

文章编号:1674-9669(2018)03-0042-11
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2018.03.008

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基光催化剂的制备和应用

马小帅¹, 陈范云¹, 张萌迪¹, 杨凯^{1,2}, 余长林^{1,2}

(1. 江西理工大学冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 福州大学光催化研究所能源环境光催化国家重点实验室, 福州 350002)

摘要: 石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)半导体材料具有无毒、带隙小(2.7 eV)、在太阳光谱中能较好吸收可见光的优点, 是近年来迅速发展的新型可见光催化剂。然而, 纯的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 还存在可见光捕获能力有限、电荷载流子易重组和比表面积小的缺点, 其光催化效率不够理想, 离实际工业大规模应用还有一段距离。文中总结了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的合成方法, 阐述了进一步提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 活性的方法, 包括孔道和比表面积的调控、贵金属沉积、非金属元素掺杂、半导体复合形成复合材料等。分析了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基光催化剂在降解有机污染物、光解水制氢、还原六价铬三方面的研究进展, 并对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基光催化剂的研究方向进行了展望。

关键词: 石墨相氮化碳光催化剂; 制备; 应用; 展望

中图分类号: O643.36; TF125.6 **文献标志码:** A

Preparation and application of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalyst

MA Xiaoshuai¹, CHEN Fanyun¹, ZHANG Mengdi¹, YANG Kai^{1,2}, YU Changlin^{1,2}

(1.School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2.Research Institute of Photocatalysis, State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), one kind of semiconductor materials with advantages like no toxicity, small band gap (2.7 eV) and strong absorption capacity for visible light in solar spectrum, is a new type of photocatalyst which has gained rapid development in recent years. Pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$, however, has such disadvantages as limited ability to capture visible light, easy recombination with charge carriers and low specific surface area. Its photocatalytic efficiency is hard to meet large-scale application in industry. In this paper, different synthesis methods of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ were summarized. The strategies for further enhancing the activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ were described, including the control of pore and specific surface area, noble metal deposition, nonmetal doping, and formation of the composite material by semiconductor coupling. The research progress of the application of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalyst in the degradation of organic pollutants, photocatalytic water splitting and reduction of hexavalent chromium was analyzed. Finally, the new prospect for the research on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalyst was proposed.

Keywords: graphitic carbon nitride photocatalyst; preparation; application; prospect

近年半导体光催化技术在光解水制氢与环境治理方面的研究与应用引起了人们的广泛关注^[1-7]。光催

化水产氢能够直接将太阳能转化为一种可用或可储存的能源, 氢气被认为是帮助我们解决能源危机和环

收稿日期: 2018-04-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21567008, 21707055); 江西理工大学清江拔尖人才支持计划; 江西省 5511 科技创新人才计划(20165BCB18014); 江西省主要学科学术带头人项目(20172BCB22018); 江西省自然科学基金(20161BAB203090); 江西理工大学研究生创新基金

通信作者: 余长林(1974-), 男, 博士, 教授, 主要从事纳米催化材料与光催化技术及其应用方面的研究, E-mail: yuchanglinjx@163.com.

境污染的理想替代能源^[8]。染料废水成分复杂、性质稳定、化学需氧量高、可生化性差与色度高,是废水处理的重点与难点之一^[9]。铬及其化合物在冶金、电镀、印染等行业应用广泛,由此产生了大量含Cr(VI)的废水,且Cr(VI)具有毒性,长期接触可致癌^[10]。苯酚是酚类物质中毒性最大的,在医药、造纸等行业有重要应用^[11-12]。g-C₃N₄半导体光催化材料,由于其没有毒性、容易制备、原料便宜、催化活性高、吸附作用强、不含金属等性质,很可能会工业大规模应用,本论文侧重于实际应用从降解有机污染物、光解水制氢与还原Cr(VI)三方面综述了近年g-C₃N₄基光催化剂的制备和应用。

1 g-C₃N₄的合成方法

化学法和物理法是主要合成g-C₃N₄的方法^[13]。其中如离子注入法、反应溅射法与激光束溅射法等物理合成法用于制备g-C₃N₄薄膜^[14]。热缩合法、溶剂热法、固相合成法与电化学沉积法等化学合成法用于制备g-C₃N₄粉末^[15]。

1.1 热缩合法

热缩合法合成g-C₃N₄,常用三聚氰胺、尿素、硫脲、双氰胺与氰胺等为原料,经过多步高温缩聚反应,形成淡黄色或黄色的固体。Zhu等^[16]将10 g三聚氰胺放入半封闭的氧化铝坩埚中,置于马弗炉内,5℃/min,加热至550℃,然后在550℃下保温2 h,将产物粉碎成粉末,得到了黄色的g-C₃N₄粉末。热聚合法实验操作简单,样品产量大,适合大规模工业生产,是目前制备g-C₃N₄的主流方法,但该方法不仅对设备要求较高,而且耗时,浪费能源。

1.2 溶剂热法

热溶剂法合成g-C₃N₄,是在超临界的状态下,用有机溶剂通过缩聚反应制备。此法有反应条件温和、流动性佳、均匀性好与易于控制等优势。Wang等^[17]采用溶剂热法合成石墨化氮化碳空心微球(CNO),将15 mmol三聚氰胺和11 mmol双氰胺粉末分散在60 mL乙腈中,混合液在100 mL四氟乙烯内衬的高压釜中搅拌12 h,然后将高压釜密封并保持在180℃下维持12~96 h,在60℃干燥12 h,得到产物为CNO-X,其中X为缩合时间(h)。

1.3 固相合成法

固相合成法一般选用含三嗪结构的三聚氰氯或者三聚氰胺为前驱体^[14],含三嗪结构的化合物中的三嗪结构单元不仅能降低碳氮成键时所需的反应能垒,

而且还可加快石墨状片层的生长^[15]。Khabashesku等^[18]加热到300~380℃,以LiN₃作为氮源,三聚氰氯作为前驱体,通过固相合成法制得了无定形的g-C₃N₄。

1.4 电化学沉积法

电化学沉积法具有容易控制操作、设备简单、能降低反应体系温度与C-N成键反应能垒等优势,加快了制备g-C₃N₄薄膜的步伐^[19]。Fu等^[20]控制温度在80℃以下,以乙腈为电解液,成功合成了C₃N₄薄膜。XRD和FTIR结果表明,C₃N₄薄膜中既有C₃N₄晶体也存在C-N与C=N键。

2 g-C₃N₄性能提高的方法

2.1 孔道和比面积的调控

g-C₃N₄的比表面积小,约为10 m²/g,其光催化活性受到了抑制。催化剂不同的形貌特征,表现出不同的比表面积与光催化活性中心,增大催化剂的比表面积可以增多活性位点数,提高光催化效率。介孔氮化碳(mpg-C₃N₄)由于具有更大的比表面积,其合成可以提高g-C₃N₄的光催化活性。mpg-C₃N₄主要通过硬模板法与软模板法合成^[21]。

硬模板法主要包括以下3步:①三聚氰胺等前驱体浸渍到介孔模板中;②烘箱中干燥后煅烧,g-C₃N₄框架结构在模板孔道内缩合形成;③通过用HF、NH₄HF₂等除去硬模板,获得有序纳米多孔结构的g-C₃N₄^[22]。Chen等^[23]以一种商用碳酸钙颗粒为硬模板,以双氰胺为前驱体,采用热缩聚法合成了mpg-C₃N₄,然后用盐酸溶液去除碳酸钙颗粒。当碳酸钙/双氰胺质量比为1时,其光催化性能达到最大值,是块状g-C₃N₄的12.3倍。

相比于软模板法,通常硬模板法存在操作步骤繁杂、制备时间长、模板剂用量大、容易造成环境污染和物料浪费等缺点。在介孔硅基材料启发下,软模板用两亲性有机物,利用可控自组装形成有序介孔结构,制备获得mpg-C₃N₄^[24]。Shen等^[25]用TritonX-100作为软模板剂,以三聚氰胺与戊二醛作为前驱体,经过聚合、碳化过程制备得到空心纳米结构mpg-C₃N₄,其中在温度为550℃煅烧得到的样品比表面积可达221 m²/g。

2.2 掺杂形成复合材料

一般方法合成的g-C₃N₄除比表面积小外,还有光生电子与空穴的快速复合和可见光响应范围窄的问题。用元素掺杂的方法可以很好地改变g-C₃N₄的电子结构,拓宽其对可见光的吸收范围。通过贵金属

沉积或与合适的半导体复合形成异质结的方法, 可以更好的分离光生电子和空穴。

2.2.1 非金属元素掺杂

非金属元素掺杂作为一种有效地扩展光的吸收范围和提高光催化性能的方法, 能起到酸化催化剂表面和产生氧空位的效果^[26]。Liu 等^[27]采用三聚氰胺与磷酸三聚氰胺简单共聚的方法制备了 P 掺杂石墨氮化物(P-g-C₃N₄), 图 1 所示为其反应过程示意图^[27]。三聚氰胺磷酸酯聚合物是由 S-三嗪与磷酸聚合物组成的配合物, 有利于 P 原子结合到 g-C₃N₄ 的 C-N 网络中。掺杂的 P 原子可能产生离域的孤电子, 形成 Lewis 酸位。结果表明, P 掺杂的 g-C₃N₄ 光催化降解亚甲基蓝(MB)和 2, 4-二氯苯酚的光催化活性高于 g-C₃N₄。当磷酸三聚氰胺与三聚氰胺的重量比为 0.06(P-g-C₃N₄-0.06)时, 是 P-g-C₃N₄ 的较优光分解活性, 对 2, 4-二氯苯酚的降解速率是纯 g-C₃N₄ 的 1.5 倍, 对 MB 的降解速率是 g-C₃N₄ 的 2 倍。光降解效率的提高是由于孤对电子的离域效应, 促进光

生电荷的分离, 和 P 掺杂 g-C₃N₄ 较大的带隙。

用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对 g-C₃N₄ 和 P-g-C₃N₄-0.06 样品的形貌进行了表征。结果表明, g-C₃N₄ 的图像呈大的不规则层状板块, 如图 2 (a)与图 2 (c)所示。P-g-C₃N₄-0.06 如图 2 中(b)与图 2 (d)也呈现层状的片状形貌, 但层厚比 g-C₃N₄ 要薄得多, 层面卷曲得多。磷酸在磷酸三聚氰胺中的自聚合可以使 P-g-C₃N₄ 形成卷曲纳米片, 如图 2(e)所示, C、N 和 P 元素的能谱图(EDS 图)表明 P 元素在 g-C₃N₄ 基体中分布均匀。

2.2.2 贵金属沉积

适量的贵金属如 Pt、Au、Ag 与 Pd 等沉积在催化剂表面上, 能很好的分离光生电子与空穴与降低还原反应的超电位, 从而有效地提高其催化剂活性^[28]。Nagajyothi 等^[29]采用简单的绿色化学方法成功地制备了 Ag/g-C₃N₄ 光催化剂, HR-TEM 和 XRD 结果表明, Ag/g-C₃N₄ 纳米粒子具有球形, 平均尺寸约为 6 nm, 并随机负载在 g-C₃N₄ 片上, 此外, Ag/g-C₃N₄ 纳米复

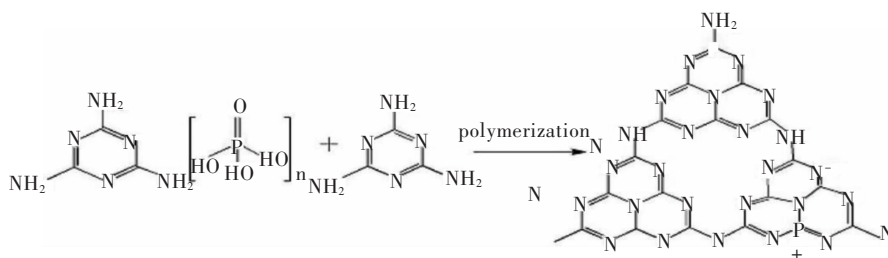
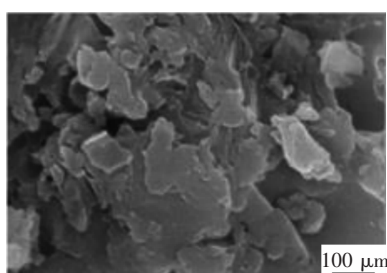
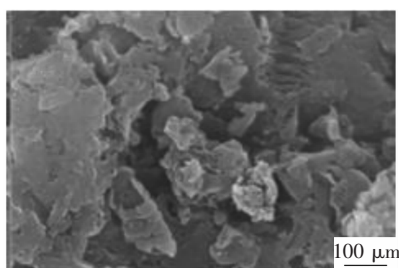


图 1 P-g-C₃N₄ 制备过程

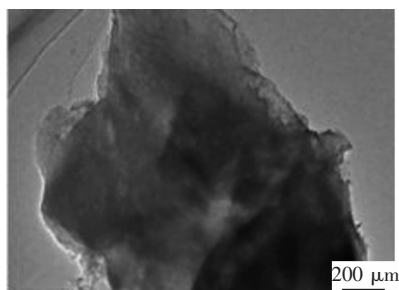
Fig. 1 The preparation process of P doped g-C₃N₄



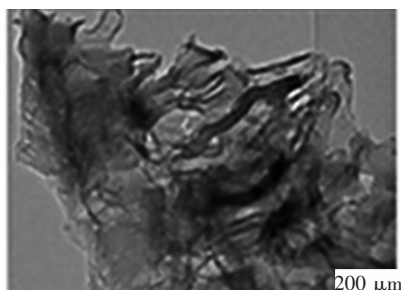
(a) g-C₃N₄ 的 SEM 图



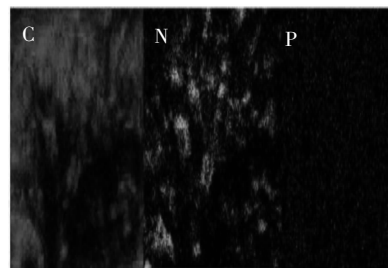
(b) P-C₃N₄-0.06 的 SEM 图



(c) g-C₃N₄ 的 TEM 图



(d) P-C₃N₄-0.06 的 TEM 图



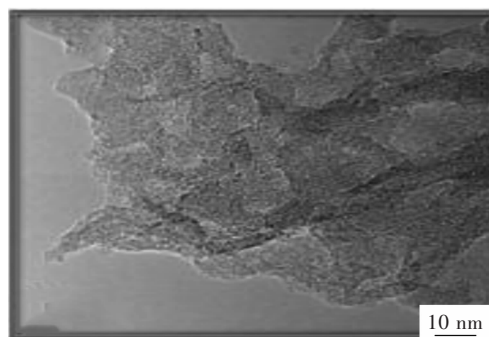
(e) 在 P-C₃N₄-0.06 中 C、N、P 的 EDS 元素分析

图 2 样品 g-C₃N₄、P-C₃N₄-0.06 扫描电镜与透射电镜图和 P-C₃N₄-0.06 的能谱图

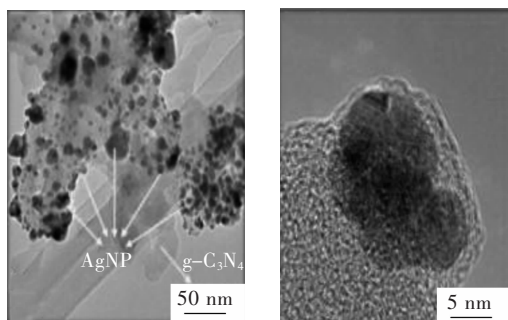
Fig. 2 SEM and TEM images of g-C₃N₄, P-C₃N₄-0.06 and EDS images of P-C₃N₄-0.06

合材料在紫外光照射下降解孔雀绿染料的光催化活性比原始的 g-C₃N₄ 高 2.5 倍。

如图 3(a)~图 3(c)给出了不同分辨率的 Ag/g-C₃N₄ 光催化剂的 HR-TEM 图像, Ag/g-C₃N₄ 光催化剂具有金属纳米颗粒修饰的片状 g-C₃N₄ 的组合形貌, g-C₃N₄ 片的表面如图 3(b)和(c)被球形的 Ag 纳米颗粒覆盖, 这些结果与尿素前驱体热聚合结合光沉积法得到的 g-C₃N₄(Ag/g-C₃N₄)相似, 这种复合结构有望产生协同效应, 包括提高电子转移速率, 减少空穴和电子在降解过程中的复合。



(a) g-C₃N₄ 的 HR-TEM 图



(b) Ag/g-C₃N₄ 的 HR-TEM 图 (c) Ag/g-C₃N₄ 的 HR-TEM 图

图 3 g-C₃N₄ 和 Ag/g-C₃N₄ 的高倍透射电镜图

Fig. 3 HR-TEM images of the g-C₃N₄ and Ag/g-C₃N₄ composite

2.2.3 与其他半导体复合形成异质结

与合适的半导体复合形成异质结可很好的分离光生电子与空穴, 提高 g-C₃N₄ 的光催化效率. Jiang 等^[30]采用一种简单的浸渍工艺成功地制备了 TiO₂ 空心球/g-C₃N₄(TOCN)层状结构复合材料, 所制备的 TOCN 复合材料在可见光照射下对罗丹明 B(RHB)的光催化降解性能明显优于 g-C₃N₄/TiO₂ 空心球和 TiO₂ 纳米粒子/g-C₃N₄ 复合物, 二氧化钛的形态效应和二氧化钛与 g-C₃N₄ 的协同作用, 显著提高了光催化性能。

2.2.4 共聚物改性

有机共聚反应会对产物的结构与性质产生影响. Li 等^[31]用甘氨酸与尿素共缩合合成 g-C₃N₄ 基聚合物

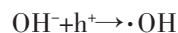
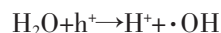
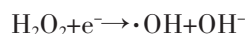
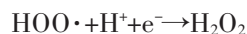
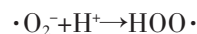
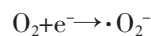
(CNU-G), 用于光催化析氢的研究. 与原始的 g-C₃N₄ 相比, 尿素直接热解得到的 CNU-G₅ 催化剂具有大幅度提高光催化产氢活性为 75 μmol/h, 这是 5 倍的原始 CNU. 增强的活性归因于较大的比表面积, 增强的光吸收和改善的电子输运能力. 为利用甘氨酸改性合成石墨碳氮化物催化剂提高光催化活性开辟了一条新途径。

3 g-C₃N₄ 基光催化剂的应用

3.1 g-C₃N₄ 基光催化剂在有机污染物降解的应用

3.1.1 苯酚的降解

Rosli 等^[32]以三聚氰胺为前驱体, 采用无表面活性剂浸渍法制备了一系列 ZnO 和 ZnO/g-C₃N₄ 光催化剂. 与纯 ZnO 相比, ZnO/g-C₃N₄ 光催化降解苯酚的效果与光诱导电荷载流子有效分离和高生成·OH 自由基有关. 在 ZnO 为 5 % (质量分数) 的条件下制备的 ZnO/g-C₃N₄ 光催化剂在模拟太阳光照射下的光催化活性最高, 此外, ZnO/g-C₃N₄ 光催化剂具有较高的稳定性, 重复使用 4 次, 光活性损失不大. ZnO/g-C₃N₄ 光催化活性的提高主要归因于 ZnO 与 g-C₃N₄ 的协同效应. 这项工作的发现可能为开发一种新型的环境净化光催化剂提供依据. 实验说明所有自由基 (·OH、·O₂⁻、h⁺) 参与了苯酚的光催化降解, 其中·OH 在苯酚的降解中起着比 h⁺和·O₂⁻更重要的作用. 其反应机理为:



Wang 等^[33]采用溶胶-凝胶法制备了具有可控超薄 g-C₃N₄ 层 (0 nm、1.0 nm、1.5 nm 和 3.0 nm) 的 g-C₃N₄@TiO₂ 核壳结构光催化剂, 壳层厚度为 1.0 nm 的 g-C₃N₄@TiO₂ 样品具有最高的可见光光催化降解苯酚活性, 比块状 g-C₃N₄ 高 7.2 倍. 采用 g-C₃N₄@TiO₂ 核壳型催化剂的苯酚去除率为 30 %, 与 g-C₃N₄ 和 TiO₂ 相比显著增加. ·O₂⁻ 被证实为主要氧化物种. 重复实验和循环实验结果表明, 在不产生二次污染、便于回收的情况下, 采用溶胶-凝胶法制备的 g-C₃N₄@TiO₂ 在核和壳层之间具有强的结合力, 有效地降低了光催化过程中块状 g-C₃N₄ 材料的溶解, 便于回收. 该

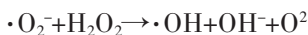
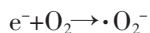
研究提出了一种新的催化概念,即层相关效应,为其它有机-无机核-壳结构光催化体系的设计提供了依据。

三聚氰胺由于其刚性和平面结构、多氢键和 π - π 堆积活性,可以通过自组装来构建功能超分子。一些研究人员通过加热三聚氰胺基的超分子,合成了具有明显增加比表面积的多孔 $g-C_3N_4$ 。该方法简单方便,不引入任何模板,不需要在孔隙形成过程中去除模板。Shi 等^[34]以三聚氰胺和 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HCl 或 HI 为原料,通过超分子聚集体的热缩聚反应,制备了多孔的 $g-C_3N_4$ 。以多种酸为模板,在三聚氰胺的缩合过程中形成多孔结构,制备的多孔 $g-C_3N_4$ 由于比表面积大、带电位变化,对 RHB 和苯酚的降解表现出明显的光催化性能。显然,本工作为制备多孔 $g-C_3N_4$ 材料提供了一种简便的方法,在环境治理和能源相关领域有着广泛的应用。

许多研究人员在制备 $g-C_3N_4$ 纳米结构方面付出了很大的努力,合成路线为热剥落和模板,但 Ding 等^[35]提出了一种利用在空气中氰尿酸和三聚氰胺热聚合制备 $g-C_3N_4$ 纳米片的简单方法。并对其进行了表征和研究,结果表明:在可见光作用下,反应 30 min, $g-C_3N_4$ 纳米片对苯酚的降解为 78.9%,比原始的 $g-C_3N_4$ 的降解速率快得多。 $g-C_3N_4$ 纳米片的比表面积为 $103.24\text{ m}^2/\text{g}$,远大于 $g-C_3N_4$ 的表面积,增大了材料与苯酚的接触面积,提高了光催化活性,突出了可持续无金属光催化剂在水净化中的潜在应用前景。

3.1.2 有机染料的降解

$g-C_3N_4$ 在可见光下主要通过光生空穴的氧化作用降解有机染料。Yu 等^[36]首次采用超高速微波加热法成功制备了类金字塔状的 $g-C_3N_4$ 阵列(PCNA),用综合分析技术对合成的 PCNA 进行了研究。其紫外可见光谱的吸收边位于近 450 nm 的可见光区,其带隙约为 2.76 eV,并对其降解 RHB 的光催化活性进行了评价。在可见光($\lambda > 420\text{ nm}$)照射下,PCNA 催化降解反应 30 min,水溶液中 RHB 的脱色率达到 99.5%,光降解速率为 $g-C_3N_4$ 的 10 倍,且连续 4 次循环后仍保持良好的光催化活性。其反应机理为:



Zhou 等^[37]以纳米金修饰的 SiO_2 纳米纤维(SiO_2 -Au)为载体,采用尿素粉和 SiO_2 -Au 的混合热处理工

艺,制备了石墨型氮化碳($g-C_3N_4$)基三元复合光催化剂($g-C_3N_4/SiO_2$ -Au)。比较研究表明, $g-C_3N_4/SiO_2$ -Au 在可见光下对 RHB 的光催化降解活性优于采用相同工艺制备的 $g-C_3N_4/SiO_2$ 。由于 SiO_2 载体的介孔结构,合成的 $g-C_3N_4/SiO_2$ -Au 具有良好的比表面积($365\text{ m}^2/\text{g}$)和孔容($0.43\text{ cm}^3/\text{g}$)。

此外,XPS 分析表明,在 $g-C_3N_4/SiO_2$ -Au 纳米纤维中,从 $g-C_3N_4$ 纳米层中的光诱导电子可能会迅速转移到 Au 纳米粒子。结果表明,在可见光照射下, $g-C_3N_4/SiO_2$ -Au 纳米纤维在 90 min 时对 RHB 的光催化降解活性(约为 99.8%)比 $g-C_3N_4/SiO_2$ 纳米纤维(63.9%)和 $g-C_3N_4$ (约为 44.5%)的光催化活性显著提高。上述实验结果和光电流密度的增强进一步表明,在 $g-C_3N_4/SiO_2$ 纳米纤维上修饰的 Au 纳米粒子在 $g-C_3N_4/SiO_2$ 纳米纤维中起到了重要的电子传导桥作用,促进了 $g-C_3N_4$ 光致电子空穴对的有效分离。此外, $g-C_3N_4/SiO_2$ -Au 纳米纤维具有超长的一维纳米结构,可以在不降低光催化活性的情况下易于回收利用。同时,预期具有较高光催化活性和稳定性的 $g-C_3N_4/SiO_2$ -Au 纳米纤维将大大促进其在工业应用中的应用,以消除废水中的污染物染料。

Jourshabani 等^[38]首次在一中材料中成功地将 3 种策略同时结合起来,包括硫掺杂、形成介孔结构和以低成本非贵金属形式沉积 Cu 元素,以修饰碳氮化物骨架的内外表面。为此,以硫脲为低成本前体, SiO_2 凝胶溶液为模板,采用热缩合法合成了含硫介孔石墨氮化碳(MCNS)材料。采用简易沉淀还原法制备了一系列 Cu 负载量(质量分数)为 4%~9% 的铜沉积的 MCNS(Cu/MCNS)。在优化的操作条件下,在 90 min 内,Cu 的较优负载量(质量分数)7%,相应的甲基橙(MO)降解率约为 100%。根据陷阱实验结果, h^+ 和 $\cdot O_2^-$ 自由基是 Cu/MCNS 催化剂上可见光下氧化 MO 的主要活性物种。表征结果表明,硫掺杂、介孔结构、特别是 Cu 纳米粒子在 MCNS 表面存在协同作用,提高了可见光捕获能力,延长了光生电子空穴对的寿命,显著地提高了光催化活性。光催化剂至少可以循环 4 次,但效率没有明显下降。并通过捕获实验对其光催化机理进行了详细的探讨。结果表明,Cu 纳米粒子可作为贵金属的一种经济的替代物,用于制备实际水处理用的真正光催化剂。

Miao 等^[39]将氧化石墨烯(GO)附着在 $g-C_3N_4$ 表面,再在 GO 片上原位生长 AgBr 纳米粒子,制备了一种优良的三元可见光全固体 Z-型 $g-C_3N_4/GO/AgBr$ 光催化异质结。 $g-C_3N_4/GO/AgBr$ 异质结具有良好的光催化降解 RHB 的效率,约为 P25、 $g-C_3N_4$ 、AgBr、

g-C₃N₄/GO 和 g-C₃N₄/AgBr 异质结的 17.5、7.9、3.5、4.0 和 2.2 倍. 表明 GO 的引入在很大程度上提高了系统的光催化性能, 因为 GO 作为 g-C₃N₄ 和 AgBr 之间的电荷传递桥梁. 此外, g-C₃N₄/GO/AgBr 的光催化性能在 4 次降解循环后略有下降, 表明该催化剂具有较高的稳定性. 光催化机理研究表明, h⁺和·O₂⁻是光催化过程中的主要活性物质. 石墨烯是一种二维碳片材料, 具有较大的比表面积和良好的电子导电性, 有利于电子传输, 提高光催化效率. 同时, 与贵金属相比, 石墨烯是一种成本相对较低的材料. 该方法有望应用于实际污染物的降解.

Guo 等^[40]以聚醚酰亚胺(PEI)为连接剂, 合成了聚醚酰亚胺-石墨氮化碳 (PEI-g-C₃N₄) 浮动光催化剂. XRD 和 XPS 分析表明, PEI 与 g-C₃N₄ 的相互作用不影响 g-C₃N₄ 的结构. FTIR、TEM 和理论结果表明, 长链 PEI 通过氢键作用将 g-C₃N₄ 颗粒结合在一起形成了 PEI-g-C₃N₄. 根据甲基橙(MO)的光降解结果, PEI 不能光降解 MO, 只是作为连接剂作用于 PEI-g-C₃N₄, 而 PEI-g-C₃N₄ 的光降解性能则是由 g-C₃N₄ 的贡献决定的. 总有机碳分析表明, 近 47 % 的有机碳经光降解后被转化为无机碳, 说明在光照射下, PEI-g-C₃N₄ 能同时破坏 MO 中的 N=N 键和芳香环. 在搅拌作用下, g-C₃N₄ 对 MO 的光降解效率 (91 %) 高于 PEI-g-C₃N₄ (80 %). 而 g-C₃N₄ 对 MO 的光降解效率 (37 %) 低于在无搅拌时的 PEI-g-C₃N₄ (55 %). 这是浮动光催化剂相对于粉末光催化剂的优点, 因为 PEI-g-C₃N₄ 在没有搅拌的情况下可以比 g-C₃N₄ 更多地利用太阳能. 当光催化技术用于处理诸如河流或湖泊之类的自然世界的水体中的污染时, 具有明显的优势.

Fu 等^[41]采用原位微乳液辅助还原和润湿浸渍法两步合成了一种新型的 MoS₂ 修饰的 g-C₃N₄/Ag 异质结构光催化剂. 在可见光照射下, 异质结构光催化剂对染料在水溶液中的降解具有优异的光催化活性和稳定性. 由于引入了 MoS₂ 量子点, 形成了具有较高电荷分离和转移效率的 Z-型 MoS₂ 量子点/g-C₃N₄/Ag 异质结, 并具有较强的氧化还原能力. MoS₂ 量子点/g-C₃N₄/Ag 混合光催化剂的光催化活性提高, 主要是由于可见光吸收增强、光生电荷载体的高效分离和 Z-方案体系的优点. 基于 g-C₃N₄ 的光催化体系有望成为一种具有广阔应用前景的可见光催化剂, 用于实际生活中难降解有机污染物废水的修复.

3.2 g-C₃N₄ 基光催化剂在光解水制氢中的应用

缩聚程度较高的 g-C₃N₄ (550 ℃) 的光谱带宽为 2.7 eV, 在可见光区有吸收, 远远高于水的理论分解

值. 另外, g-C₃N₄ 的带隙结构表明: 导带下端的电势低于 H⁺/H₂ 电对的电势, 而价带上端的电势高于 O₂/H₂O 电对的电势.

Dong 等^[42]采用两步简易化学沉淀法成功合成了一种新型双 Z-型 ZnO/ZnS/g-C₃N₄ 三元结构光催化剂, 三元 ZnO/ZnS/g-C₃N₄ 纳米复合材料表现出比表面积大 (约 76.2 m²/g), 它提供了丰富的活性位点. 在太阳光照射下水裂解 4 h, 三元材料具有最佳光催化 H₂ 产生 1205 μmol/g, 它表现出最高的光电流效应和最低的电荷转移电阻. 此外, g-C₃N₄ 使纳米复合材料在可见光区有效地吸收光. 这种新型的 ZnO/ZnS/g-C₃N₄ 纳米复合材料是一种很有前途的可见光产氢材料, 为其它 Z-型三元结构光催化剂的开发提供了灵感.

此外, 如图 4 在光照下, 电子被激发到导带(CB), 在 ZnO/ZnS/g-C₃N₄ 三元结构中, 分别在 g-C₃N₄、ZnS 和 ZnO 的价带(VB)中留下空穴. 电子从 ZnS 的导带转移到 g-C₃N₄ 的价带, 因此, ZnO 导带的电子跃迁到 ZnS 的价带, 导致电子在 g-C₃N₄ 的导带中积累, 而在 ZnO/ZnS/g-C₃N₄ 纳米复合材料的价带中则积累了空穴. 因此, ZnO 的价带中的空穴比 OH⁻/OH (2.38 eV) 具有更多的正电势 (2.87 eV), 而 g-C₃N₄ 的导带中的累积电子比 O₂/·O₂⁻ (-0.33 eV) 具有更多的负电位 (-1.13 eV), 这样, MB 就可以被有效地分解, 并且 g-C₃N₄ 导带中积累的电子与 H⁺结合生成氢气. 极性半导体 g-C₃N₄ 的导带电势比标准 H⁺/H₂ 的氧化还原电势更负, 这是产氢的最重要条件.

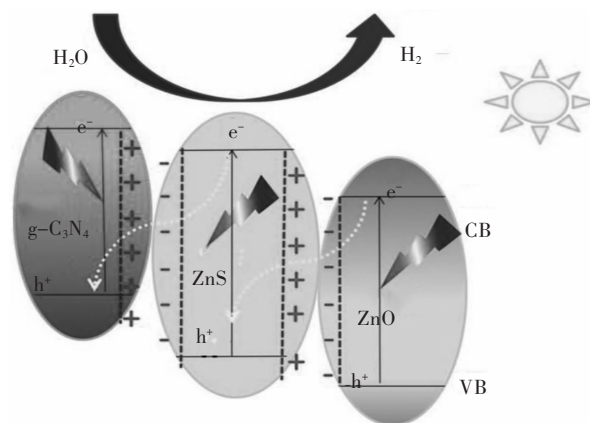


图4 ZnO/ZnS/g-C₃N₄ 三元结构光催化制氢原理
Fig. 4 Schematic illustration of photocatalytic H₂ production over ZnO/ZnS/ g-C₃N₄ ternary structure

Zhang 等^[43]用水热法合成高效掺氧多孔 g-C₃N₄ 光催化制氢催化剂. 均相超分子组装保证了三聚氰胺与其水解产物氰尿酸的充分结合, 为均匀的纳米孔和 O 掺杂的 g-C₃N₄ 三维网络提供了有序的平面超分子前驱体, 该方法同时引入了多孔结构和 g-C₃N₄ 中的

杂原子(氧)掺杂来调节其活性中心和电子结构,以增强捕光、润湿性、电荷分离和转移. 结果表明,所制备的 $g-C_3N_4$ 催化剂与块状 $g-C_3N_4$ 相比,其析氢活性提高了 11.3 倍(表观量子效率在 420 nm 处). 通过均匀超分子配合物的形成,设计多孔结构和杂原子掺杂,为开发新型可见光驱动制氢光催化剂提供了一条途径.

此外,与传统模板法相比,超分子预组织法通过将单体组装成超分子结构,可以方便地控制结构. 通过煅烧,氢键的去除可以获得更高的自由度,生成组织良好的三维多孔网络,而不需要任何外部模板,随着对形貌的良好控制,超分子复合策略也提供了通过掺杂合适的杂原子来调整电子结构的机会.

Shao 等^[44]通过简单的煅烧提高了 $g-C_3N_4$ 的光催化性能,合成了一种由二维碳化钛(Ti_2C)和 $g-C_3N_4$ 组成的新型光催化剂,观察到由于 Ti_2C 与 $g-C_3N_4$ 的有效协同作用,大大增强了水的分解活性,较优载量为 0.4 %(质量分数)左右. 最高产氢率为 47.5 $\mu\text{mol/h}$,它是使用纯 $g-C_3N_4$ 的情况下的 14.4 倍,进一步表明, $Ti_2C/g-C_3N_4$ 具有较高的稳定性和良好的重现性,由于 Ti_2C 和 $g-C_3N_4$ 都具有成本低、含量高、无毒等优点,有望成为大规模应用的光催化剂. 其中, Ti_2C 与 $g-C_3N_4$ 的重量比(质量分数)约为 0.1 %、0.2 %、0.4 %、0.8 %和 1.0 %,标记为 $TiCN-x$,其中 x ($x=0.1、0.2、0.4、0.8$ 和 1.0). 表 1 所列为一些典型 $g-C_3N_4$ 基半导体光催化剂产氢能力.

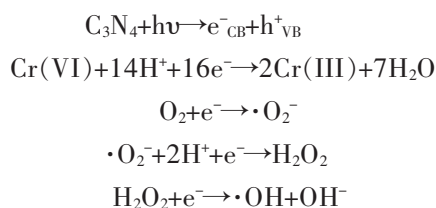
表 1 典型 $g-C_3N_4$ 基半导体光催化剂产氢能力

Table 1 Hydrogen producing performance of typical $g-C_3N_4$ based semiconductor photocatalyst

$g-C_3N_4$ 基光催化剂	合成方法	光催化实验	光催化活性	参考文献
$Co_{0.2}Cd_{0.8}S/g-C_3N_4$ 纳米复合材料	一步水热法	300 W 氙灯(加滤光片 $\lambda>400\text{ nm}$), 20 mg 光催化剂加入 100 mL 水中	$Co_{0.2}Cd_{0.8}S/g-C_3N_4$ 纳米复合材料 5 h 较优产氢 177.5 mmol/g, 分别约是 CdS 和 $Co_{0.2}Cd_{0.8}S$ 的 7.85 和 1.85 倍	[45]
AuPd 双金属纳米粒子改性超薄 $g-C_3N_4$ 纳米材料	光化学沉积-沉淀法和氢还原法	300 W 氙灯(加滤光片 $\lambda>400\text{ nm}$), 50 mg 光催化剂加入 100 mL 水中	1.0 wt% AuPd/ $g-C_3N_4$ 表现较优光催化产氢速率为 107 $\mu\text{mol/h}$	[46]
$ZnIn_2S_4/g-C_3N_4$ 复合光催化剂	微波辅助法	300 W 氙灯(加滤光片 $\lambda>400\text{ nm}$), 50 mg 催化剂加入 100 mL 水中	$ZnIn_2S_4/20\text{ wt}\%g-C_3N_4$ 光催化产氢速率高达 387 mol/h, 比单个 $ZnIn_2S_4$ 和 $g-C_3N_4$ 更高	[47]
非晶态碳和 $g-C_3N_4$ 组成的新型复合材料	一步热缩合	350 W 氙灯(加滤光片 $\lambda>400\text{ nm}$), 50 mg 催化剂加入 80 mL 水中	复合材料较优光催化产氢速率为 212.8 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$, 比单纯的 $g-C_3N_4$ 大 10 倍	[48]
三维超薄多孔 N 掺杂 $g-C_3N_4$	水热预处理的路线	300 W 氙灯(加滤光片 $\lambda>400\text{ nm}$), 50 mg 催化剂加入 100 mL 水中	光催化产氢活性 3 579 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ 约为单纯的 $g-C_3N_4$ 的 23 倍	[49]
$g-C_3N_4$ 纳米片	利用 IPA 进行热氧化蚀刻工艺	300 W 氙灯(加滤光片 $\lambda>400\text{ nm}$), 100 mg 催化剂加入 20 mL 水中	光催化产氢活性是没有 IPA 的 $g-C_3N_4$ 纳米片的三倍	[50]
可见光活性的 $CdS@g-C_3N_4$ 光催化剂	化学吸附法	350 W 氙灯(加滤光片 $\lambda>400\text{ nm}$), 300 mg 催化剂加入 100 mL 水中	在杂化复合材料中, $g-C_3N_4$ 的含量为 3 %时, $CdS@g-C_3N_4$ 的产氢速率分别是纯 CdS 和块状 $g-C_3N_4$ 的 2.5 和 2.2 倍	[51]
C- $TiO_2@g-C_3N_4$ (TCN)核壳空心纳米微球	原位生长法	300 W 氙灯(加滤光片 $\lambda>400\text{ nm}$), 10 mg 的催化剂加入 40 mL 水中	TCN-2 光催化剂(初始尿素和 C- TiO_2 的重量比为 2:1)显示了最高的产氢速率为 35.6 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, 是 C- TiO_2 和 $g-C_3N_4$ 的 22.7 和 10.5 倍	[52]
$g-C_3N_4/Pt/GO$	液相声化学方法	300 W 氙灯(加滤光片 $\lambda>400\text{ nm}$), 50 mg 催化剂加入 100 mL 水中	$g-C_3N_4/Pt/GO$ 在较优条件下产氢速率为 3.82 $\text{mmolg}^{-1}\text{h}^{-1}$ 分别是 $g-C_3N_4/Pt$ 和 GO/Pt 的 2.1 和 7.7 倍	[53]
多孔 $MoS_2/g-C_3N_4$	体积掺杂法	300 W 氙灯(加滤光片 $\lambda>400\text{ nm}$), 200 mg 催化剂加入 90 mL 水中	最佳产氢速率为 1 640 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	[54]
$g-C_3N_4$ 纳米片/二氧化钛纳米粒子异质结	溶胶-凝胶法结合煅烧工艺	300 W 氙灯(加滤光片 $\lambda>400\text{ nm}$), 50 mg 催化剂加入 100 mL 水中	产氢速率为 40 $\mu\text{mol/g}$, 是纯 $g-C_3N_4$ 纳米片的 2.7 倍	[55]

3.3 g-C₃N₄基光催化剂在还原六价铬中的应用

Zhang 等^[56]做出的一种无金属片状石墨烯/C₃N₄/碳点 (GR/C₃N₄/CDots) 三元异质结构物质, 对污染物的降解具有有效的可见光催化作用. 通过一种方便的水热方法, 大尺寸的 GR 纳米片可以作为 C₃N₄ 纳米片单分散的基材, 然后将少量的 CDots (1% (质量分数), 2~5 nm) 负载到异质结构上, 显著提高可见光驱动的光氧化还原性能. 催化剂的催化性能, 包括有机污染物的氧化 (RHB, 96.0%) 和重金属的还原 [Cr(VI), 83.6%]. GR/C₃N₄/CDots 异质结构的优良催化性能主要归因于异质结间的界面接触, 增加了比表面积, 增强了 GR 和 CDots 碳材料的光吸附, 特别是 C₃N₄ 与碳材料 (GR 和 CDots) 之间的协同作用加速电子/空穴分离, 使 GR/C₃N₄/CDots 的光氧化还原性能明显增强, 有机污染物与重金属的协同效应也促进了 GR/C₃N₄/CDots 的高效性能, 其中 ·OH 和 ·O₂⁻ 是光氧化还原反应中的主要活性物种, 这种无金属异质结构在循环实验中表现出良好的光稳定性. 其反应机理为:

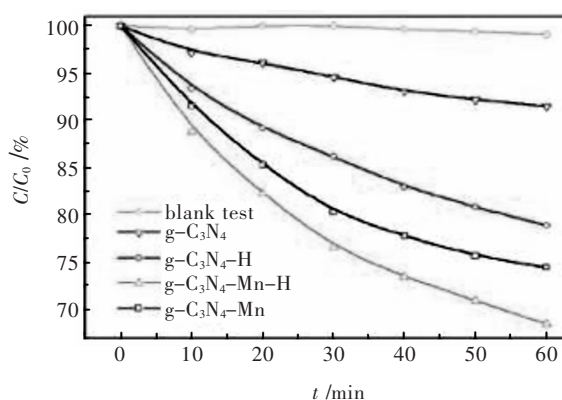


Wang 等^[57]采用煅烧回流法合成了多孔 Mn 掺杂的 g-C₃N₄ 光催化剂. 在 Cr(VI) 和有机污染物的混合体系中, 制备的 g-C₃N₄ 在可见光下表现出较高的光催化降解活性. 尤其是 Cr(VI) 还原的光催化活性从 9.5% 提高到 76.5%, 而 RHB 的光催化活性从 15.3% 提高到 88.9%. 在第 7 次降解过程中, 多孔 Mn 掺杂 g-C₃N₄ 仍然保持了较高的混合污染物降解效率.

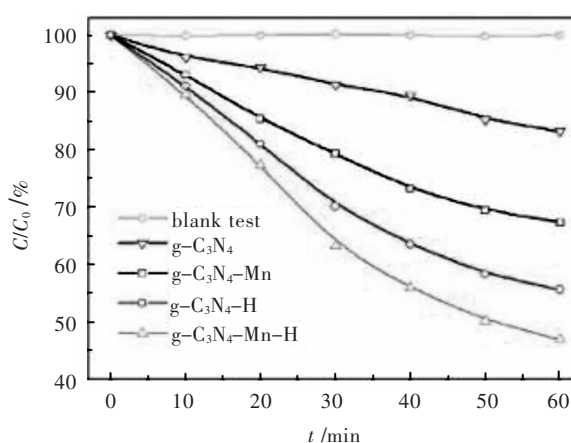
此外, 通过 ESR 测试和 UV-vis 测试, 发现了光反应过程中活性氧的种类和中间体. 这一工作对合理设计光催化剂, 为研究光催化机理提供了有益的启示. 光致电子和空穴在光照射下可以转移到催化剂表面, 表面的光生空穴可以参与吸附的 RHB 分子的氧化过程. 同时, 光产生的电子不仅直接转移到 Cr(VI) 中形成低价态铬, 但也可以通过溶解氧转换成 ·O₂⁻, 与 H⁺ 离子结合后, ·O₂⁻ 自由基可产生 ·OH 和 H₂O₂. 它们都参与了有机物的氧化. 但是, 同时存在的 H₂O₂ 不可避免地将 Cr 的低价态氧化为 Cr(VI). 值得注意的是, 光生空穴和各种活性氧化物, 包括

H₂O₂、·OH 和 ·O₂⁻, 可以有效地被 RHB 降解所消耗, RHB 光敏化在共存体系中起着积极和显著的协同光催化作用. 这些结果可为进一步了解 Cr(VI) 还原和 RHB 氧化在 g-C₃N₄ 催化剂上的协同作用提供一些启示.

此外, 图 5(a) 显示 Cr(VI) 还原在可见光下的光催化活性, 改性后 g-C₃N₄ 样品的降解速率均优于原始样品 g-C₃N₄, 而 g-C₃N₄-Mn-H 样品的光催化还原率最高, 与其比表面积变化基本一致. 图 5(b) 为 RHB 降解, 酸性处理的 g-C₃N₄ 的光催化活性也高于原始样品 g-C₃N₄, 说明酸性处理提高了催化剂的光催化活性.



(a) 不同样品还原 Cr(VI) (100 mL, 15 mg/L) 的比较



(b) 不同样品降解 RHB (100 mL, 10 mg/L) 的比较

图 5 各样品在可见光照射下的光催化活性

Fig.5 Photocatalytic activity diagrams of samples under visible light

众所周知, 半导体的氧化还原能力也是其应用的关键, 尽管异质结促进了电荷分离, 但与其单组分相比, 它将降低异质结构半导体的氧化还原能力. 近几十年来, Z-型异质结不仅抑制了电荷的复合, 而且保持了其组分的氧化还原能力, 因而引起了人们的

广泛关注. 在 Z-型光催化剂中, 电荷转移主要是通过界面缺陷和 Z-型桥(金属, 如 Au 和 Ag)进行的. 由于金属的导电性较好, 电子通过 Z-方案桥的传递比通过缺陷界面的电子转移更有效.

Feng 等^[58]采用溶剂热法和原位氧化刻蚀法制备了具有核壳结构的 Z-方案 Bi@BiOCl/g-C₃N₄, 并通过一系列表征技术, 证明了其成功的合成, 其亲密的界面促进了电荷的传递, 此外, 这种 Z-型电子转移可以保持单组分的氧化还原能力, 促进活性自由基的产生, 而且核壳结构保护了金属 Bi 不受腐蚀, 通过这些协同效应, Bi@BiOCl/g-C₃N₄ 在模拟太阳光照射下对有机污染物降解和 Cr(VI) 还原具有较高的光催化活性和稳定性. 在 Bi@BiOCl/g-C₃N₄ 中, 其光生电子和空穴的氧化还原电位高, 这是由 Bi@BiOCl/g-C₃N₄ 中的 Z-型光诱导电荷转移引起的. 此外, 金属 Bi 还在 Bi@BiOCl/g-C₃N₄ 中充当 Z-型桥, 说明了 Z-型核壳结构光催化剂在降解有机污染物和还原重金属离子方面的应用前景.

4 结论与展望

石墨化氮化碳(g-C₃N₄)由于其可见光吸收带窄、成本低、性能好、稳定性好等优点, 使它成为一系列反应的可见光活性光催化剂, 更重要的是, 物质只有两个地球上丰富的元素: 碳和氮, 这表明它可以很容易地以较低的成本制备. 此外, 它的聚合性质允许通过分子水平修饰和表面工程来控制表面化学, g-C₃N₄ 独特的上述特性使其成为一种非常有应用前景的光催化剂, 在 g-C₃N₄ 基光催化方面, 已取得了巨大的成果. 然而, 原始的 g-C₃N₄ 由于其有限的可见光捕获能力、电荷载流子的易重组和低的比表面积, 其光催化效率仍不理想, 达到实际工业大规模应用还有一段距离.

综上, g-C₃N₄ 基光催化剂未来的研究重点: ①发掘 g-C₃N₄ 基光催化剂更多方面的应用; ②寻找新型的节能、高效的合成 g-C₃N₄ 的方法; ③用软模板法或无模板法这种简单环保的方法来制备具有规整孔结构的介孔 g-C₃N₄; ④用掺杂、复合或沉积等方法来调控 g-C₃N₄ 基光催化剂的能带结构, 提高其催化活性和对不同催化反应体系的适用性; ⑤寻找 g-C₃N₄ 新的复合材料和改性方法并深入探讨 g-C₃N₄ 基光催化剂的反应机理.

参考文献:

- [1] 陈建钊, 薛霜霜, 余长林. 稀土在非 TiO₂ 光催化剂的改性研究[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(1): 99-105.
- [2] 余长林, 操芳芳, 李鑫. 纳米 BiOI 的稳定性、结构及光催化性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(4): 86-91.
- [3] 薛霜霜, 何洪波, 吴榛, 等. 研磨-焙烧法制备 BiOI/BiOBr 异质结光催化剂及其光催化性能[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(1): 86-93.
- [4] 刘仁月, 吴榛, 白羽, 等. 微米球光催化剂在环境净化及能源转化的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(6): 62-72.
- [5] 余长林, 杨凯. 异质结构的复合光催化材料的研究新进展 [J]. 有色金属科学与工程, 2010, 1(2): 16-21.
- [6] 白羽, 吴榛, 刘仁月, 等. 花状 Pt/Bi₂WO₆ 微米晶合成、表征及其高可见光催化性能[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(2): 60-66.
- [7] 黄瑞宇, 罗旭燕, 赵东方, 等. 银掺杂二氧化钛及其光催化性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(2): 67-72.
- [8] DU H, LIU Y N, SHEN C C, et al. Nanoheterostructured photocatalysts for improving photocatalytic hydrogen production[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(8): 1295-1306.
- [9] 祝萌, 杨德玉, 唐梦泽, 等. 改性 Al₂O₃ 催化材料制备及对亚甲基蓝微波降解性能研究[J]. 沈阳师范大学学报, 2012, 30(4): 534-537.
- [10] 周庆芳, 吕生华, 崔亚亚. 二氧化钛/氧化石墨烯纳米复合材料光催化还原六价铬[J]. 陕西科技大学学报, 2015, 33(4): 51-55.
- [11] 李文杰. FeOOH 催化降解苯酚的性能研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(4): 92-94.
- [12] 田坚, 刘珍, 魏龙福, 等. 可见光驱动的核心壳结构 Ag₂S@Ag₂CO₃ 催化剂及其对污染物的降解性能[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(6): 23-35.
- [13] 钟利丹, 付晓娟. 石墨相氮化碳的研究进展 [J]. 内蒙古石油化工, 2017(6): 24-25.
- [14] 吴丹, 王椰, 李梦瑶, 等. 石墨相氮化碳复合光催化剂的制备及其光催化性能的研究进展[J]. 当代化工研究, 2017(3): 124-125.
- [15] 张金水, 王博, 王心晨. 石墨相氮化碳的化学合成及应用[J]. 物理化学学报, 2013(9): 1865-1876.
- [16] ZHU B C, XIA P F, LI Y, et al. Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-C₃N₄ / Ag₂WO₄ photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2017, 391: 175-183.
- [17] WANG Y X, WANG H, CHEN F Y, et al. Facile synthesis of oxygen doped carbon nitride hollow microsphere for photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 417-425.
- [18] KHABASHESKU V N, ZIMMERMAN J L, MARGRAVE J L. Powder synthesis and characterization of amorphous carbon nitride[J]. Journal of Chemistry of Materials, 2000, 12(11): 3264-3270.
- [19] 陈秋丽, 彭富昌, 刘双, 等. 类石墨相 C₃N₄ 光催化剂的制备及改性研究进展[J]. 化工技术与开发, 2017, 46(9): 25-29.
- [20] FU Q, JIU J T, CAI K, et al. Attempt to deposit carbon nitride

- films by electrodeposition from an organic liquid[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1693.
- [21] 范乾靖, 刘建军, 于迎春, 等. 新型非金属光催化剂—石墨型氮化碳的研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(5): 76–78.
- [22] 李梅, 张胜波, 刘晓, 等. 硬模板法制备聚合物半导体氮化碳[J]. *高校化学工程学报*, 2017, 31(4): 749–762.
- [23] CHEN D M, YANG J J, DING H, et al. Synthesis of nanoporous carbon nitride using calcium carbonate as templates with enhanced visible–light photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 391: 384–391.
- [24] 王艳环, 郭强, 姜涛, 等. 介孔石墨相氮化碳制备及其催化应用研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(11): 2693–2700.
- [25] SHEN W Z, REN L W, ZHOU H, et al. Facile one-pot synthesis of bimodal mesoporous carbon nitride and its function as a lipase immobilization support[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(11): 3890–3894.
- [26] 何洪波, 薛霜霜, 余长林. 钨基半导体光催化剂研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2015, 6(5): 32–39.
- [27] LIU S, ZHU H L, YAO W Q, et al. One step synthesis of P-doped g-C₃N₄ with the enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 309–315.
- [28] 张金龙, 陈锋, 田宝柱, 等. 光催化[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2012.
- [29] NAGAJYOTHI P C, PANDURANGAN M, VATTIKUTI S V P, et al. Enhanced photocatalytic activity of Ag/g-C₃N₄ composite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 188: 228–237.
- [30] JIANG Y H, LI F, LIU Y, et al. Construction of TiO₂ hollow nanosphere/g-C₃N₄ composites with superior visible–light photocatalytic activity and mechanism insight[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 41: 130–140.
- [31] LI G S, SHI J L, ZHANG G G, et al. The facile synthesis of graphitic carbon nitride from amino acid and urea for photocatalytic H₂ production[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, 43(9): 5137–5152.
- [32] ROSLI N I M, LAM S M, SIN J C, et al. Photocatalytic performance of ZnO/g-C₃N₄ for removal of phenol under simulated sunlight irradiation[J]. *Environmental Engineering*, 2018, 144(2): 26–30.
- [33] WANG Y Y, YANG W J, CHEN X J, et al. Photocatalytic activity enhancement of core-shell structure g-C₃N₄@TiO₂ via controlled ultrathin g-C₃N₄ layer[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 337–347.
- [34] SHI L, WANG F X, LIANG L, et al. In site acid template induced facile synthesis of porous graphitic carbon nitride with enhanced visible–light photocatalytic activity[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 89: 129–132.
- [35] DING W, LIU S Q, HE Z, et al. One–step synthesis of graphitic carbon nitride nanosheets for efficient catalysis of phenol removal under visible light[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(10): 1711–1718.
- [36] YU Y Z, WANG C C, LUO L H, et al. An environment–friendly route to synthesize pyramid–like g-C₃N₄ arrays for efficient degradation of rhodamine B under visible–light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1869–1877.
- [37] ZHOU X J, ZHANG G, SHAO C L, et al. Fabrication of g-C₃N₄/SiO₂–Au composite nanofibers with enhanced visible photocatalytic activity[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(17): 15699–15707.
- [38] JOURSHABANI M, SHARIATINIA Z, BADIEI A. Sulfur–Doped mesoporous carbon nitride decorated with Cu particles for efficient photocatalytic degradation under visible–light irradiation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(35): 19239–19253.
- [39] MIAO X L, SHEN X P, WU J J, et al. Fabrication of an all solid Z–scheme photocatalyst g-C₃N₄/GO/AgBr with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 539: 104–113.
- [40] GUO Y, WANG R X, WANG P F, et al. Developing polyetherimide/graphitic carbon nitride floating photocatalyst with good photodegradation performance of methyl orange under light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2017, 179: 84–91.
- [41] FU Y H, LIANG W, GUO J Q, et al. MoS₂ quantum dots decorated g-C₃N₄/Ag heterostructures for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 234–242.
- [42] DONG Z F, WU Y, THIRUGANAM N, et al. Double Z–scheme ZnO/ZnS/g-C₃N₄ ternary structure for efficient photocatalytic H₂ production[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 293–300.
- [43] ZHANG J W, GONG S, MAHMOOD N, et al. Oxygen–doped nanoporous carbon nitride via water–based homogeneous supramolecular assembly for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 9–16.
- [44] SHAO M M, SHAO Y F, CHAI J W, et al. Synergistic effect of 2D Ti₂C and g-C₃N₄ for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(32): 16748–16756.
- [45] FANG X Y, SONG J L, PU T T, et al. Graphitic carbon nitride–stabilized CdS@CoS nanorods: An efficient visible–light–driven photocatalyst for hydrogen evolution with enhanced photo–corrosion resistance[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(47): 28183–28192.
- [46] HAN C C, GAO Y Q, LIU S, et al. Facile synthesis of AuPd/g-C₃N₄ nanocomposite: An effective strategy to enhance photocatalytic hydrogen evolution activity[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(36): 22765–22775.
- [47] DING N, ZHANG L S, ZHANG H Y, et al. Microwave–assisted synthesis of ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 100: 173–177.
- [48] XU Q L, CHENG B, YU J G, et al. Making co–condensed amorphous carbon/g-C₃N₄ composites with improved visible–light photocatalytic H₂–production performance using Pt as cocatalyst[J]. *Carbon*, 2017, 18: 241–249.

- [49] TIAN N, ZHANG Y H, LI X W, et al. Precursor-reforming protocol to 3D mesoporous g-C₃N₄ established by ultrathin self-doped nanosheets for superior hydrogen evolution[J]. Nano Energy, 2017, 38: 72–81.
- [50] SUN H, ZHOU X Z, ZHANG H Z, et al. An efficient exfoliation method to obtain graphitic carbon nitride nanosheets with superior visible-light photocatalytic activity[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(12): 7930–7937.
- [51] LIU L, HU P R, CUI W Q, et al. Increased photocatalytic hydrogen evolution and stability over nano-sheet g-C₃N₄ hybridized CdS core@shell structure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(27): 17435–17445.
- [52] ZOU Y J, SHI J W, MA D D, et al. In situ synthesis of C-doped TiO₂@g-C₃N₄ core-shell hollow nanospheres with enhanced visible-light photocatalytic activity for H₂ evolution[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 332: 435–444.
- [53] WANG P, GUAN Z J, LI Q Y, et al. Efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production from water by using Eosin Y-sensitized novel g-C₃N₄/Pt/GO composites[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(1): 774–786.
- [54] CAO Y Z, GAO Q, LI Q, et al. Synthesis of 3D porous MoS₂/g-C₃N₄ heterojunction as a high efficiency photocatalyst for boosting H₂ evolution activity[J]. RSC Advances, 2017, 7(65): 40727–40733.
- [55] ZHANG H, LIU F, WU H, et al. In situ synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ heterostructures with enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light[J]. RSC Advances, 2017, 7(64): 40327–40333.
- [56] ZHANG F W, WEN Q J, HONG M Z, et al. Efficient and sustainable metal-free GR/C₃N₄/CDots ternary heterostructures for versatile visible-light-driven photoredox applications: Toward synergistic interaction of carbon materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 593–603.
- [57] WANG J H, CUI C X, LI Y, et al. Porous Mn doped g-C₃N₄ photocatalysts for enhanced synergetic degradation under visible-light illumination[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 339: 43–53.
- [58] FENG W H, FANG J Z, ZHOU G Y, et al. Rationally designed Bi@BiOCl/g-C₃N₄ heterostructure with exceptional solar-driven photocatalytic activity[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2017, 434: 69–79.

(上接第 4 页)

- [12] 李洪桂, 赵中伟. 钨冶金强碱性阴离子交换过程的某些问题的理论分析[J]. 中国钨业, 2010, 25(5): 35–39.
- [13] 孙培梅, 谢武明, 霍广生. Na₂WO₄ 溶液中阴离子的存在对钨交换容量的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2001, 23(2): 1–3.
- [14] 何立新, 李洪桂, 任鸿九. 离子交换法处理钨矿物原料苏打压煮母液的研究[J]. 中南工业大学学报, 1995, 26(6): 761–765.
- [15] 谢武明. 钨冶炼离子交换基础理论及工艺研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 2001.
- [16] 杭健, 高若柳. 硫氰酸盐比色法测定钨的改进[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 226–229.
- [17] FOO K Y, HAMEED B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1): 2–10.
- [18] LIU Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated?[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2009, 54(7): 1981–1985.
- [19] SHEHA R R, EL-ZAHHAR A A. Synthesis of some ferromagnetic composite resins and their metal removal characteristics in aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 795–803.
- [20] 党晓娥, 吕军, 周军, 等. 201×7 树脂对 Fe(CN)₆⁴⁻ 吸附的热力学与动力学[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(7): 861–866.
- [21] 徐迎春, 姜萍. 关于提高 201×7 型树脂对钨交换容量的研究[J]. 中国钨业, 2000, 15(3): 36–37.
- [22] 朱晓萍. 201×7 树脂在钨冶炼中的应用研究[J]. 云南冶金, 2013, 42(4): 26–29.