文章编号: 1001-3555(2023)04-0397-08

石墨相氮化碳在光催化苯甲醛氧化耦合制氢领域的研究进展

周飞

(武汉船舶职业技术学院,湖北武汉 430050)

摘要: 石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 是一类非金属聚合物半导体材料, 具有良好的可见光响应、优异的化学稳定性和可 调节的能带结构, 在光催化分解水制氢、空气净化、环境修复等领域有着广阔的应用前景. 目前, g-C₃N₄ 光催化分 解水的研究主要聚焦析氢半反应, 而牺牲试剂的氧化反应以及光生空穴则未被加以利用. 光催化苯甲醇氧化反应 具有较高的选择性, 在光催化制氢的同时还能够获得苯甲醛. 我们结合最新国内外研究成果, 系统地综述了 g-C₃N₄ 在光催化苯甲醇氧化耦合制氢方面的应用, 从分子改性、显微结构及缺陷调控、非金属元素掺杂、金属负载和复 合材料设计等 5 个方面介绍了 g-C₃N₄ 光催化苯甲醇氧化提升性能的研究策略. 重点总结了 g-C₃N₄ 的结构和光生 载流子分离效率对催化性能的影响, 并对 g-C₃N₄ 光催化苯甲醛氧化耦合制氢的后续发展进行了展望. 关键词: 石墨相氮化碳; 苯甲醇选择性氧化; 光催化制氢; 苯甲醛

中图分类号: O643; TQ032 文献标志码: A

化石燃料的过渡消耗所造成的能源危机和气候 问题,已成为当前亟待解决的全球性问题.太阳能取 之不尽用之不竭,利用太阳能驱动光化学反应是一 种绿色环保的太阳能储存和转化途径. 半导体光催 化技术可以将太阳能转变为化学能,例如光催化分 解水制氢、二氧化碳还原、去除有害气体和染料降 解等,已成为能源再生和环境净化等领域的研究热 点. 1972年,日本学者藤岛昭和本多健一首次报道 了二氧化钛单晶光电催化分解水制氢的现象[1],开 创了光催化太阳能转化这一全新的研究方向.光催 化技术的核心是半导体光催化剂,开发出催化活性 高、成本低、稳定性好和环境友好型的光催化剂一 直是近50年研究历程中学者们关注的焦点. 2009年,我国学者王心晨^[2]首次发现石墨相氮化碳 (g-C₃N₄)能够在可见光条件下分解水制氢,引发了 光催化领域的研究热潮.和TiO2、CdS、ZnO等过 渡金属基光催化剂相比,g-C₃N₄是一类非金属聚合 物半导体,避免了催化剂在使用过程中由于金属元 素流失造成的环境危害等问题.其次,g-C₁N₄具有 优异的热稳定性、化学稳定性和良好的可见光响应 特性,其组成元素储量丰富、制备原料易于获取、 合成方法简单高效.另外,除表面光催化特性之外,g-C₃N₄的体相光催化特性在光解水制氢时也发挥了

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.04.009

重要的作用^[3-4]. 近年来, 在光催化水分解研究的基础上, 有机分子光催化氧化耦合制氢的研究逐渐引起学者们的关注. 例如, 苯甲醇选择性氧化为苯甲醛, 能够在获得氢气的同时, 实现光生空穴的高效利用. 目前, 各类综述文献主要聚焦于 g-C₃N₄ 光催化水分解的研究^[5]方面, 而针对 g-C₃N₄ 光催化苯甲醛氧化方面的综述则较少. 我们系统总结了 g-C₃N₄ 光 催化活性的提升策略, 着重介绍其在光催化苯甲醇氧化领域的最新研究进展, 并总结和探讨了 g-C₃N₄

1 石墨相氮化碳材料简介

g-C₃N₄ 是一类非金属聚合物半导体材料,具有和石墨相类似的层状结构,层间通过范德华力相结合. Pauling 和 Sturdivant 首次通过 X 射线衍射证实 *g*-C₃N₄ 由共面三嗪环或 3-s-三嗪环组成 (如图 1 所示)^[6]. Kroke 等^[7] 通过密度泛函理论计算证实 3-s-三嗪环结构具有更为优异的稳定性.

热聚合法是最为常见的 g-C₃N₄ 合成方法, 将尿 素、三聚氰胺、双氰胺、硫脲等小分子前驱体在 520~550 ℃ 下煅烧, 前驱体通过聚合反应可直接得 到 g-C₃N₄. 该法操作简单、各种前驱体原料易于获 取、反应条件要求较低, 可实现 g-C₃N₄ 的规模化生

收稿日期: 2023-01-31;修回日期: 2023-05-19.

基金项目: 湖北省高等学校省级教学研究项目 (2020814)(Supported by Hubei Provincial Teaching Research Project of Colleges and Universities(2020814)). 作者简介: 周飞 (1983-), 男, 硕士研究生学历, 副教授, 邮箱: E-mail:105615468@qq.com, zhoufei@mail.wspc.edu.cn(Zhou Fei(1983-), Master, Associate Professor, Email: 105615468@qq.com, zhoufei@mail.wspc.edu.cn).





图 1 g-C₃N₄的结构示意图 Fig.1 Schematic illustration of the structure of g-C₃N₄

产. 然而, g-C₃N₄ 在用于光催化反应时仍存在一些 问题: (1) 直接热聚合法通常得到的是块体 g-C₃N₄, 比表面积较小,表面反应活性位数目不足;(2)富氮 小分子在热聚合反应过程中,部分分子由于熔点差 异在高温时易挥发,导致热聚合制备的g-C₃N₄结晶 度较低.体相中大量的结构缺陷将直接影响光生电 荷的传输效率和催化剂表面的反应活性,降低光催 化性能. 同时, 高结晶度 g-C₃N₄ 中晶体结构更为紧 密,原子或分子之间的距离更近,使电子在材料内部 的传输更为快速和高效,与之相比,结晶度降低后 g-C₃N₄的晶体结构更为疏松, 电子的传输路径更长, 导致电子复合和损耗的几率大大增加,降低了光生 电子的利用率.此外,低结晶度意味着 g-C₁N₄ 的表 面活性位点数目有所减少,限制了反应物分子的表 面吸附和反应速率; (3) 在 3-s-三嗪环所形成的聚合 物结构中,桥连氮原子与 3-s-三嗪环无法形成大 π 体系,因此g-C₃N₄的本征电导率较低,进而影响了 光催化反应动力学; (4) g-C₃N₄ 的光学吸收边仅为 460 nm,可见光利用率不足.

2 $g-C_3N_4$ 光催化制氢及性能提升策略

g-C₃N₄的导带位置为-0.83 V(NHE 对比标准 氢电极电势),价带位置为 1.83 V,能够驱动水分解 反应 (析氢电势为 0 V, 析氧电势为 1.23 V)的进行^[8]. 因此,学者们在过去十几年间针对 g-C₃N₄ 光催化分 解水制氢开展了大量的研究.在光催化分解水反应 过程中,通常需加入三乙醇胺、甲醇、硫化钠/亚硫 酸钠、乳酸等作为空穴牺牲试剂消耗空穴,从而确 保水分解的整体效率.然而,牺牲试剂的氧化并未产 生其他高附加值产物,即 g-C₃N₄ 的光生空穴并未得 到有效利用.近年来,学者们逐渐开始关注有机小分 子光催化氧化耦合制氢,在光催化产氢的同时能够 通过有机合成获得各类高附加值化学品.例如,将牺 牲试剂替换为苯甲醇后,可利用光催化技术将其选 择性氧化为苯甲醛. 在苯甲醇发生光催化氧化时, 如 何精确调控苯甲醇分子在 g-C₃N₄ 表面的吸附以及 产物苯甲醛的脱附,是提升苯甲醇转化效率的关键. 利用分子改性、引入缺陷等策略修饰 g-C₁N₄ 的分 子结构,引入嘧啶环^[9]、氮空位^[10]等作为反应活性 中心,可有效促进苯甲醇分子的表面吸附.另一方 面,动态监测苯甲醇氧化过程中的活性物质,对于理 解苯甲醇氧化反应机制有着重要的意义.5.5-二甲 基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 是常见的羟基自由 基和超氧自由基(•O₅)捕获剂, Wu等^[11]和 Bao 等^[12]均利用电子顺磁共振 (EPR) 谱在光催化反应 体系中检测到 DMPO-·O₂的特征峰, 证实苯甲醇 在g-C₃N₄表面发生氧化时的活性物质是・O₅.因 此,g-C₃N₄用于光催化苯甲醇氧化时可能的反应机 制如下:

$$g-\mathbf{C}_3\mathbf{N}_4 \xrightarrow{n\nu} g-\mathbf{C}_3\mathbf{N}_4 + (\mathbf{h}^+ + \mathbf{e}^-) \tag{1}$$

$$C_6H_5CH_2OH + h^+ \rightarrow *C_6H_5CH_2OH^+$$
(2)

$$O_2 + e^- \rightarrow \cdot O_2^- \tag{3}$$

尽管光催化氧化生成苯甲醛的选择性较高,但由于苯甲醇的氧化电势为 1.98 V(vs. NHE)^[13],比 g-C₃N₄的价带位置更正,已不满足氧化反应的热力学要求.另一方面,块体 g-C₃N₄长期存在比表面积小、可见光利用率低、导电性差、光生载流子易复合等问题.因此,针对 g-C₃N₄材料进一步优化元素组成和结构、提高光吸收能力和光生载流子分离效率,从而实现光能-化学能转化效率的提升,已成为学者

们的共识.

2.1 分子改性

g-C₃N₄ 是聚合物材料,在其平面结构进行分子 改性是一种直接调控其材料物理化学性能的手段. Wang 等^[14] 采用原位碳化处理方法,将块体 g-C₃N₄ 和对苯二异氰酸酯混合煅烧,在 g-C₃N₄ 平面结构中 引入碳环.如图 2 所示,首先通过异氰基和-NH_x之 间的相互作用将对苯二异氰酸酯嫁接到 g-C₃N₄ 表 面,随后更多的对苯二异氰酸酯发生聚合形成低聚 物,最后通过碳化处理得到碳修饰的 g-C₃N₄.以往 碳点、碳量子点主要是负载在 g-C₃N₄ 表面,而"嫁 接"引入的碳和 g-C₃N₄ 之间的结合力更强,六元环 结构的碳引入后可形成带隙中间态捕获光生电子并 增强可见光吸收.此外,光催化苯甲醇氧化为苯甲醛 的产率和析氢速率接近.Zhang 等^[15] 通过氨基和苯 二醛的席夫碱缩聚反应设计了一种具有 3-s-三嗪环 和腙 (Hydrazone) 交联重复单元的介孔氮化碳材料. 理论计算证实该交联网络的吸收边可红移至 700 nm, 显著提升了光吸收性能,其光催化苯甲醛氧化性能 是未改性 g-C₃N₄ 的 17 倍.





2.2 显微结构和缺陷调控

直接热聚合法通常制备的是块体 g-C₃N₄, 比表 面积小,反应活性低.针对这一问题,Huo等^[16]采用 氯化钠作为模板和氮化碳共烧. 先将预先制备的块 体g-C₃N₄酸洗后二次煅烧,然后分散在氯化钠溶液 中,干燥后再次煅烧,最后去除剩余的氯化钠,获得 厚度为 2~7 nm 的 g-C₃N₄ 纳米片. 和块体 g-C₃N₄ 以 及聚庚嗪酰亚胺 (PHI) 相比, 由此方法获得的 g-C₃N₄的价带位置更低,光生空穴的氧化能力更强. 氯化钠共烧所制备的 g-C₃N₄ 在 420 nm 波长光照时 的表观量子效率为 10.5%, 是块体 g-C₃N₄ 的 94.3 倍,且苯甲醛的选择性为90.5%.另一方面,在氮化 碳中引入氮原子或碳原子空位,由于空位附近存在 原子配位缺失,可作为反应位点优化表面分子吸附 行为并活化反应物分子,进而改善光催化性能.在光 催化苯甲醇氧化反应过程中,羟基自由基(·OH)的 作用相对较小,而氧分子活化为超氧自由基(·O₂) 可有效避免光生电子-空穴的复合,显著提升苯甲醇 的氧化性能. Bao 等^[12] 通过密度泛函计算比较了氮 空位对氧分子吸附行为的影响,氧分子在理想的g-C₃N₄表面的吸附能为-0.425 eV, 而引入氮空位后吸 附能可显著降低至-6.24 eV(图 3). 氮空位附近的氧 分子更容易被光生电子还原为·O₂^{-[17]}. 因此, 氮空 位作为电子陷阱, 可以促进光生载流子的分离. 氮空 位的引入可将苯甲醇的转化率提升至 70%(反应时 间 4 h), 苯甲醛的选择性接近 100%, 均优于对比样品 (转化率为 29.5%; 选择性为 90%). Liu 等^[10] 将显微 结构设计和原子缺陷相结合, 通过热氧化剥离以及 高温加热合成了含有氮空位的超薄多孔 g-C₃N₄ 纳 米片. 超薄多孔纳米片结构具有更大的比表面积, 表 面活性位点数目更多; 而氮空位的存在可以拓宽可 见光吸收范围, 且同样能够捕获电子, 促进光生电荷



图 3 分子氧在 (a) g-C₃N₄ 和 (b) 含有氮空位的 g-C₃N₄ 表面吸附^[12]



的分离. 光催化产氢量和苯甲醛产率分别达到 196.08 和 198.28 μ mol·g⁻¹·h⁻¹.

2.3 非金属元素掺杂

引入异质元素是常见的材料性能调控和优化策略, g-C₃N₄ 掺入金属或其他非金属元素能够调控材料的能带结构, 引起电子结构和光学性质的改变. 部分金属杂质原子既可以取代 g-C₃N₄ 晶体中的碳或氮原子, 也可嵌入 3-s-三嗪环所组成的空层中, 与氮原子配位成键.

Zhou 等^[18] 以硼酸为硼 (B) 源、淀粉为碳源、 尿素和氨水为氮源,在 1 250 ℃ 下加热获得 B 掺杂 的 g-C₃N₄(BCN),随后通过还原气氛煅烧进一步调 节催化剂的结构和表面性质.还原处理后 BCN 的 带宽降低至 2.32 eV,导带位置更负,更有利于将溶 解氧活化为 · O₂.还原处理后的 BCN 在光催化反 应时苯甲醇的转化率可达到 82.7%,选择性为 96.2%. Alejandra 等^[19] 以硼单质和硼氢化钠为原料, 在 g-C₃N₄ 中引入 B 原子.通过实验证实当硼单质为 原料时 B 主要取代 g-C₃N₄ 中的 N 原子,而以硼氢 化钠为原料时 B 更倾向于替换 C 原子.尽管硼单质 和 g-C₃N₄ 共烧后能显著增强可见光吸收,但硼氢化 钠改性后的 g-C₃N₄ 对苯甲醇的氧化能力更强. Zhang 等^[20] 先通过密度泛函推测出磷 (P) 和硫 (S) 掺杂均 能减小 g-C₃N₄ 的带隙, 提升光吸收效率, 然后以三 聚氰胺、三聚氰酸和三聚硫氰酸或多聚磷酸盐为原 料形成超分子聚集体, 最后煅烧合成了 P 或 S 掺杂 的介孔 g-C₃N₄. 两种非金属掺杂均导致电子富集在 相邻 N 原子附近, 从而促进了光生载流子的重新分 布. 和 P 掺杂相比, S 掺杂 g-C₃N₄ 的电荷传输动力 学更快, 载流子寿命更长, 因而光催化苯甲醛氧化性 能更为优异.

2.4 金属负载

g-C₃N₄在光催化析氢过程中通常需要少量的 贵金属铂 (Pt) 作为助催化剂. 钌 (Ru) 在铂族元素中 成本最低,且 Ru-H 键能与 Pt-H 键能相似,因此 学者们尝试选择 Ru 取代 Pt. Yang 等^[21] 通过光还原 法在含有氮空位的 g-C₃N₄ 表面负载少量的 Ru 纳米 颗粒,通过 Ru 纳米颗粒和氮空位的协同作用来促 进光催化苯甲醇氧化性能的提升. 如图 4 所示,水分 子和苯甲醇分子吸附在氮空位上发生解离并产生质 子、氢氧根和有机中间体,随后光生电子被表面 Ru 纳米颗粒捕获,光生空穴则富集在 g-C₃N₄ 一侧.





因此, Ru 纳米颗粒表面发生析氢反应, 吸附在 Ru/g-C₃N₄ 界面附近氮空位的苯甲醇则发生氧化反应. 此 外, 光生空穴将界面氮空位吸附的氢氧根氧化 为·OH, 和水溶液中的·OH 相比, 催化剂表面 的·OH 更有利于苯甲醇的选择性氧化. 另一方面, 金属单原子由于更高的表面自由能、不饱和配位环 境以及和载体之间的强相互作用等一系列特性, 已 在热催化、光(电)催化等领域显示出优异的催化 性能. Zhang 等^[22] 通过在 g-C₃N₄ 超薄纳米片表面锚 定钨 (W) 单原子后发现, W 单原子能够减小 g-C₃N₄ 的带隙, 电子富集在 W 原子附近且 W—N 和 W—O 键能够促进光生电荷的重新分布, 有利于更 多电子转移到碳原子附近. W 单原子锚定 g-C₃N₄ 的光催化析氢速率和苯甲醛产率分别为 298.7 和 305.1 μ mol·h⁻¹·g⁻¹, 分别是未修饰的 g-C₃N₄ 的 3.1 倍和 2.9 倍.

2.5 复合材料设计

材料复合是设计光催化剂的一种常见手段,主 要有助催化剂修饰和异质结复合两种形式.异质结 复合对于半导体光催化材料所产生的影响主要有: (1)形成界面异质结,由于两种半导体的费米能级差 异而引起的能带弯曲和内建电场,能够实现界面电 荷调控,促进光生载流子的分离;(2)界面处可能存 在一定量的晶体缺陷(如原子失配、原子空位等),可 以作为光催化的反应位点进一步促进催化反应动力学.

李燕等^[23]设计了一种 Bi₂O₂CO₃/g-C₃N₄ Type II 型异质结复合催化剂, Bi₂O₂CO₃ 具有 Bi₂O₂²⁺, 和 CO₃²⁻交替存在的层状结构, 复合后 Bi₂O₂CO₃ 纳米 片和 g-C₃N₄ 片层紧密堆叠, 不仅提高了光催化剂 的比表面积, 且层状结构也缩短了电荷的扩散距 离. 最佳比例复合光催化剂的苯甲醛选择性和苯甲 醇转化率均大于 99.9%. 和 Type II 型异质结相比, Z 型异质结可维持半导体材料原有的氧化和还原电 势, 而其中氧化能力和还原能力较弱的空穴和电子 则发生复合. 利用这一特点, Alam 等^[24]将 g-C₃N₄ 和 CoNiWO₄ 复合构筑了 Z 型异质结, 通过调节 Co/Ni 的比例来改善光吸收和电荷分离效果, 并分 别研究了光催化染料光降解和苯甲醇氧化性能. 在 可见光辐照下, CoNiWO₄ 的光生电子和 g-C₃N₄ 的 光生空穴发生复合, 氧分子还原为•O₂, 且与苯甲 醇氧化反应分别发生在 $CoNiWO_4$ 和 g-C₃N₄ 两侧. 最佳比例的复合光催化剂的苯甲醇转化率为 86.96%, 苯甲醛选择性达到 97%. Pahari 等^[25] 将薄 层 g-C₃N₄ 和黑磷 (BP) 复合, 异质结复合拓宽了光 吸收,提升了电荷传输动力学,实现了电子由g-C₃N₄转移到 BP, 且 P-N 键能够延长电子寿命. 光 生电子和氧分子反应形成·O₂,随后·O₂捕获苯甲 醇中的质子形成烷氧基负离子.烷氧基负离子与光 生空穴反应生成烷氧基自由基, 而烷氧基则和剩余 的·O5以及空穴反应生成碳自由基,最后转化为苯 甲醛. Wen 等^[26] 通过光沉积法在 BP 表面修饰 Ni 纳米颗粒, 然后与 g-C₃N₄ 相复合. 结合 X 射线光电 子能谱和核磁共振谱证实了 P-N键的存在, g- C_3N_4 、BP和Ni的相互作用促使电子从g-C_3N₄向 BP 和 Ni 颗粒转移. 光催化测试发现苯甲醛和氢气 的比例可达到1:1. 黄婕颖等^[27] 通过理论计算发 现 Ag, PO, 的价带电势为 2.53 V(vs. NHE), 能够满 足苯甲醇的氧化电势要求,然后在 g-C₃N₄ 纳米片表 面修饰了 Ag,PO4 量子点作为复合光催化剂. 通过 电镜观察到量子点的平均尺寸为3~5nm,且能够 均匀分散在g-C₃N₄表面.调节 Ag₃PO₄的比例后,苯 甲醛的选择性可达到 90.2%, 当 Ag, PO4 量子点含量 过多时引起团聚则导致催化反应的转化率下降.

表1对比了不同g-C₃N₄基光催化剂的苯甲醇

表 1 不同石墨相氮化碳光催化剂的苯甲醇光催化氧化耦合制象	氢性能对比
-------------------------------	-------

Table 1 Performance comparison of photocatalytic oxidation of benzyl alcohol coupled with hydrogen production using different

		HER rate without	HER rate with	Yield rate of	-	
Photocatalysts	Cocatalysts	benzyl alcohol	benzyl alcohol	benzaldehyde	Year	References
		$/(\mu mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1})$	$/(\mu mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1})$	$/(\mu mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1})$		
CCN-Pr	2% Pt	_	149.39	154.62	2023	[9]
V _N -UP-CN	3% Pt	2 856.7	196.08	198.28	2022	[10]
CMCN	1% Pt	5 449	288	230	2021	[14]
CMel	3% Pt	6 480	981.2	_	2022	[16]
S-doped g -C ₃ N ₄	1% Pt	2 230	376	387	2020	[20]
$Ru/g-C_3N_4$	-	-	6 420	5 070	2022	[21]
W _{SA} -CN-PUNS	1% Pt	3 002	298.7	305.1	2021	[22]
CN/BP@Ni	BP and Ni	8 590	928	939	2021	[26]
$W_{18}O_{49}/g$ - C_3N_4	-	-	_	497.5	2019	[28]
$SnS/g-C_3N_4$	-	-	-	387.2	2021	[29]
CNNC	1% Pt	7 860	929.5	927.5	2021	[30]
NiS/PCN	_	983.3	1 666.9	1 665	2023	[31]

光催化氧化耦合制氢性能,苯甲醇存在时的析氢速 率和水分解制氢相比有一定程度的降低,部分论文 甚至并未分析产氢性能,这可能是由于在设计 g-C₃N₄基光催化剂时为了匹配苯甲醛的氧化电势,不 可避免地造成催化剂的导带位置发生移动,从而使

析氢性能受到一定的影响.

3 总结与展望

尽管 g-C₃N₄基光催化剂在苯甲醛选择性氧化 耦合制氢的应用领域已取得了较多的进展,但同时 获得苯甲醛和氢气的高产率甚至是实现商业化应用 仍存在一些挑战.作者认为后续的研究应侧重以下 几个方面:

(1) g-C₃N₄ 是有机半导体, 激子的结合能高导致 光生电子和空穴极易发生复合, 且空穴和电子相比 传输速度较慢, 阻碍了苯甲醛等有机小分子的氧化 动力学, 苯甲醇的转化率有待进一步提升. 如何有效 降低激子结合能, 提升空穴传输效率, 并通过实验手 段 (例如飞秒时间分辨瞬态吸收光谱) 等揭示空穴 传输动力学, 是苯甲醛等有机小分子氧化耦合制氢 性能提升的关键.

(2) 深入研究苯甲醛氧化的机理研究, 通过理论 计算与原位表征 (例如原位红外光谱) 相结合的方 式阐明苯甲醛分子和 g-C₃N₄ 之间的相互作用, 能够 揭示 g-C₃N₄ 光催化苯甲醛氧化的微观反应机制.

(3) 合理设计 g-C₃N₄ 材料, 改善催化性能尤其 是表观量子效率. 例如, 利用非贵金属单原子修饰 g-C₃N₄, 结合 X 射线吸收精细结构谱和 X 射线吸收近 边结构谱分析单原子修饰引起的配位环境和电子结 构变化, 并通过原位表征深入研究表面反应活性位 点和电荷转移动力学, 揭示反应机理, 对于 g-C₃N₄ 苯甲醛氧化耦合制氢的研究具有重要的意义.

参考文献:

- Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37–38.
- [2] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from waterundervisible light[J].*Nat Mater*, 2009, 8(1):76–80.
- [3] a. Li Y, He R, Han P, *et al.* A new concept: Volume photocatalysis for efficient H₂ generation: Using low polymeric carbon nitride as an example[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, 279: 119379–119386.

b. Tang Li-ping(唐立平), Zhang Hui-ming(张会明),

Guo Wen-jie(郭文杰), *et al.* Preparation of K and Mnmodifed g-C₃N₄ photocatalyst by a facile one-pot calcination method for enhanced photocatalytic CO₂ reduction(一步热聚合法制备 K、Mn 共掺杂 g-C₃N₄ 复合 光催化剂应用于 CO₂ 还原)[J]. *J Mol Catal(China)*(分 子催化), 2023, **37**(1): 43–52.

c. Wang Yan-xin(王彦欣), Liu Ya-jing(刘亚靖), Tao Ran(陶然), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of K/Cl doped g-C₃N₄(K/Cl 掺杂 g-C₃N₄ 的制备及 其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催 化), 2022, **36**(6): 561-570.

[4] a. Li Y, Ji M, Ma Z, et al. Hierarchically porous polymeric carbon nitride as a volume photocatalyst for efficient H₂ generation under strong irradiation[J]. Solar RRL, 2022, 6(2): 2100823-2100830.

> b. Hou Hui-xia(侯慧霞), Zhang Jing-yi(张靖怡), Cai Ping-long(蔡平龙), et al. Ultrasound-driven deposition of Au nanoparticles on CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution(超声驱动制备 Au/CdS 催化剂及 其高效光催化产氢)[J]. J Mol Catal(China)(分子催 化), 2022, **36**(2): 129–136.

> c. Zhang Hao-yu(张灏昱), Guo Ji-wei(郭纪伟), Gong Jian-ren(宫建仁), et al. Study on the electronic structure modulation and photocatalytic performance of bismuth oxychloride photocatalysts(氯氧化铋催化剂的 电子结构调控及其光催化性能研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2022, **36**(5): 433-445.

[5] a. Zou Jing (邹 菁), Liao Guo-dong (廖国东), Wang Hai-tao (王海涛), et al. Recent advances in improving the performance of graphitic phase carbon nitride based photocatalysts for hydrogen evolution(石墨相氮化碳光 催化产氢性能提升策略研究进展)[J]. J Central China Normal Univer (China)(华中师范大学学报(自然科学 版)), 2021, 55(6): 950-961.

> b. Li Bo-yuan(李博远), He Feng-gui(何凤贵), Zhang Ming-hui(张明慧), *et al.* Modification of metal organic framework materials and their application in photocatalytic hydrogen evolution(金属-有机骨架材料的改 性方法及其光催化制氢应用)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2023, **37**(1): 94–107.

> c. Dong Wen-jin(董文锦), Chen Fu-shan(陈夫山), Deng Li(邓理), *et al.* Recent advances on the photocatalytic regeneration of NAD(P)H (光催化NAD(P)H再生的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36** (3): 274-286.

- [6] Pauling L, Sturdivant J. The structure of cyameluric acid, hydromelonic acid and related substances[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 1937, 23(12): 615–620.
- [7] Kroke E, Schwarz M, Horath-Bordon E, *et al.* Tri-s-triazine derivatives Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures[J]. *New J Chem*, 2002, 26(5): 508–512.
- [8] Wang Y, Wang X, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**(1): 68–89.
- [9] Lin Z, Wang Y, Thi Thuy Nga T, *et al.* Electron-rich pyrimidine rings enabling crystalline carbon nitride for

high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution coupled with benzyl alcohol selective oxidation[J]. *EES Catal*, 2023, **1**(4): 552–561.

- [10] Liu X, Zhang Q, Cui Z, et al. Morphology and defects design in g-C₃N₄ for efficient and simultaneous visiblelight photocatalytic hydrogen production and selective oxidation of benzyl alcohol[J]. Int J Hydrogen Energy, 2022, 47(43): 18738–18747.
- [11] Wu L, An S, Song Y F. Heteropolyacids-immobilized graphitic carbon nitride: Highly efficient photo-oxidation of benzyl alcohol in the aqueous phase[J]. *Engineering*, 2021, 7(1): 94–102.
- Bao X, Lv X, Wang Z, et al. Nitrogen vacancy enhanced photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol in g-C₃N₄[J]. Int J Hydrogen Energy, 2021, 46(76): 37782-37791.
- [13] Xiao X, Jiang J, Zhang L. Selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over semiconductors under visible light: The case of Bi₁₂O₁₇Cl₂ nanobelts[J]. *Appl Catal B:Environ*, 2013, **142/143**: 487–493.
- [14] Wang H, Zhang J, Jin X, et al. General surface grafting strategy-derived carbon-modified graphitic carbon nitride with largely enhanced visible light photocatalytic H₂ evolution coupled with benzyl alcohol oxidation[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(11): 7143–7149.
- [15] Zhang W, Xu C, Kobayashi T, *et al.* Hydrazone-linked heptazine polymeric carbon nitrides for synergistic visible-light-driven catalysis[J]. *Chem Eur J*, 2020, 26(33): 7358–7364.
- [16] Huo T, Deng Q, Yu F, et al. Ion-induced synthesis of crystalline carbon nitride ultrathin nanosheets from mesoporous melon for efficient photocatalytic hydrogen evolution with synchronous highly selective oxidation of benzyl alcohol[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(11): 13419–13430.
- [17] Wang Z, Huang Y, Chen M, et al. Roles of N-vacancies over porous g-C₃N₄ microtubes during photocatalytic NO_x removal [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(11): 10651-10662.
- [18] Zhou M, Chen Z, Yang P, et al. Hydrogen reduction treatment of boron carbon nitrides for photocatalytic selective oxidation of alcohols[J]. Appl Catal B:Environ, 2020, 276: 118916–118923.
- [19] Alejandra Quintana M, Solís R R, Ángeles Martín-Lara M, et al. Enhanced boron modified graphitic carbon nitride for the selective photocatalytic production of benzaldehyde[J]. Sep Purif Technol, 2022, 298: 121613-121622.
- [20] Zhang F, Li J, Wang H, et al. Realizing synergistic effect of electronic modulation and nanostructure engineering over graphitic carbon nitride for highly efficient visible-light H₂ production coupled with benzyl alcohol oxidation[J]. Appl Catal B:Environ, 2020, 269: 118772-118781.
- [21] Yang Q, Wang T, Zheng Z, et al. Constructing interfacial active sites in Ru/g-C₃N_{4-x} photocatalyst for boosting H₂ evolution coupled with selective benzyl-alcohol oxidation[J]. Appl Catal B:Environ, 2022, 315:

121575-121585.

- Zhang F, Zhang J, Wang H, *et al.* Single tungsten atom steered band-gap engineering for graphitic carbon nitride ultrathin nanosheets boosts visible-light photo-catalytic H₂ evolution[J]. *Chem Eng J*, 2021, 424: 130004–130013.
- [23] Li Yan (李燕), Jian Liang (蹇亮), Mao Qin-yi (茅沁怡), et al. Construction of Bi₂O₂CO₃/g-C₃N₄ heterojunction photocatalytic complete oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde (构建Bi₂O₂CO₃/g-C₃N₄异质结光催化完 全氧化苯甲醇至苯甲醛)[J]. CIESC J (China)(化工学 报), 2021, 72(8): 4166-4176.
- [24] Alam U, Verma N. Direct Z-scheme-based novel cobalt nickel tungstate/graphitic carbon nitride composite: Enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants and oxidation of benzyl alcohol[J]. *Coll Surf A*, 2021, 630: 127606–127617.
- [25] Pahari S K, Doong R A. Few-layered phosphorene-graphitic carbon nitride nanoheterostructure as a metal-free photocatalyst for aerobic oxidation of benzyl alcohol and toluene[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2020, 8(35): 13342-13351.
- [26] Wen M, Yang N, Wang J, et al. Activating carbon nitride by BP@Ni for the enhanced photocatalytic hydrogen evolution and selective benzyl alcohol oxidation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(43): 50988-50995.
- [27] Huang Jie-ying (黄婕颖), Liu Jian-jun (刘建军), Zuo Sheng-li (左胜利), et al. Preparation of Ag₃PO₄ quantum dots/g-C₃N₄ nanosheet composite photocatalysts and its activity for selective oxidation of benzyl alcohol(量子点/石墨相氮化碳纳米片复合光催化剂的制 备及其对苯甲醇选择性氧化活性)[J]. Chin J Appl Chem (China)(应用化学), 2020, **37**(9): 1030-1037.
- [28] Xiao C, Zhang L, Hao H, et al. High selective oxidation of benzyl alcohol to benzylaldehyde and benzoic acid with surface oxygen vacancies on W₁₈O₄₉/holey ultrathin g-C₃N₄ nanosheets [J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2019, 7(7): 7268-7276.
- [29] Li Y, Pan C, Wang G, et al. Improving the photocatalytic activity of benzyl alcohol oxidation by Z-scheme SnS/g-C₃N₄[J]. New J Chem, 2021, 45(15): 6611–6617.
- [30] Liu H, Wang H, Zhang F, et al. A trifecta of g-C₃N₄: Enhanced visible-spectrum absorption, increased structural distortion and boosted electronic-transfer dynamics[J]. Chem Commun, 2021, 57(7): 927–930.
- [31] Yu G, Gong K, Hu L, *et al.* Controllably solar-driven C-C coupling organic synthesis integrated with H₂ production over P-doped g-C₃N₄ with NiS nanoparticles modification[J]. *Appl Mater Today*, 2023, 32: 101794–101804.

第 37 卷

Research Progress of Graphitic Carbon Nitride for Photocatalytic Oxidation of Benzyl Alcohol Coupled with Hydrogen Production

ZHOU Fei

(Wuhan Institute of Shipbuilding Technology, Wuhan 430050, China)

Abstract: Graphitic carbon nitride $(g-C_3N_4)$ is a metal-free polymeric semiconductor material. Because of the visible-light response, superior chemical stability and tunable band structure, $g-C_3N_4$ has shown a bright application prospect in the fields of photocatalytic water splitting for hydrogen production, air purification and environmental remediation. Currently, the studies on photocatalytic water splitting of $g-C_3N_4$ mainly focus on the hydrogen evolution reaction, while the oxidation of sacrificial agents and photogenerated holes are not highly utilized. With a relatively higher selectivity, photocatalytic oxidation of benzyl alcohol can achieve the production of hydrogen and benzaldehyde simultaneously. Combining the latest research progress, this paper comprehensively reviews the applications of $g-C_3N_4$ in photocatalytic oxidation of benzyl alcohol coupled with hydrogen production, and then introduces the strategies of activity enhancement from five aspects including molecular modifications, control of microstructure and defects, non-metallic elemental doping, loading of metals and design of composite materials. In addition, the effects of structure and separation efficiency of photogenerated carriers of $g-C_3N_4$ on the catalytic activity are summarized, and the future development of photocatalytic oxidation of benzyl alcohol coupled with hydrogen production using $g-C_3N_4$ is also forecasted.

Key words: graphitic carbon nitride; selective oxidation of benzyl alcohol; photocatalytic hydrogen production; benzaldehyde