine, L., Chrystelle, E. and Géard, F. (2001) Hydrothermal versus Nonhydrothermal Synthesis for the Preparation of Organic-Inorganic Solids: The Example of Cobalt(II) Succinate. *Chemistry of Materials*, **13**, 410-414. <https://doi.org/10.1021/cm001148k>
- [10] Kanamori, K., Kodera, Y., Hqyase, G., Nakanishi, K. and Hanada, T. (2011) Transition from Transparent Aerogels to Hierarchically Porous Monoliths in Polymethylsilsesquioxane Sol-Gel System. *Journal of Colloid and Interface Science*, **357**, 336-344. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.027>
- [11] Li, Y., Zhang, X.N. and Liu, D. (2021) Recent Developments of Perylene diimide (PDI) Supramolecular Photocatalysts: A Review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **48**, Article ID: 1004636.
- [12] Zhu, Z.D., Pan, H.H., Murugananthan, M., Gong, J. and Zhang, Y. (2018) Visible Light-Driven Photocatalytically Active g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Material for Enhanced Generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, **232**, 19-25. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.035>
- [13] Grainger, R., Heightman, T.D., Ley, S.V., Lima, F. and Johnson, C.N. (2019) Enabling Synthesis in Fragment-Based Drug Discovery by Reactivity Mapping: Photoredox-Mediated Cross-Dehydrogenative Heteroarylation of Cyclic Amines. *Chemical Science*, **10**, 2264-2271. <https://doi.org/10.1039/C8SC04789H>
- [14] Vongehr, S. (2017) Comment on “Flexible Asymmetric Supercapacitors Based on Nitrogen-Doped Graphene Hydrogels with Embedded Nickel Hydroxide Nanoplates”. *ChemSusChem*, **10**, 2309-2311. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700330>
- [15] Chowdhury, S., Jiang, Y.Q., Muthukaruppan, S. and Balasubramanian, R. (2018) Effect of Boron Doping Level on the Photocatalytic Activity of Graphene Aerogels. *Carbon*, **128**, 237-248. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.089>
- [16] Wang, Y., Xiang, Y.N., Pan, W., Wang, H., Li, N. and Tang, B. (2020) Dual-Targeted Photothermal Agents for Enhanced Cancer Therapy. *Chemical Science*, **11**, 8055-8072. <https://doi.org/10.1039/D0SC03173A>
- [17] Liang, Y.H., Wang, X., An, W.J., Li, Y., Hu, J. and Cui, W. (2019) Ag-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@ppy-rGO 3D Structure Hydrogel for Efficient Photocatalysis. *Applied Surface Science*, **466**, 666-672. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.059>
- [18] Xu, C., Kong, X.Y., Zhou, S.Y., Zheng, B., Huo, F. and Strømme, M. (2018) Interweaving Metal-Organic Framework-Templated Co-Ni Layered Double Hydroxide Nanocages with Nanocellulose and Carbon Nanotubes to Make Flexible and Foldable Electrodes for Energy Storage Devices. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 24050-24057. <https://doi.org/10.1039/C8TA10133G>
- [19] Wu, X.Y., Li, S.M., Wang, B., Liu, J. and Yu, M. (2017) From Biomass Chitin to Mesoporous Nanosheets Assembled Loofa Sponge-Like N-Doped Carbon/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 3D Network Architectures as Ultralow-Cost Bifunctional Oxygen Catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, **240**, 216-226. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.022>

- [20] Mie, Y., Katagai, S. and Ikegami, M. (2020) Electrochemical Oxidation of Monosaccharides at Nanoporous Gold with Controlled Atomic Surface Orientation and Non-Enzymatic Galactose Sensing. *Sensors*, **20**, Article No. 5632. <https://doi.org/10.3390/s20195632>
- [21] Mo, Z., Xu, H., Chen, Z.G., She, X., Song, Y., Wu, J., *et al.* (2018) Self-Assembled Synthesis of Defect-Engineered Graphitic Carbon Nitride Nanotubes for Efficient Conversion of Solar Energy. *Applied Catalysis B: Environmental*, **225**, 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.041>
- [22] Sun, C.X., Ji, S.B., Li, F. and Xu, H. (2017) Diselenide-Containing Hyperbranched Polymer with Light-Induced Cytotoxicity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 12924-12929. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02367>
- [23] Ming, L.F., Sun, N., Xu, L.M. and Chen, F. (2018) Fluoride Ion-Promoted Hydrothermal Synthesis of Oxygenated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with High Photocatalytic Activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **549**, 67-75. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.013>
- [24] Cao, Q. and Kumru, B. (2020) Polymeric Carbon Nitride Armored Centimeter-Wide Organic Droplets in Water for All-Liquid Heterophase Emission Technology. *Polymers*, **12**, Article No. 1626. <https://doi.org/10.3390/polym12081626>
- [25] Sun, H.J., Öner, I.H., Wang, T., Zhang, T., Selyshchev, O., Neumann, C., *et al.* (2019) Molecular Engineering of Conjugated Acetylenic Polymers for Efficient Cocatalyst-free Photoelectrochemical Water Reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 10368-10374. <https://doi.org/10.1002/anie.201904978>
- [26] Kang, Y., Sun, W., Fan, J.L., Wei, Z., Wang, S., Li, M., *et al.* (2018) Ratiometric Real-Time Monitoring of Hydroxyapatite-Doxorubicin Nanotheranostic Agents for On-Demand Tumor Targeted Chemotherapy. *Materials Chemistry Frontiers*, **2**, 1791-1798. <https://doi.org/10.1039/C8QM00215K>
- [27] Wan, X., Liu, X.F., Li, Y.C., Yu, R., Zheng, L., Yan, W., *et al.* (2019) Fe-N-C Electrocatalyst with Dense Active Sites and Efficient Mass Transport for High-Performance Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Nature Catalysis*, **2**, 259-268. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0237-3>
- [28] Ni, T.J., Li, Q.S., Yan, Y.H., Yang, Z., Chang, K. and Liu, G. (2021) N,Cu-CD-Decorated Mesoporous WO<sub>3</sub> for Enhanced Photocatalysis Under UV-Vis-NIR Light Irradiation. *Frontiers in Materials*, **8**, Article No. 649411. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.649411>
- [29] Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S. and Honda, K. (1979) Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Powders. *Nature*, **277**, 637-638. <https://doi.org/10.1038/277637a0>
- [30] Shang, Y.H., Gong, Q., Zheng, M., Zhang, H. and Zhou, X. (2019) An Efficient Morpholinium Ionic Liquid Based Catalyst System for Cycloaddition of CO<sub>2</sub> and Epoxides under Mild Conditions. *Journal of Molecular Liquids*, **283**, 235-241. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.089>
- [31] Alcudia-Ramos, M.A., Fuentez-Torres, M.O., Ortiz-Chi, F., Espinosa-González, C.G., Hernández-Como, N., García-Zaleta, D.S., *et al.* (2020) Fabrication of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Composite for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *Ceramics International*, **46**, 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.228>
- [32] Li, H.L., Gao, Y., Xiong, Z., Liao, C. and Shih, K. (2018) Enhanced Selective Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> over Plasmonic Au Modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalyst under UV-Vis Light Irradiation. *Applied Surface Science*, **439**, 552-559. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.071>
- [33] Niu, P., Yang, Y., Yu, J.C., Liu, G. and Cheng, H.-M. (2014) Switching the Selectivity of the Photoreduction Reaction of Carbon Dioxide by Controlling the Band Structure of a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalyst. *Chemical Communications*, **50**, 10837-10840. <https://doi.org/10.1039/C4CC03060E>
- [34] Raziq, F., Qu, Y., Humayun, M., Zada, A., Yu, H. and Jing, L. (2017) Synthesis of SnO<sub>2</sub>/B-P Codoped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposites as Efficient Cocatalyst-Free Visible-Light Photocatalysts for CO<sub>2</sub> Conversion and Pollutant Degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **201**, 486-494. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.057>
- [35] Xu, Y., Zhang, J.J., Zhu, B.C., Jing, L. and Xu, J. (2018) CuInS<sub>2</sub> Sensitized TiO<sub>2</sub> Hybrid Nanofibers for Improved Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **230**, 194-202. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.042>
- [36] He, Y., Zhang, L., Teng, B. and Fan, M. (2015) New Application of Z-Scheme Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite in Converting CO<sub>2</sub> to Fuel. *Environmental Science & Technology*, **49**, 649-656. <https://doi.org/10.1021/es5046309>
- [37] Yao, J., Wu, G.D., Liu, F., Wang, S., Hu, Y., Zhang, J., *et al.* (2016) Enhanced Photo-Fenton-Like Process over Z-Scheme CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterostructures under Natural Indoor Light. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**, 21833-21845. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7329-2>
- [38] Sun, K.Y., Kou, Y., Dong, H.S., Ye, S., Zhao, D., Liu, J., *et al.* (2021) The Design of Phase Change Materials with Carbon Aerogel Composites for Multi-Responsive Thermal Energy Capture and Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 1213-1220. <https://doi.org/10.1039/D0TA09035B>