



钙钛矿/石墨相氮化碳复合光催化剂研究进展

陈玉芳¹, 王雪飞², 白浩洋², 路金伟², 胡 婕^{1,2}, 黄 浩¹

(1. 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004;

2. 燕山大学 环境与化学工程学院 河北省应用化学重点实验室, 秦皇岛 066004)

摘 要: 工业及科技的发展造成了当今社会能源短缺、水体污染等能源与环境问题, 光催化技术是解决这些问题的有效手段, 而光催化剂是影响光催化技术的主要因素之一。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)因其原料来源广泛、无毒、化学性质稳定以及具有相对较窄的带隙值(2.7 eV)而在可见光范围内具有良好的响应等优点, 在光催化领域占据重要地位。钙钛矿型氧化物(ABO₃)有着独特的稳定结构, 优异的电子构型, 其存在的非化学计量比的氧空位会为光催化反应提供更多的反应位点。本文分类综述了近年来 ABO₃/g-C₃N₄ 复合材料在光催化析氢及有机污染物降解方面的研究现状, 分析了此类复合材料具有良好光催化性能的原因, 总结了目前研究中仍待解决的问题, 并对未来的研究进行了展望。

关键词: 石墨相氮化碳; 钙钛矿型氧化物; 复合材料; 光催化

文章编号: 1004-0609(2021)-xx- -

中图分类号: O643

文献标志码: A

引文格式: 陈玉芳, 王雪飞, 白浩洋, 等. 钙钛矿/石墨相氮化碳复合光催化剂研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(x): xxxx-xxxx. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36651

CHEN Yu-fang, WANG Xue-fei, BAI Hao-yang, et al. Progress in photocatalytic properties of perovskite/graphite phase carbon nitride composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(x): xxxx-xxxx. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36651

21 世纪的科技、经济以及工业都在稳步发展, 与此同时, 各行各业对于能源的需求及消耗量也在增加^[1]。现在使用的大部分的能源主要是石油、煤炭等化石类的能源, 然而这些比较常见的能源具有不可再生和数量较少等不足, 产生了能源短缺的问题, 而在能源的使用与开采过程中出现了一系列环境污染问题^[2-3], 因此要想办法找出生产清洁能源和污染物降解等的有效方法。于是研究学者们逐渐开始研究取之不尽、用之不竭的太阳光能, 其可以直接开发和利用、清洁、丰富、长久等特点对于解决能源及环境问题具有重大意义^[4]。因而人们提出了光催化技术。光催化技术是一种环保、无毒害、可持续的技术, 而作为光催化技术的主要因素之一的光催化剂的发展与应用就成了人们探索的问题。

基于半导体材料的光催化剂在利用太阳光能解决能源和环境问题方面有着巨大的潜力^[5-6]。

自从 FUJISHIMA 和 HONDA 发现可以利用 TiO₂ 光催化析氢以来, 光催化材料一直是国内外研究的热点^[7]。到目前为止, 尽管已经研究了许多令人印象深刻的材料(例如 TiO₂, CdS 和 Bi₂WO₆), 但其催化效率仍然不能令人满意^[8-10]。这促使许多研究者继续寻找低成本、稳定和有效的光催化剂。在各种半导体光催化剂中, g-C₃N₄ 有着诸如制备成本低廉、环境无毒无害且化学性质和热学性质比较稳定等优点, 并且在可见光范围内具有良好的响应, 因而其在光催化领域有着广阔的应用前景^[11-12]。但 g-C₃N₄ 仍然存在不少的缺点, 如比表面积低、光生载流子复合率高、可见光响应范围窄等, 因而限制

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51771165); 河北省自然科学基金资助项目(E2020203123)

收稿日期: 2020-11-03; **修订日期:** 2021-06-06

通信作者: 胡 婕, 教授, 博士; 电话: 15369701580; E-mail: hujie@ysu.edu.cn

黄 浩, 教授, 博士; 电话: 15369700375; E-mail: huanghao@ysu.edu.cn

了其在光催化领域的广泛应用^[13-14]。为了克服这些局限性并提高 $g-C_3N_4$ 的光催化活性,人们想了很多办法,包括形态控制^[15-16]、金属或非金属元素掺杂^[17-18]、光敏剂敏化^[19-20]、与其他半导体复合构建异质结^[21-22]。

钙钛矿型氧化物(ABO_3)具有较宽的光响应范围,稳定的晶体结构,良好的光催化性能等优点使其在光催化领域受到极大的关注^[23-24]。但是它仍然存在着诸如导电性能较差、电子转移效率较差、比表面积比较小等的缺点,从而限制了其光催化活性^[25]。将 $g-C_3N_4$ 与 ABO_3 复合形成的复合材料相比于单一的 $g-C_3N_4$ 、 ABO_3 响应范围扩大,提高了对太阳能的利用率;且由于复合之后形成异质结,促进了光生电子-空穴对的分离,因此复合材料具有优异的光催化性能。本文以 $ABO_3/g-C_3N_4$ 作为光催化剂,详细综述了近年来其光催化析氢及有机污染物降解的研究进展,系统分析了 $ABO_3/g-C_3N_4$ 复合材料光催化性能提高的原因,提出了 $ABO_3/g-C_3N_4$ 复合材料光催化研究中存在的一些问题,最后对未来的研究做出了合理展望。

1 钙钛矿/石墨相氮化碳复合光催化剂的制备

近年来,钙钛矿/石墨相氮化碳复合光催化剂的应用逐渐增多,而不同的结合方式会对其性能有一定的影响。研究者们陆续采用多种方法制备出了此类复合光催化剂,常用的有原位水热生长法、简单煅烧法、热溶剂法以及物理混合等方法。

1.1 原位水热生长法及热溶剂法

原位水热生长法是在密闭的水热反应釜中,将 $g-C_3N_4$ 和 ABO_3 以水为溶剂进行混合,通过加热使反应釜内部产生压强,溶液中的两种物质发生碰撞,形成晶核,最终长成晶粒^[26];而溶剂热法以有机溶剂作为反应介质^[27]。使用原位水热生长法及热溶剂法能够使材料均匀的分散,然而会引入杂质残留物且晶粒尺寸难以精确调控。

1.2 简单煅烧法

简单煅烧法是经过高温反应直接合成 $ABO_3/g-C_3N_4$ 的一种方法。XIAN 等^[28]以三聚氰胺

为前驱体在管式炉中煅烧制得 $g-C_3N_4$ 。接着将 $g-C_3N_4$ 与 $BaTiO_3$ 混合在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 1 h 得到 $BaTiO_3/g-C_3N_4$ 复合材料。ISMAEL 等^[29]直接用凝胶溶胶法制备出的 $LaFeO_3$ 与三聚氰胺混合,在 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 高温煅烧 4 h ,制备出 $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 复合材料。简单煅烧法优势在于操作简单,无需繁琐的步骤,有利于规模化工业生产且形态易控,但制备材料的分散度欠佳。

1.3 物理混合法

物理混合法是指在固态或液态下对两种或多种材料进行超声混合或机械混合的方法。KIM 等^[30]将合成的 $g-C_3N_4$ 与 $NaTaO_3$ 粉末通过球磨法在 50 mL 乙醇和氧化锆球中以 200 r/min 的速度混合 24 h 。球磨后,通过蒸发收集产物,并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 24 h 得到 $NaTaO_3/g-C_3N_4$ 复合材料。相比于原位水热生长法及热溶剂法,物理混合法制备装置简单,操作更加简便,但难以在材料内部形成均匀的异质结。

2 钙钛矿/石墨相氮化碳复合光催化剂的分类

钙钛矿型氧化物 ABO_3 作为传统的光催化剂已经广泛应用于光催化析氢^[31-32]及有机污染物的降解^[33-34]。 ABO_3 型钙钛矿的结构如图 1(a)所示, A 位一般为 La、Sr、Ca、K 等碱金属或稀土元素,主要起稳定钙钛矿的骨架结构和调变 B 位离子的作用; B 位通常是 Fe、Mn、Ni、Co、Ta 等过渡金属,其决定了催化剂的反应活性。钙钛矿作为光催化剂存在的缺陷是:产生的光生电子和空穴很容易复合,而使其催化活性降低;且钙钛矿纳米粒子易团聚,使催化剂比表面积大大降低,活性位点减少。

$g-C_3N_4$ 是一种黄色粉末,具有类似石墨的层状结构,层与层之间以范德华力结合。在 $g-C_3N_4$ 结构中, C、N 以 sp^2 杂化,并以 σ 键连接,剩下的电子形成孤电子对,以类似苯环的 π 键连接,通过末端的 N 原子相连构成七嗪环或三嗪环^[36](如图 1(b), 1(c)所示)。 $g-C_3N_4$ 在常温常压下具有良好的热稳定性和化学稳定性,因此近年来作为光催化剂得到了人们的广泛研究^[38-39]。但由于 $g-C_3N_4$ 的光吸收范围不够宽,光生载流子分离及迁移速率慢且比表面

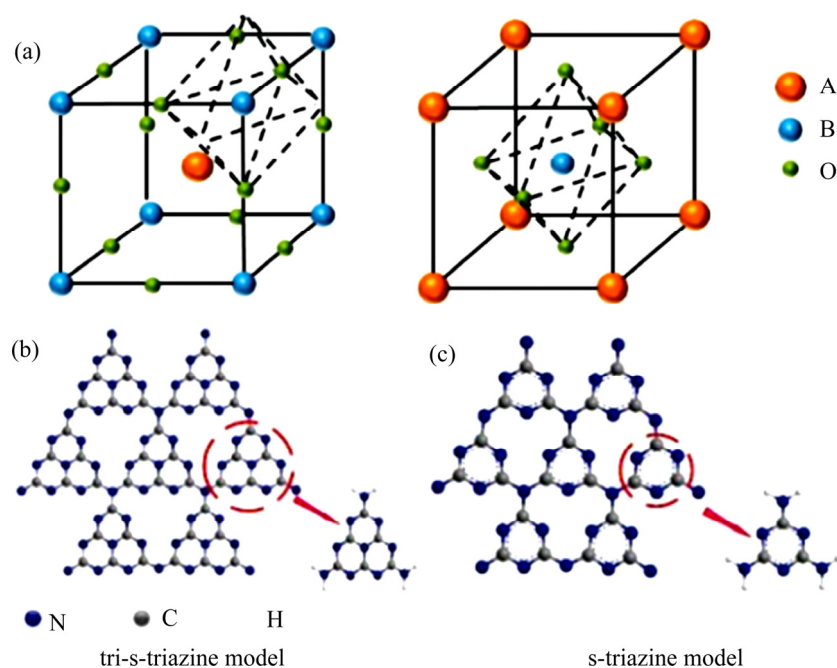


图 1 ABO₃ 型钙钛矿结构^[35]以及 g-C₃N₄ 的两种结构^[37]

Fig. 1 ABO₃ perovskite structure^[35](a), tri-s-triazine(b) and s-Triazine as tectons(c) of g-C₃N₄^[37]

积小等原因, 使其光催化性能不够理想^[40]。

鉴于上述分析的石墨相氮化碳和钙钛矿光催化剂存在的优缺点, 人们尝试将这两种半导体复合构建异质结, 以期获得具有较高性能的光催化剂。g-C₃N₄ 与 ABO₃ 复合之后形成异质结, 能有效提高对太阳能的利用率; 同时促进光生电子-空穴对的分离, 从而显著提高光催化性能。目前已有许多关于 ABO₃/g-C₃N₄ 复合材料光催化析氢及有机污染物降解方面的报道(见表 1)。

2.1 ATiO₃/g-C₃N₄(A:Ba、Sr、Co、La、Ca 等)复合光催化剂

钛酸类钙钛矿的化学式是 ATiO₃, A 位可以是 Ba、Sr、Co、La、Ca 等。这种钙钛矿氧化还原电位较合适, 性质较稳定, 具有较强的抗光腐蚀能力, 因此成了近年来研究的热点, 广泛应用于光催化析氢^[56-57]、有机污染物降解等方面^[58-59]。单一钛酸类钙钛矿型氧化物产生的光生电子-空穴对很容易再次复合, 因此会影响其光催化性能。ATiO₃ 与 g-C₃N₄ 复合形成异质结后, 光催化性能明显改善。

XIAO 等^[26]通过原位水热生长法制备出了不同质量比的 SrTiO₃/g-C₃N₄ 复合光催化剂, 并在可见光下降解四环素类抗生素。20% SrTiO₃/g-C₃N₄ 复合光

催化剂对于四环素的降解效率为 54%, 是 g-C₃N₄ 的 2 倍, 是 SrTiO₃ 光催化剂的 6 倍。然而, 过量的 g-C₃N₄ 会使电荷分离能力减弱, 导致其催化性能的降低。KONSTAS 等^[60]采用超声混合法将 SrTiO₃ 球形颗粒成功装载到 g-C₃N₄ 上。研究表明, 20% SrTiO₃/g-C₃N₄ 复合材料在模拟太阳光下降解亚甲基蓝染料的效率最高, 可达 95%。

对于 SrTiO₃/g-C₃N₄ 复合光催化剂, 除了对光催化降解的研究, 也有许多关于光催化析氢方面的报道。LEE 等^[41]通过热处理工艺合成了 Pt/(SrTiO₃/g-C₃N₄) 复合材料光催化剂。Pt/(SrTiO₃/g-C₃N₄) 催化剂中的 Pt 在 g-C₃N₄ 和 SrTiO₃ 的表面上分离, 采用了四种光生电子传递路径, 包括: g-C₃N₄→Pt→H₂; SrTiO₃→Pt→H₂; g-C₃N₄→SrTiO₃→H₂; g-C₃N₄→SrTiO₃→Pt→H₂。因而该复合材料表现出较高的光催化活性, 析氢速率可达 552 μmol/(h·g)。

钛酸钡(BaTiO₃)属于铁电材料, 禁带宽度约为 3.2 eV, 会自发产生极化的电场, 可以促进光生载流子的分离, 因此除了 SrTiO₃, BaTiO₃ 也广泛应用于与 g-C₃N₄ 复合的光催化研究中。YANG 等^[61]将 g-C₃N₄ 和 BaTiO₃ 进行简单混合煅烧成功制备了 BaTiO₃/g-C₃N₄ 光催化剂。g-C₃N₄ 和 BaTiO₃ 之间的协同效应和铁电极化是光催化活性增强的主要原

表 1 ABO₃/g-C₃N₄ 复合光催化剂Table 1 ABO₃/g-C₃N₄ composite photocatalyst

Photocatalyst	Preparation	Light source	H ₂ generation rate/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)	Degradation properties	Ref.
SrTiO ₃ /g-C ₃ N ₄	Situ hydrothermal growth method	350 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	—	TC, 120 min, 54%	[26]
Pt/(SrTiO ₃ /g-C ₃ N ₄)	Thermal treatment process	500 W Xe lamp (full)	552	—	[41]
BaTiO ₃ /g-C ₃ N ₄	Simple mixing-calcining method	200 W Xe lamp (full)	—	MO, 6 h, 76%	[28]
BaTiO ₃ /Au/g-C ₃ N ₄	Situ photo deposition process	300 W Xe lamp (full)	1769.3	RhB, 20 min, 99.8%	[42]
CoTiO ₃ /g-C ₃ N ₄	situ growth method	300 W Xe lamp (full)	858	—	[43]
LaCoO ₃ /g-C ₃ N ₄	Facile mixed-calcination process	300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	—	MO, 0.00346 min ⁻¹	[44]
LaNiO ₃ /g-C ₃ N ₄	Facile heat treatment method	300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	—	TC, 0.00282 min ⁻¹	[45]
LaMnO ₃ /g-C ₃ N ₄	Quasi-polymeric calcination method	300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	—	TC, 120 min, 61.4%	[46]
LaFeO ₃ /g-C ₃ N ₄	Quasi-polymeric calcination method	300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	—	Brilliant Blue(BB), 0.06215 min ⁻¹	[47]
LaFeO ₃ /Ag/g-C ₃ N ₄	Facile photo-reduction deposition and hydrothermal process	400 W gold halide lamp ($\lambda > 400$ nm)	—	RhB, 60 min, 97.9%	[48]
N-LaTiO ₃ /g-C ₃ N ₄	Sol-gel polymerized complex method	100 W halogen lamp ($\lambda \geq 420$ nm)	—	RhB, 40min, 90%	[49]
CaTiO ₃ /g-C ₃ N ₄	Facile mixing method	Two 14 W white light LED bulbs ($\lambda > 420$ nm)	—	RhB, 120 min, 72%	[50]
NaTaO ₃ /g-C ₃ N ₄	Solvothermal method	350 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	—	RhB, 120 min, 99.6%	[27]
Ag/NaTaO ₃ /g-C ₃ N ₄	Facile photo-deposition process	300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	—	TC, 60 min, 95.47%	[51]
KTaO ₃ /g-C ₃ N ₄	Ultrasonic dispersion method	300 W Xe lamp ($\lambda > 400$ nm)	—	RhB, 0.02558 min ⁻¹	[52]
NaNbO ₃ /g-C ₃ N ₄	ultrasonic dispersion method	300 W Xe lamp ($\lambda > 400$ nm)	—	RhB, 60 min, 75%	[52]
BiFeO ₃ /g-C ₃ N ₄ /Carbon Nanotubes	A hydrothermal synthesis	300 W Xe lamp ($\lambda > 400$ nm)	—	MB, 5 h, 98%	[53]
BiFeO ₃ /graphene oxide sheets/g-C ₃ N ₄	Ultrasonic mixing method	300 W Xe lamp ($\lambda > 400$ nm)	—	Cr(VI), 90 min, 100%	[54]
BiFeO ₃ /g-C ₃ N ₄	Chemical bonding method	300 W, 350 W Xe lamp ($\lambda > 400$ nm)	122	MB, 80 min, nearly 100%	[55]

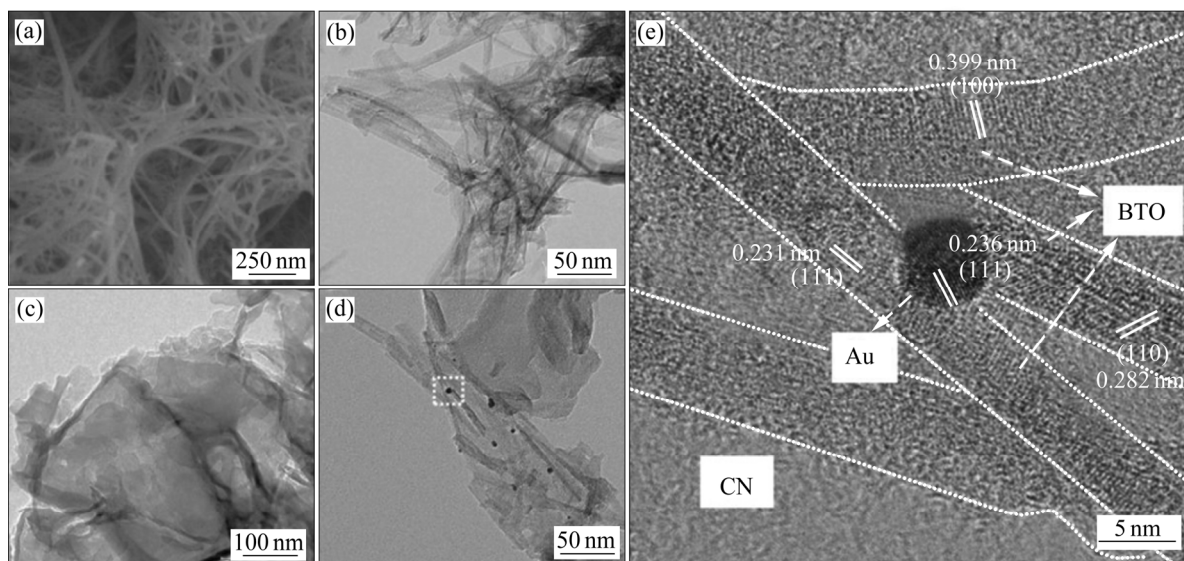


图 2 BTO 的 SEM、TEM 图像, CN 的 TEM 图像以及 BTO/Au/CN 的 TEM、HRTEM 图像^[42]

Fig. 2 SEM(a) and TEM(b) images of BTO, TEM images of CN(c) and BTO/Au/CN(d), and HRTEM image(e) of BTO/Au/CN, which is also an enlargement of the portion of the dashed box in Fig.(d)^[42]

因。除了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 BaTiO_3 直接耦合, 还可以在两者之间添加一些介质, 来增强光催化活性。WU 等^[42]以 Au 粒子为电子介质, 将 $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{CN})$ 与 $\text{BaTiO}_3(\text{BTO})$ 进行耦合, 制备出 Z 型异质结 $\text{BaTiO}_3/\text{Au}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂。如图 2 所示, BaTiO_3 表现为厚度 5~15 nm 纳米线形态, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为二维层状结构, 负载有椭圆形 Au 纳米粒子的 BaTiO_3 纳米线均匀地附着在层状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上。Au 粒子除了充当电子介质外, 还可以通过表面等离子体共振效应吸收可见光, 进而将热电子传输至 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 CB 中参与光催化反应。

此外, CoTiO_3 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合构建异质结也具有良好光催化活性。叶荣钦等^[43]首先运用溶胶-凝胶法制备了 CoTiO_3 纳米棒, 然后使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片原位生长在 CoTiO_3 上, 最终得到 $\text{CoTiO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂。 $\text{CoTiO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的析氢速率可达 $858 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。主要原因是 CoTiO_3 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片在界面处紧密接触, 形成 $\text{Co}-\text{O}-\text{N}$ 、 $\text{Ti}-\text{O}-\text{N}$ 键。

2.2 $\text{ATaO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{A:Na, K 等})$ 复合光催化剂

自 KATO 等^[62]证实 NaTaO_3 比 TiO_2 有更高的光催化活性, NaTaO_3 作为一种有前途的光催化剂被广泛研究^[63-64]。当 B 位元素为 Ta 时, 此类钙钛矿禁

带宽度较大(3.6~4.0 eV)^[65-66], 只能在太阳光谱的紫外光区域发生光响应, 因而 ATaO_3 的光吸收利用率较低。为了扩展 ATaO_3 的光响应范围, 提高其光催化活性, 需对其改性修饰, 而与其他半导体构建异质结是改善其光催化活性的有效手段之一。

廖金龙等^[27]通过一步热溶剂法制备了 $\text{NaTaO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结复合光催化剂, 用于在可见光下降解罗丹明 B。实验发现, 与 NaTaO_3 相比, $\text{NaTaO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的吸收带边缘发生红移, 禁带宽度变窄, 光响应范围扩大, 对光的利用率增加, 从而光催化活性得到了提高。TANG 等^[51]将 Ag 纳米粒子通过光还原法沉积在 $\text{NaTaO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面, 成功地合成了三元 $\text{Ag}/\text{NaTaO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂。Ag 纳米颗粒可通过表面等离子体激元共振(SPR)改善可见光响应, 充当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 NaTaO_3 之间电荷传输的桥梁。Ag 纳米粒子上的光生电子可以转移到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 NaTaO_3 的导带中, 这使得 $\text{Ag}/\text{NaTaO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上的光生电子密度大大高于 $\text{NaTaO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$, 进而显著提高了该三元催化剂的光催化活性。

在钽酸类光催化剂中, 除了 NaTaO_3 , KTaO_3 也被证明是一种有前途的光催化材料^[67-68]。YONG 等^[69]采用简单的超声分散法合成了 $\text{KTaO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂。如图 3 所示, KTaO_3 只能在紫外光区域

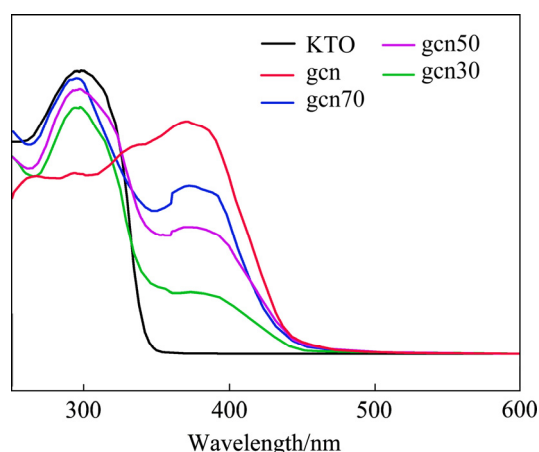


图 3 gcn(g-C₃N₄), KTO(KTaO₃)以及 KTaO₃/g-C₃N₄ 的 UV-Vis DRS^[69]

Fig. 3 UV-Vis DRS of KTO, g-C₃N₄, and their composites^[69]

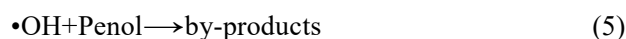
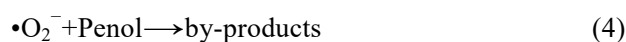
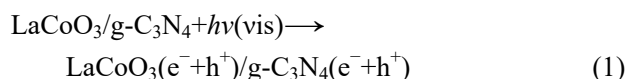
发生响应, g-C₃N₄ 的光响应范围也局限在可见光区域, 而 KTaO₃/g-C₃N₄ 可同时在紫外和可见光区域发生响应, 光响应范围扩大, 因而光催化性能得到了提升。

2.3 LaBO₃/g-C₃N₄(B:Mn、Fe、Co、Ni 等)复合光催化剂

在 LaBO₃(B:Mn、Fe、Co、Ni 等)中, Mn、Fe、Co、Ni 在元素周期表中处于同一周期, 同为过渡元素。LaBO₃ 的光催化原理是: O 的 2p 轨道构成价带(VB), B 位离子的 3d 轨道构成导带(CB), 在光照下, VB 上的电子受到激发会跃迁到较高能级的 CB 上, 从而产生光生电子-空穴对, 使表面吸附氧转化为高活性的·OH 和·O₂⁻等自由基, 进而与染料分子发生氧化还原反应, 将其降解为无机小分子。由于 LaBO₃ 中存在一定量的氧空位, 氧空位浓度的增加有利于催化剂表面吸附氧的增加。吸附氧在光催化反应中是活性物种, 它能有效地阻止光生电子-空穴对的复合, 提高对光能的利用率。

GUO 等^[70]通过表面混合加热和沉淀法制备了 Z 型 LaCoO₃/g-C₃N₄ 光催化剂。LaCoO₃/g-C₃N₄ 异质结在四环素(TC)的降解中表现出出色的光催化性能和稳定性, TC 的光催化降解率高达 92%。这项工作为制备高效光催化剂提供一种简单有效、节能环保的方法。LUO 等^[44]提出一种简便的混合煅烧方法, 将 g-C₃N₄ 纳米片与 LaCoO₃ 纳米粒子结合在一

起, 其中无贵金属 LaCoO₃ 作为有效的助催化剂在 g-C₃N₄ 上原位生长, 并紧密固定在 g-C₃N₄ 纳米片的表面上。LaCoO₃ 助催化剂可有效捕获 g-C₃N₄ 上生成的电子, 阻碍光生电子-空穴对的重组。JIN 等^[71]采用一步浸渍法成功地制备了一系列不同 g-C₃N₄ 含量的 Z 方案 LaCoO₃/g-C₃N₄ 异质结光催化剂。LaCoO₃/g-C₃N₄(60%)复合光催化剂在可见光下对苯酚的降解具有最高的光催化活性, 照射 5 h 后苯酚的降解率为 85%。高的光催化活性主要归因于 Z 型 LaCoO₃/g-C₃N₄ 异质结构的高电荷载流子分离效率以及较好的分散性。LaCoO₃/g-C₃N₄ 降解苯酚的主要步骤如式(1)~(5)所示^[71]:



镍酸镧(LaNiO₃)作为天然钙钛矿结构的 p 型半导体, 具有适当的带隙、出色的电磁性, 被证明是一种有吸引力的光催化剂。Zhou 等^[45]通过简单的热处理方法有效地构建了 Z 型 LaNiO₃/g-C₃N₄ 异质结光催化剂。如图 4(a)、4(b)所示, 优化的 LaNiO₃/g-C₃N₄ (30%)复合材料在可见光照射下表现出显著的四环素降解光催化活性(0.00282 min⁻¹)。除了 LaCoO₃、LaNiO₃, LUO 等^[46]尝试把 LaMnO₃ 引入 g-C₃N₄ 中, 构建了直接 Z 方案 LaMnO₃/g-C₃N₄ 光催化剂, LaMnO₃/g-C₃N₄ 降解四环素(TC)的光降解率为 61.4%。

铁酸镧(LaFeO₃)属于窄带隙半导体(约为 2.0 eV), 有利于光照下光生电子的跃迁。2017 年, ACHARYA 等^[72]采用机械混合方法制备了 LaFeO₃/g-C₃N₄, 其催化活性在可见光照射下为 1152 μmol/(h·g)。ISMAEL 等^[29]通过简单的煅烧法合成了 LaFeO₃/g-C₃N₄ 光催化剂, 用于降解罗丹明 B 和 4-氯苯酚。当 LaFeO₃ 质量分数为 1.9%时, 光催化活性最强。然而, 进一步增加 LaFeO₃ 的含量, 光催化活性下降。这是由于复合材料中 LaFeO₃ 的比例较高, 导致光生电子从 g-C₃N₄ 的导带到 LaFeO₃ 的电子转移效率降低, 从而导致光催化活性下降。另

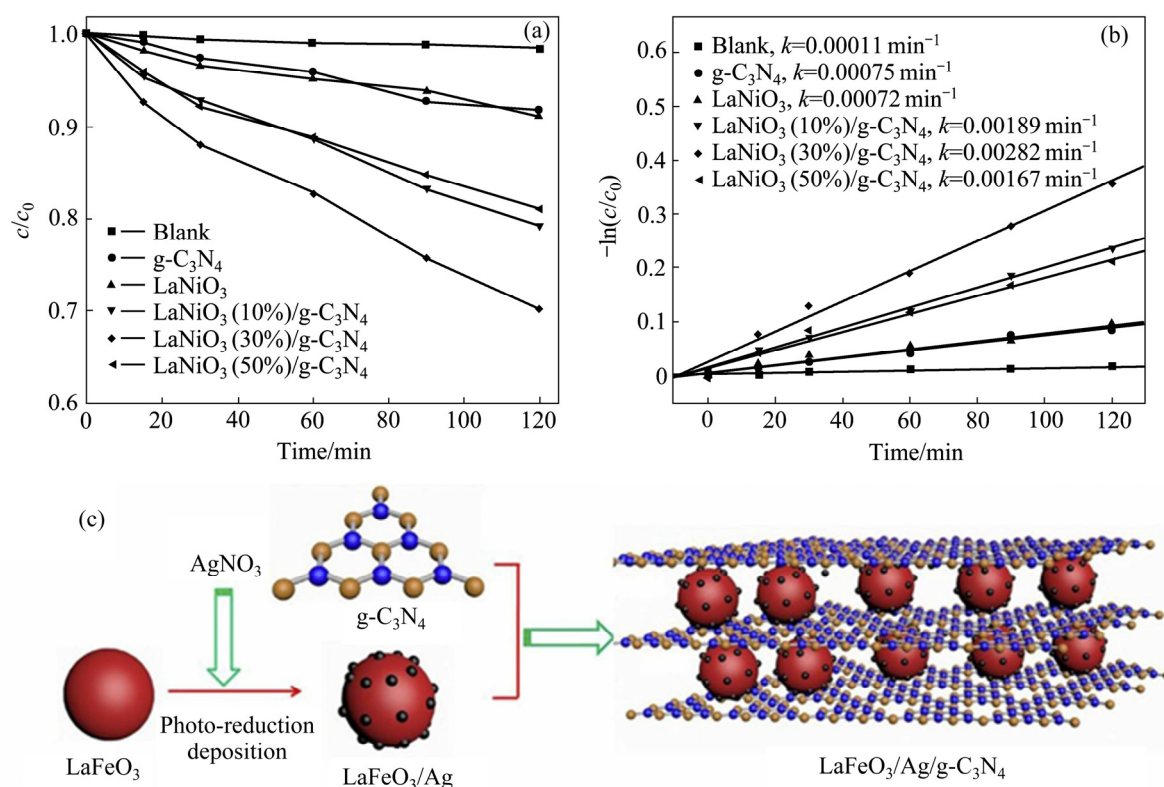


图 4 可见光照射下降解 TC 的光催化活性、拟一级动力学曲线^[45]以及 $LaFeO_3/Ag/g-C_3N_4$ 的合成路线示意图^[48]

Fig. 4 Photocatalytic activities(a) and pseudo-first-order kinetics curves(b) for degradation of TC solution over as-obtained samples under visible light irradiation^[45], schematic diagram of synthetic route of $LaFeO_3/Ag/g-C_3N_4$ (c)^[48]

一个原因是 $LaFeO_3$ 在 $g-C_3N_4$ 的表面积累, 使光生电子-空穴对之间的复合增加, 进而抑制了光催化活性。WU 等^[47]采用准聚合煅烧的方法构建了 n 型 $g-C_3N_4$ 纳米片包覆的 p 型 $LaFeO_3$ 微球复合材料。 $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 复合光催化剂在可见光照射下对亮蓝的降解表现出更高的光催化活性, 分别为纯 $g-C_3N_4$ 、 $LaFeO_3$ 的 16.9 倍和 7.8 倍。实验结果表明, $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 优异的光催化降解活性归因于 h^+ 、 $\bullet O_2^-$ 和 $\bullet OH$ 的综合作用。

尽管已经有很多关于 $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 二元光催化剂的报道, 但 $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 对光子的利用率和光催化活性仍不够让人满意。故而, 有关 $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 掺杂的三元系统引起了人们的注意。GAO 等^[48]通过水热合成法制备了具有增强活性的等离子 Z 方案三组分光催化剂 $LaFeO_3/Ag/g-C_3N_4$ (如图 4(c)所示), 用于在可见光下降解罗丹明 B 和苯酚。Ag 纳米粒子的等离子体共振效应, 可有效使 $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 的光响应范围扩大, 同时 $g-C_3N_4$ 、Ag 和 $LaFeO_3$ 的紧密界面相互作用以及金属 Ag 局

部电场驱动的电荷转移可以有效改善 $g-C_3N_4$ 和 $LaFeO_3$ 光生电子-空穴对的分离, 从而增强光催化活性。

3 钙钛矿/石墨相氮化碳复合光催化剂的催化机理

钙钛矿/石墨相氮化碳复合光催化剂属于半导体-半导体异质结结构, 这样的结构能够有效地促进光生电子-空穴对的分离以达到提升催化效率的目的^[73]。根据两种半导体光生电子及光生空穴的转移方式可将异质结分为 I 型、II 型以及 Z 型。

3.1 I 型、II 型异质结

对于两种半导体 A 和 B, I 型异质结中半导体 A 的 VB 低于半导体 B, 而其 CB 高于 B。光照时, 在势差作用下 A 和 B 产生的 e^- 都向 B 的 CB 转移, 同时 A 和 B 产生的 h^+ 均向 B 的 VB 转移, 这样在 B 上获得更多 e^- 和 h^+ , 此时形成了 I 型异质结。这种

异质结是由于一种材料的 CB 与 VB 均介于另一种材料的 CB 与 VB 之间而形成的, 这种匹配形式并不能达到良好分离光生电子-空穴对的目的。II 型异质结是光照时 A 和 B 产生的 e^- 都向 A 的 CB 转移, 同时 h^+ 均向 B 的 VB 转移, 这就使得 e^- 和 h^+ 分别在两种半导体上富集, 这种异质结既增加了参与还原反应的电子数, 又能形成载流子的空间隔离, 从而有效抑制电子和空穴复合。RODRIGUEZ 等^[74]合成了 $LaMO_3/g-C_3N_4$ (M: Co, Mn, Fe) 复合材料, 其能带结构如图 5 所示。显然, $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 复合材料为 II 型异质结构, 而 $LaCoO_3/g-C_3N_4$ 、 $LaMnO_3/g-C_3N_4$ 复合材料为 I 型异质结构。 $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 通过形成 II 型异质结构可减少电荷的重组并增加光活性。与 $LaFeO_3/g-C_3N_4$ 光催化剂相比, $LaMnO_3/g-C_3N_4$ 和 $LaCoO_3/g-C_3N_4$ 复合材料的光催化活性较低, 这与电荷迁移速率不高的 I 型异质结构有关, 导致电荷在钙钛矿中积累, 从而限制了光催化性能。

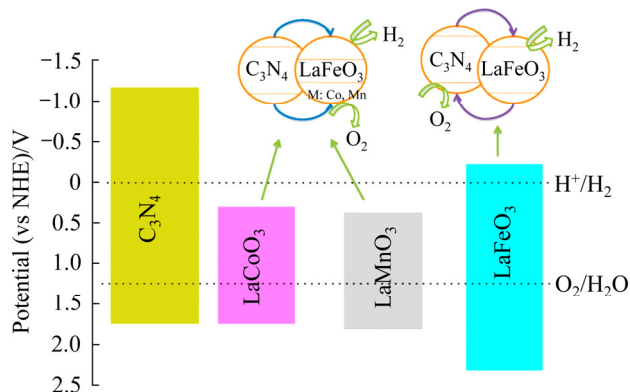


图 5 $LaMO_3/g-C_3N_4$ (M: Co, Mn, Fe) 复合材料的能带示意图^[74]

Fig. 5 Schematic diagram of energy band of $LaMO_3/g-C_3N_4$ (M: Co, Mn, Fe) composite^[74]

3.2 Z 型异质结

Z 型异质结构较为特殊, 即一种半导体材料 CB 上的 e^- 与另一种半导体材料 VB 上 h^+ 结合, 而它们各自 VB 和 CB 上留下的 h^+ 与 e^- 分别发生氧化还原反应。其光催化机理如图 6 所示, 由于 $g-C_3N_4$ 的 VB 值 (1.56 eV) 低于 $\bullet OH/OH^-$ (1.99 eV) 和 $\bullet OH/H_2O$ (2.68 eV), 因而无法将 H_2O 分子和 OH^- 离子氧化为 $\bullet OH$; 且 $LaNiO_3$ 的 CB 值 (0.23 eV) 高于 $O_2/\bullet O_2^-$ (-0.33 eV), 故无法将 O_2 还原为 $\bullet O_2^-$ 。当能级相差

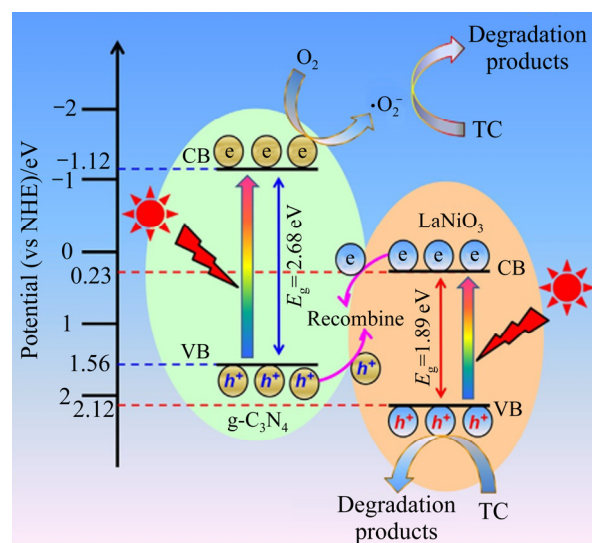


图 6 在可见光照射下 $LaNiO_3/g-C_3N_4$ 降解 TC 的光催化机理^[45]

Fig. 6 Proposed photocatalytic mechanism for photodegradation of TC over $LaNiO_3/g-C_3N_4$ hybrid under visible light irradiation^[45]

较小的 $g-C_3N_4$ 价带上的 h^+ 与 $LaNiO_3$ 导带上的 e^- 结合后, 在 $g-C_3N_4$ 的 CB 上发生还原反应, 同时在 $LaNiO_3$ 的 VB 上发生氧化反应。因此, Z 型光催化体系能够抑制光生电子-空穴对复合, 并保证 e^- 和 h^+ 具有较强的还原和氧化能力, 能够更好的提高光催化效率。

不难发现, II 型异质结和 Z 型异质结中两种半导体能带相对位置相同。可以通过自由基捕获实验或电子自旋共振 (ESR) 分析测试的结果, 确定光催化过程中起作用的活性物种, 然后将标准氧化还原电位 $\bullet OH/OH^-$ 与两种半导体 VB 的值进行比较; 将 $O_2/\bullet O_2^-$ 与两种半导体 CB 的值进行比较, 判断能否在 CB 位置产生 $\bullet O_2^-$, 在 VB 位置产生 $\bullet OH$ 。从而确定半导体异质结的类型。

I 型异质结由于 e^- 和 h^+ 均转移至同一种半导体, 故复合率较高。II 型异质结中两种半导体同时被激发, e^- 和 h^+ 分别转移至不同的半导体, 产生空间隔离, 因而可以有效抑制复合并提供更多的光生载流子。但在 I 型、II 型异质结中, e^- 总是向较低位置的 CB 转移, 降低了 e^- 的还原能力。而 Z 型异质结中, 由于在较低位置的 CB 上的 e^- 与在较高位置 VB 上的 h^+ 复合, 因而它们各自留在较高 CB 位置的 e^- 发生还原反应, 留在较低 VB 位置的 h^+ 发生氧化反

应,这样既能使 e^- 和 h^+ 产生空间隔离,又保证了 e^- 具有较强的还原能力。

4 总结与展望

本文简要介绍了 $ABO_3/g-C_3N_4$ 复合材料的制备方法、研究现状以及光催化机理,通过对复合材料中 ABO_3 的B位是Ti、Ta以及A位为La的情况进行讨论,将近几年内 $ABO_3/g-C_3N_4$ 复合材料在光催化析氢以及有机污染物降解方面的研究进展进行了总结。虽然对 $ABO_3/g-C_3N_4$ 复合光催化剂的研究已经获得了丰硕的成果,但仍然存在一些问题需要解决:

1) $ABO_3/g-C_3N_4$ 复合光催化剂在制备过程中,存在 ABO_3 与 $g-C_3N_4$ 复合不均匀的问题。2) 目前对 $ABO_3/g-C_3N_4$ 复合光催化剂异质结构的设计合成,主要是基于能带匹配原则,而没有过多考虑界面接触程度以及有效接触面积对光催化性能的影响。

光催化技术的终极目标是解决能源和环境问题,因而规模化制备出物相均匀、具有良好的光催化活性且稳定的 $ABO_3/g-C_3N_4$ 复合光催化剂并投入到实际应用,是当前该领域的发展趋势。相信随着未来对该类催化剂催化机理的深入认识以及合成技术的快速发展,此类催化剂在光催化技术领域将具有很好的应用前景。

REFERENCES

- [1] JOURSHABANI M, LEE B K, SHARIATINIA Z. From traditional strategies to Z-scheme configuration in graphitic carbon nitride photocatalysts: recent progress and future challenges[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 276: 119157.
- [2] LI Hai-jin, TU Wen-guang, ZHOU Yong, et al. Z-Scheme photocatalytic systems for promoting photocatalytic performance: recent progress and future challenges[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(11): 1500389.
- [3] 葛明, 李振路. 基于银系半导体材料的全固态Z型光催化体系[J]. *化学进展*, 2017, 29(8): 846–858.
GE Ming, LI Zhen-lu. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems based on silver-containing semiconductor materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(8): 846–858.
- [4] ZHOU Chao, SHI Run, WATERHOUSE G I N, et al. Recent advances in niobium-based semiconductors for solar hydrogen production[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 419: 213399.
- [5] RAHMAN Q I, ALI A, AHMAD N, et al. Synthesis and characterization of CuO rods for enhanced visible light driven dye degradation[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20(12): 7716–7723.
- [6] TASLEEM S, TAHIR M, ZAKARIA Z Y. Fabricating structured 2D Ti_3AlC_2 MAX dispersed TiO_2 heterostructure with Ni_2P as a cocatalyst for efficient photocatalytic H_2 production[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 842: 155752.
- [7] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37–38.
- [8] LIU Gang, CUI Peng, LIU Xin-mei, et al. A facile preparation strategy for Bi_2O_3/Bi_2WO_6 heterojunction with excellent visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 290: 121542.
- [9] LIU Yan-ping, SHEN Shi-jie, ZHANG Ji-tang, et al. $Cu_{2-x}Se/CdS$ composite photocatalyst with enhanced visible light photocatalysis activity[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 762–769.
- [10] GUO Qing, ZHOU Chuan-yao, MA Zhi-bo, et al. Fundamentals of TiO_2 photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1901997.
- [11] 王亦清, 沈少华. 非金属掺杂石墨相氮化碳光催化的研究进展与展望[J]. *物理化学学报*, 2020, 36(3): 1905080.
WANG Yi-qing, SHEN Shao-hua. Progress and prospects of non-metal doped graphitic carbon nitride for improved photocatalytic performances[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, 36(3): 1905080.
- [12] CUI Zi-ming, YANG Hua, ZHAO Xin-xin. Enhanced photocatalytic performance of $g-C_3N_4/Bi_4Ti_3O_{12}$ heterojunction nanocomposites[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2018, 229: 160–172.
- [13] XIAO Xin, WANG Yi-hui, BO Qiu, et al. One-step preparation of sulfur-doped porous $g-C_3N_4$ for enhanced visible light photocatalytic performance[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(24): 8041–8050.
- [14] LIU Xue-cheng, ZHANG Qian, LIANG Li-wei, et al. In situ growing of CoO nanoparticles on $g-C_3N_4$ composites with

- highly improved photocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. Royal Society of Chemistry, 2019, 6(7): 190433.
- [15] HE Fang, WANG Zhen-xing, LI Yue-xiang, et al. The nonmetal modulation of composition and morphology of g-C₃N₄-based photocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 269: 118828.
- [16] JIANG Run-ren, LU Guang-hua, ZHOU Ran-ran, et al. Switching g-C₃N₄ morphology from double-walled to single-walled microtubes induced high photocatalytic H₂-production performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 820: 153166.
- [17] ZHANG Ruo-yu, NIU Si-ying, ZHANG Xing-chao, et al. Combination of experimental and theoretical investigation on Ti-doped g-C₃N₄ with improved photo-catalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2019, 489: 427–434.
- [18] LÜ Hai-qin, HUANG Ying, KODALI R T, et al. Synthesis of sulfur-doped 2D graphitic carbon nitride nanosheets for efficient photocatalytic degradation of phenol and hydrogen evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(11): 12656–12667.
- [19] LIU Yan-fei, HE Mao-fen, GUO Rui, et al. Ultrastable metal-free near-infrared-driven photocatalysts for H₂ production based on protonated 2D g-C₃N₄ sensitized with chlorin e6[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 260: 118137.
- [20] XU Ji-xiang, QI Yin-hong, WANG Wen-bo, et al. Montmorillonite-hybridized g-C₃N₄ composite modified by NiCoP cocatalyst for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution by dye-sensitization[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(8): 4114–4122.
- [21] JIA Jia, SUN Wen-juan, ZHANG Qi-qi, et al. Inter-plane heterojunctions within 2D/2D FeSe₂/g-C₃N₄ nanosheet semiconductors for photocatalytic hydrogen generation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 261: 118249.
- [22] CHEN Peng-fei, XING Ping-xing, CHEN Zhi-qiang, et al. In-situ synthesis of AgNbO₃/g-C₃N₄ photocatalyst via microwave heating method for efficiently photocatalytic H₂ generation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 534: 163–171.
- [23] KHAN I, SUN Ning, WANG Ying, et al. Synthesis of SnO₂/yolk-shell LaFeO₃ nanocomposites as efficient visible-light photocatalysts for 2,4-dichlorophenol degradation[J]. Materials Research Bulletin, 2020, 127: 110857.
- [24] ZHANG Dong-ming, CHEN Ming-peng, ZOU Hai-yuan, et al. Microwave-assisted synthesis of porous and hollow α -Fe₂O₃/LaFeO₃ nanostructures for acetone gas sensing as well as photocatalytic degradation of methylene blue[J]. Nanotechnology, 2020, 31(21): 215601.
- [25] JAYAPANDI S, LAKSHMI D, PREMKUMAR S, et al. Augmented photocatalytic and electrochemical activities of Ag tailored LaCoO₃ perovskite semiconductor[J]. Materials Letters, 2018, 218: 205–208.
- [26] XIAO Fei-yu, XU Jin-mei, CAO Li-li, et al. In situ hydrothermal fabrication of visible light-driven g-C₃N₄/SrTiO₃ composite for photocatalytic degradation of TC[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(6): 5788–5796.
- [27] 廖金龙, 朱曜峰. g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料的制备及可见光催化性能[J]. 浙江理工大学学报, 2019, 41(3): 319–326.
- LIAO Jin-long, ZHU Yao-feng. Preparation and visible-light photocatalytic properties of g-C₃N₄/NaTaO₃ composites[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2019, 41(3): 319–326.
- [28] XIAN T, YANG H, DI L J, et al. Enhanced photocatalytic activity of BaTiO₃@g-C₃N₄ for the degradation of methyl orange under simulated sunlight irradiation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 622: 1098–1104.
- [29] ISMAEL M, WU Ying. A facile synthesis method for fabrication of LaFeO₃/g-C₃N₄ nanocomposite as efficient visible-light-driven photocatalyst for photodegradation of RhB and 4-CP[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(35): 13783–13793.
- [30] KIM T H, JO Y H, LEE S W, ADHIKARI R, et al. Synthesis of g-C₃N₄/NaTaO₃ hybrid composite photocatalysts and their photocatalytic activity under simulated solar light irradiation[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(9): 7125–7129.
- [31] KALAISELVI C R, RAVI P, SENTHIL T S, et al. Synthesis of Ag and N doped potassium tantalate perovskite nanocubes for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Materials Letters, 2020, 275: 128166.
- [32] DING Ling, SHEN Chen-yang, ZHAO Yi, et al. CsPbBr₃ nanocrystals glass facilitated with Zn ions for photocatalytic hydrogen production via H₂O splitting[J]. Molecular Catalysis, 2020, 483: 110764.
- [33] YAO Shu-yang, ZHENG Rui-fen, LI Rong, et al. LaCoO₃ acts as a high-efficiency co-catalyst for enhancing

- visible-light-driven tetracycline degradation of BiOI[J]. Journal American Ceramic Society, 2020, 103(3): 1709–1721.
- [34] YAO Shu-yang, WU Jia-ming, LI Wen, et al. LaCoO₃ co-catalyst modified Ag₂CrO₄ for improved visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 227: 115691.
- [35] 拓凯, 张朋, 王利, 等. 钙钛矿催化剂用于氨选择性还原氮氧化物的研究进展[J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(5): 26–34.
- TUO Kai, ZHANG Peng, WANG Li, et al. Research progress of perovskite catalysts for selective reduction of nitrogen oxides by ammonia[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2020, 39(5): 26–34.
- [36] 陈婷婷. g-C₃N₄和其复合材料的制备及其性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017: 1–85.
- CHEN Ting-ting. Preparation and properties of g-C₃N₄ and its composites[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2017: 1–85.
- [37] 徐建华, 谈玲华, 寇波, 等. 类石墨相 C₃N₄光催化剂改性研究[J]. 化学进展, 2016, 28(1): 131–148.
- XU Jian-hua, TAN Ling-hua, KOU Bo, et al. Modification of graphitic carbon nitride photocatalyst[J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(1): 131–148.
- [38] CHEN Lei, XU Yi-ming, YANG Zhi, et al. Cobalt(II)-based open-framework systems constructed on g-C₃N₄ for extraordinary enhancing photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 277: 119207.
- [39] WU Jiao-jiao, ZHANG Yi-fan, ZHOU Jun-shuai, et al. Uniformly assembling n-type metal oxide nanostructures (TiO₂ nanoparticles and SnO₂ nanowires) onto P doped g-C₃N₄ nanosheets for efficient photocatalytic water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 278: 119301.
- [40] LI Yun-feng, ZHOU Ming-hua, CHENG Bei, et al. Recent advances in g-C₃N₄-based heterojunction photocatalysts[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 56: 1–17.
- [41] LEE J T, CHEN Ya-ju, SU E C, et al. Synthesis of solar-light responsive Pt/g-C₃N₄/SrTiO₃ composite for improved hydrogen production: investigation of Pt/g-C₃N₄/SrTiO₃ synthetic sequences[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(39): 21413–21423.
- [42] WU Mo-qing, DING Tong, WANG Ya-ting, et al. Rational construction of plasmon Au assisted ferroelectric-BaTiO₃/Au/g-C₃N₄ Z-scheme system for efficient photocatalysis[J]. Catalysis Today, 2019.
- [43] 叶荣钦. 钛酸钡/类石墨氮化碳复合光催化剂的制备及其光催化性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016: 1–77.
- YE Rong-qin. Fabrication of CoTiO₃/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts and their photocatalytic performance[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016: 1–77.
- [44] LUO Jin, ZHOU Xiao-song, NING Xiao-mei, et al. Utilization of LaCoO₃ as an efficient co-catalyst to boost the visible light photocatalytic performance of g-C₃N₄[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 201: 309–317.
- [45] ZHOU Xiao-song, CHEN Yi-lei, LI Cui-fen, et al. Construction of LaNiO₃ nanoparticles modified g-C₃N₄ nanosheets for enhancing visible light photocatalytic activity towards tetracycline degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 179–188.
- [46] LUO Jin, CHEN Jin-fen, GUO Rong-ting, et al. Rational construction of direct Z-scheme LaMnO₃/g-C₃N₄ hybrid for improved visible-light photocatalytic tetracycline degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 882–894.
- [47] WU Yan, WANG Hou, TU Wen-guang, et al. Quasi-polymeric construction of stable perovskite-type LaFeO₃/g-C₃N₄ heterostructured photocatalyst for improved Z-scheme photocatalytic activity via solid p-n heterojunction interfacial effect[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 347: 412–422.
- [48] GAO Xiao-ming, SHANG Yan-yan, LIU Li-bo, et al. A plasmonic Z-scheme three-component photocatalyst g-C₃N₄/Ag/LaFeO₃ with enhanced visible-light photocatalytic activities[J]. Optical Materials, 2019, 88: 229–237.
- [49] RAKIBUDDIN M, KIM H, KHAN M E. Graphite-like carbon nitride (C₃N₄) modified N-doped LaTiO₃ nanocomposite for higher visible light photocatalytic and photo-electrochemical performance[J]. Applied Surface Science, 2018, 452: 400–412.
- [50] KUMAR A, SCHUERINGS C, KUMAR S, et al. Perovskite-structured CaTiO₃ coupled with g-C₃N₄ as a heterojunction photocatalyst for organic pollutant degradation[J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2018, 9: 671–685.
- [51] TANG Lin, FENG Cheng-yang, DENG Yao-cheng, et al.

- Enhanced photocatalytic activity of ternary Ag/g-C₃N₄/NaTaO₃ photocatalysts under wide spectrum light radiation: the high potential band protection mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 230: 102–114.
- [52] 雍志清. g-C₃N₄/ABO₃ 复合材料的制备及光催化性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2014: 1–72.
- YONG Zhi-qing. g-C₃N₄/ABO₃ nanocomposites: Preparation and photocatalytic activities[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014: 1–72.
- [53] HUO Hui-wen, HU Xin-jiang, WANG Hui, et al. Synergy of photocatalysis and adsorption for simultaneous removal of hexavalent chromium and methylene blue by g-C₃N₄/BiFeO₃/carbon nanotubes ternary composites[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(17): 3219.
- [54] HU Xin-jiang, WANG Wei-xuan, XIE Guang-yu, et al. Ternary assembly of g-C₃N₄/graphene oxide sheets/BiFeO₃ heterojunction with enhanced photoreduction of Cr(VI) under visible-light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 733–741.
- [55] 张 庭. BiFeO₃ 基异质结复合光催化材料的制备及其性能研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2017: 1–123.
- ZHANG Ting. Preparation and properties of BiFeO₃-based heterojunction complex photocatalytic materials[D]. Wuhan: Wuhan University, 2017: 1–123.
- [56] TAO Ran, LI Xing-hua, LI Xiao-wei, et al. TiO₂/SrTiO₃/g-C₃N₄ ternary heterojunction nanofibers: gradient energy band, cascade charge transfer, enhanced photocatalytic hydrogen evolution, and nitrogen fixation[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(15): 8320–8329.
- [57] LI Xin-ru, GE Zhi-chao, XUE Fei, et al. Lattice-oriented contact in Pd/SrTiO₃ heterojunction for rapid electron transfer during photocatalytic H₂ production[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 123: 110722.
- [58] CHEN Min, XIONG Qiang, LIU Zhu, et al. Synthesis and photocatalytic activity of Na⁺ co-doped CaTiO₃: Eu³⁺ photocatalysts for methylene blue degradation[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 12111–12119.
- [59] PEI Jing-yuan, MENG Jie, WU Shi-yan, et al. Effects of Ca/Ti ratio on morphology control and photocatalytic activity of CaTiO₃/Ca(OH)₂ composite photocatalyst[J]. *Materials Letters*, 2020, 276: 128229.
- [60] KONSTAS P S, KONSTANTINOI I, PETRAKIS D, et al. Synthesis, characterization of g-C₃N₄/SrTiO₃ heterojunctions and photocatalytic activity for organic pollutants degradation[J]. *Catalysts*, 2018, 8(11): 554.
- [61] YANG Bian, WU Chao, WANG Jian-wei, et al. When C₃N₄ meets BaTiO₃: ferroelectric polarization plays a critical role in building a better photocatalyst[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(4): 4248–4255.
- [62] KATO H, KUDO A. New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂[J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 295: 487–492.
- [63] WANG Xiao-min, MA Jian-feng, KONG Yong, et al. Synthesis of p-n heterojunction Ag₃PO₄/NaTaO₃ composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance[J]. *Materials Letters*, 2019, 251: 192–195.
- [64] WANG Miao-miao, MA Yan-xia, FO Yu-meng, et al. Theoretical insights into the origin of highly efficient photocatalyst NiO/NaTaO₃ for overall water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(38): 19357–19369.
- [65] LI Hua, SHI Xiao-bo, LIU Xu-guang, et al. Synthesis of novel, visible-light driven S,N-doped NaTaO₃ catalysts with high photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 145306.
- [66] LU Xiao-xiao, LI Qiang, LIU Shi-hao, et al. Fabrication of a novel BiOI/KTaO₃ p-n heterostructure with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(18): 10921–10931.
- [67] SUDRAJAT H, THUSHARI I, BABEL S. Chemical state and coordination structure of La cations doped in KTaO₃ photocatalysts[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 127: 94–100.
- [68] SUDRAJAT H, DHAKAL D, KITTA M, et al. Electron population and water splitting activity controlled by strontium cations doped in KTaO₃ photocatalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(30): 18387–18397.
- [69] YONG Zhi-qing, REN Jian, HU Hui-lin, et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of g-C₃N₄/KTaO₃ composites under visible light irradiation[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 2015: 821986.
- [70] GUO Ji-feng, LI Peng-tao, YANG Zhao. A novel Z-scheme g-C₃N₄/LaCoO₃ heterojunction with enhanced photocatalytic activity in degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Catalysis Communications*, 2019, 122: 63–67.
- [71] JIN Ze-hua, HU Rui-sheng, WANG Hong-ye, et al. One-step impregnation method to prepare direct Z-scheme LaCoO₃/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for phenol

- degradation under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 491: 432–442.
- [72] ACHARYA S, MANSINGH S, PARIDA K M. The enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄-LaFeO₃ for the water reduction reaction through a mediator free Z-scheme mechanism[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, 4(6): 1022–1032.
- [73] 刘畅, 张志宾, 王有群, 等. 基于 g-C₃N₄ 异质结复合材料光催化降解污染物的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33: 104–112.
- LIU Chang, ZHANG Zhi-bin, WANG You-qun, et al. Progress in photocatalytic degradation of pollutants based on g-C₃N₄ heterogeneous junction composites[J]. *Materials Reports*, 2019, 33: 104–112.
- [74] IBARRA-RODRIGUEZ L I, HUERTA-FLORES A M, TORRES-MARTÍNEZ L M. Facile synthesis of g-C₃N₄/LaMO₃(M: Co, Mn, Fe) composites for enhanced visible-light-driven photocatalytic water splitting[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 103: 104643.

Progress in photocatalytic properties of perovskite/graphite phase carbon nitride composites

CHEN Yu-fang¹, WANG Xue-fei², BAI Hao-yang², LU Jin-wei², HU Jie^{1,2}, HUANG Hao¹

(1. State Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology,
Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

2. Hebei Key Laboratory of Applied Chemistry, School of Environmental and Chemical Engineering,
Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The development of industry and technology has caused energetic and environmental problems such as energy shortages and water pollution in today's society. Photocatalytic technology is an effective means to solve these problems, and photocatalyst is one of the main factors affecting photocatalytic technology. Graphite phase carbon nitride(g-C₃N₄) plays an important role in the field of photocatalysis because of its wide source of raw materials, non-toxicity, stable chemical properties, and relatively narrow band gap (2.7 eV) for visible light response. Perovskite type oxide(ABO₃) has a unique stable structure and excellent electronic configuration. The existence of non-stoichiometric oxygen vacancies will provide more reaction sites for photocatalytic reactions. In this paper, the recent advances of ABO₃/g-C₃N₄ composite in photocatalytic hydrogen evolution and organic pollutant degradation have been reviewed. The reason for the composite how can it has good photocatalytic performance is analyzed. Finally, the challenges remaining to be solved are summarized, and the prospects of ABO₃/g-C₃N₄ for further advances in photocatalysis are also presented.

Key words: graphite phase carbon nitride; perovskite type oxide; composites; photocatalysis

Foundation item: Project(51771165) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (E2020203123) supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China

Received date: 2020-11-03; **Accepted date:** 2021-06-06

Corresponding author: HU Jie; Tel: +86-15369701580; E-mail: hujie@ysu.edu.cn

HUANG Hao; Tel: +86-15369700375; E-mail: huanghao@ysu.edu.cn

(编辑)