

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.05.025

高比表面积石墨相氮化碳的制备 及其光催化应用研究

牛金叶, 谢 艺, 王璐瑶, 王 谦, 张永奎, 王雅博

(四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘 要: 石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)具有较好的物理化学稳定性、合适的能带结构和良好的可见光吸收性能, 因而在光催化领域得到了广泛关注. 作为异相催化剂, 高比表面积可以提供较多的反应位点, 增加反应物的接触, 改善传质, 从而促进催化性能的提升. 本文综述了高比表面积 $g-C_3N_4$ 的合成方法, 介绍了两种增加 $g-C_3N_4$ 比表面积的途径: (1)模板法制备多孔 $g-C_3N_4$; (2)剥离法制备薄层 $g-C_3N_4$ 纳米片. 本文对高比表面积 $g-C_3N_4$ 的光催化应用也做了相应的介绍, 并对 $g-C_3N_4$ 的发展前景做了展望.

关键词: 氮化碳; 模板; 剥离; 高比表面积; 光催化

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)05-1067-11

Study on the synthesis and photocatalytic applications of graphitic carbon nitride with high surface area

NIU Jin-Ye, XIE Yi, WANG Lu-Yao, WANG Qian, ZHANG Yong-Kui, WANG Ya-Bo

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) possesses good physical and chemical stability, suitable band structure and efficient visible light response, which has attracted numerous attentions for photocatalytic applications. As heterogeneous catalyst, high surface area can provide abundant reaction sites, increase contact between reactants and catalyst, and enhance mass transfer, which are beneficial for catalytic efficiency enhancement. This review focuses on the preparation and photocatalytic applications of $g-C_3N_4$ with high surface area. Two major strategies are reviewed, which are template method for porous $g-C_3N_4$ preparation and exfoliation for thin-layer $g-C_3N_4$ nanosheet preparation. In addition, the photocatalytic applications of $g-C_3N_4$ are introduced. Finally, the prospective of $g-C_3N_4$ is described.

Keywords: $g-C_3N_4$; Template; Exfoliation; High surface area; Photocatalysis

1 引 言

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一种具有类石墨烯结构的聚合物半导体, 它具有独特的能带结构, 良好的物理化学稳定性, 不含金属元素, 富含初

级和次级胺($-NH_2$, $-NH-$). 自2009年由Wang等^[1]将其引入异相光催化领域后, $g-C_3N_4$ 被广泛应用于光催化分解水产氢和产氧、降解环境有机污染物、 CO_2 还原、光催化有机合成、光催化杀菌等领域.

收稿日期: 2017-08-29

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(YJ201632); 四川大学大学生创新创业训练计划(201710611278)

作者简介: 牛金叶(1993-), 女, 山西临汾人, 硕士, 研究方向为高效光催化剂用于环境污染物治理.

通讯作者: 王雅博. E-mail: ybwang@scu.edu.cn

$g-C_3N_4$ 的制备较简单,一般通过高温热聚合廉价前驱体(氰胺、双氰胺、三聚氰胺、尿素、硫脲等)得到,易于实现规模放大.但由此方法得到的 $g-C_3N_4$ 团聚现象严重,所制备的样品比表面积较小($\sim 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).在异相催化应用中,催化剂的比表面积是影响催化效率的重要因素,高比表面积不但可以提供较多的催化反应位点,而且有利于反应介质与催化剂的接触,同时促进传质过程,从而提高催化反应的效率.因此,高比表面积 $g-C_3N_4$ 的制备对其未来的大规模应用至关重要.本文从 $g-C_3N_4$ 的原料、制备条件、合成后处理等方面综述了高比表面积 $g-C_3N_4$ 的制备,同时对其光催化应用研究进展做简要概述.

2 高比表面积 $g-C_3N_4$ 的制备

固相热聚合制备 $g-C_3N_4$ 具有简便、易放大、原料廉价易得等优点,但是其比表面积受前驱体

和热聚合条件的影响.同时在热聚合过程中,利用模板剂制备多孔 $g-C_3N_4$ 可有效提高其比表面积.此外,研究人员尝试采用剥离石墨烯的方法制备了高比表面积的薄层 $g-C_3N_4$.

2.1 前驱体和热聚合条件的影响

氰胺是首先被考虑用来作为制备 $g-C_3N_4$ 的前驱体,Wang 等^[1]首先使用氰胺聚合形成 $g-C_3N_4$ 并对其过程中间物进行分析,推论出如图 1 所示的反应路线.如图 1 所示,在氰胺聚合过程中,双氰胺、三聚氰胺都是反应中间物,因此,理论上,双氰胺和三聚氰胺也可以作为合成 $g-C_3N_4$ 的前驱体,而后续实验研究也证实了此推论^[2,3].此后,研究人员发现,以尿素、硫脲等作为单一前驱体,也可以通过热聚合的方法得到 $g-C_3N_4$ ^[4,5].但由于不同前驱体中 C:N 比例不同,聚合过程中释放的气体(CO_2 , NH_3 , H_2O 等)量也有明显差异,因此所得到的 $g-C_3N_4$ 的比表面积有较大差异.

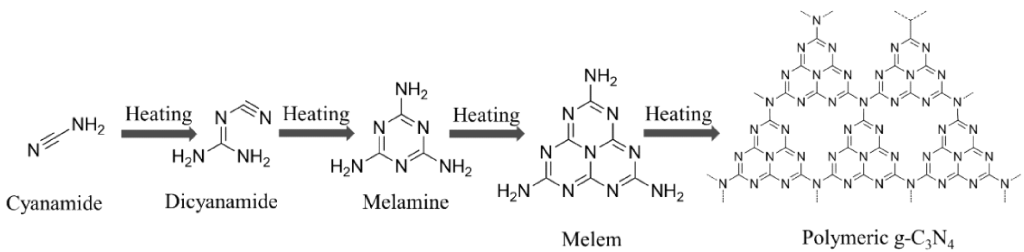


图 1 利用氰胺作为前驱体制备 $g-C_3N_4$ 的过程及中间产物^[1]

Fig. 1 Reaction pathway and intermediates for the preparation of $g-C_3N_4$ using cyanamide as the precursor^[1]

Wang 等^[6]在构建 $\text{Pt}/g-C_3N_4/\text{Dye}$ 的光催化分解水系统时,系统考察了前驱体(氰胺、双氰胺、三聚氰胺、尿素)对制备 $g-C_3N_4$ 的影响,发现以尿素为前驱体制备的 $g-C_3N_4$ 具有较好的二维薄层结构,因而有较高的比表面积($84.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),远高于由其它前驱体得到的 $g-C_3N_4$ ($13 \sim 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

除了前驱体,热聚合条件对 $g-C_3N_4$ 的比表面积也有较大影响,提高聚合温度和增加聚合时间可以有效提高 $g-C_3N_4$ 的比表面积(表 1),但对 $g-C_3N_4$ 的产率和能带结构也会产生重要影响,进而引起光催化性能的改变.当温度超过 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $g-C_3N_4$ 的热分解会产生部分气体,同时在氧气存在的条件下会引起 $g-C_3N_4$ 的热氧化,从而导致 $g-C_3N_4$ 的结构中出现微孔,使其比表面积增加,但同时 $g-C_3N_4$ 的产率也会急剧下降.

2.2 模板法制备多孔 $g-C_3N_4$

尽管以尿素为前驱体制备的 $g-C_3N_4$ 具有相

对较高的比表面积(表 1),但 $g-C_3N_4$ 的产率仅为 5%左右,远低于氰胺类前驱体制备 $g-C_3N_4$ 的产率(40%~50%),同时,优化前驱体或热聚合条件对 $g-C_3N_4$ 比表面积的提高相对有限,因此,研究人员探索了模板法制备多孔 $g-C_3N_4$ 的途径.

2.2.1 硬模板法(hard-template method) 二氧化硅(SiO_2)具有良好的热稳定性、分散性、可控的尺寸和孔道结构,因此纳米 SiO_2 颗粒和介孔 SiO_2 常被用作硬模板来制备高比表面积的纳米材料.Wang 等^[10]以 12 nm 的 SiO_2 纳米颗粒(Ludox HS40, Aldrich)为模板,通过控制前驱体(氰胺)与模板(SiO_2)的比例,制备了具有不同比表面积和孔体积的介孔 $g-C_3N_4$ (mpg- $g-C_3N_4$),在 SiO_2 和氰胺的质量比为 1.5 时,mpg- $g-C_3N_4$ 的比表面积可达 $373 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

表 1 不同前驱体和热聚合条件下制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积

Tab. 1 Specific surface area of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ prepared from various precursors under different polycondensation conditions

前驱体	热聚合条件 (温度, 时间, 气氛)	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
氰胺	550 °C, 4 h, air	10	[1]
氰胺		20.8	[6]
双氰胺	550 °C, 4 h, air	13.4	
三聚氰胺		22.8	
尿素		84.2	
三聚氰胺	500 °C, 2 h, air	7.1	[7]
	550 °C, 2 h, air	8.6	
	600 °C, 2 h, air	11.7	
	650 °C, 2 h, air	46.8	
尿素	450 °C, 2 h, air	43	[8]
	500 °C, 2 h, air	49	
	550 °C, 2 h, air	58	
	600 °C, 2 h, air	77	
	650 °C, 2 h, air	97	
尿素	550 °C, 0.5 h, air	52	[9]
	550 °C, 0.5 h, air	52	
	550 °C, 1 h, air	62	
	550 °C, 2 h, air	75	
	550 °C, 4 h, air	288	

具有规则孔道的介孔 SiO_2 是另一类较常使用的硬模板. SBA-15、 SiO_2 纳米阵列、KIT-6 等均可作为模板材料来制备多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [11-13]. 通过将液态的前驱体注入模板材料的孔道内, 热聚合形成 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 复合物, 再利用 HF 或 NH_4HF_2 除去 SiO_2 , 即可得到高度有序的多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 有效提高其比表面积(表 2).

SiO_2 材料的形貌多样性也为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备提供了便利. 例如 Sun 等 [14] 首先构建了核壳结构的 SiO_2 微球, 将氰胺溶液注入微球壳层的微孔中, 然后通过 NH_4HF_2 刻蚀除去 SiO_2 模板, 得到了壳层厚度可控的中空 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 微球(HCNS), 如图 2 所示. 中空结构的构建和壳层中的微孔结构有效提高了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积($79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 同时改善了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对可见光的吸收利用, 因此 HCNS 表现出优异的光催化性能.

Kailasam 等 [15] 将氰胺和硅酸乙酯的乙醇溶液混合, 利用硅酸乙酯水解过程中生成的纳米二氧化硅作为硬模板, 结合溶胶-凝胶法和热聚合过程制备了中孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 通过调节前驱体的配比, 可获得比表面积高达 $270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [15]. 利用该方法可制备较大尺寸的多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 膜和整体柱, 对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的应用具有重要意义.

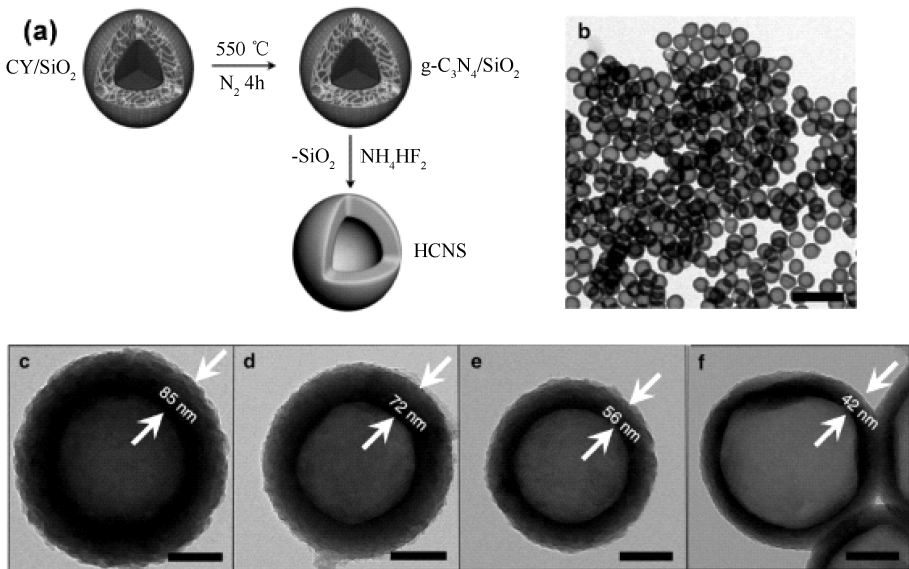


图 2 中空微球型 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备流程(a)及其透射电镜照片(b-f) [14]

Fig. 2 The synthetic process of hollow $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sphere (a) and TEM images (b-f) [14]

硅藻土是一类 SiO_2 含量在 80% 以上的矿物, 具有较为规整的孔道结构. Liu 等 [16] 将氰胺和硅藻土(质量比 1 : 1)在研钵中混合均匀, 升温过程

中氰胺融化并在毛细作用下进入硅藻土的规整孔道中, 高温热聚合反应完成后, 用 HF 去除硅藻土模板, 即可得到具有纳米棒阵列结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

纳米棒阵列有利于光生电荷的传递和光散射,因此其光催化活性相较于体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 有明显提高.

除了 SiO_2 , CaCO_3 颗粒也可以作为硬模板用于多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备. Wang^[17] 通过改进的两步煅烧热聚合法得到了多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 通过改变 CaCO_3 模板的尺寸(300 nm~16 μm)和配比, 可将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积由 10.4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提高至 16.2~

38.6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 并有效提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光电流响应. 利用 CaCO_3 作为硬模板的优点在于可以用常规稀酸水溶液(如 1 M HCl)替代强腐蚀性的 HF 或 NH_4HF_2 除去硬模板, 从而降低酸处理对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构的破坏. 由于该方法所选择的 CaCO_3 颗粒尺寸较大, 所制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积提高并不显著, 因此仍有提升的空间.

表 2 模板法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积

Tab. 2 The specific surface area of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ prepared by template method

模板	前驱体	热聚合条件(温度, 时间, 气氛)	模板去除方法	比表面积($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
SiO_2 (12 nm)	氰胺	550 $^\circ\text{C}$, 4 h, air	4 M NH_4HF_2 , 24 h	373	[10]
SBA-15	氰胺	550 $^\circ\text{C}$, 4 h, air	4 M NH_4HF_2 , 24 h	239	[11]
SiO_2 阵列	氰胺	550 $^\circ\text{C}$, 4 h, air	10% HF, 24 h	230	[12]
KIT-6	氰胺	550 $^\circ\text{C}$, 4 h, N_2	4 M NH_4HF_2 , 24 h	208	[13]
SiO_2 微球	氰胺	550 $^\circ\text{C}$, 4 h, N_2	4 M NH_4HF_2 , 12 h	79	[14]
硅藻土	氰胺	600 $^\circ\text{C}$, 4 h, N_2	4 M NH_4HF_2 , 48 h	28	[16]
硅酸乙酯	氰胺	550 $^\circ\text{C}$, 4 h, Ar	4 M NH_4HF_2 , 40 h	270	[15]
CaCO_3	双氰胺	550 $^\circ\text{C}$, 2 h, N_2	1 M HCl, 24 h	38.6	[17]
Triton X-100				116	
P123	双氰胺	550 $^\circ\text{C}$, 4 h, air	N. A.	299	[18]
P123	三聚氰胺	600 $^\circ\text{C}$, 4 h, Ar	N. A.	30	[19]
单质硫	三聚氰胺	600 $^\circ\text{C}$, 2 h, Ar	N. A.	46	[20]
蔗糖	三聚氰胺	600 $^\circ\text{C}$, 2 h, Air	N. A.	128	[21]
NH_4Cl	双氰胺	550 $^\circ\text{C}$, 4 h, air	N. A.	52.9	[22]
NH_4Cl	三聚氰胺	600 $^\circ\text{C}$, 2 h, air	N. A.	195	[23]

2.2.2 软模板法 (soft-template method) 硬模板法为高比表面积 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备提供了较大空间, 但酸处理除去硬模板是不可避免的步骤, 在此过程中, 腐蚀性强酸(如氢氟酸)对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构有一定的破坏作用. 为了减少酸处理对多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的影响, 研究人员尝试将表面活性剂、双亲嵌段共聚物、离子液体等软模板引入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备. 由于软模板仅含 C、H、O、S、N 等元素, 这些组分可以在热聚合过程中以气体的形式释放从而避免了后续模板去除的步骤.

Wang 等^[18] 尝试了一系列软模板 (Triton X-100、P123、F127、Brij 30、Brij 58、Brij 76、1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide、1-butyl-3-methylimidazolium chloride、1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) 制备多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 但仅有部分软模板 (Triton X-100, 离子液体) 可有效提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积和孔体积. 同时, 软模板的使用也不可避免地会引入 C 元素, 从而使所制备

的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中 C 含量较高. 较高的 C 含量有可能形成额外的光生电子-空穴复合位点, 从而影响催化效率.

Yan 等^[19] 使用三聚氰胺和 P123 作为前驱体和软模板, 制备了比表面积为 30 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 高于未使用模板剂所得到的样品 (9 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). 由于三聚氰胺与模板剂之间的相互作用较小, P123 在热聚合过程中能够有效去除, 因此所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中的 C 含量也得到了有效控制, 并且多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对可见光的吸收扩展至 700 nm, 表现出较高的光催化活性.

2.2.3 气泡模板法 (gas bubble-template method) 以尿素为前驱体可通过热聚合得到高比表面积的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 高比表面积形成的原因之一是在热聚合过程中有较多 CO_2 、 H_2O 和 NH_3 等气体释放, 在此过程中, 所产生的气泡可以对紧密堆积的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 起到一定程度的剥离作用, 使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 由多层堆积向薄层转变. 受此思路启发,

研究人员在制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 时有意识地引入可以通过热分解释放气体的前驱体, 增加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备过程中产生的气体量以制备高比表面积的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

He 等^[20] 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备过程中引入单质硫, 通过硫挥发过程中形成的气泡介导得到了孔径在

50 nm 左右的多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 如图 3 所示, 样品的比表面积也由 17 增大到 $46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 由于硫挥发的温度与三聚氰胺热聚合形成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的温度较为匹配, 因此单质硫被认为是较好的致孔剂.

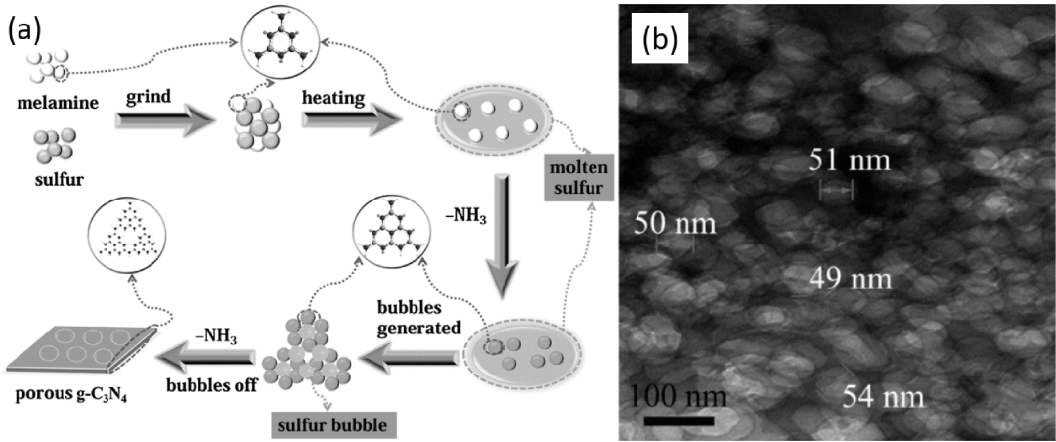


图 3 (a) 单质硫作为气泡模板制备多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的流程; (b) 多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的透射电镜照片^[20]
Fig. 3 (a) Schematic illustration for sulfur-bubble templated preparation of porous $g\text{-C}_3\text{N}_4$; (b) TEM image of porous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[20]

He 等^[21] 将蔗糖作为致孔剂引入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备过程, 利用蔗糖分解过程中形成的气体作为气泡模板, 成功将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积由 18.6 扩增至 $128 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 同时, C 的引入也增强了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对可见光的吸收.

NH_4Cl 热分解能够释放大量的 NH_3 和 HCl , 因此也被引入高比表面积 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备. Lu 等^[22] 将双氰胺和氯化铵在研钵中研磨均匀, 在 550°C 下热聚合 4 h, 得到了比表面积为 $52.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的薄层二维 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 远大于聚合态的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($2.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Iqbal 等^[23] 采取同样的思路, 利用三聚氰胺和氯化铵作为反应物质, 600°C 热聚合 2 h 得到了比表面积高达 $195 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 比表面积的提升有效提高了样品对罗丹明 B 的光催化降解性能.

2.3 薄层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有类石墨烯的结构, 体相聚合态 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 由层状结构堆积而成. 在热聚合制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的过程中, 层与层堆积形成了致密的结构, 引起其比表面积的急剧降低. 如果能够将体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 剥离形成单层或少数几层的二维结构, 无疑可以极大提高其比表面积. 同时, 二维纳米片能够改善光生电荷的传递性能进而提高电子和空穴的分离和传递效率, 延长光生电荷的寿命, 从而对光

催化性能的提升起到重要作用. 因此, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的剥离对其未来的应用是至关重要的步骤, 许多研究人员尝试采用剥离石墨烯的方法对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行剥离. 表 3 总结了部分体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的剥离方法及所制备薄层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积.

2.3.1 热剥离法 Niu 等^[24] 首先利用三聚氰胺制备了体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 然后在开放体系中不同温度下热处理 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 部分样品被空气氧化产生气体, 气体从样品内部扩散到环境的过程起到了剥离体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的作用, 如图 4 所示. 剥离后的样品厚度仅 $2 \sim 3 \text{ nm}$, 比表面积从 50 增大至 $306 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 尽管热剥离在改变样品形貌的同时, 也使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度增大了 0.2 eV , 但比表面积的增加和光生电荷的在二维平面上的有效传递仍然促进了光催化分解水制氢效率的提高. 热剥离是一种简单有效、易于放大的制备二维 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的方法, 但 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在高温条件下的氧化造成了极大的样品损失 (产率 6%), 因此也限制了其应用.

Dong 等^[25] 利用硫脲作为前驱体制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 然后在 550°C 条件下热剥离得到了多孔的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 将其比表面积从 27 提高至 $151 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 样品的孔体积可达 $0.51 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 比表面积的提高, 孔体积的增大, 颗粒尺寸的减小有效地延长了光生载流子的寿命, 从而提高了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$

C_3N_4 的光催化氧化效率.

表 3 剥离法制备 $g-C_3N_4$ 纳米片的比表面积

Tab. 3 The specific surface area of thin-layer $g-C_3N_4$ prepared by exfoliation

体相 $g-C_3N_4$ 制备	剥离条件	剥离前比表面积($m^2 \cdot g^{-1}$)	剥离后比表面积($m^2 \cdot g^{-1}$)	参考文献
双氰胺 550 °C, 4 h, air	热剥离 500 °C, 2 h, 空气	50	306	[24]
硫脲 550 °C, 2 h, air	热剥离 550 °C, 2 h, 空气	27	151	[25]
商业 $g-C_3N_4$ Carbodeon Ltd (Finland)	热剥离 400 °C, 2 h, H_2	27	260	[26]
双氰胺 550 °C, 4 h, air	化学剥离 98% H_2SO_4 , 搅拌 8 h	43	205.8	[27]
三聚氰胺 550 °C, 2 h, air	化学剥离 0.1 M NaOH, 水热处理 18 h	7.7	65	[28]
双氰胺 520 °C, 4 h, air	化学剥离 $g-C_3N_4$ /DMF/三聚氰胺, 油浴, 搅拌	9.38	116.76	[29]
三聚氰胺 550 °C, 2 h, N_2	化学剥离 $g-C_3N_4$ /Li/Ammonia/Ar	7.72	22.5	[30]
商业 $g-C_3N_4$ Carbodeon Ltd (Finland)	超声剥离异丙醇, 10 h	N. A.	384	[31]
三聚氰胺 600 °C, 2 h, air	超声剥离水, 16 h	N. A.	N. A.	[32]
三聚氰胺 550 °C, 4 h, air	超声剥离 Ethanol/ H_2O , IPA/ H_2O , DMF/ H_2O	12.5	59.4	[33]

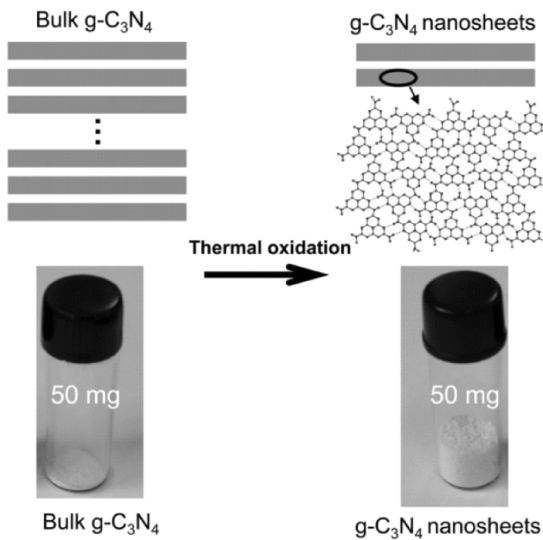


图 4 热剥离法制备 $g-C_3N_4$ 纳米片^[24]

Fig. 4 Thermal exfoliation for thin layer $g-C_3N_4$ nanosheet preparation^[24]

Qiu 等^[26] 在 H_2 氛围下, 400 °C 热处理 $g-C_3N_4$ 得到了厚度为 2 nm 左右的纳米片, 从而有效地将其比表面积从 27 提升到 $260 m^2 \cdot g^{-1}$. H_2 氛围被认为是热处理的关键, $g-C_3N_4$ 层间的氢键和范德华力在热处理过程中被破坏, 同时形成了稳定的 C-H 键抑制了薄层 $g-C_3N_4$ 的重新堆积. 无氧的热处理环境避免了 $g-C_3N_4$ 的氧化, 因此用该方法制备二维薄层 $g-C_3N_4$ 纳米片的产率也较高.

2.3.2 化学剥离法 受 Hummer's method 剥离石墨烯方法的启发, Xu 等^[27] 利用浓硫酸(98%)作为氧化剂破坏 $g-C_3N_4$ 层间的范德华力和 C-C

C-N 共价键, 从而实现了 $g-C_3N_4$ 的化学剥离, 得到了厚度仅为 0.4 nm 的单层 $g-C_3N_4$, 提高了其光催化分解水制氢和降解苯酚的效率. 但利用此方法剥离 $g-C_3N_4$ 的效率为 60%, 还有提高的空间, 并且 H_2SO_4 的浓度是实现成功剥离的关键, 低浓度(50%, 75%) H_2SO_4 不能有效剥离 $g-C_3N_4$.

除了强酸, 碱溶液也被用来辅助剥离 $g-C_3N_4$. Sano 等^[28] 利用 0.1 M NaOH 水热处理 $g-C_3N_4$ (150 °C, 18 h), 可以有效除去 $g-C_3N_4$ 中不稳定的部分, 得到中孔 $g-C_3N_4$, 从而将其比表面积从 7.7 提高至 $65 m^2 \cdot g^{-1}$. 比表面积的提高也增强了其光催化去除 NO 的能力.

Ma 等^[29] 开发了一种简便高效剥离 $g-C_3N_4$ 的方法. 将体相 $g-C_3N_4$ 置于含有三聚氰胺、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的水溶液中, 在油浴中搅拌处理一定时间即可有效剥离 $g-C_3N_4$, 得到薄层 $g-C_3N_4$ 纳米片. DMF 可以插入 $g-C_3N_4$ 的层间, 减小相邻两层间的相互作用力, 增加层与层之间的空间, 三聚氰胺的加入可以进一步降低层与层之间的相互作用力并增加层与层之间的空间, 从而在相对简单的条件下即可实现 $g-C_3N_4$ 的剥离. 除此之外, Li^+ 插入 $g-C_3N_4$ 的层间也可以有效剥离 $g-C_3N_4$, 得到二维纳米片^[30].

2.3.3 超声剥离法 在 $g-C_3N_4$ 的层间, 范德华力的存在使得层与层之间的堆积较为紧密, 利用超声波辅助的方法可以破坏此范德华力从而有效剥离 $g-C_3N_4$, 得到薄层 $g-C_3N_4$ 纳米片.

Yang 等^[31] 尝试使用异丙醇(IPA)、N-甲基吡

咯烷酮(NMP)、丙酮和乙醇作为溶剂,利用超声辅助的方法剥离 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。结果表明 NMP 是一种有效的能够稳定二维 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的有机溶剂,但 NMP 的沸点较高(202 °C),很难除去,因而对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的后续使用是不利的。综合考虑,作者选择 IPA 作为大规模超声剥离 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的有机溶剂。剥离后, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的厚度仅有 2 nm,比表面积可达 $384\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在 IPA 中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片可以稳定长达 4 个月,并且与体相聚合态 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比,电荷在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片中的传递阻力降低了 75%。

类似于氧化石墨烯的超声剥离,如果溶剂的表面能与被剥离样品的表面能较为匹配,超声剥离的效率将会较高。Zhang 等^[32]利用此原理,计算得到水的表面能($102\text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)与体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($115\text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)较为匹配,因此利用水作为分散剂,超声剥离制备了水溶性的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,从而避免了有机溶剂的使用。剥离得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片厚度仅为 2.5 nm,因此表现出较好的光催化性能。

前述超声剥离方法能够得到较好的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,但所制备的分散液中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的浓度较低($\sim 0.3\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),不利于催化等应用。为了利用超声剥离的方法制备高浓度 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片分散液,Liu 等^[33]使用混合溶剂(乙醇/水、异丙醇/水、N,N-二甲基甲酰胺/水)对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行超声剥离,获得了厚度为 0.38 nm 的单层纳米片,同时 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的浓度可达 $3\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,为后续应用打下了良好的基础。

3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化应用

3.1 光催化分解水制备氢气和氧气

氢气的能量密度($140\text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)远高于碳氢类燃料,并且氢气燃烧后没有碳排放,因此是理想的清洁能源。利用太阳能光催化分解水制备氢气,是从根本上解决能源短缺和环境污染问题的理想途径之一,因此成为高效利用和转换太阳能最为重要的研究方向之一。基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂实现可见光催化水分解为氢气已成为目前光催化应用的研究热点^[1,34,35]。

在异相催化中,催化剂的表面是催化反应发生的位点,因此提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积能够为催化反应提供更多的反应位点,同时有利于反应物与催化剂的接触,可以有效提高其光催化分解水

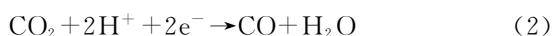
的效率。利用硬模板、软模板等方法制备的多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (porous $g\text{-C}_3\text{N}_4$) 与体相聚合态 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$) 相比,比表面积一般可增加一倍至数倍,而光催化还原水制氢的效率可提高大约 1~2 个数量级。Wang 等^[1]2009 年首次利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为光催化剂分解水制氢,所制备的体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 比表面积约为 $10\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,产氢的效率约为 $10.7\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。2012 年 Wang 等^[14]利用 SiO_2 硬模板制备了中空 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 微球,比表面积比体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 提高了 3~7 倍,光催化分解水产氢活性则从 9 提高至 $224\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$,在波长 420 nm 的量子效率可达 7.5%,比表面积的增加是光催化活性提高的重要原因之一。

如前文所述,将体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 剥离为二维层状纳米片是有效提高其比表面积的途径之一。同时,二维平面结构也有利于光生电荷在催化剂表面的传递,因此对光催化效率的提高也是十分有益的。利用高温氧化热剥离的方法,Niu 等^[24]将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积从 50 提高至 $306\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而光催化分解水制氢的活性也提高了 5.4 倍,达到 $170\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

作为水分解的另一个半反应,利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为光催化剂分解水制备氧气也得到了许多关注,通过在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面负载 RuO_2 作为助催化剂,Wang 等^[1]在 8 h 内收集到了 $53\text{ }\mu\text{mol}$ 的 O_2 ,证实了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有潜在的分解纯水的潜力。通过在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面负载 Pt 作为产氢助催化剂, PtO_x 和 CoO_x 作为产氧助催化剂,Wang 等^[36]成功实现了纯水的全分解,该体系在波长 405 nm 处的量子效率约为 0.3%。

3.2 光催化还原 CO_2

温室气体 CO_2 固定化和能源危机是目前全球关注的热点,受植物光合作用的启发,人们尝试利用光催化还原 CO_2 实现 CO_2 固定同时生产能源物质。从热力学上看, CO_2 还原可以经过二电子、四电子、六电子或八电子转移从而转化为甲酸/ CO 、 HCHO 、 CH_3OH 或 CH_4 ,如公式(1~5)所示。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 拥有较高的导带位置,因而理论上可以实现 CO_2 的光催化还原。



Dong 和 Zhang 等^[37]报道了在水蒸气存在的条件下, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可以在可见光激发下将 CO_2 还原为 CO . 利用热氧化的方法将体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 剥离为薄层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 后, 光催化还原 CO_2 的产物也由 CH_3CHO 转变为 CH_4 , 主要原因在于薄层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带结构发生改变, 禁带变宽, 导带位置升高.

利用光催化将水分子还原为氢气的反应为二电子转移反应, 而 CO_2 还原则涉及到多电子转移, 因此后者的反应过程相对困难, 利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化还原 CO_2 的效率一般也较低. 对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构修饰、掺杂、共聚、构建异质结等可以有效提高其光催化还原 CO_2 的效率^[38-42].

3.3 光催化降解环境污染物

工业化进程的快速发展不可避免的在环境中引入了许多有毒有害的污染物, 如气相污染物、水体中的有机污染物、重金属离子等. 由非金属组成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有良好的稳定性和可见光响应, 因此许多研究人员将其应用于光催化降解环境污染物. 利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为光催化剂降解环境污染物的机理如图 5 所示, 在光照条件下产生的自由基 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 都可以攻击有机污染物从而将其逐步矿化为 CO_2 和水.

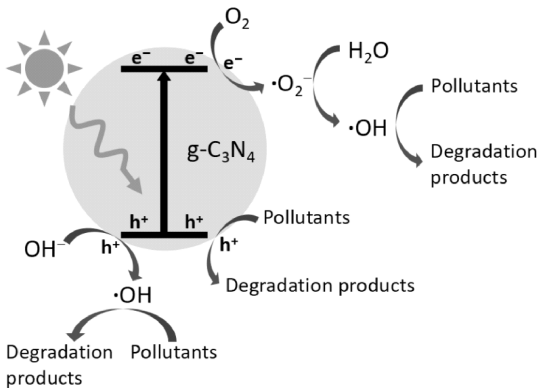


图 5 利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解环境污染物的机理
Fig. 5 Mechanism of photocatalytic degradation of environmental pollutants using $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Sano 等^[28]首次介绍了利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为光催化剂氧化气相 NO . 通过在碱性溶液中水热处理体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 有效提高了其比表面积, 从而使 NO 的光催化氧化效率得到了提高. 通过构建 $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合物, 气相 HCHO 、 CH_3CHO 也可以通过光催化氧化的方法有效去除^[43,44].

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 也被用于光催化去除典型的有机污染物, 如亚甲基蓝、甲基橙、罗丹明 B、苯酚、双酚 A、四环素等. 但单一的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性一般较低, 掺杂和与其他半导体材料的复合是常用的提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化效率的途径, 例如 $\text{Na}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{K}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Fe}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BiOCl}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 等^[45-49].

除了有机污染物, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 还被应用于重金属离子的还原, 如利用光生电子将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) ^[50,51].

尽管利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化治理环境污染物已有较多报道, 但复杂污染物的光催化降解过程和降解机理还有待进一步分析和研究.

3.4 光催化杀菌

光催化过程中产生的光生空穴 (h^+) 和 $\cdot\text{OH}$ 等自由基, 可以有效破坏细胞表面, 从而造成细胞凋亡. Huang 等^[52]首次报道了利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为光催化剂杀死大肠杆菌. 此后, Zhao 等^[53]的研究发现单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有优于体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的杀菌效果, 原因在于单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有更好的光生电荷分离和传递效率. Wang 等^[54]构建了 $\alpha\text{-S}_8/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ 三元体系用于大肠杆菌的光催化去除, 研究发现, 在好氧条件下, 自由基的氧化能力决定了除菌效果, 而在厌氧条件下, 光生电子的还原能力主导了大肠杆菌的去除.

传统的具有较高杀菌效果的材料一般含有 Ag 或 Ag^+ , 而金属元素的使用有可能造成水体系的二次污染, 因此利用非金属材料 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为光催化杀菌材料具有非常大的应用潜力.

4 结 论

本文总结了高比表面积 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其光催化应用, 模板法的使用为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形貌的多样性提供了可能, 剥离法制备的二维 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片不但增加了样品的比表面积, 同时改善了光生电荷的传递和分离效率. 比表面积的提高一方面增大了反应物与催化剂的接触面积, 为催化反应提供了更多位点, 另一方面为其它纳米颗粒的负载提供了丰富的空间, 使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能够成为其它高效催化剂/助催化剂负载的平台, 有利于光催化反应性能的提升.

由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的优异性能受到研究人员的广泛关注, 围绕 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的研究成果不断涌现, 但与含有金属元素的半导体材料相比, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在光吸

收性能、光生电荷的传递和分离等方面仍有很大的提升空间。对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能研究可以从以下几个方面继续加强:(1)通过掺杂、形成缺陷位、构建异质结等途径进一步提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收性能;(2)建立简便易行的体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 剥离方法以利于工业化应用;(3)以二维薄层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为载体,负载高分散性的纳米颗粒提高光催化性能;(4)利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化还原 CO_2 和降解环境有机污染物的机理分析;(5)利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 处理复杂体系中的有机污染物或实际工业生产中的废水。

参考文献:

- [1] Wang X, Maeda K, Thomas A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalytic for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nat Mater*, 2009, 8: 76.
- [2] Algara-Siller G, Severin N, Chong S Y, *et al.* Triazine-based graphitic carbon nitride: a two-dimensional semiconductor [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7450.
- [3] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ fabricated by directly heating melamine [J]. *Langmuir*, 2009, 25: 10397.
- [4] Su Q, Sun J, Wang J Q, *et al.* Urea-derived graphitic carbon nitride as an efficient heterogeneous catalyst for CO_2 conversion into cyclic carbonates [J]. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 1556.
- [5] 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]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 15006.
- [6] Wang Y B, Hong J D, Zhang W, *et al.* Carbon nitride nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution; remarkably enhanced activity by dye sensitization [J]. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 1703.
- [7] Gu Q, Gao Z W, Zhao H G, *et al.* Temperature-controlled morphology evolution of graphitic carbon nitride nanostructures and their photocatalytic activities under visible light [J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 49317.
- [8] Zhang G G, Zhang J S, Zhang M W, *et al.* Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 8083.
- [9] Dong F, Wang Z Y, Sun Y J, *et al.* Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2013, 401: 70.
- [10] Wang X C, Maeda K, Chen X F, *et al.* Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1680.
- [11] Chen X F, Jun Y S, Takanabe K, *et al.* Ordered mesoporous SBA-15 type graphitic carbon nitride: a semiconductor host structure for photocatalytic hydrogen evolution with visible light [J]. *Chem Mater*, 2009, 21: 4093.
- [12] Fukasawa Y, Takanabe K, Shimojima A, *et al.* Synthesis of ordered porous graphitic- C_3N_4 and regularly arranged Ta_3N_5 nanoparticles by using self-assembled silica nanospheres as a primary template [J]. *Chem: Asian J*, 2011, 6: 103.
- [13] 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]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 9706.
- [14] Sun J H, Zhang J S, Zhang M W, *et al.* Bioinspired hollow semiconductor nanospheres as photosynthetic nanoparticles [J]. *Nat Commun*, 2012, 3: 1139.
- [15] Kailasam K, Epping J D, Thomas A, *et al.* Mesoporous carbon nitride-silica composites by a combined sol-gel/thermal condensation approach and their application as photocatalysts [J]. *Energ Environ Sci*, 2011, 4: 4668.
- [16] Liu J, Cazelles R, Chen Z P, *et al.* The bioinspired construction of an ordered carbon nitride array for photocatalytic mediated enzymatic reduction [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 14699.
- [17] Wang J, Zhang C, Shen Y, *et al.* Environment-friendly preparation of porous graphite-phase polymeric carbon nitride using calcium carbonate as templates, and enhanced photoelectrochemical activity [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 5126.
- [18] Wang Y, Wang X C, Antonietti M, *et al.* Facile one-pot synthesis of nanoporous carbon nitride solids by using soft templates [J]. *ChemSusChem*, 2010, 3: 435.
- [19] Yan H J. Soft-templating synthesis of mesoporous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic H_2 evolution under visible light [J]. *Chem Commun*, 2012, 48: 3430.
- [20] He F, Chen G, Yu Y G, *et al.* The sulfur-bubble

- template-mediated synthesis of uniform porous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with superior photocatalytic performance [J]. *Chem Commun*, 2015, 51: 425.
- [21] He F, Chen G, Zhou Y, *et al.* The facile synthesis of mesoporous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with highly enhanced photocatalytic H_2 evolution performance [J]. *Chem Commun*, 2015, 51: 16244.
- [22] Lu X, Xu K, Chen P, *et al.* Facile one step method realizing scalable production of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets and study of their photocatalytic H_2 evolution activity [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 18924.
- [23] Iqbal W, Dong C Y, Xing M Y, *et al.* Eco-friendly one-pot synthesis of well-adorned mesoporous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with efficiently enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 1726.
- [24] Niu P, Zhang L L, Liu G, *et al.* Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 4763.
- [25] Dong F, Li Y, Wang Z, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets via thermal exfoliation [J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 358: 393.
- [26] Qiu P, Chen H, Xu C, *et al.* Fabrication of an exfoliated graphitic carbon nitride as a highly active visible light photocatalyst [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 24237.
- [27] Xu J, Zhang L, Shi R, *et al.* Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 14766.
- [28] Sano T, Tsutsui S, Koike K, *et al.* Activation of graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) by alkaline hydrothermal treatment for photocatalytic NO oxidation in gas phase [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 6489.
- [29] Ma L T, Fan H Q, Li M M, *et al.* A simple melamine-assisted exfoliation of polymeric graphitic carbon nitrides for highly efficient hydrogen production from water under visible light [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 22404.
- [30] Yin Y, Han J C, Zhang X H, *et al.* Facile synthesis of few-layer-thick carbon nitride nanosheets by liquid ammonia-assisted lithiation method and their photocatalytic redox properties [J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 32690.
- [31] Yang S B, Gong Y J, Zhang J S, *et al.* Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light [J]. *Adv Mater*, 2013, 25: 2452.
- [32] Zhang X D, Xie X, Wang H, *et al.* Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C_3N_4 nanosheets for bioimaging [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 18.
- [33] Lin Q Y, Li L, Liang S J, *et al.* Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light photocatalytic activities [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, 163: 135.
- [34] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, *et al.* Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability [J]. *Chem Rev*, 2016, 116: 7159.
- [35] Patnaik S, Martha S, Parida K M. An overview of the structural, textural and morphological modulations of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ towards photocatalytic hydrogen production [J]. *RSC Adv*, 2016, 6: 46929.
- [36] Zhang G G, Lan Z A, Lin L H, *et al.* Overall water splitting by Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts without using sacrificial agents [J]. *Chem Sci*, 2016, 7: 3062.
- [37] Dong G H, Zhang L Z. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 1160.
- [38] Wang Y G, Xu Y L, Wang Y Z, *et al.* Synthesis of Mo-doped graphitic carbon nitride catalysts and their photocatalytic activity in the reduction of CO_2 with H_2O [J]. *Catal Commun*, 2016, 74: 75.
- [39] Huang Y, Wang Y J, Bi Y Q, *et al.* Preparation of 2D hydroxyl-rich carbon nitride nanosheets for photocatalytic reduction of CO_2 [J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 33254.
- [40] Raziq F, Qu Y, Zhang X L, *et al.* Enhanced cocatalyst-free visible-light activities for photocatalytic fuel production of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ by trapping holes and transferring electrons [J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 98.
- [41] Wang J C, Yao H C, Fan Z Y, *et al.* Indirect Z-scheme BiOI/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts with enhanced photoreduction CO_2 activity under visible light irradiation [J]. *ACS Appl Mater Int*, 2016, 8: 3765.
- [42] Hong J D, Zhang W, Wang Y B, *et al.* Photocatalytic reduction of carbon dioxide over self-assembled carbon nitride and layered double hydroxide: the role of carbon dioxide enrichment [J]. *ChemCatChem*, 2014, 6: 2315.

- [43] Katsumata K, Motoyoshi R, Matsushita N, *et al.* Preparation of graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)/ WO_3 composites and enhanced visible-light-driven photodegradation of acetaldehyde gas [J]. *J Hazard Mater*, 2013, 260: 475.
- [44] Yu J G, Wang S H, Low J X, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 16883.
- [45] Zhang J, Hu S Z, Wang Y J. A convenient method to prepare a novel alkali metal sodium doped carbon nitride photocatalyst with a tunable band structure [J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 62912.
- [46] Hu S Z, Li F Y, Fan Z P, *et al.* Band gap-tunable potassium doped graphitic carbon nitride with enhanced mineralization ability [J]. *Dalton Trans*, 2015, 44: 1084.
- [47] Tonda S, Kumar S, Kandula S, *et al.* Fe-doped and -mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 6772.
- [48] Bai Y, Wang P Q, Liu J Y, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme $\text{BiOCl-g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts [J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 19456.
- [49] Katsumata H, Sakai T, Suzuki T, *et al.* Highly efficient photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ hybrid photocatalysts through Z-scheme photocatalytic mechanism under visible light [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 8018.
- [50] Wei H T, Zhang Q, Zhang Y C, *et al.* Enhancement of the Cr(VI) adsorption and photocatalytic reduction activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ by hydrothermal treatment in HNO_3 aqueous solution [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2016, 521: 9.
- [51] Dong G H, Zhang L Z. Synthesis and enhanced Cr(VI) photoreduction property of formate anion containing graphitic carbon nitride [J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 4062.
- [52] Huang J, Ho W, Wang X. Metal-free disinfection effects induced by graphitic carbon nitride polymers under visible light illumination [J]. *Chem Commun*, 2014, 50: 4338.
- [53] Zhao H X, Yu H T, Quan X, *et al.* Fabrication of atomic single layer graphitic- C_3N_4 and its high performance of photocatalytic disinfection under visible light irradiation [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, 152-153: 46.
- [54] Wang W J, Yu J C, Xia D H, *et al.* Graphene and $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets cowrapped elemental α -sulfur as a novel metal-free heterojunction photocatalyst for bacterial inactivation under visible-light [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 8724.

引用本文格式:

中文: 牛金叶, 谢艺, 王璐瑶, 等. 高比表面积石墨相氮化碳的制备及其光催化应用研究进展[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 1067.

英文: Niu J Y, Xie Y, Wang L Y, *et al.* Study on the synthesis and photocatalytic applications of graphitic carbon nitride with high surface area [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2018, 55: 1067.