

氧掺杂石墨相碳化氮的制备研究进展*

王正昊¹, 罗才武^{1,2,3}, 彭怀德¹, 丁松松¹, 李全欢¹, 彭登林¹

(1 南华大学资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421000; 2 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 3 福建省清洁能源材料重点实验室, 龙岩学院, 福建 龙岩 364012)

摘要: 石墨相碳化氮是一种非金属光催化剂, 近年来已成为重要的研究热点。但是, 在可见光下其催化性能较差, 严重地制约着其应用。在石墨相碳化氮基础上掺杂氧, 可以显著地改变其结构和性能。目前为止, 关于氧掺杂石墨相碳化氮的研究, 主要体现在它的制备方法上。综述了氧掺杂石墨相碳化氮的制备方法情况, 重点指出了其制备方法的优缺点, 展望了其未来发展的方向。

关键词: 石墨相; 碳化氮; 光催化剂; 制氢

中图分类号: O6-1

文献标志码: A

文章编号: 1001-9677(2020)11-0009-03

Advanced Progress on the Preparation of Oxygen Doped Graphitic Carbon Nitride*

WANG Zheng-hao¹, LUO Cai-wu^{1,2,3}, PENG Huai-de¹, DING Song-song¹, LI Quan-huan¹, PENG Deng-lin¹

(1 School of Resource Environmental and Safety Engineering, University of South China, Hunan Hengyang 421000;

2 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085;

3 Fujian Provincial Key Laboratory of Clean Energy Materials, Longyan University, Fujian Longyan 364012, China)

Abstract: Graphitic carbon nitride is a promising non-metal photocatalyst, which has been greatly paid attention by lots of researchers in recent years. However, its low catalytic performance under visible illumination seriously restrict the application. By introducing oxygen into graphitic carbon nitride, the structure and catalytic performance of graphitic carbon nitride can be significantly altered. Until now, the synthesis methods of oxygen doped graphitic carbon nitride are extensively investigated. The synthesis of oxygen doped graphitic carbon nitride was introduced, and their advantages and disadvantages were pointed out. Finally, the trend of oxygen doped graphitic carbon nitride in the future was proposed.

Key words: graphitic; carbon nitride; photocatalyst; hydrogen manufacturing

石墨相碳化氮(简称为 $g-C_3N_4$) 是一种非金属元素的半导体, 具有抗酸/碱性强、成本低、绿色环保等优点。此外, 这种半导体还在可见光下拥有光催化功能。因此, 它受到了许多研究者的高度关注。然而, 它自身存在诸多的共性问题, 如比表面积低、光生电子-空穴对复合速率快等, 严重制约了其工业化的应用。为了解决这些问题, 掺杂外来非金属元素是一种行之有效的策略。在常见的外来非金属元素(包括 B、O、F、S、P 等)中, O 掺杂 $g-C_3N_4$ 最具有优势, 拥有来源丰富、价格低廉、易制备等优点。更重要的是, O 能起着裁剪的作用, 无论对材料的本身结构调控还是其应用均有着重要的影响^[1-12]。例如, 原位 O 裁剪 $g-C_3N_4$ 能增加比表面积或调变形貌; 减少禁带能量宽度, 增加对光的吸收等等。近几年来, 虽然 O 掺杂 $g-C_3N_4$ (简称为 $O/g-C_3N_4$) 的研究成果比较多, 但是其纷繁复杂, 有必要及时系统地进行综述。本文依据制备方法中所处的介质不同, 将它分为液相法^[1-10]、气相法^[11]和固相法^[12]。通过对这些方法的重点综述, 为 $g-C_3N_4$ 研究提供一定的参考。

1 液相法

液相法是目前为止合成 $O/g-C_3N_4$ 使用最普遍的方法。按照氧化方式分为原位氧化和后处理氧化(相对 $g-C_3N_4$ 前驱物而言)。依据氧源的种类不同又分为如下几种: (1) 单一氧化剂如双氧水^[1-3]、浓硝酸^[4]等; (2) 混合型氧化剂如浓硫酸/高锰酸钾^[5]等; (3) 水^[7-10]。当选择不同氧源时, 对 $O/g-C_3N_4$ 的结构和性能都有着较大的差异。

1.1 双氧水

基于具有氧化性、毒性小、副产物少等优点, 双氧水成为液相法中使用最多的氧化剂, 为此研究者们对其制备及其应用进行了较为广泛地探索, 并取得了一批研究成果。例如, 2012 年 Li 等^[1]第一次将 H_2O_2 应用于合成 $O/g-C_3N_4$ 。具体做法是将 $g-C_3N_4$ 投入到 H_2O_2 溶液中, 在 140 °C 下水热处理 10 h, 即制得所需的催化剂。表征结果揭示 O 已掺入到 $g-C_3N_4$ 的骨架中。由于 O 原子比 N 原子多一个电子, 当 N 被 O 取代之后, $O/g-$

* 基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51978648); 湖南省自然科学基金(2018JJ3427); 中国博士后科学基金(2019M660824); 福建省清洁能源材料重点实验室开放基金(QJNY-201802); 2017 年湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目(346)。

通讯作者: 罗才武(1983-), 讲师, 博士(后), 硕士生导师, 研究方向: 纳米材料的制备与应用。

C_3N_4 拥有一些多余的电子。随后, 这些电子又重新分布到最邻近的碳原子上。同时, $g-C_3N_4$ 的大 π 键也会发生局部脱域, 从而形成缺陷位的 $g-C_3N_4$ 。在光降解亚甲基蓝和制氢反应中, 通过对照实验发现其催化活性有着明显地提高。Liu 等^[2] 也采用类似的制备工艺合成 $O/g-C_3N_4$ 。在有机染料敏化后, $O/g-C_3N_4$ 比 $g-C_3N_4$ 对光降解亚甲基蓝和苯酚, 均有一定的促进作用。在这里, 染料敏化分子的作用在于它们能将多余的光生电子注入到 $O/g-C_3N_4$ 的能带中, 使能量被解离而抑制光生电子-空穴对的复合, 进而增强其光催化活性。此外, 该作者还验证了 O 的作用, 当未有 O 掺杂时, 即使有机染料敏化, 催化剂不能有效地降解上述有机污染物。由此可见, O 对增强 $g-C_3N_4$ 的催化活性有着重要的作用。不过, 上述路线必须在高温高压下才能进行, 而 H_2O_2 在此条件下易发生自身分解产生 O_2 和 H_2O 。这样一来, 必然加大 H_2O_2 的投加量, 无形中增加了其制备成本。为了节省制备成本和减少制备工艺, Huang 等^[3] 省去水热处理的环节, 直接将三聚氰胺投入到 H_2O_2 溶液中, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 10 min, 离心分离, 冲洗, 干燥, N_2 气氛下 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h, 同样能得到 $O/g-C_3N_4$ 。这种方法的主要原理是三聚氰胺和双氧水的氢键进行结合形成超分子聚合物, 最终合成出具有多孔网络结构的 $O/g-C_3N_4$ 。经过这种改性后, 催化剂的产氢能力得到显著地提高。由于 H_2O_2 的浓度不高, 将产生大量的废液而污染环境, 加之, 稳定性较差使得 H_2O_2 难以长时间的储存。上述特性使 H_2O_2 在液相法中的应用受到较大的限制。

1.2 浓硝酸

Pisanu 等^[4] 报道了在回流条件下采用硝酸 (7.3 M) 氧化 $g-C_3N_4$ 一段时间 (1~9 h), 即得到 $O/g-C_3N_4$ 。通过这种改进后, 含氧官能团被引入到 $g-C_3N_4$ 上。另外, $g-C_3N_4$ 纳米片的层数也明显地减少。上述因素使得该材料富含电子。此外, 氧化时间的长短对 $O/g-C_3N_4$ 的结构也产生重要的影响。在光制氢反应中, 与 $g-C_3N_4$ 相比, $O/g-C_3N_4$ 的产氢效率提高了 8 倍。作者详细地探讨了催化剂的结构与催化活性之间的相关性。研究发现, 催化剂的比表面积越高, 其表面的催化活性位越多, 因而其催化活性越强, 但比表面积和催化活性的增加并不完全成比例关系。这时, O 掺杂对 $g-C_3N_4$ 的结构变化产生深远的影响。例如, 在邻近的碳原子上多余的电子发生重新分布; $g-C_3N_4$ 的大 π 键发生局部脱域; 形成不成对电子, 有利于提升活化 O_2 ; 含氧官能团如 N-O、C=O 和 C-O 等的存在则有利于光生空穴-电子对的分离。上述因素是 $O/g-C_3N_4$ 的催化活性发生较大变化的主要原因。然而, 该方法虽然操作简单以及产量高, 但是浓硝酸易挥发, 且腐蚀性强。除此之外, 一些毒性大的含氮氧官能团如 $-NO_2$ 被大量地引入到 $g-C_3N_4$ 上。

1.3 浓硫酸/高锰酸钾

Oh 等^[5] 首次报道了一种单层的二维 $O/g-C_3N_4$ 纳米点的合成方法。在浓硫酸存在的情况下, 采用高锰酸钾氧化得到 $O/g-C_3N_4$ 。在氧化过程中, 胺基、羧基和酮基等极性官能团被引入到 $g-C_3N_4$ 纳米片中。在此基础上, 对其超声处理一段时间, $O/g-C_3N_4$ 纳米片进一步被剥离, 即获得二维 $O/g-C_3N_4$ 纳米点, 其中, 部分纳米点的层数甚至可减少至单层。该材料具有的良好分散性和单层特性, 使得其在细胞成像应用中表现出优异的性能。虽然该制备工艺能提供二维 $O/g-C_3N_4$ 纳米点的全新合成方法, 但是浓硫酸和高锰酸钾均具有强氧化性, 对 $g-C_3N_4$ 的结构带来的负面影响较大, 因而这种方法制得的材料产率极低, 不利于大规模生产。另外, 这些氧化剂存在化学腐蚀

性较强、价格较昂贵等问题, 也是制约其工业化发展的重要因素。

1.4 光/芬顿试剂

光催化反应和芬顿反应属于典型的氧化反应, 常常被用于催化氧化水中有机污染物。碳化氮可定义为碳材料, 在上述氧化反应中, 同样能被氧化成氧化态的材料。Guo 等^[6] 将这一理念应用于制备 $O/g-C_3N_4$, 具体做法是: 将制得的 $g-C_3N_4$ 投入到含浓硝酸和浓硫酸 (体积比为 1:1) 的混合溶液中, 室温下处理 2 h, 即可得到所需的材料。强酸的作用在于剥离 $g-C_3N_4$ 纳米片, 为后续的光-芬顿氧化反应提供更好的场所。同时, 在氧化过程中一些含氧官能团被引入到 $g-C_3N_4$ 纳米片中, 从而形成含缺陷位的结构。接着, 在 UV 和芬顿试剂下处理一段时间, 即可得到含空洞结构的 $O/g-C_3N_4$ 。在光-芬顿氧化反应过程中, 大量的自由基物种如 $\cdot OH$ 等被产生, 这些强氧化性的自由基很容易攻击已剥离的 $g-C_3N_4$ 纳米片, 对这种材料的结构产生较大的破坏。这是形成含空洞结构的薄层石墨相碳化氮的主要原因。BET 结果显示这种材料的比表面积高达 $349\text{ m}^2/\text{g}$, 这是目前为止制得的 $O/g-C_3N_4$ 中最高数值。O 掺杂有利于增强 $O/g-C_3N_4$ 对光的吸收能力和有效地分离光生空穴-电子对, 从而提高其产氢和降解罗丹明 B 的能力。尽管材料的比表面积非常高, 但是该路线涉及到制备工艺繁多、成本高、有毒的化学试剂和产量低, 因而极大地制约着其应用。

1.5 水

针对化学试剂易造成环境污染的问题, 一些研究者采用水作为替代品, 既清洁环保又能大大地节约其制备成本。因此, 它迅速地成为一个重要的研究热点。例如, Wang 等^[7] 首先将二聚氰胺在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 静置水热处理 16 h, 干燥, 高温焙烧, 即得到多孔的 $O/g-C_3N_4$ 。在水热过程中, 由于氢氧根自由基和结构水的原因, 导致 O 掺杂和 $O/g-C_3N_4$ 的结晶性增加。同时, 在高温热浓缩过程中快速地形成多孔结构, 使得催化剂的比表面积从 $5.95\text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $48.96\text{ m}^2/\text{g}$ 。在光制氢反应中, 与对照实验相比, 其产氢速率提高了 13.9 倍, 主要原因归于增加的比表面积和电荷迁移的能力以及光生空穴-电子对的有效分离。Zhang 等^[8] 也将三聚氰胺在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 动态水热处理不同时间 (1~5 h), 过滤, 冲洗多次, 干燥, 高温焙烧即得到纳米孔 $O/g-C_3N_4$ 。与静态水热处理相比, 动态水热处理能提供一种均匀的反应环境。在这种环境下, 三聚氰胺能被很好地氧化成三聚氰酸。然后, 三聚氰酸与剩余的三聚氰胺自组装生成超分子聚合物。在制备过程中, 这种聚合物实质上充当多孔模板剂的作用。另外, 高温焙烧再一次进行 O 掺杂。这种类型的 $O/g-C_3N_4$ 拥有高比表面积 ($55\text{ m}^2/\text{g}$)、良好的三维网络结构和 O 进入到 $g-C_3N_4$ 的晶格等优点。这些因素强化了催化剂的许多性能如可见光吸收、电荷载流和湿润性。在光制氢反应中, 与本底 $g-C_3N_4$ 相比, 使用该催化剂时, 其产氢速率提高了 11.3 倍。上述方法的共同特点是通过原位氧化 $g-C_3N_4$ 前驱物的方式来引入含氧官能团。不过, 它对石墨相结构的形成造成一定的负面影响。为了保持尽可能多的石墨相结构, Ming 等^[9] 首先高温焙烧三聚氰胺和硫脲混合物, 得到 $g-C_3N_4$ 。然后, 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下静态水热处理 $g-C_3N_4$ 一段时间 (4~14 h), 通过控制水热处理的长短, 来调控 $g-C_3N_4$ 与 H_2O 之间的水解/氧化反应的程度。随着水热处理时间的延长, $g-C_3N_4$ 被逐渐地被氧化, 从而 O 不断地引入到 $g-C_3N_4$ 结构中, 最终形成大量的含氧官能团, 包括 C=O、C-O 和 N-O 等。这些吸电子官能团在抑制 $O/g-C_3N_4$ 的光生电子-空穴对的复合中起着关键性作用。在光催化

氧化酸性橙 7 中, 与 $g-C_3N_4$ 相比, 在 $O/g-C_3N_4$ 上其催化活性提高了近 7 倍。在 $g-C_3N_4$ 的基础上进行氧化, 由于 $g-C_3N_4$ 的化学稳定性强, 能引入的含氧官能团毕竟有限, 最终 $O/g-C_3N_4$ 的含氧量不高。另外, O 裁剪 $g-C_3N_4$ 的能力也有限, 因而对其结构的影响不大如比表面积增加的幅度不高。由于该合成路线需要在高温高压条件下才能进行, 对制备的设备要求较苛刻。基于此, Zeng 等^[10] 将三聚氰胺溶于水中, 低温 ($4\text{ }^\circ\text{C}$) 下冷却而自组装成三聚氰胺纳米纤维, 经过真空干燥和高温焙烧之后, 即得到多孔的 $O/g-C_3N_4$ 纳米棒。在光制氢和光降解 2,4-二硝基苯酚反应中, 表现出较高的催化活性。总之, 水作为氧源, 虽然它的制备方法拥有绿色环保、成本低廉等优点, 但是催化剂的比表面积普遍不高(不到 $60\text{ m}^2/\text{g}$), 影响其催化功能的发挥。此外, 与添加化学试剂相比, 该路线的制备条件要求更高如更高的水热温度。

2 气相法

该合成路线的研究目前为止还处于起步阶段, 研究成果较少, 仅有报道的制备方式是直接将 $g-C_3N_4$ 暴露在 O_2 环境下进行高温氧化。例如, Yang 等^[11] 首先高温焙烧三聚氰胺合成 $g-C_3N_4$, 接着在 O_2 气氛下于 $480\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 0.5 h, 即得到多孔的 $O/g-C_3N_4$ 。氧化时间越长, $g-C_3N_4$ 的氧化程度更高, 最终 $g-C_3N_4$ 可能全部被挥发掉; 氧化时间越短, $g-C_3N_4$ 的氧化程度更低, 难以达到所需的要求。因此, 这种氧化方式必须严格控制好氧化时间, 且需要快速冷却。与 $g-C_3N_4$ 相比, $O/g-C_3N_4$ 的产氢速率提高了 4.3 倍。研究还发现, 在 O_2 比 Ar 气氛下合成 $O/g-C_3N_4$, 前者的催化活性更高。由于这种方式的氧化程度一般较为严重, 因而催化剂的产量极低, 不利于大量的生产。因此, 选择温和的氧化方式是未来的改进方向之一。

3 固相法

该合成路线的研究也不多, 因而它的探索空间较大, 主要涉及 $g-C_3N_4$ 前驱物与氧化剂经混合之后, 高温焙烧而成。例如, Jiang 等^[12] 将二聚氰胺和过硫酸铵均匀混合, 在高温下焙烧即可得到 $O/g-C_3N_4$ 。在光制氢反应中, 与 $g-C_3N_4$ 相比, 该催化剂的产氢能力提高了约 6 倍, 主要原因归功于比表面积的增加和光生空穴-电子对的有效分离, 其中, 后者源于氮缺陷位和 O 掺杂之间的协调效应的缘故。这种效应引起 $O/g-C_3N_4$ 的 π 键和 LP 态的变化, 从而抑制光生空穴-电子对的复合。除此之外, 过硫酸铵在制备过程中扮演着多重角色, 即产生氮缺陷位点、引入多孔结构等。虽然该法具有快速、廉价和便于大规模合成等优点, 但是材料的比表面积仍有待提高(不超过 $115\text{ m}^2/\text{g}$)。此外, 还必须解决好氧源和 $g-C_3N_4$ 前驱物之间如何均匀混合的问题。

4 结 语

总体上讲, $O/g-C_3N_4$ 的研究大多集中在自身的制备方法

上, 其涉及的应用主要在光制氢反应上, 因而其应用前景十分巨大。在上述各种合成路线中, 固相法更具有研究前景, 便于大规模生产, 而如何快速地制备出高产量、低成本和绿色环保的 $O/g-C_3N_4$ 是今后研究的重要方向。

参考文献

- [1] Jianghua Li, Biao Shen, Zhenhua Hong, et al. A facile approach to synthesize novel oxygen-doped $g-C_3N_4$ with superior visible-light photoreactivity [J]. Chem. Commun. 2012 48: 12017-12019.
- [2] Shizhen Liu, Hongqi Sun, H M Ang, et al. Integrated oxygen-doping and dye sensitization of graphitic carbon nitride for enhanced visible light photodegradation [J]. J. Colloid Interf. Sci., 2016, 476: 193-199.
- [3] Zhen-Feng Huang, Jiajia Song, Lun Pan, et al. Carbon nitride with simultaneous porous network and O-doping for efficient solar-energy-driven hydrogen evolution [J]. Nano Energy. 2015, 12: 646-656.
- [4] Ambra Pisanu, Andrea Speltini, Barbara Vigani, et al. Enhanced hydrogen photogeneration by bulk $g-C_3N_4$ through a simple and efficient oxidation route [J]. Dalton Trans. 2018 47: 6772-6778.
- [5] Junghoon Oh, Ran Ji Yoo, Seung Yeon Kim, et al. Oxidized carbon nitrides: water-dispersible, atomically thin carbon nitride-based nanodots and their performances as bioimaging probes [J]. Chem. Eur. J. 2015 21(16): 6241-6246.
- [6] ShuaiNan Guo, Yong Zhu, YunYun Yan, et al. Holey structured graphitic carbon nitride thin sheets with edge oxygen doping via photo-Fenton reaction with enhanced photocatalytic activity [J]. Appl. Catal. B (Environ) 2016, 185: 315-321.
- [7] Chao Wang, Huiqing Fan, Xiaohu Ren, et al. Hydrothermally induced oxygen doping of graphitic carbon nitride with a highly ordered architecture and enhanced photocatalytic activity [J]. ChemSusChem., 2018, 11: 700-708.
- [8] Jing-Wen Zhang, Si Gong, Nasir Mahmood, et al. Oxygen-doped nanoporous carbon nitride via water-based homogeneous supramolecular assembly for photocatalytic hydrogen evolution [J]. Appl. Catal. B (Environ) 2018, 221: 9-16.
- [9] Lufei Ming, Huan Yue, Liming Xu, et al. Hydrothermal synthesis of oxidized $g-C_3N_4$ and its regulation of photocatalytic activity [J]. J. Mater. Chem. A. 2014 2: 19145-19149.
- [10] Yunxiong Zeng, Xia Liu, Chengbin Liu, et al. Scalable one-step production of porous oxygen-doped $g-C_3N_4$ nanorods with effective electron separation for excellent visible-light photocatalytic activity [J]. Appl. Catal. B (Environ) 2018, 224: 1-9.
- [11] Liuqing Yang, Jianfeng Huang, Li Shi, et al. A surface modification resultant thermally oxidized porous $g-C_3N_4$ with enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. Appl. Catal. B: (Environ), 2017, 204: 335-345.
- [12] Yabin Jiang, Zongzhao Sun, Chao Tang, et al. Enhancement of photocatalytic hydrogen evolution activity of porous oxygen doped $g-C_3N_4$ with nitrogen defects induced by changing electron transition [J]. Appl. Catal. B (Environ) 2019, 240: 30-38.