

N-, C- 空位缺陷 g-C₃N₄ 光催化剂的应用

陶媛媛

(青海民族大学, 青海 西宁 810007)

摘要 近年来, 半导体光催化剂在有机污染物降解、光催化产氢、二氧化碳还原等诸多领域呈现出巨大的工程应用潜力而受到广泛的关注。其中, 石墨相氮化碳(g-C₃N₄)已成为一种新兴高效光催化剂, 然而未经改性的g-C₃N₄因其可见光响应范围有限、载流子迁移率低和比表面积小等原因, 使其光催化效率受到限制。通过向g-C₃N₄中引入缺陷, 可以扩展光响应区域, 并作为电子空穴激发的活性中心, 提高光催化性能。尽管有缺陷的g-C₃N₄在降解有机污染物及利用太阳能产氢等方面表现出巨大的前景, 但目前报道相关研究课题的文献较少, 因此本文将系统的介绍构建缺陷在g-C₃N₄光催化过程中的关键作用, 以供相关研究人员参考。

关键词 光催化剂 g-C₃N₄ 点缺陷

中图分类号: O43; O62

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2022)03-0052-03

1 背景介绍

在过去的数十年里, 人类社会取得了飞速的发展, 然而在这背后, 伴随的是能源的大量消耗及附带产生的环境污染^[1]。为了克服这个问题, 众多科学家对可持续绿色新能源展开了大量研究, 例如太阳能、风能等^[2-3]。在各种可再生能源中, 太阳能是能量来源最大的一种可再生能源, 且每小时照射到地球表面的能量够人类社会一年的消耗, 尽管太阳能如此丰富, 但它的能量难以收集储存, 使其受到了很大的限制^[4]。因此将太阳能转化为化学能的先进光催化氧化技术, 被认为是应对严重环境污染危机的理想策略。近年来, 石墨相氮化碳(g-C₃N₄)光催化剂在环境净化领域提供了充满可能性的前景^[5]。g-C₃N₄由于其优异的稳定性、制备方法简单及合适的能带结构等优点而备受关注且被广泛应用于环境污染治理^[6-7]。但未经改性的g-C₃N₄存在许多缺点, 光生载流子分离和利用差、光吸收范围较窄以及较小的比表面积等^[8-9], 这些不利的因素都阻碍了电荷动力学过程并降低了光催化氧化的还原效率。

在这种背景下, 研究人员通过调整催化剂的能带结构、构建局部电场、增加活性位点等途径来解决这些问题, 如微观形貌调控、负载助催化剂、异质结构构建和内在缺陷修改等^[10-11]。在诸多改性方法中, 控制缺陷是设计高效光催化剂的策略。一般来说, 缺陷在尺寸上可分为点缺陷、线缺陷、平面缺陷和体积缺陷^[12]。具有本征缺陷的g-C₃N₄虽然不包含杂原子, 但其规律的分子周期排列被打乱或破坏, 从而可在某

些晶格位点添加、移除或交换个别原子^[13]。根据文献查阅, 对g-C₃N₄固有缺陷的研究主要是点缺陷, 因为点缺陷在半导体光催化剂中很容易诱发且不会对原结构造成很大程度上的改变, 此外点缺陷还可以提高半导体材料的导电性^[14]。因此, 对点缺陷进行全面研究有助于我们更好地了解半导体材料。

迄今为止, 科研人员对g-C₃N₄制造固有缺陷提供了多种方法, 但缺乏对它们的系统分类和比较。这不仅不利于g-C₃N₄材料的长期发展, 而且也不利于缺陷方法的研究。因此本文总结了目前所报道的N-, C-空位缺陷的功能机制与光催化活性之间的关系, 希望可以为今后制备高效的g-C₃N₄光催化剂提供有价值的见解, 从根本上促进其在环境污染整治中进一步的发展和应用。

2 具有点缺陷 g-C₃N₄ 的机制和应用

2.1 氮缺陷

氮缺陷在g-C₃N₄改性技术中的研究十分广泛。具有本征缺陷的g-C₃N₄不含杂原子, 它是由于结构中部分氮原子缺失而形成的氮空位富电子^[15]。研究表明, 氮空位趋于捕获迁移至表面的光生空穴从而抑制光生电子-空穴的复合, 进而提高催化剂的光生载流子浓度^[16]。并且, 氮空位的存在能够在催化剂的导带下方产生氮缺陷能级, 缩小光催化剂的禁带宽度, 对g-C₃N₄的光吸收能力增强具有积极作用, 从而导致更宽的光吸收范围, 氮空位还可作为反应物吸附活化和

光诱导电子俘获的特殊位点。此外, $g-C_3N_4$ 本身的多孔结构有利于反应物的扩散, 其管状结构有利于载流子的定向转移。因此, 同时引入氮空位和多孔管结构, 可大大增强光催化剂的催化性能。

Xue 等人利用 XRD、XPS 分析技术证实了可以通过控制 KOH 的浓度来调节 $g-C_3N_4$ 中的氮缺陷^[17]。一方面, 与纯 $g-C_3N_4$ 相比, 经过碱溶液处理后的 $g-C_3N_4$ 的 (100) 晶面特征峰减弱, 说明 $g-C_3N_4$ 平面内三嗪单元结构改变, 可以证明成功地制备出含有氮缺陷的 $g-C_3N_4$ 。另一方面, 不同 KOH 浓度处理尿素得到的 $g-C_3N_4$ 的 N/C 原子比不同, 且随着 KOH 浓度的增加, 相应的 $g-C_3N_4$ 中氨基减少, 导致 N/C 原子比降低。此外, KOH 浓度的增加也导致 C=N=C 峰逐渐降低, 这些都可以说明 $g-C_3N_4$ 表面形成了氮缺陷。为进一步探究氮缺陷对 $g-C_3N_4$ 光催化性能的影响, 他们进行了一系列光电化学实验。在光电流测试中, 所制备的样品在光照下均具有一定的稳定性和良好的光敏性, 但经过 0.006mol/L KOH 处理的 $g-C_3N_4$ 光电流密度最高, 是纯样品的两倍, 说明碱溶液处理后的光催化剂具有较强的电荷分离和转移能力。通过 Mott-Schottky 曲线的线性部分外推到 x 轴, 从截距计算出所制备的各个样品的平带电势, 可以看出不同浓度的 KOH 处理尿素制备的催化剂平均带势不同, 仍然是 0.006mol/L KOH 处理的 $g-C_3N_4$ 具有较高的载流子浓度, 这些都表明氮缺陷的存在可以使催化剂具有更优越的光电化学性能。

以上结果表明, 通过引入表面氮缺陷对缩小光催化剂的禁带宽度、提高光催化剂的光生载流子浓度、增强光催化剂的催化性能等都具有一定的积极作用。并且, 为了使缺陷 $g-C_3N_4$ 表面具有更多的活性位点, 可优化制备方法以达到表面氮缺陷的精准控制, 使其光催化活性更强, 达到最佳的反应效果。

2.2 碳缺陷

与氮缺陷不同, 碳缺陷在 $g-C_3N_4$ 改性技术中的研究较为匮乏。由于原子受热振动能量的影响, 初始晶格中的原子从晶格中逸出形成空位^[18], 这是 $g-C_3N_4$ 材料普遍存在的本征点缺陷。碳缺陷 (Carbon Vacancy) 可以干扰层间的周期性堆叠并削弱 $g-C_3N_4$ 面内的共轭系统^[19]。并且碳缺陷可以通过改变催化剂分子结构来改变其物理化学性质, 进而改善 $g-C_3N_4$ 的吸附性和光催化性能。据报道, 碳缺陷可以捕获光生电子并为 NO 提供优先吸附位点, 从而有利于电子-空穴的分离^[20-21]。Dong 等人通过使用 Cv(NS- $g-C_3N_4$) 制备了超薄 $g-C_3N_4$

纳米片。与纯 $g-C_3N_4$ 相比, NS- $g-C_3N_4$ 中的 C-(N)₃ 和 C-C 的峰面积比降低了 0.9, 表明合成材料中碳缺陷明显增加^[22]。丰富的碳空位可作为电子陷阱促进光生载流子的分离和转移。此外, 碳空位还可以与 NO 中的 O 原子相互作用, 通过键合成为 NO 吸附的活性中心。Li 等人发现富含碳空位的 $g-C_3N_4$ (Cv- $g-C_3N_4$) 材料的 VB 能量密度远高于普通纯 $g-C_3N_4$, 这意味着它具有更多的可激发电子^[23]。此外, 围绕在碳空位周围的不饱和 N 原子可以作为顺磁中心从 CB 吸引更多光电子, 从而大大抑制光生载流子的复合, 提高了光催化活性。只可惜, 目前对于 $g-C_3N_4$ 中碳空位的研究还不够充分, 碳空位诱导缺陷能级的机制很少见, 并且通过表征分析的证据也不明确, 因此, $g-C_3N_4$ 中的碳空位需要在实验研究中进一步讨论。

3 结语

空位缺陷设计在促进材料对光的吸收、电荷分离、运输等方面发挥着重要作用。空位可以通过调节能带结构以达到扩大光吸收的范围和强度, 从而最大限度地提高太阳能的利用率。并且, 具有丰富的不饱和位点的点缺陷还可以加快反应进程, 促进小分子的吸附和激活, 影响和调节反应路径, 实现光催化应用的高效及高选择性。在本篇文章中, 我们简单总结了 N-, C- 空位缺陷 $g-C_3N_4$ 光催化剂形成的基本原理, 并讨论了一些独特的缺陷设计是如何通过改变其能带能量、抑制光生电子-空穴的复合、载流子的定向转移以及空位缺陷是如何在反应时提供大量吸附位点等来提高复合材料光催化性能的, 通过定性技术来深入了解内部机制是我们研究缺陷结构的关键, 也为我们了解反应过程中缺陷的动态变化提供了有力的手段。

不可否认, 近些年来我们在空位缺陷光催化剂方面取得了较大进展, 然而, 空位缺陷对半导体的光学、磁性等方面的影响还有待进一步探究。因此我们需要更先进的定性技术来揭示缺陷的存在及存在的意义与影响。

参考文献:

- [1] Sohail, Muhammad, Hyunuk Kim and Tae Woo Kim. Enhanced photocatalytic performance of a Ti-based metal-organic framework for hydrogen production: Hybridization with ZnCr-LDH nano-sheets[J]. Scientific Reports, 2019, 09(01):7584.

- [2] Shen, S.H., J.W. Shi, P.H. Guo et al. Visible-light driven photocatalytic water splitting on nanostructured semiconducting materials[J]. *International Journal of Nanotechnology*, 2011, 08(06-07): 523-591.
- [3] Li Wei, Qiong Ma, Xiao Wang, et al. Hydrogen evolution by catalyzing water splitting on two-dimensional $g-C_3N_4-Ag/AgBr$ heterostructure[J]. *Applied Surface Science*, 2019(494): 275-284.
- [4] Lewis, N.S. and D.G. Nocera. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(50): 20142.
- [5] Wee-Jun, Ong, Lling-Lling, et al. Graphitic Carbon Nitride ($g-C_3N_4$)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? [J]. *Chemical reviews*, 2016: 7159-7300.
- [6] Cui Yanjuan, Zhengxin Ding, Ping Liu, et al. Metal-free activation of H_2O_2 by $g-C_3N_4$ under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(04): 1455-1462.
- [7] Jing Jiangping, Zhuoyuan Chen, Chang Feng. Dramatically enhanced photoelectrochemical properties and transformed p/n type of $g-C_3N_4$ caused by K and I codoping[J]. *Electrochimica Acta*, 2019(297): 488-496.
- [8] Ge Zhitong, Anchi Yu, Rong Lu. Preparation of Lidoped graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photoactivity[J]. *Materials Letters*, 2019(250): 9-11.
- [9] Song Peng, Shuhua Liang, Jie Cui, et al. Purposefully designing novel hydroxylated and carbonylated melamine towards the synthesis of targeted porous oxygen-doped $g-C_3N_4$ nanosheets for highly enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 09(18): 5150-5159.
- [10] Na Tian, Hongwei Huang, Xin Du, Fan Dong. Rational nanostructure design of graphitic carbon nitride for photocatalytic applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 07(19).
- [11] Kavitha R, Nithya P M, Kumar S G. Noble metal deposited graphitic carbon nitride based heterojunction photocatalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508(A pr.1): 145142.1-145142.22.
- [12] S. Bai, N. Zhang, C. Gao, Y. Xiong. *Nano Energy*, 2018(53): 296-336.
- [13] Lau W H, Moudrakovski I, Botari T, et al. Rational design of carbon nitride photocatalysts by identification of cyanamide defects as catalytically relevant sites[J]. *Nature Communications*, 2016, 07.
- [14] Kumar A, Raizada P, Hosseini-Bandegharai A, et al. C-, N-Vacancy defect engineered polymeric carbon nitride towards photocatalysis: viewpoints and challenges[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021(09): 111-153.
- [15] J. Z. Liao, W. Cui, J. Y. Li, J. P. Sheng, H. Wang, X. A. Dong, P. Chen, G. M. Jiang, Z. M. Wang, F. Dong. Nitrogen defect structure and NO^+ intermediate promoted photocatalytic NO removal on H_2 treated $g-C_3N_4$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122282-1-122282-8.
- [16] L. Shi, L. Q. Yang, W. Zhou, Y. Y. Liu, L. S. Yin, X. Hai, H. Song, J. H. Ye. Photoassisted construction of holey defective $g-C_3N_4$ photocatalysts for efficient visible-light-driven H_2O_2 production[J]. *Small*, 2018(14).
- [17] Xue J, Fujitsuka M, Majima T. The role of nitrogen defects in graphitic carbon nitride for visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(05): 2318-2324.
- [18] L. Ran, J. G. Hou, S. Y. Cao, Z. W. Li, Y. T. Zhang, Y. Z. Wu, B. Zhang, P. L. Zhai, L. C. Sun. Defect engineering of photocatalysts for solar energy conversion[J]. *Solar RRL*, 2020.
- [19] M. J. Liu, D. P. Zhang, J. L. Han, C. B. Liu, Y. C. Ding, Z. G. Wang, A. J. Wang. Adsorption enhanced photocatalytic degradation sulfadiazine antibiotic using porous carbon nitride nanosheets with carbon vacancies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020(382).
- [20] S. N. Li, G. H. Dong, R. Hailili, L. P. Yang, Y. X. Li, F. Wang, Y. B. Zeng, C. Y. Wang. Effective photocatalytic H_2O_2 production under visible light irradiation at $g-C_3N_4$ modulated by carbon vacancies[J]. *Appl. Catal. B: Environ*, 2016(190): 26-35.
- [21] G. H. Dong, D. L. Jacobs, L. Zang, C. Y. Wang. Carbon vacancy regulated photoreduction of NO to N_2 over ultrathin $g-C_3N_4$ nanosheets[J]. *Appl. Catal. B: Environ*, 2017(218): 515-524.
- [22] 同 [21].
- [23] 同 [20].