

g-C₃N₄ 的改性及其在光催化领域的研究进展

匡代洪^{1,2}, 张佳睿¹, 杨佳东², 阿瓦拜克力·肉苏里², 谢瑜²

(1. 新疆农业大学 资源与环境学院, 新疆 乌鲁木齐 830052; 2. 新疆农业大学 数理学院, 新疆 乌鲁木齐 830052)

摘要: 半导体光催化技术作为人工光合作用, 可缓解当前全球面临的环境污染和能源短缺危机, 近年来已成为热门研究方向。石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 是一种二维层状结构半导体材料, 制备方法简单, 具有良好的可见光响应能力, 是当前光催化材料的研究热点。直接聚合含氮前驱体制备的 g-C₃N₄ 光催化性能较差, 需对 g-C₃N₄ 进行性能调控。该文简单介绍了 g-C₃N₄ 的主要制备方法; 阐述了 g-C₃N₄ 的改性方法, 包括提升结晶度、构建异质结、调控形貌、缺陷工程, 并总结了 g-C₃N₄ 在光催化领域的应用, 包括降解有机污染物、分解水制氢、生产 H₂O₂、还原 CO₂; 最后, 对 g-C₃N₄ 的未来发展进行了展望, 在持续提升 g-C₃N₄ 光催化性能的同时, 应更多考虑实际工业化生产面临的相关设计问题, 并将熔融盐法制备高结晶 g-C₃N₄ 深入探究、g-C₃N₄ 基异质结体系的搭建、g-C₃N₄ 中光生载流子的分离机制明确、反应物在 g-C₃N₄ 表面的吸脱附和氧化还原反应的作用机制分析、可回收 g-C₃N₄ 基光催化剂研究 5 个方面作为重点发展方向。

关键词: 光催化技术; g-C₃N₄; 半导体材料; 性能调控; 改性方法

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 07-1418-16

Research progress on modification of g-C₃N₄ and its application in the field of photocatalysis

KUANG Daihong^{1,2}, ZHANG Jiarui¹, YANG Jiadong², AWABAIKELI Rousuli², XIE Yu²

(1. College of Resources and Environment, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, Xinjiang, China; 2. College of Mathematics and Physics, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, Xinjiang, China)

Abstract: Semiconductor photocatalysis technology, an artificial photosynthesis which can alleviate the current global environmental pollution and energy shortage crisis, has become a hot research direction in recent years. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), a two-dimensional layered semiconductor material with simple preparation and good visible light response capability, is currently the research focus of photocatalytic materials. However, the poor photocatalytic performance of g-C₃N₄ prepared from direct polymerization of nitrogen-containing precursor system makes the performance regulation necessary. Herein, the main preparation methods of g-C₃N₄ were briefly introduced. The modification methods of g-C₃N₄, including crystallinity improvement, heterojunction construction, morphology regulation and defect engineering were then elaborated. The application of g-C₃N₄ in the field of photocatalysis, such as degradation of organic pollutants, decomposition of water to produce hydrogen, production of H₂O₂ and reduction of CO₂ were further summarized. Finally, the future development of g-C₃N₄ was prospected, while continuously improving the photocatalytic performance of g-C₃N₄, more consideration should be given to the design problems faced by actual industrial production. Further research on the preparation of highly crystalline g-C₃N₄ by molten salt method, construction of g-C₃N₄-based heterostructure system, clear separation mechanism of photogenic carrier in g-C₃N₄, mechanism analysis of adsorption and redox reaction of reactants on g-C₃N₄ surface, and research of recoverable g-C₃N₄-based photocatalysts were regarded as the key development directions.

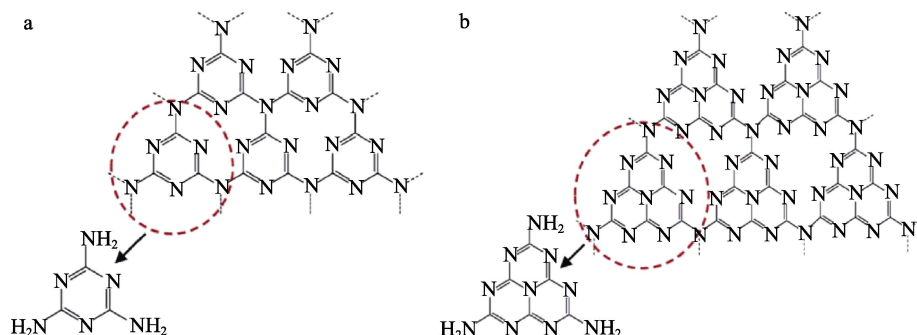
收稿日期: 2024-06-24; 定用日期: 2024-08-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240505

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金项目 (2022D01A201)

作者简介: 匡代洪 (1977—), 男, 副教授, E-mail: kuangdh0828@163.com。

Key words: photocatalytic technologies; g-C₃N₄; semiconductor materials; performance modulation; modification methods

随着工业化进程的快速推进和人口数量的增加,大量的生活和工业污水被肆意排放,这既破坏了水中生物的生存环境,也间接地对人体健康造成了极大的威胁。同时,传统化石能源的大量使用也导致了温室气体的排放^[1]。为了保证人类社会的可持续发展,研发可用于环境修复和可再生清洁能源生产的新技术成为当前面临的一项紧迫任务。半导体光催化技术通过模拟植物光合作用,直接利用太阳能来生产有价值的化学燃料,如氢和碳氢燃料。同时,半导体光催化剂受光激发产生的活性物种可用于降解有害污染物,因此,该技术可有效地解决能源短缺和环境污染两大难题。目前,常用的光催化剂主要有 TiO₂^[2]、WO₃^[3]、ZnO^[4]、MoS₂^[5]和 g-C₃N₄^[6]等。2009年,WANG等^[7]报道 g-C₃N₄可应用于光催化分解水制氢,此后关于 g-C₃N₄的研究层出不穷,其在分解水制氢^[8]、降解污水^[9]、固氮^[10]、还原 CO₂^[11]等领域均表现出优异的性能。



近年来,在不断优化和总结前人科研成果的基础上,进一步地研究 g-C₃N₄ 光催化性能。周杰等^[17]综述不同维度的 g-C₃N₄ 合成方法,认为引起不同维度下 g-C₃N₄ 光催化性能差异的主要原因是能带结构的变化。张子琪等^[18]从引入缺陷的角度出发,综述了非金属掺杂 g-C₃N₄ 的相关制备方法及其性能的影响。对于传统固相法制备 g-C₃N₄ 引起的团聚严重、比表面积小等缺点,可引入模板法来解决^[19-20]。唐浩宇等^[21]综述了当前模板法制备 g-C₃N₄ 的相关方法,同时归纳总结了模板法制备的产物在光催化领域的应用情况。尽管上述有关 g-C₃N₄ 的综述为 g-C₃N₄ 的研究提供了一定的参考,但仅从单一改性手段进行了总结,对 g-C₃N₄ 改性制备方法的相关综述并不全面。

本文将结合 g-C₃N₄ 的近期研究工作,从 g-C₃N₄ 的改性方法及其在光催化领域的应用等方面进行综述(图 1);总结对比不同改性方法对 g-C₃N₄ 性能的

g-C₃N₄ 光催化剂是由 C、N 原子通过 sp² 杂化形成的类石墨烯二维层状结构,分为三嗪环(C₃N₄, 结构式 a)和七嗪环(C₆N₇, 结构式 b)^[12],如下所示。适宜的带隙(2.7 eV)决定了其具有优异的可见光吸收能力。g-C₃N₄ 光催化剂还具有合成原料易得、制备条件要求低和稳定性良好等优点,因而广泛应用于光催化领域。然而,直接通过热聚合含氮前驱体(三聚氰胺、双氰胺、尿素等)制备得到的 g-C₃N₄ 结晶度较差,多为半晶或非晶^[13-14],这是由于在制备过程中前驱体聚合不充分,前驱体的不完全脱氨基导致 C—N 骨架中存在过多的氢键,这些氢键会显著阻碍面内电子传导,从而导致材料电导率低^[15-16]。同时,由于库仑力作用,g-C₃N₄ 受光激发产生的电子-空穴对重组率较高,难以迁移到表面参与氧化还原反应,从而限制了其催化活性。因此,需要合理设计并制备 g-C₃N₄ 光催化剂来抑制电子-空穴对的重组,以提高电荷载流子动力学和光催化效率。

影响;最后分析 g-C₃N₄ 目前存在的问题,展望其未来的发展方向。

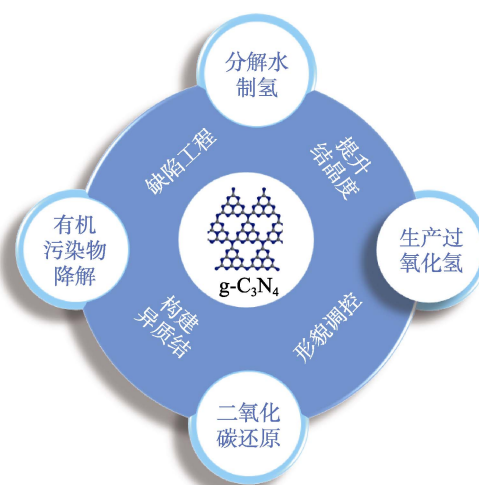


图 1 g-C₃N₄ 光催化材料的改性及应用研究进展
Fig. 1 Research progress on modification and application of g-C₃N₄ photocatalytic materials

1 g-C₃N₄ 的制备方法

g-C₃N₄ 的基本结构单元为七嗪环, 可以由三嗪环进一步缩合形成, 因此, 含有三嗪环结构或者能够生成三嗪环或七嗪环结构的化合物均可作为制备 g-C₃N₄ 的前驱体^[22]。而不同前驱体和制备条件的差异也会对产物的结构产生一定的影响, 最终影响其光催化性能。表 1 列举了当前几种主流 g-C₃N₄ 的制备方法。

表 1 g-C₃N₄ 的主要制备方法
Table 1 Main preparation methods of g-C₃N₄

| 方法 | 原料 | 气氛 | 温度/°C | 产物 C/N 物质的量比 | 结构 | 参考文献 |
|-------|-----------------------|----|---------|--------------|----|------|
| 热聚合法 | 氰胺 | 空气 | 550 | 0.64 | 非晶 | [23] |
| 固相反应法 | 三聚氰胺+LiN ₃ | 氮气 | 380 | 0.75 | 非晶 | [24] |
| 溶剂热法 | 六氯苯+NaN ₃ | 空气 | 400~500 | 0.80 | 非晶 | [25] |
| 气相沉积法 | 三聚氰胺 | 空气 | 400~500 | 0.81 | 非晶 | [26] |

尽管表 1 中的方法作为主流制备手段易于获得

g-C₃N₄, 但最终产物结晶度较差, 且催化剂团聚严重, 导致该材料光生载流子分离效率较差。为解决传统制备方法的弊端, 应研究探索相关的改性策略, 以期显著提升 g-C₃N₄ 光催化剂的反应效率。

2 g-C₃N₄ 的改性方法

2.1 提升结晶度

当前, 借助固相反应法直接热聚合得到的 g-C₃N₄ 结晶度较差, 光催化性能较弱。研究表明, 制备高结晶的 g-C₃N₄ 不仅可以减少电荷载流子的复合, 还可增加电荷的传导率, 提高光捕获效率, 从而优化光催化性能^[27-28]。因此, 提升 g-C₃N₄ 的结晶度是增强其光催化活性的有效策略之一。当前, 制备高结晶度 g-C₃N₄ 的方法主要有高压法^[29]、微波辅助热裂解法^[30]、溶剂热法^[31]、模板法^[32]、放电等离子烧结法^[33]、熔融盐法^[34]等。表 2 归纳对比了几种制备高结晶 g-C₃N₄ 的方法, 其中包括制备高结晶 g-C₃N₄ 的合成原料、光催化反应条件、产物、降解率以及优缺点。

表 2 不同方法制备高结晶 g-C₃N₄ 的优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of different methods for preparing high crystal g-C₃N₄

| 方法 | 原料 | Xe 灯光照功率/W | 产物 | 生产效率/ [μmol/(h·g)] | 优点 | 缺点 | 参考文献 |
|----------|-----------------|------------|--------------------|-----------------------|--|------------------------|------|
| 高压法 | 双氰胺 | 350 | H ₂ | 772.40 | 反应快, g-C ₃ N ₄ 晶体密度大、硬度高 | 设备成本高、产物质量不稳定 | [29] |
| 微波辅助热裂解法 | 三聚氰胺-三聚尿酸超分子聚集体 | 300 | H ₂ | 40.5 | 效能高、加热均匀、低碳环保 | 工艺控制需较高精确度, 存在一定安全隐患 | [30] |
| 溶剂热法 | 双氰胺、盐酸胍 | 350 | CO、CH ₄ | 12.07 | 制备方法简单、反应条件易于控制 | 产量不稳定, 溶剂的选择和处理较难 | [31] |
| 模板法 | 三聚氰胺 | 300 | H ₂ | 72 | g-C ₃ N ₄ 结构可控, 具有较大比表面积 | 工艺复杂、成本高、结构不稳定 | [32] |
| 放电等离子烧结法 | 三聚氰胺 | 300 | H ₂ | 17100 | 工艺灵活, 可制备高致密 g-C ₃ N ₄ | 设备成本高、工艺参数控制要求高、可能产生污染 | [33] |
| 熔融盐法 | 碳酰胺 | 300 | H ₂ | 1101.58 | g-C ₃ N ₄ 纯度高、粒径小, 工艺灵活 | 需耐高温设备, 可能产生有害气体 | [34] |

结合表 2 数据, 并综合考虑设备成本和产物性能, 采用熔融盐法制备高结晶 g-C₃N₄ 是一种经济有效的技术。为进一步优化熔融盐法制备高结晶 g-C₃N₄ 存在的问题, 需在前人研究的基础上不断地改进创新。LIN 等^[35]首先通过煅烧三聚氰胺获得了 g-C₃N₄, 然后在氮气气氛下加热保温 g-C₃N₄ 和混合盐 (KCl 和 LiCl), 获得了结晶良好的七嗪基 g-C₃N₄ 光催化剂。经测试, 在 >420 nm 光照射下, 以甲醇 (MeOH) 为牺牲剂的 CCN₅₅₀ (550 °C 预热前驱体合成的结晶 g-C₃N₄) 光催化制氢活性最高, 为 33 μmol/(h·g), 比 CCN₄₅₀ (450 °C 预热前驱体合成的结晶 g-C₃N₄)

高 170%。OU 等^[36]通过熔盐 (KCl 和 LiCl) 介导过程和随后异丙醇超声剥离步骤, 制备了具有增强产氢能力的晶态 g-C₃N₄ 纳米片光催化剂 (CCN NSs), 基于 3-s-三嗪的 CCN NSs 在 420 nm 处可以实现 8.57% 的表观量子效率。因此, 熔融盐法可以改善结晶 g-C₃N₄ 的光催化活性。

上述熔融盐辅助策略包含多步操作, 且熔盐的加入会加速前驱体的聚合反应, 产生更多的 NH₃, 因而质量损失大、产率低^[37-38]。WU 等^[39]借助 CH₃COONa 与双氰胺 (DCDA) 的强烈结合作用, 有效地阻止了 DCDA 及其中间体的大量升华, 使

DCDA 高效转化为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (图 2a), 产率高达 52.2%, 同时 CH_3COONa 既可促进脱氮和 DCDA 的快速聚合, 又可在较高温度下分解产生 Na_2CO_3 , 加速 3-*s*-三嗪单元的聚合反应, 进而生成高度有序和结晶的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。最终制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 明显加快了析氢速率, 约为体相

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 2.4 倍, 这是高结晶结构 (图 2b)、较小带隙和氰基三者协同作用的结果。从 CCN 的 TEM 图 (图 2c、d) 可明显地看到约 0.32 nm 的 CCN 晶格条纹, 并且可清晰地观察到层间良好的有序性和紧密的堆叠结构, 有力地证明了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体的成功生成。

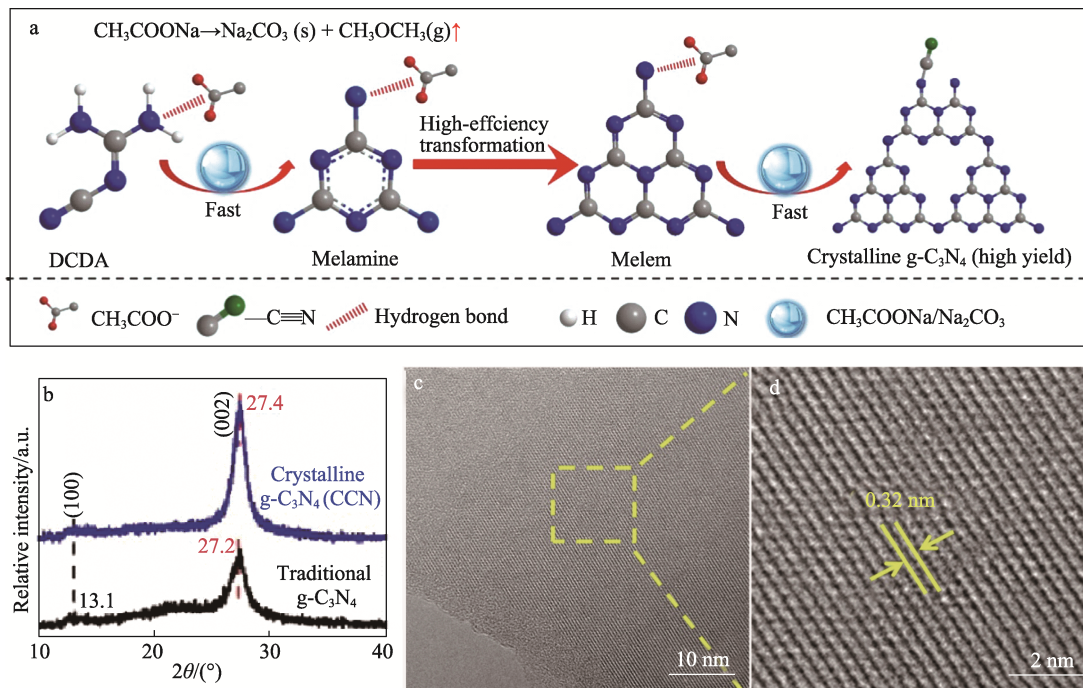


图 2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 合成路线示意图 (a)、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CCN 的 XRD 谱图 (b)、CCN 的 TEM 图 (c、d)^[39]
Fig. 2 Schematic diagram of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ synthesis route (a), XRD patterns of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and CCN (b), TEM images of CCN (c, d)^[39]

近期, 有关熔盐法制备结晶 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的研究也在不断深入和改进。XU 等^[40]提出了固体盐辅助生长制备高结晶性聚合物 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (CPCN) 的策略。采用高熔点盐 KCl 作为易于移动的固体模板, 利用其密闭空间引导 CPCN 高效生长, 制备的 CPCN 样品具有明显的长程周期性和较大的晶粒尺寸 (400 nm)。ZHANG 等^[41]成功制备了一系列以 K^+ 注入的七嗪基 CCNs (KCCNs), 控制 K^+ 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中从表面到体相的扩散过程, 构建了 K^+ 浓度梯度。 K^+ 浓度梯度和氰基诱导的内建电场具有强大的驱动力, 促进激子解离成电子和空穴, 加速光生载流子的分离及其从体相到表面的传输过程。为实现晶态 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的面内和层间结晶性的可控调控, 明确其对光催化性能的影响, ZHAO 等^[42]借助一步法, 改变 $\text{KOH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ 的质量比和三聚氰胺的煅烧来选择性地制备面内或层间有序的结晶 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。结果表明, 较高的 $\text{KOH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ 质量比使样品具有高度的面内完整性, 而较低的 $\text{KOH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ 质量比使样品具有更有序的层间堆叠。重要的是, 所制备的具有高度面内完整性的样品在光催化性能上超过了更有序层间堆叠的样品, 这得益于其高度面内有序的结构拓展了光捕

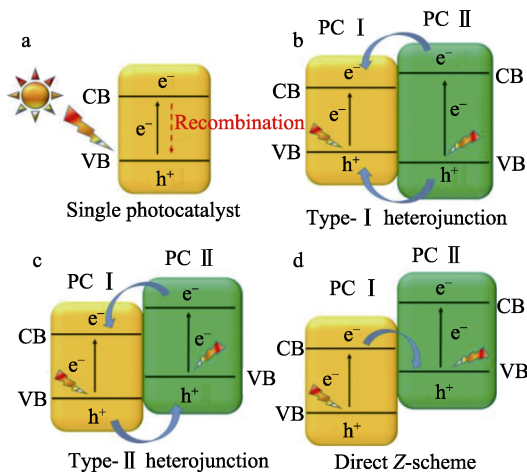
获范围, 并促进了激子的解离。

熔盐辅助法不但可改善 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的结晶度, 还可通过调整不同的前驱体制备性能差异的产物。ZHAI 等^[43]以碳酰肼为含氧前驱体, 采用熔盐辅助法制备了一种近红外基晶体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂, 其光吸收能力得到改善, 得益于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构有序性的增强和骨架中氧的掺入进一步激活了 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁。相较于传统的掺杂策略, 该法并没有导致结构破坏和结晶度降低, 这是由于碳酰肼前驱体本身的结构氧直接引入到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构框架中, 取代部分边缘氮位点, 形成高度结晶的结构。需要注意的是, 未经熔盐处理的碳酰肼热聚合产物, 尽管也具有较高的近红外吸收能力, 但没有表现出近红外光的催化活性。

熔盐法制备高结晶 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的工艺简单、高效, 是提升 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结晶度的主流制备方法。但目前熔盐法使用的含氮前驱体多为三聚氰胺或双氰胺, 导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的主要存在形式为堆叠的二维材料, 因此降低了其比表面积, 影响最终的光催化性能。未来需尝试使用新的合成原料和方法来制备三维纳米结构, 在提升结晶度的同时保证其具有一定的比表面积。

2.2 构建异质结

由于单一的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂受光激发产生的电子-空穴对分离效率较差, 大多数电子-空穴对并没有迁移到表面参与氧化还原反应, 而是复合湮灭, 并以光或热的形式释放能量, 导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能较差^[44]。因此, 将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和其他半导体材料复合构建异质结, 借助二者之间的能带电位不同产生驱动力, 驱使电子和空穴向低电位移动, 从而实现光生电子-空穴对的分离。如图 3 所示, 根据两种复合光催化剂能带位置的差异, 可以将异质结分为 I 型、II 型和 Z 型。



a—单一半导体; b—I 型异质结; c—II 型异质结; d—Z 型异质结; PC I—半导体 1; PC II—半导体 2; CB—导带; VB—价带
图 3 光催化中电子和空穴的转移示意图^[45]

Fig. 3 Schematic diagram of electron and hole transfer in photocatalysis^[45]

I 型异质结受光激发产生的电子-空穴对均向窄带隙半导体一侧移动 (图 3b), 这不仅没有实现电子-空穴对的空间分离, 还降低了异质结材料的氧化和还原能力, 因此对 I 型异质结的研究相对较少。

II 型异质结中电子-空穴对的移动方向相反, 能够实现电子-空穴对的有效分离 (图 3c)。WANG 等^[46]合理设计并制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ /金属有机配合物 (CNOT) 光催化剂, 得益于其三维多孔结构, 负载质量分数为 10% CNOT 的异质结 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{CNOT-10}$ 催化剂具有最大的比表面积 ($1644.1 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔体积 ($1.607 \text{ cm}^3/\text{g}$) (图 4a)。随着 CNOT 负载量的增加, 催化剂的比表面积和孔体积均增大, 有利于污染物的富集和原位参与光催化反应 (图 4b)。此外, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{CNOT}$ 的强光电流响应表明, 载流子的分离效率和导电性均得到了提高 (图 4c), 这可能归因于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 TiO_2 之间的相互作用。通过基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 TiO_2 的能带关系给出的复合物的 II 型异质结机理 (图 4d) 可以看出, 电子从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带迁移到 TiO_2 的导带参与还原反应, 生成的超氧自由基作用于污染物, 将其分解为小分子 CO_2 和 H_2O 。而 TiO_2 价带上的空穴转移到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 价带上, 可以与抗生素直接作用, 将其分解。尽管 II 型异质结能够实现电子-空穴对的有效分离, 但电子倾向于注入还原能力较弱的导带, 而空穴则倾向于注入氧化能力较弱的价带, 这导致 II 型异质结光催化剂的性能欠佳。

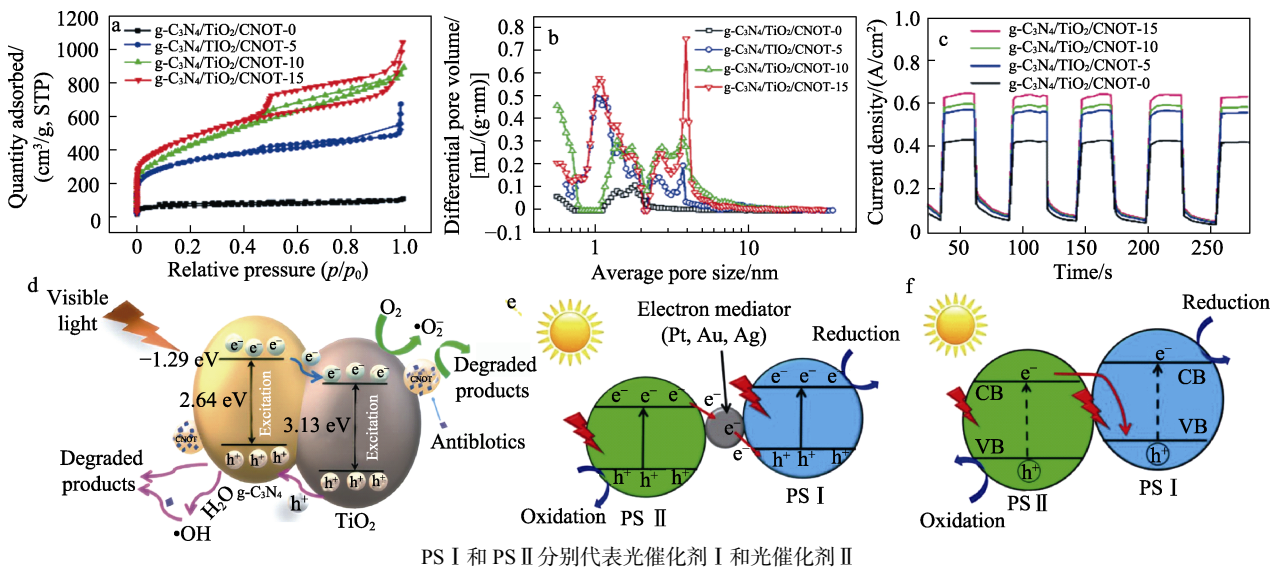


图 4 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{CNOT}$ 的 N_2 吸附-解吸等温线 (a)、孔径分布曲线 (b)、瞬态光电流测量图 (c)、光催化降解抗生素机制 (d)^[46]; 光照下全固态 Z 型异质结光催化剂 (e) 和直接 Z 型异质结光催化剂 (f) 上电子-空穴对分离的示意图^[47]

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{CNOT}$ (a), pore size distribution plots of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{CNOT}$ (b), transient photocurrent measurements of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{CNOT}$ (c), photocatalytic mechanism of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{CNOT}$ for antibiotic degradation (d)^[46]; Schematic illustration of electron-hole separation on all solid-state Z scheme heterojunction photocatalyst (e) and direct Z scheme heterojunction photocatalyst (f) under light irradiation^[47]

Z 型异质结的构建方式类似 II 型异质结, 与之不同的是, Z 型异质结在实现电子-空穴对分离的同时, 能够保证最终参与反应的光生电子和空穴具有较高的还原能力和氧化能力。由于 g-C₃N₄ 的导带电位较高, 常作为还原光催化剂与氧化光催化剂耦合, 构建 Z 型光催化体系, 用于保持氧化还原电位和氧化还原位点的空间分离。Z 型异质结分为全固态 Z 型光催化剂 (图 4e) 和直接 Z 型光催化剂 (图 4f) [47]。全固态 Z 型是在两种半导体光催化剂中间搭载了充当电子媒介的贵金属桥梁。LI 等 [48] 以 Bi₂WO₆

(BWO) 和煅烧法获得的 g-C₃N₄ 纳米片 (CN) 为原料, 借助水热法和光还原法制备了 2D/2D Z 型 g-C₃N₄/Au/Bi₂WO₆ 复合材料 (CN/Au/BWO) (图 5a), 其中 Au 质量分数分别为 0 和 1% 制备的复合材料分别标记为 CN/BWO 和 CN/Au(1)/BWO。添加 Au 纳米颗粒后, 异质结的光电流响应明显增强, 说明光照下光生载流子的电荷传输更好。机理分析表明, 光生电子的转移符合 Z 型异质结作用机制 (图 5b), 其最终迁移到更高电位参与还原反应, 而空穴依旧在 Bi₂WO₆ 价带上参与氧化反应, 具有较高的氧化能力。

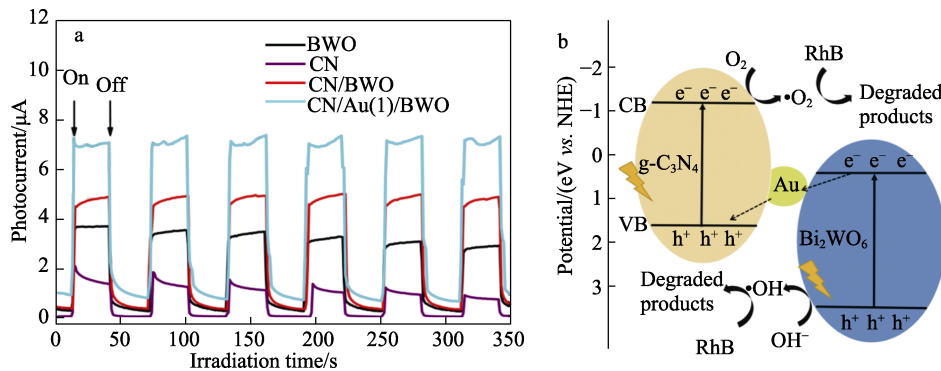


图 5 BWO、CN、CN/BWO 和 CN/Au(1)/BWO 的瞬态光电流响应 (a)、可见光照射 ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$) 下 RhB 在 CN/Au(1)/BWO 上的光催化氧化机理示意图 (b) [48]

Fig. 5 Transient photocurrent responses of BWO, CN, CN/BWO and CN/Au(1)/BWO (a) and schematic diagram of photocatalytic oxidation of RhB over CN/Au(1)/BWO under visible-light irradiation ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$) (b) [48]

直接 Z 型光催化剂中电子的迁移只有一步, 故多被称为 S 型异质结。XIAO 等 [49] 借助硬模板法构建了空心核-壳 g-C₃N₄@ZnIn₂S₄ (HCN@ZIS) S 型

异质结光催化剂 (图 6a), 其中, 核-壳结构增强了对光的散射和吸收能力 (图 6b), 光热效应和 S 型异质结的协同作用显著提高了 g-C₃N₄ 的光催化性能。

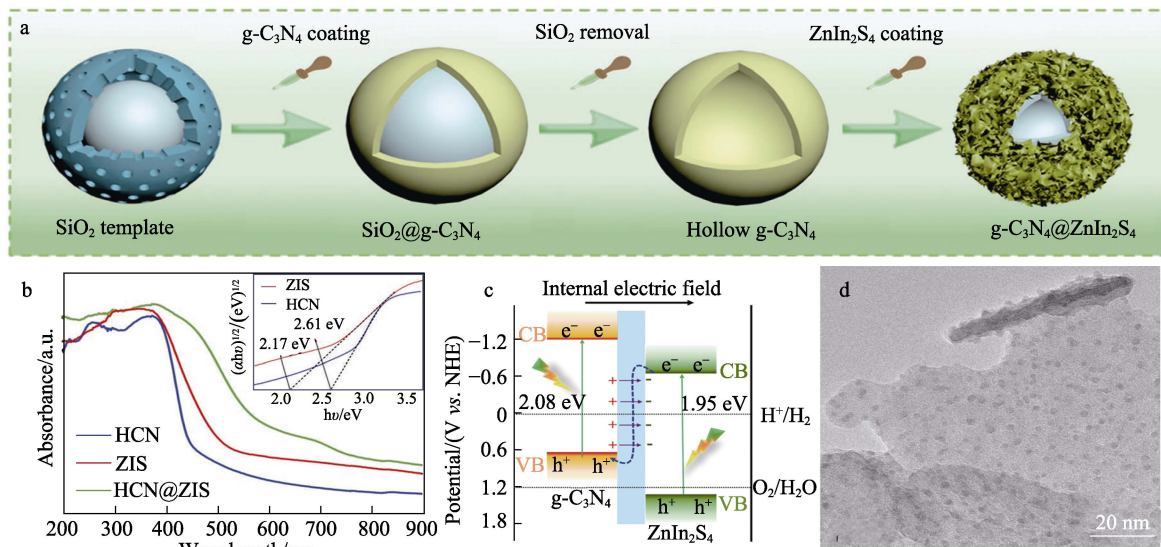


图 6 HCN@ZIS 空心核-壳纳米反应器的合成过程示意图 (a), HCN、ZIS 和 HCN@ZIS 的紫外-可见漫反射 (UV-Vis DRS) 光谱和禁带宽度 (b), HCN 和 ZIS 的能带位置和电荷转移图 (c) [49]; 超细 Cu₂O 的 TEM 图 (d) [50]

Fig. 6 Schematic diagram of synthesis process of HCN@ZIS hollow core-shell nanoreactor (a), UV-Vis DRS spectra and forbidden bandwidth of HCN, ZIS and HCN@ZIS (b) and energy band position and charge transfer diagram of HCN and ZIS (c) [49]; TEM image of ultrafine Cu₂O (d) [50]

HCN@ZIS 的产氢效率分别是纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 空心纳米球 (HCN) 和 ZnIn_2S_4 (ZIS) 的 6.94 和 30.87 倍, 对四环素类污染物的降解率为 99.3%。YAO 等^[50]通过在聚合 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (PCN) 上原位还原 Cu 基层状三金属氢氧化物, 得到了超细氧化亚铜 (Cu_2O , 粒径 <3 nm) (图 6d)。通过负载不同量的 PCN, 得到了一系列 Z 型异质结结构的样品。该样品不但在空间上有效地分离光生载流子, 具有更好的 CO_2 光还原性能和循环稳定性, 而且层状三金属氢氧化物载体可以限制和稳定 Cu^{2+} , 防止其过度聚集, 因此, 只有一小部分 Cu^{2+} 中心被还原形成超细 Cu_2O 纳米簇。HRTEM 图显示, 平均粒径为 2.61 nm 的超细 Cu_2O 纳米团簇均匀地分散在层状三金属氢氧化物和 PCN 纳米片上。CHEN 等^[51]通过共煅烧法, 制备了复合材料 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (CFO/CNs), 活性剂捕获实验和电子顺磁共振 (EPR) 测试证实了 CNs 和 CFO 之间 S 型异质结的建立, 有利于光激发电荷载流子的有效空间分离, 并保留了光生电子和空穴的有效氧化还原电位。

相比于其他类型的异质结光催化剂, Z 型异质结不但具有较高的光生载流子分离效率, 还能保证较高的电子-空穴氧化还原能力。而全固态 Z 型光催化剂由于贵金属的使用, 会导致制备成本偏高。因此, 直接 Z (S) 型异质结在光催化领域具有更大的研究意义, 借助高结晶 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 构建异质结也将进一步提升复合物的光催化性能。

2.3 调控形貌

光催化材料的形貌影响其比表面积、光吸收能力和活性位点^[52], 随着对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的形貌调控不断地深入, 纳米管^[53-54]、纳米片^[55-56]、空心球^[57]、海胆状^[58]等形貌的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 陆续出现。

WANG 等^[59]采用温和环保的方法, 以聚苯乙烯 (PS) 纳米球和聚多巴胺 (PDA) 分别作为牺牲模板和共轭宿主支架, 成功制备了由 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 PDA 组成的仿生中空花状有机骨架纳米球异质结 ($g\text{-C}_3\text{N}_4@PDA$)。 $g\text{-C}_3\text{N}_4@PDA$ 可以有效地增强辐照下活性氧的生成, 从而导致癌细胞凋亡, 提高癌症治疗的性能。热剥离或者超声剥离是制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的常用方法, 然而在催化过程中, 范德华力引起 $\pi\text{-}\pi$ 堆积的影响仍然阻碍催化性能的提高。因为重新堆叠可能会导致比表面积下降、暴露的活性位点丢失, 以及光生载流子的快速结合^[60-61]。为此, JIA 等^[62]采用三步聚合法制备了一种具有二维超薄层的三维折纸手风琴结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。首先进行低温退火以诱导聚合体结构的形成; 然后在高温退火聚合之前, 用小分子化合物对其进行水热修饰; 最后, 在高温下合成了一系列由不同长度分子铰链缺陷组成

的折纸手风琴结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (根据使用小分子化合物的不同, 样品标记为 $oa\text{-C}_3\text{N}_4\text{-C1}\sim\text{3}$, C1、C2 和 C3 分别为甲脒、乙二胺和丙二胺)。该结构充分地利用小分子链在分子水平上作为铰链的柔韧性和三维结构的固定作用, 完全防止了二维结构的重堆叠。如图 7a 所示, $oa\text{-C}_3\text{N}_4\text{-C3}$ 显示出明显的手风琴状六边形结构, 其边长为 $1\sim 5$ μm , 由二维片层组成。氮气吸附-脱附等温线为 IV 型, 说明样品为超薄多孔的二维结构。BET 结果表明, $oa\text{-C}_3\text{N}_4\text{-C3}$ 的比表面积 (59.3 m^2/g) 较 C_3N_4 (20.1 m^2/g) 明显提高 (图 7b)。同样的, 可借助原料中的气氛一步获得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。YANG 等^[63]采用微波辅助加热三聚氰胺和氯化铵共烧制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 通过分解 NH_4Cl , NH_3 的蒸发可以有效克服范德华力, 扩大 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的层间距离, 从而形成由纳米片组成的层状结构。

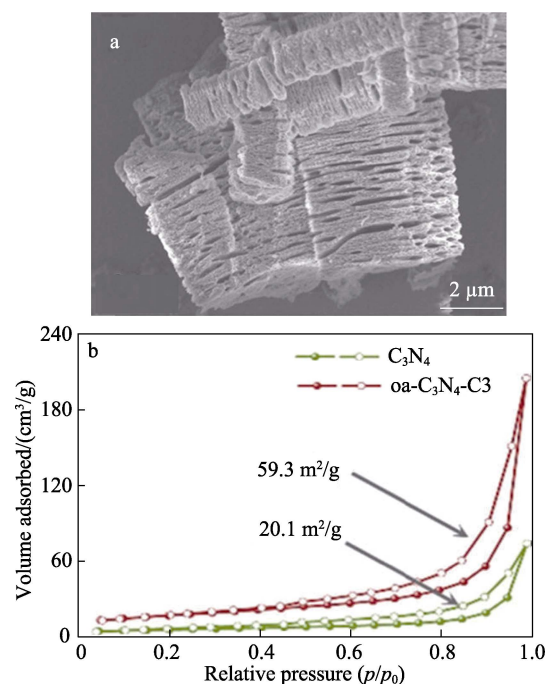


图 7 $oa\text{-C}_3\text{N}_4\text{-C3}$ 的 SEM 图 (a) 及其在 77 K 下的氮气吸附-脱附等温线 (b)^[62]

Fig. 7 SEM images (a) and N_2 adsorption-desorption of $oa\text{-C}_3\text{N}_4\text{-C3}$ at 77 K (b)^[62]

GONG 等^[64]采用二元 NaCl-KCl 熔盐 (MS) 策略, 设计并制备了 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 空心纳米管 (HNT) 和 N 掺杂碳纳米片 (NCNS) 的三维三明治复合结构 ($\text{MS-Mo}_2\text{C}@NCNS$)。这种特殊的夹层结构 (图 8a) 暴露了大量的有效活性位点, 促进了水分子的吸附。 $\text{MS-Mo}_2\text{C}@NCNS$ 具有显著的电催化活性和稳定的制氢性能。在 1 mol/L 的 KOH 水溶液中, 过电位仅为 98 mV 即可达到 10 mA/cm^2 的电流密度, 连续工作 30 h 后, 衰减可以忽略不计。密度泛函理论 (DFT) 计算表明, Mo_2C 的引入不仅为氢的吸附提供了活性

位点, 而且 Mo_2C 和 NCNS 的协同作用优化了电解水中析氢反应(HER)途径的吉布斯自由能, 使 HER 活性增强。为了更深入地了解 MS 系统在调节结构和组成方面的作用, 用非熔盐(NMS)系统制作了 $\text{NMS-Mo}_2\text{C@NCNS}$ 样品进行参照, 结果表明, 当没有 MS 反应介质时, $\text{NMS-Mo}_2\text{C@NCNS}$ 仍然可以得到六方相 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, 但其形貌显示出不规则的复合结构, 因此, 不同制备环境对材料的形貌也有重要的作用。

WANG 等^[65]开发了二元/三元熔盐(LiCl-KCl-NaCl)作为盐溶剂和模板, 自下而上制备了 $\text{PTI/Li}^+\text{Cl}^-$ 纳米片, 通过将二元共晶盐从 LiCl/KCl 或 NaCl/LiCl 调整为三元 LiCl/KCl/NaCl, $\text{PTI/Li}^+\text{Cl}^-$ 的六方棱镜形貌可转变为六方纳米片。将双氰胺(DCDA)、NaCl、KCl、LiCl 按质量比 1:5:4:1 混合后煅烧, 制备的 PTI-LiNaK , PTI-LiNa 、 PTI-LiK 的合成步骤

与 PTI-LiNaK 相同, 区别是共晶盐分别为 10 g 的 LiCl/NaCl 和 10 g 的 LiCl/KCl。由于结构缺陷的强度较低, 载流子沿三嗪纳米片堆积方向的跳跃距离较短, 六方纳米片载流子的寿命比六方棱镜形貌更长。采用瞬态表面光电压谱(TPV)对 $\text{PTI/Li}^+\text{Cl}^-$ 的界面电荷转移动力学进一步研究发现, PTI-LiNaK 光电压强度大于 PTI-LiNa 和 PTI-LiK (图 9a)。这一结果表明, 与 $\text{PTI/Li}^+\text{Cl}^-$ 棱镜形貌相比, $\text{PTI/Li}^+\text{Cl}^-$ 纳米片从内部迁移到表面的电荷更多。与其他两种样品相比, PTI-LiNaK 被提取电子的数量(图 9b 中阴影面积表示)明显增多, 进一步证明 $\text{PTI/Li}^+\text{Cl}^-$ 纳米片中的更多电子被提取到表面。从不同比例熔盐制备的 $\text{PTI/Li}^+\text{Cl}^-$ 在光催化全水分解(OWS)性能差异来看, 优化后的六方纳米片在一步激发整体水分解太阳能制氢中表现出 25% ($\lambda=365\text{ nm}$) 的表观量子产率。

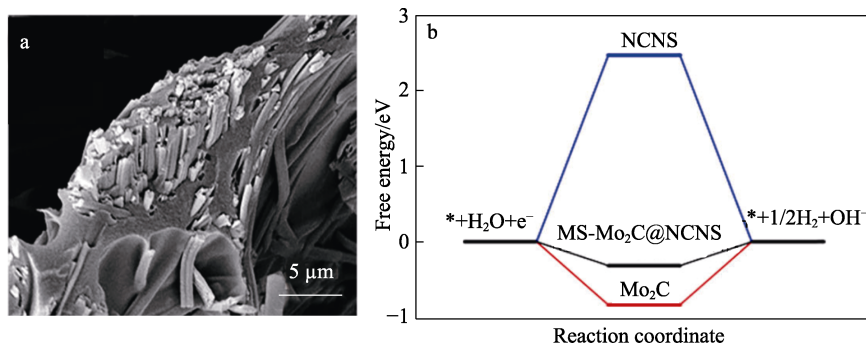


图 8 $\text{MS-Mo}_2\text{C@NCNSs-700}$ (退火温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$) 的 FESEM 图 (a) 以及 Mo_2C 、NCNS 和 $\text{MS-Mo}_2\text{C@NCNS}$ 上平衡态(施加电位 0 V) 氢演化的自由能图 (b)^[64]

Fig. 8 FESEM image of $\text{MS-Mo}_2\text{C@NCNSs-700}$ (annealing temperature $700\text{ }^\circ\text{C}$) (a) and free-energy diagram for hydrogen evolution at equilibrium (applied potential 0 V) on Mo_2C , NCNS and $\text{MS-Mo}_2\text{C@NCNS}$ (b)^[64]

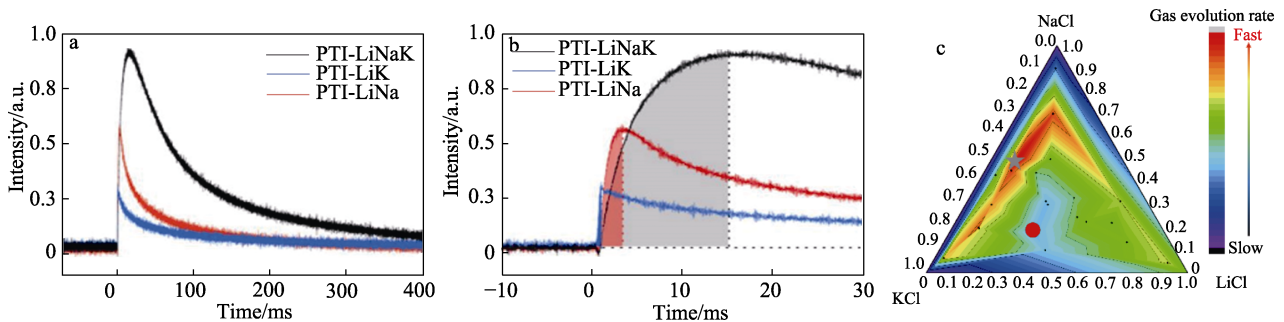


图 9 PTI-LiNa 、 PTI-LiK 和 PTI-LiNaK 的瞬态表面光电压谱 (a) 及其电荷提取效率 (b), 不同 LiCl-NaCl-KCl 熔盐组成下 $\text{PTI/Li}^+\text{Cl}^-$ 的气体演化速率 ($\lambda>300\text{ nm}$) (c)^[65]

Fig. 9 Transient-state surface photovoltage spectra (a) and charge extraction efficiency (b) of PTI-LiNa , PTI-LiK and PTI-LiNaK , as well as gas evolution rate of $\text{PTI/Li}^+\text{Cl}^-$ in diverse molten salt composition of LiCl-NaCl-KCl ($\lambda>300\text{ nm}$) (c)^[65]

综上所述, 材料的独特形貌和粒径大小对其光催化性能有重要的影响, 探究不同合成方法制备出不同形貌特征的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在光催化方面的性能, 得到了很多突破性的研究成果。因此, 制备理想的晶体结构, 提高光催化效率, 具有重要的现实意义和广

阔的发展前景。

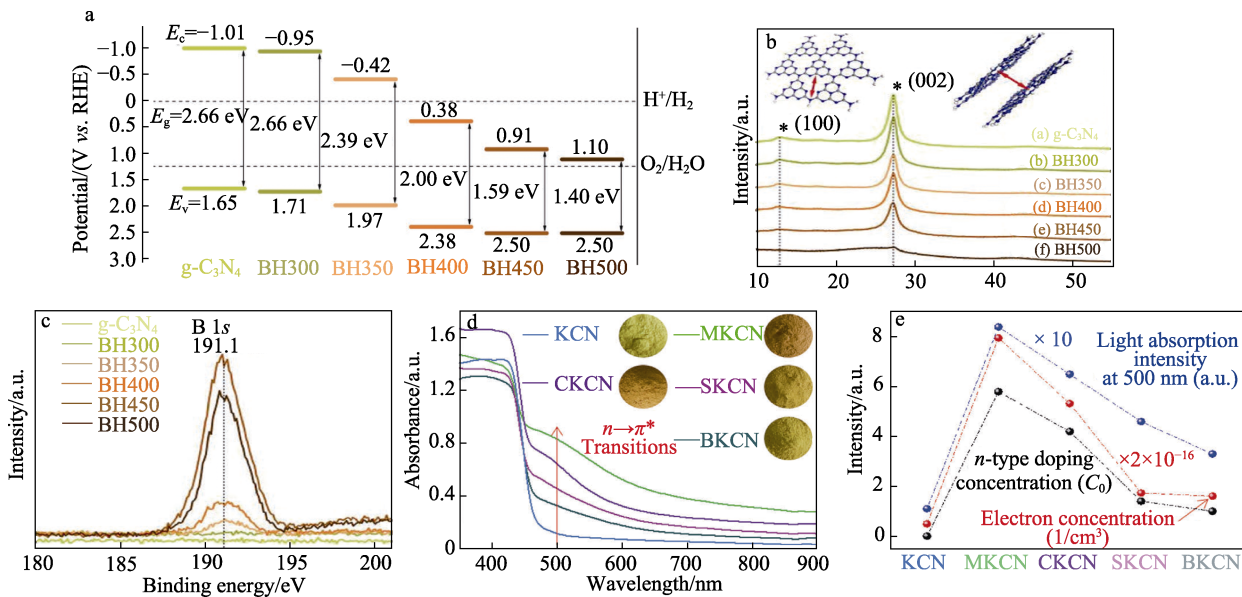
2.4 缺陷工程

不同的缺陷类型将影响光催化剂的电子结构、原子配位数、载流子浓度或电导率, 也决定着光催化性能的优劣^[66]。其中, 还原性气氛, 如 H_2 , 经常

作为制备纳米材料缺陷的常用手段,但其使用具有一定的安全风险和局限性。为此, ZHAO 等^[67]在惰性气氛中煅烧 g-C₃N₄ 和硼氢化钠 (NaBH₄) 的混合物, 制备了 BH_x (*x* 代表煅烧温度, 分别为 300、350、400、450、500 °C, 下同), NaBH₄ 作为强还原剂发生热分解产生的 H₂ 与 g-C₃N₄ 中的晶格氮反应生成 NH₃, 从而导致氮缺陷的形成; 同时, NaBH₄ 的使用还会引入 B 掺杂, 使导带和价带位置得到调节 (图 10a), 这在实现可见光有效吸收的同时, 又极大提高了水氧化的驱动力。从图 10b 可以看出, 随着煅烧温度的升高, BH_x 的 2 个峰强度均逐渐减弱, 说明 NaBH₄ 与 g-C₃N₄ 发生了反应, 导致 g-C₃N₄ 骨架的有序结构损失。随着煅烧温度的增加, BH_x 的 B 1s XPS 谱图峰强度增加, 意味着 B 掺杂的含量增加, 但当煅烧温度 > 450 °C 后, B 1s 信号开始降低, 这可能是由于 g-C₃N₄ 分子结构被严重破坏, 缺乏有效的 B 掺杂位点 (图 10c)。通过光催化析氧来评价 BH_x 的光催化性能, 其中, 煅烧温度 400 °C 制备的 BH400 的析氧速率最高, 达到 183.2 μmol/(h·g), 几乎是原始 g-C₃N₄ 析氧速率 [98.6 μmol/(h·g)] 的 2 倍。然而, 随着煅烧温度进一步升高至 450 和 500 °C,

BH450 和 BH500 的光催化活性大大降低, 甚至低于原始的 g-C₃N₄。虽然最佳温度下的样品表现出良好的光催化性能, 但直接引入缺陷影响了产物的聚合度, 降低了催化剂的结晶度。

在提高 g-C₃N₄ 结晶度的同时, 适当地进行缺陷调控, 有利于充分发挥 g-C₃N₄ 的各项性能, 从而优化 g-C₃N₄ 的光催化性能。YOU 等^[68]通过氰基硼氢化钠对自组装 g-C₃N₄ 的热后处理, 建立了调控效应、元素掺杂和提高结晶度的三重策略, 制备了改性 g-C₃N₄。ZHANG 等^[69]以 KCl 为固体盐模板, 可在热聚合过程中引导 g-C₃N₄ 在 KCl 晶体之间的限域空间中有序生长, 在保证 g-C₃N₄ 结晶度的同时, K⁺ 也掺杂到了结晶 g-C₃N₄ 结构中, 制备出 KCN, 并根据不同的掺杂离子 (Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺), 将样品标记为 MKCN、CKCN、SKCN、BKCN。后续使用二价碱土金属离子取代一价 K⁺, 导致额外的价电子转化为自由电子, 形成典型的 *n* 型掺杂。如图 10d 和 e 所示, *n* 型掺杂特性大大提高了电子密度, 激活了 *n*→π* 的电子跃迁, 产生近红外光吸收。因此, 缺陷和结晶度的平衡有利于进一步优化 g-C₃N₄ 的光催化性能。



e 中 “×10” 代表用纵坐标数字乘以 10 倍; “×2×10⁻¹⁶” 代表用纵坐标数字乘以 2×10⁻¹⁶

图 10 g-C₃N₄ 和 BH_x 的能带结构 (a)、g-C₃N₄ 和 BH_x 的 XRD 谱图 (b)、高分辨 B 1s 的 XPS 谱图 (c)^[67]; KCN、MKCN、CKCN、SKCN 和 BKCN 样品的 UV-Vis-NIR DRS 光谱 (插图是光学照片, NIR: 近红外) (d) 及 *n* 型掺杂浓度、电子浓度与 500 nm 光吸收强度的关系 (e)^[69]

Fig. 10 Band structure alignments (a) and XRD patterns (b) and high-resolution B 1s XPS spectra (c) of g-C₃N₄ and BH_x^[67]; UV-Vis-NIR DRS spectra (Insets are the optical photos) (d) and relationship of *n* type doping concentration and electron concentration with light absorption intensity at 500 nm (e) for KCN, MKCN, CKCN, SKCN and BKCN samples^[69]

3 改性 g-C₃N₄ 在光催化领域中的应用

3.1 降解有机污染物

人类生产、生活排放的废水中的有机污

染物难以自行降解, 容易造成地下水的渗透污染和水体富营养化。g-C₃N₄ 光激发产生的光生电子-空穴对具有很强的氧化还原性, 能够将污染物分解为小分子物质 CO₂ 和 H₂O, 在有机污染物降解领域备受关注。

REN 等^[70]利用不同聚合度的前驱体制备了高度有序的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 相比于纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, CCN 在可见光照射 60 min 后, 对初始浓度为 1×10^{-5} mol/L 的罗丹明 B (RhB) 降解速率提高了 6 倍以上。为进一步提升 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化降解能力, ZHANG 等^[9]使用水浴法制备了 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 Z 型异质结光催化剂, 通过添加不同剂量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (0.1、0.2、0.3 g),

合成了不同配比的 BCN 异质结, 产物分别命名为 BCN-0.1、BCN-0.2、BCN-0.3。 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的复合不但拓展了光吸收范围 (图 11a), 同时接触界面构建了内建电场, 有效分离了光生电子-空穴对 (图 11b)。对所得样品进行程序升温还原 (TPR) 表征发现 (图 11c), 二者的协同作用使最佳复合样品在 120 min 内对盐酸四环素的降解率达到 80.0% (图 11d)。

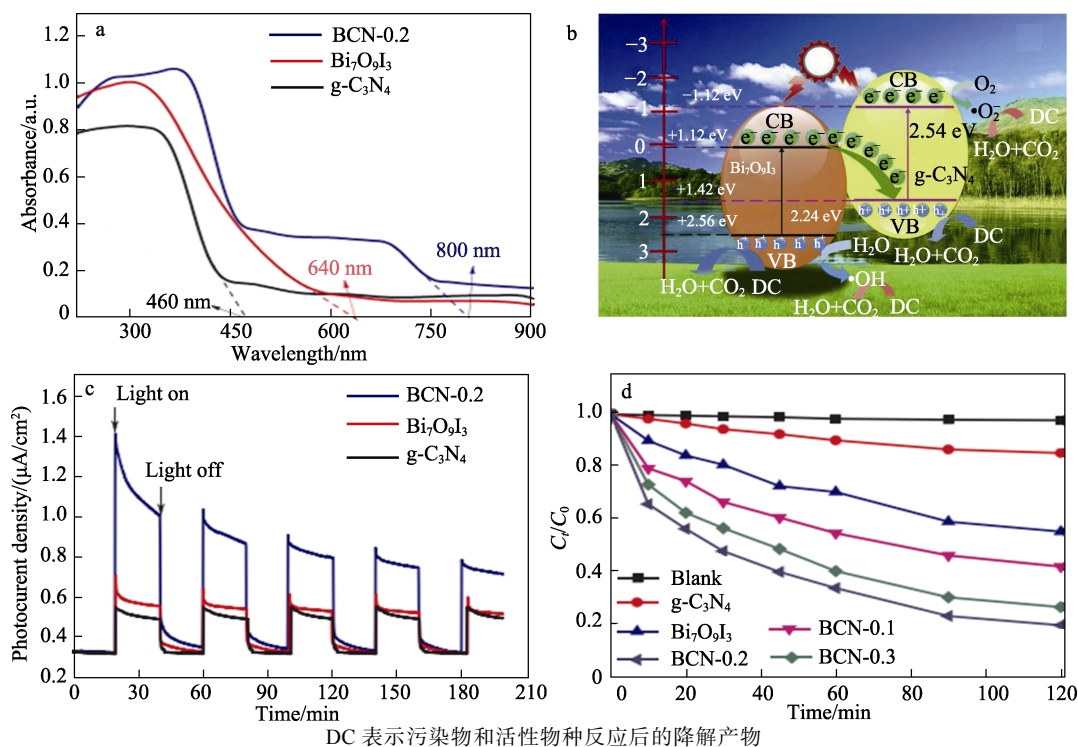


图 11 BCN 的 UV-Vis DRS 谱图 (a); e^- 和 h^+ 转移过程示意图 (b); TPR 表征 (c) 和降解效率 (d)^[9]

Fig. 11 UV-Vis DRS spectra (a); Schematic diagram of e^- and h^+ transfer process (b); TPR characterization (c) as well as degradation efficiency (d)^[9]

传统粉末光催化剂的回收率低, 容易导致水体的二次污染。为解决这一问题, CHAUHAN 等^[71]制备了纤维素/壳聚糖/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合薄膜 (CE/CH) 用于可见光诱导去除水中的甲基蓝和 Cr(VI) 。复合薄膜中纤维素和壳聚糖高的孔隙率和比表面积均能提高其吸附和降解率。在 CE/CH 膜中, 当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 颗粒的质量分数为 50% 时, 亚甲基蓝光氧化和 Cr(VI) 光还原效率分别为 98% 和 96%; 此外, 复合薄膜连续使用 5 个循环降解亚甲基蓝, 其活性没有下降, 对 Cr(VI) 也表现出良好的光还原效率, 循环 5 次后仅下降 2%, 表明其具有较高的重复使用潜力。

3.2 分解水制氢

借助光催化技术将低密度的太阳能转化为清洁的氢能已是全球关注的技术热点, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带结构决定了其可以作为优良的光催化材料分解水制氢。

YANG 等^[72]采用共晶盐辅助热聚合策略创建了一种三元 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 同质结光催化剂 (UTMCN)。组分间的分子级接触促进了载流子的快速转移和分离。

共轭平面内成分的波动导致独特的三重 S 型能带排列, 从而增强了内置电场, 导致活性中心的分离。UTMCN 的析氢速率显著提高, 达到 $5281.0 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 是未修饰 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 38.9 倍。

ZHOU 等^[73]通过混合研磨硫脲和 NH_4Cl , 在空气下煅烧, 制备了具有多孔网络和硫 (S) 掺杂的改性 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 其具有更大的比表面积和更快的电子-空穴迁移和分离能力, 与块体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 S 掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, 改性 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的析氢速率分别提高了 5.3 和 3.8 倍。相比于块体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 尽管改性 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的制氢能力有所提升, 但仍受到光生载流子重组率高和还原位点缺失的限制。可采用提升结晶度、构建异质结和缺陷工程等策略不断改进。

SUN 等^[74]采用溶剂热法制备了高结晶/非晶 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (HCCN/ACN) 的 S 型同质结 (图 12a)。从图 12b 可以看出, 最佳样品 HCCN/ACN-6:4 在海水中的光催化析氢速率 [$3.147 \text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$] 分别是单独 HCCN 和 ACN 的 2.95 和 5.80 倍。S 型同质结

可以加速界面电荷转移产生更多的活性基团参与光催化反应，同时，最佳样品比表面积的提高可在表面提供更多的活性位点来促进光催化产氢。另外，在具有丰富光合反应还原位点的 HCCN 中，亲水性的增强有利于电子和水分子之间的光催化产氢反应。激子解离是聚合物 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化的重要步骤，为进一步研究不同面内结晶度下激子解离、载流子迁移率、电导率、电荷分离与光催化活性之间的关系，ZHANG 等^[27]以 10 种具有聚七嗪酰亚胺 (PHI) 结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为例进行研究，虽然平面内结晶度在电荷分离和光催化活性中占主导地位，但它并没有显著降低激子结合能 (EBE)，仅降低 1.5 meV；或显著提高激子解离效率 (EDE)，仅增加 2.3%。与 EDE 的微小变化相比，载流子迁移率和电导率的增强更能提高电荷分离和

光催化活性，这是由优化的平面内结晶度造成的。

在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中，缺陷工程主要是产生空位和掺杂，出现的缺陷能级可拓展 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收范围，延缓载流子的重组，使更多的载流子参与到光催化反应中。高分子氮化碳 (PCN) 通常与缺陷或非金属杂原子 (如碳) 结合，以扩大其从可见光到近红外的光收获范围。XU 等^[75]使用与三聚氰胺前驱体结构相似的嘧啶-4,5,6-三胺作为掺杂剂，与模板剂 KCl 反应制备了具有近红外 (NIR) 光吸收的活性碳/钾掺杂的红色聚合物氮化碳 (RPCN)，在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构中引入碳掺杂，将光响应范围拓展至 1000 nm (图 12c)，有效增强了对红外光的吸收。RPCN 在近红外辐射下以 140 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 的速率从水中析氢 (图 12d)，仍然具有较高的近红外光催化活性。

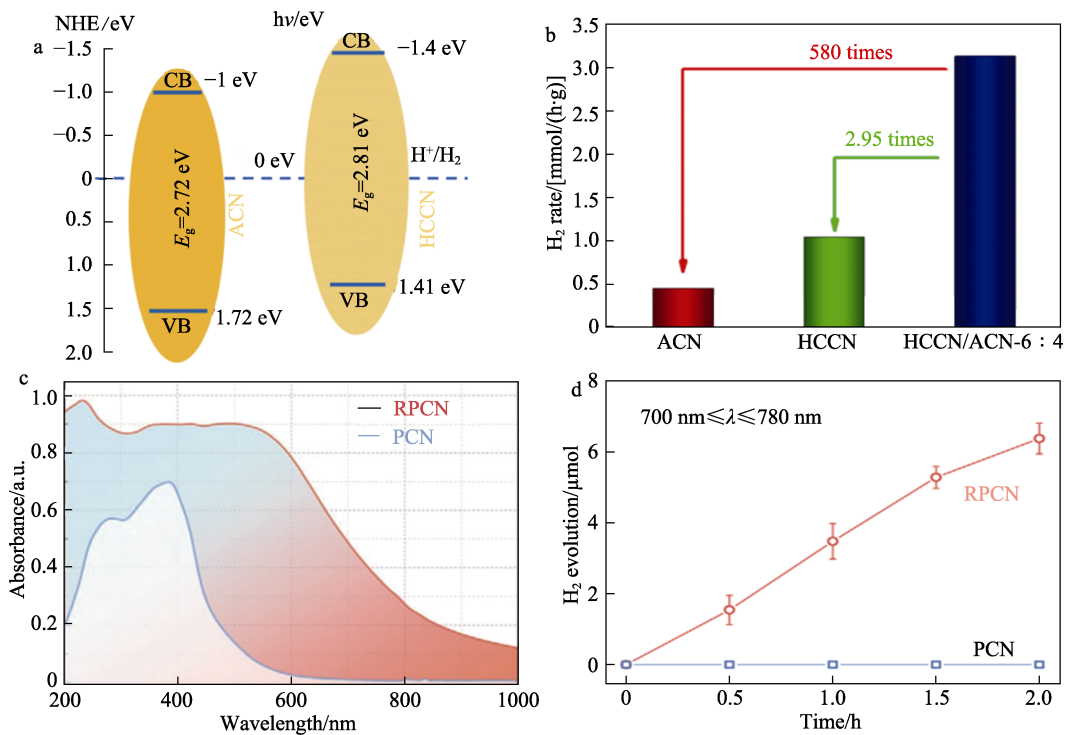


图 12 ACN 和 HCCN 的能带结构图 (a) 及 ACN、HCCN 和 HCCN/ACN 光催化析氢速率 (b)^[74]；PCN 和 RPCN 的 UV-Vis-NIR DRS 光谱 (c) 及 $700 \text{ nm} \leq \lambda \leq 780 \text{ nm}$ 光照范围下 20 mg RPCN 辐照下水中的释氢性能 (d)^[75]
 Fig. 12 Energy band structure diagrams of ACN and HCCN (a) and photocatalytic H_2 evolution rates for ACN, HCCN and HCCN/CAN (b)^[74]; UV-Vis-NIR DRS spectra of PCN and RPCN (c) and hydrogen evolution performance from water over 20 mg RPCN under $700 \text{ nm} \leq \lambda \leq 780 \text{ nm}$ (d)^[75]

3.3 生产过氧化氢 (H_2O_2)

H_2O_2 是一种用途广泛、环境友好的氧化剂，在消毒、化工、环境修复等领域有着广泛的应用。传统的蒽醌法工业合成 H_2O_2 需要使用 Pd、Au 等贵金属催化剂，成本较高，并且伴随着大量废水和废气的排放。因此，需要开发低成本、绿色、高效的 H_2O_2 生产技术。光催化技术可以借助人工光合作用，以 O_2 和 H_2O 合成 H_2O_2 ^[76-77]。其中， $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带结构满足 H_2O_2 的双电子氧还原过程而被广泛

改性研究。

ZHAO 等^[78]通过三嵌段聚合物控制三聚氰胺和三聚氰酸的自组装，采取后续热处理制备了具有丰富氮空位的多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片，最佳样品的光催化生产 H_2O_2 的速率为 1768 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ，其性能受限于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的载流子随机迁移和快速复合等因素。为此，HU 等^[79]利用离子热法 (KCl/NaCl 作为共晶盐) 合成了高度有序的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米阵列 (CNA)，该结构能消除陷阱位点缺陷，加速电荷传输。随后，通过

接枝共轭的酸酐 (PTCDA) 进一步调节 CNA 的光催化性能和结构, 优化后的样品表现出优异的 H_2O_2 生成速率 [$1605.32 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$]。 O_2 的吸附位点和高选择性对 H_2O_2 的生产也有着一定的影响。 CHEN 等^[80] 制备了具有 Na 掺杂和氰基缺陷的多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 氰基的引入能够调节 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带结构, 从而实现高活性, 也可作为氧吸附位点, 其中局部电荷极化有利于 O_2 吸附和质子化。 在 Na^+ 的辅助下, O_2 被还原产生更多的超氧自由基, 作为合成 H_2O_2 的中间产物, 所制备的光催化剂在可见光下 H_2O_2 生成速率为 $7.01 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 双电子氧还原的选择性为 93%。 也可借助熔融盐制备结晶 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 对其进行掺杂以提升 H_2O_2 的生成速率。 CHEN 等^[81] 通过 Ni^{2+} 锚定和聚乙烯吡咯烷酮包封的三聚氰胺-三聚氰酸超分子的热聚合, 用 K^+ 、Ni 和掺杂碳对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体进行改性, 然后在 KCl-LiCl 混合物中再煅烧, 制备出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米晶体 (KNiCN), 其 TEM 图 (图 13a)

证实 KNiCN 具有条状结构。 结果表明, 将 Ni 和 N 掺杂碳改性的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在熔盐中重新煅烧, 可以改变 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构和带隙, 从而影响其光吸收性能 (图 13b) 及其电荷分离效率。 从图 13c 可以看出, KCN 和 KNiCN 样品的光电流强度强于 HCN 和 NiCN, 表明掺杂改性和熔盐处理均增强了电荷的转移能力, 抑制了载流子复合。 材料的光催化性能测试结果如图 13d 所示, 在 O_2 饱和的纯水中, KNiCN 样品光催化 1 h 时的 H_2O_2 生成速率为 $79.6 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 是多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (HCN) 的 10 倍以上。

在光催化过程中引入空穴牺牲剂 (如乙醇、异丙醇等), 可遏制电子与空穴的复合, 有效加速 H_2O_2 的生成效率, 但其弊端在于副产物的分离困难、生产成本增加, 限制了其在更广泛领域的推广与应用。 鉴于此, 研发在纯水环境中合成 H_2O_2 的高效光催化剂, 不仅是推动技术进步的关键, 也是一项充满挑战的研究课题。

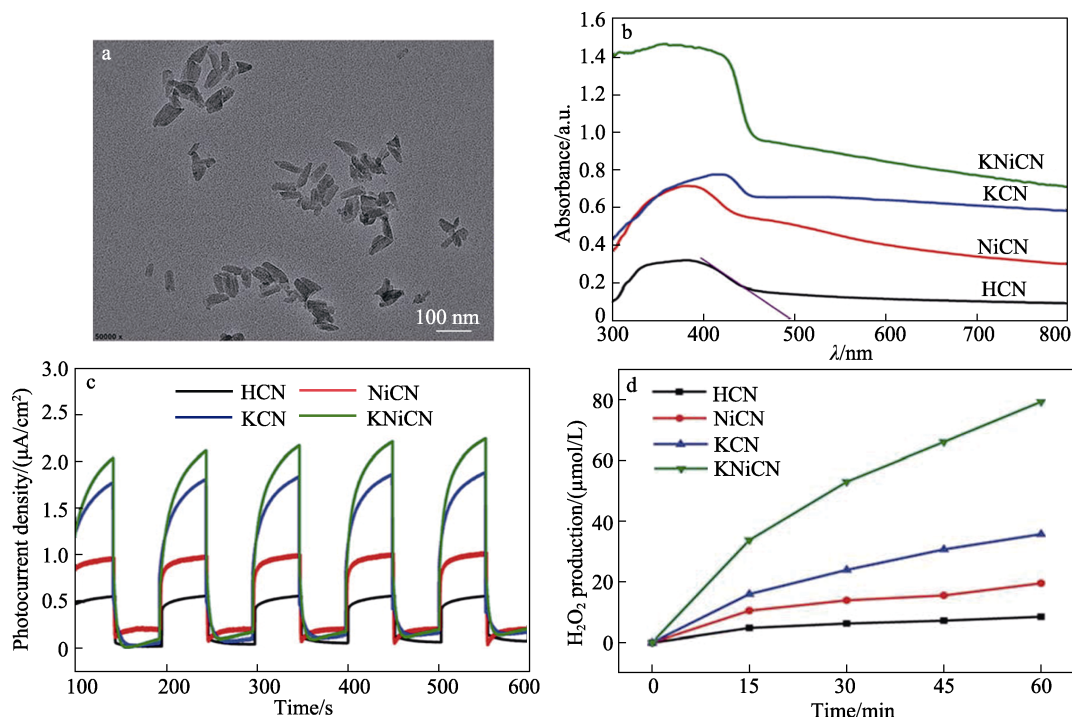


图 13 KNiCN 的 TEM 图 (a)、PL 谱图 (b)、瞬态光电流 (c)、光催化生成 H_2O_2 速率 (d)^[81]
Fig. 13 TEM image (a), PL spectra (b), transient photocurrent (c) and photocatalytic production of H_2O_2 (d)^[81]

3.4 还原 CO_2

能源危机和温室效应已成为当今人类社会亟待解决的问题。太阳能驱动的 CO_2 光还原转化为燃料或其他低碳化学品是解决气候变化和化石燃料短缺的最有效策略之一^[82]。典型的光催化 CO_2 还原反应过程包括光催化剂的光吸收和激发、电荷分离和迁移、 CO_2 的吸附和活化、表面氧化还原反应和烃产物脱附^[83]。其中, 光吸收和电荷分离过程是启动光催化 CO_2 还原反应的 2 个初始和关键步骤。提高光

催化 CO_2 还原活性需要缩短光生载流子的定向迁移距离和提高电荷分离/转移效率。

降低材料维度能够缩短光生载流子的定向迁移距离, 而且大的比表面积可以为活性位点的充分暴露提供有利条件。YANG 等^[84] 提出了一种乙醇酸辅助尿素热缩聚的方法, 制备了具有丰富孔结构的薄层纳米片材料 (Bro-PCN)。具有代表性的 0.3 Bro-PCN (在 10 g 尿素中加入 0.3 g 的乙醇酸) 样品的 SEM 结果显示大量堆叠的纳米片 (图 14a), 表明其表

面具有空洞；能带结构示意图（图 14b）显示，Bro-PCN 和 PCN 的导带最小值（CBM）比 CO₂ 转化为 CO（CO₂/CO: -0.53 V vs. NHE, pH=7）的电位更负，这在热力学上满足光催化 CO₂ 转化为 CO 的条件，而且带隙窄化的 Bro-PCN 样品具有更宽的光吸收范围。性能测试结果表明，具有优异广谱响应的 Bro-PCN 样品催化 CO₂ 转化为 CO 的生成速率达到 80.93 μmol/(h·g)，是 PCN 的 3 倍。提升结晶度和缺陷工程并行的方法也可以提升 g-C₃N₄ 对 CO₂ 光还原的性能。XIA 等^[31]借助溶剂热法，制备了具有高度局部分子有序的片状 g-C₃N₄ 晶体，其表面富含氰基和羧基。高结晶度促进电荷迁移，结构末端的氰基和羧基提高光吸收的同时，强化了在表面存储电荷的能力和 CO₂ 结合能力，具有表面缺陷的晶态 g-C₃N₄ 将 H₂O 氧化为 O₂，将气相 CO₂ 光还原成

碳氢燃料，生成速率为 12.07 μmol/(h·g)，选择性为 91.5%。高结晶性还可以延长 π 共轭体系，增加离域 π 电子，导致电荷迁移速率增加^[85]。在 g-C₃N₄ 结构中构建氰基是促进电荷转移的有效方法，因为氰基可以作为电子受体^[86-87]。CHENG 等^[88]通过熔融盐后处理将块状 g-C₃N₄ 转化为非晶-结晶同型异质结，并增加其氰基含量，制备出无定形氮化碳（BCN-T550）、结晶氮化碳（BCN-LiK）和高氰基含量的非晶氮化碳同型异质结（BCN-NaK）。比较不同熔融盐处理后的 3 种样品发现，在不添加金属助催化剂和牺牲剂的情况下，BCN-NaK 具有最高的光催化 CO 析出活性〔22.8 μmol/(h·g)〕（图 14c），并具有最高的光电流密度（图 14d），说明同型异质结可以实现紧密的界面接触和低界面电阻，较强的界面电场导致电荷有效分离。

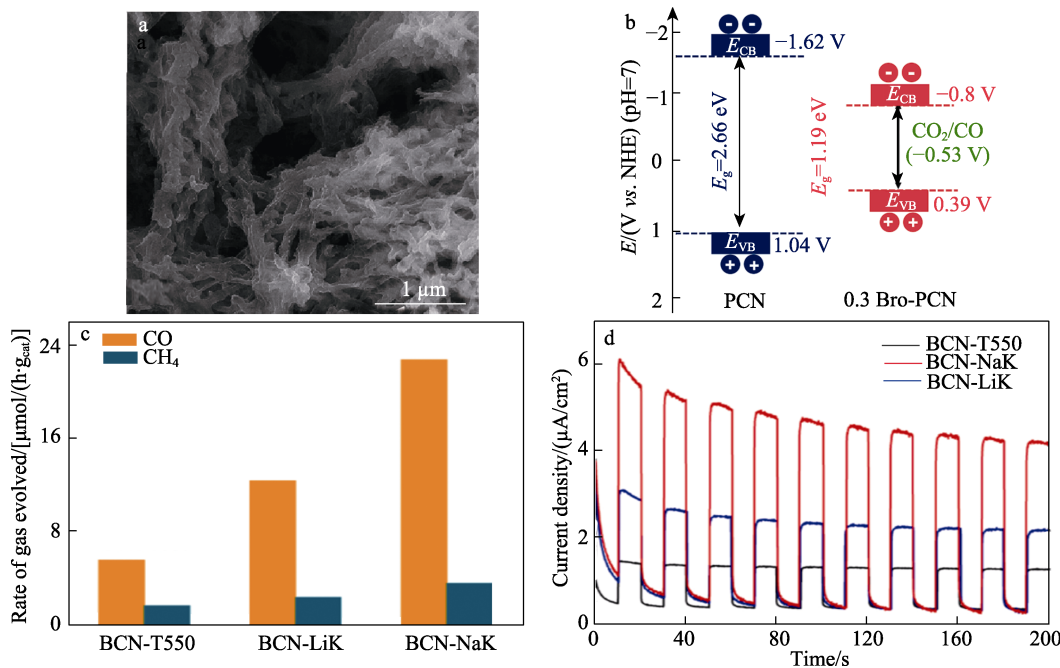


图 14 0.3 Bro-PCN 的 SEM 图 (a)、PCN 和 0.3 Bro-PCN 的能带结构示意图 (b)^[84]；BCN-T550、BCN-LiK 和 BCN-NaK 的光催化 CO₂ 还原活性 (c) 和瞬态光电流密度曲线 (d)^[88]

Fig. 14 SEM image of 0.3 Bro-PCN (a) and schematic band structure of PCN and 0.3 Bro-PCN (b)^[84]；Photocatalytic CO₂ reduction activities (c) and transient photocurrent density for BCN-T550, BCN-LiK and BCN-NaK (d)^[88]

4 结束语与展望

本文总结了 g-C₃N₄ 光催化剂相应改性策略及其应用研究进展，针对当前面临的能源危机和环境污染两大难题，半导体光催化技术是具有发展前景的解决方案，因此，开发吸光能力强、光生载流子重组率低、光催化性能优越的 g-C₃N₄ 光催化剂具有极其重要的理论和现实意义，也将有助于中国如期实现“双碳”目标。尽管国内对光催化的研究如火如荼，但在实际应用领域依旧与发达国家存

在一定的差距。国内的研究更多局限于实验室规模，缺乏工业化生产的相关研究和论证。为此，在持续提升 g-C₃N₄ 光催化剂光催化性能的同时，今后的研究应更多考虑实际工业化生产面临的相关设计问题。对 g-C₃N₄ 光催化剂的研发应从以下方面展开，以期在未来具有更大的应用价值。

(1) 单一 g-C₃N₄ 基光催化体系中，高结晶 g-C₃N₄ 有着较高的催化性能，需深入研究最佳熔融盐配比和不同种类熔融盐对产物性能的影响机理，尝试探索熔融盐法制备高结晶 g-C₃N₄ 的工业化生产技术。

(2) 在 g-C₃N₄ 基异质结体系中, Z 型异质结有着更强的还原和氧化能力, 因此在异质结体系构建中, 应优先考虑设计 Z 型异质结; 其次, 应在成功制备高结晶 g-C₃N₄ 的基础上, 寻找和结晶 g-C₃N₄ 能带匹配的异质结材料, 同时调控复合材料的形貌结构, 以期从载流子迁移和形貌调控两方面搭建高效稳定的复合光催化剂, 进一步提升其协同催化效果。

(3) 从微观层面研究光生载流子的迁移和分离路径, 进而明确 g-C₃N₄ 中光生载流子的分离机制。借助原位表征等手段来探索 g-C₃N₄ 基光催化剂的内在反应机理, 以了解光催化反应的动态演变过程, 进而为高活性 g-C₃N₄ 的制备提供理论指导。

(4) 当前, 光催化反应机制的研究主要集中在吸光度改善、载流子分离两大方面, 对反应物在 g-C₃N₄ 表面的吸脱附和氧化还原反应的作用机制研究较少。因此, 可借助理论计算, 研究 CO₂ 和 O₂ 等在催化剂表面的吸附活化能变化对其性能的影响, 从而推进 g-C₃N₄ 光催化剂在 CO₂ 还原等领域的应用研究。

(5) 目前制备的 g-C₃N₄ 基光催化剂多为粉末状, 导致催化剂团聚严重、回收困难, 同时容易造成二次污染, 限制了光催化剂的循环使用。因此, 研究可回收的 g-C₃N₄ 基光催化剂, 对拓宽其实际应用和经济效益有着深远的意义。

参考文献:

- [1] ZHANG C Y, DENG Y C, WAN Q F, *et al.* Built-in electric field boosted exciton dissociation in sulfur doped BiOCl with abundant oxygen vacancies for transforming the pathway of molecular oxygen activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 343: 123557.
- [2] ZHANG X W, SONG Y L, NIU X Y, *et al.* Emerging hollow artificial photosynthetic system with S-scheme heterojunction sandwiched between layered redox cocatalysts for overall CO₂ reduction and H₂O oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 342: 123445.
- [3] HIGASHIMOTO S, KURIKAWA Y, TANABE Y, *et al.* Photocatalytic property of WO₃ modified with noble metal co-catalysts towards selective hydroxylation of benzene to phenol under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 325: 122289.
- [4] WANG A W, WANG W, NI J X, *et al.* MOF derived ZnO clusters on ultrathin Bi₂MoO₆ yolk@shell reactor: Establishing carrier transfer channel via PANI tandem S-scheme heterojunction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 328: 12249.
- [5] WU C, HUANG W X, LIU H M, *et al.* Insight into synergistic effect of Ti₃C₂ MXene and MoS₂ on anti-photocorrosion and photocatalytic of CdS for hydrogen production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 330: 122653.
- [6] LIU J, ZOU R, ZHANG H, *et al.* Enhanced π -electron transport in graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) by constructing biochar-welded donor-acceptor (D-A) configuration for photocatalytic conversion of biomass[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 357: 124312.
- [7] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [8] ZHAO F, LAW Y L, ZHANG N, *et al.* Constructing spatially separated cage-like Z-scheme heterojunction photocatalyst for enhancing photocatalytic H₂ evolution[J]. *Small*, 2023, 19(23): 2208266.
- [9] ZHANG Z Z, PAN Z W, GUO Y F, *et al.* In-situ growth of all-solid Z-scheme heterojunction photocatalyst of Bi₇O₉I₃/g-C₃N₄ and high efficient degradation of antibiotic under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 261: 118212.
- [10] LI H H, NING F C, CHEN X F, *et al.* Effect of carbon and nitrogen double vacancies on the improved photocatalytic hydrogen evolution over porous carbon nitride nanosheets[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(9): 3270-3278.
- [11] CHENG M J, GAO B, ZHENG X L, *et al.* CO₂-assisted rapid synthesis of porphyrin-based Bi-MOFs for photocatalytic CO₂ reduction: An efficient strategy for carbon cycle[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 353: 124097.
- [12] ZHANG Z Q, SUN Y D, ZHANG X, *et al.* Research progress in preparation and application of non-metal-doped g-C₃N₄ photocatalytic materials[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(12): 47-58.
- [13] NIU P, LI L. Overall photocatalytic water splitting of crystalline carbon nitride with facet engineering[J]. *Chem*, 2020, 6(10): 2439-2441.
- [14] LIU J, WANG H Q, ANTONIETTI M. Graphitic carbon nitride "reloaded": Emerging applications beyond (photo) catalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(8): 2308-2326.
- [15] KANG Y, YANG Y, YIN L C, *et al.* Selective breaking of hydrogen bonds of layered carbon nitride for visible light photocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(30): 6471-6477.
- [16] WANG X Y, MENG J Q, ZHANG X Y, *et al.* Controllable approach to carbon-deficient and oxygen-doped graphitic carbon nitride: Robust photocatalyst against recalcitrant organic pollutants and the mechanism insight[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(20): 2010763.
- [17] ZHOU J (周杰), SUN Y (孙月), BAO Y (包妍), *et al.* Research progress on modification strategy of graphite carbon nitride based on dimensional regulation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(12): 6430-6442.
- [18] ZHANG Z Q (张子琪), SUN Y D (孙彦东), ZHANG X (张雪), *et al.* Research progress in preparation and application of non-metal-doped g-C₃N₄ photocatalytic materials[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2023, 51(12): 47-58.
- [19] TAO K Y, YUAN K, YANG W, *et al.* A template co-pyrolysis strategy towards the increase of amino/imino content within g-C₃N₄ for efficient CO₂ photoreduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140630.
- [20] DONG J Q, GONG Z Q, CHEN Y Z, *et al.* Organic microstructure-induced hierarchically porous g-C₃N₄ photocatalyst[J]. *Science China Materials*, 2023, 66(8): 3176-3188.
- [21] TANG H Y (唐浩宇), LIU C B (刘成宝), CHEN F (陈丰), *et al.* Research progress of graphitic carbon nitride based materials via template method and its photocatalytic property[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2024, 55(4): 4062-4071.
- [22] GUO Y R (郭雅容), CHEN Z H (陈志鸿), LIU Q (刘琼), *et al.* Research progress of graphitic carbon nitride in photocatalysis[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2016, 35(7): 2063-2070.
- [23] GROENEWOLT M, ANTONIETTI M. Synthesis of g-C₃N₄ nanoparticles in mesoporous silica host matrices[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(14): 1789-1792.
- [24] KHABASHESKU V N, ZIMMERMAN J L, MARGRAVE J L. Powder synthesis and characterization of amorphous carbon nitride[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(11): 3264-3270.
- [25] ANDREYEV A, AKAISHI M, GOLBERG D. Sodium flux-assisted

- low-temperature high-pressure synthesis of carbon nitride with high nitrogen content[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 372(5/6): 635-639.
- [26] WANG Y G, WANG F, ZUO Y H, *et al.* Simple synthesis of ordered cubic mesoporous graphitic carbon nitride by chemical vapor deposition method using melamine[J]. *Materials Letters*, 2014, 136: 271-273.
- [27] ZHANG G Q, XU Y S, ZHU J Y, *et al.* Enhanced photocatalytic H₂ production independent of exciton dissociation in crystalline carbon nitride[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 338: 123049.
- [28] RYU J H, KIM H J, KIM K, *et al.* Biomedical applications: Multipurpose intraperitoneal adhesive patches[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(29): 1970202.
- [29] CHENG J S, HU Z, LYU K L, *et al.* Drastic promoting the visible photoreactivity of layered carbon nitride by polymerization of dicyandiamide at high pressure[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 330-339.
- [30] GUO Y F, LI J, YUAN Y P, *et al.* A rapid microwave-assisted thermolysis route to highly crystalline carbon nitrides for efficient hydrogen generation[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(47): 14913-14917.
- [31] XIA P F, ANTONIETTI M, ZHU B C, *et al.* Designing defective crystalline carbon nitride to enable selective CO₂ photoreduction in the gas phase[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(15): 1900093.
- [32] ZHANG H G, ZHAO H, ZHAI S X, *et al.* Electron-enriched Lewis acid-base sites on red carbon nitride for simultaneous hydrogen production and glucose isomerization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 316: 121647.
- [33] JIANG T, WANG Z W, WEI G, *et al.* Defective high-crystallinity g-C₃N₄ heterostructures by double-end modulation for photocatalysis[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(4): 1915-1922.
- [34] ZHAI B Y, LI H G, GAO G Y, *et al.* A crystalline carbon nitride based near-infrared active photocatalyst[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(47): 2207375.
- [35] LIN L H, REN W, WANG C, *et al.* Crystalline carbon nitride semiconductors prepared at different temperatures for photocatalytic hydrogen production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 231: 234-241.
- [36] OU H H, LIN L H, ZHENG Y, *et al.* Tri-s-triazine-based crystalline carbon nitride nanosheets for an improved hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(22): 1700008.
- [37] WU X H, MA H Q, ZHONG W, *et al.* Porous crystalline g-C₃N₄: Bifunctional NaHCO₃ template-mediated synthesis and improved photocatalytic H₂-evolution rate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 271: 118899.
- [38] YU H G, MA H Q, WU X H, *et al.* One-step realization of crystallization and cyano-group generation for g-C₃N₄ photocatalysts with improved H₂ production[J]. *Solar RRL*, 2021, 5(2): 2000372.
- [39] WU X H, MA H Q, WANG K, *et al.* High-yield and crystalline graphitic carbon nitride photocatalyst: One-step sodium acetate-mediated synthesis and improved hydrogen-evolution performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 633: 817-827.
- [40] XU Y S, HE X, ZHONG H, *et al.* Solid salt confinement effect: An effective strategy to fabricate high crystalline polymer carbon nitride for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 246: 349-355.
- [41] ZHANG G Q, XU Y S, YAN D F, *et al.* Construction of K⁺ ion gradient in crystalline carbon nitride to accelerate exciton dissociation and charge separation for visible light H₂ production[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(12): 6995-7005.
- [42] ZHAO Z L, SHU Z, ZHOU J, *et al.* One-step fabrication of crystalline carbon nitride with tunable in-plane/interlayer crystallinity for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 910: 164828.
- [43] ZHAI B Y, LI H G, GAO G Y, *et al.* A crystalline carbon nitride based near-infrared active photocatalyst[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(47): 10.
- [44] HU C, CAO J, JIA X M, *et al.* Difunctional Ni₂P decorated novel Z-scheme BiVO₄/g-C₃N₄ heterojunction for achieving highly efficient CO₂ reduction and tetracycline oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 337: 16.
- [45] SUN Y F, GAO S, LEI F C, *et al.* Atomically-thin two-dimensional sheets for understanding active sites in catalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(3): 623-636.
- [46] WANG Y R, WANG A, PAN J, *et al.* Metal-organic complex-derived 3D porous carbon-supported g-C₃N₄/TiO₂ as photocatalysts for the efficient degradation of antibiotic[J]. *CrystEngComm*, 2021, 23(26): 4717-4723.
- [47] LOW J X, YU J G, JARONIEC M, *et al.* Heterojunction photocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601694.
- [48] LI Q Q, LU M F, WANG W L, *et al.* Fabrication of 2D/2D g-C₃N₄/Au/Bi₂WO₆ Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 144182.
- [49] XIAO Y W, YAO B, CAO M H, *et al.* Super-photothermal effect-mediated fast reaction kinetic in S-scheme organic/inorganic heterojunction hollow spheres toward optimized photocatalytic performance[J]. *Small*, 2023, 19(23): e2207499.
- [50] YAO S, SUN B Q, ZHANG P, *et al.* Anchoring ultrafine Cu₂O nanocluster on PCN for CO₂ photoreduction in water vapor with much improved stability[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 317: 121702.
- [51] CHEN L J, WANG F H, ZHANG J H, *et al.* Integrating g-C₃N₄ nanosheets with MOF-derived porous CoFe₂O₄ to form an S-scheme heterojunction for efficient pollutant degradation via the synergy of photocatalysis and peroxymonosulfate activation[J]. *Environmental Research*, 2024, 241: 117653.
- [52] AN S F, GUO Y K, HE X Y, *et al.* Intermediate-induced repolymerization for constructing self-assembly architecture: Red crystalline carbon nitride nanosheets for notable hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 310: 121323.
- [53] WHITESIDES G M. Curiosity and science[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(16): 4126-4129.
- [54] ZHANG L S, DING N, LOU L C, *et al.* Localized surface plasmon resonance enhanced photocatalytic hydrogen evolution via Pt@Au NRs/C₃N₄ nanotubes under visible-light irradiation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(3): 1806774.
- [55] WANG J, YANG Z, YAO W Q, *et al.* Defects modified in the exfoliation of g-C₃N₄ nanosheets via a self-assembly process for improved hydrogen evolution performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 629-637.
- [56] CHEN L, MAIGBAY M A, LI M, *et al.* Synthesis and modification strategies of g-C₃N₄ nanosheets for photocatalytic applications[J]. *Advanced Powder Materials*, 2024, 3(1): 100150.
- [57] MA X Y, CHEN Q F, HAN C M, *et al.* Synergistic optimization of morphology and vacancies on diatomic rhodium catalysts dispersed on carbon nitride for efficient photocatalytic reduction of CO₂[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(9): 2307733.
- [58] SONG J, LIU X L, ZHANG C Y, *et al.* Highly crystalline carbon nitride with small-sized sea urchin-like structure for efficient photocatalytic hydrogen production under visible-light irradiation[J]. *Mater Today Commun*, 2022, 33: 104431.
- [59] WANG H H, LIN Q Y, YIN L T, *et al.* Biomimetic design of hollow flower-like g-C₃N₄@PDA organic framework nanospheres for realizing an efficient photoreactivity[J]. *Small*, 2019, 15(16): e1900011.

- [60] XU G L, ZHANG H B, WEI J, *et al.* Integrating the g-C₃N₄ nanosheet with B—H bonding decorated metal-organic framework for CO₂ activation and photoreduction[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 5333-5340.
- [61] XIA P F, ZHU B C, YU J G, *et al.* Ultra-thin nanosheet assemblies of graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(7): 3230-3238.
- [62] JIA G R, WANG Z X, GONG M, *et al.* Ultrathin origami accordion-like structure of vacancy-rich graphitized carbon nitride for enhancing CO₂ photoreduction[J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(4): 11.
- [63] YANG Q S, HU S N, YAO Y X, *et al.* Engineering graphitic carbon nitride with expanded interlayer distance for boosting photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(1): 217-224.
- [64] GONG T Y, LIU Y, CUI K, *et al.* Binary molten salt *in situ* synthesis of sandwich-structure hybrids of hollow β -Mo₂C nanotubes and N-doped carbon nanosheets for hydrogen evolution reaction[J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(12): 111-124.
- [65] WANG Q, ZHANG G G, XING W D, *et al.* Bottom-up synthesis of single-crystalline poly(triazine imide) nanosheets for photocatalytic overall water splitting[J]. *Angewandte Chemie*, 2023, 62(37): 8.
- [66] XIONG J, DI J, XIA J X, *et al.* Surface defect engineering in 2D nanomaterials for photocatalysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(39): 1801983.
- [67] ZHAO D M, DONG C L, WANG B. Synergy of dopants and defects in graphitic carbon nitride with exceptionally modulated band structures for efficient photocatalytic oxygen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(43): 1903545.
- [68] YOU Q L, ZHANG C S, CAO M, *et al.* Defects controlling, elements doping, and crystallinity improving triple-strategy modified carbon nitride for efficient photocatalytic diclofenac degradation and H₂O₂ production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 321: 121941.
- [69] ZHANG G Q, XU Y S, RAUF M, *et al.* Breaking the limitation of elevated coulomb interaction in crystalline carbon nitride for visible and near-infrared light photoactivity[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(21): 2201677.
- [70] REN W, CHENG J J, OU H H, *et al.* Optimizing the crystallization process of conjugated polymer photocatalysts to promote electron transfer and molecular oxygen activation[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 389: 636-645.
- [71] CHAUHAN A, NEGI A, KASHYAP R, *et al.* Cellulose/chitosan/g-C₃N₄ nano-architected films for visible light induced photocatalytic removal of methylene blue and Cr(VI) from water[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 202: 117113.
- [72] YANG H, SUN S D, LYU J L, *et al.* Mechanism insight into triple S-scheme intermolecular carbon nitride homojunction with robust built-in electric field for highly enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148297.
- [73] ZHOU Y, LYU W H, ZHU B L, *et al.* Template-free one-step synthesis of g-C₃N₄ nanosheets with simultaneous porous network and S-doping for remarkable visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(6): 5801-5807.
- [74] SUN H R, SHI Y X, SHI W L, *et al.* High-crystalline/amorphous g-C₃N₄ S-scheme homojunction for boosted photocatalytic H₂ production in water/simulated seawater: Interfacial charge transfer and mechanism insight[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 593: 153281.
- [75] XU Y S, FAN M J, YANG W J, *et al.* Homogeneous carbon/potassium-incorporation strategy for synthesizing red polymeric carbon nitride capable of near-infrared photocatalytic H₂ production[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(39): 2101455.
- [76] JUNG E, SHIN H, ANTINK W H, *et al.* Recent advances in electrochemical oxygen reduction to H₂O₂: Catalyst and cell design[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(6): 1881-1892.
- [77] HOU H L, ZENG X K, ZHANG X W. Production of hydrogen peroxide by photocatalytic processes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(40): 17356-17376.
- [78] ZHAO C, SHI C J, LI Q, *et al.* Nitrogen vacancy-rich porous carbon nitride nanosheets for efficient photocatalytic H₂O₂ production[J]. *Materials Today Energy*, 2022, 24: 100926.
- [79] HU J D, CHEN C, YANG H B, *et al.* Tailoring well-ordered, highly crystalline carbon nitride nanoarrays *via* molecular engineering for efficient photosynthesis of H₂O₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 317: 121723.
- [80] CHEN L, CHEN C, YANG Z, *et al.* Simultaneously tuning band structure and oxygen reduction pathway toward high-efficient photocatalytic hydrogen peroxide production using cyano-rich graphitic carbon nitride[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(46): 2105731.
- [81] CHEN Y F, YAN X M, XU J X, *et al.* K⁺, Ni and carbon co-modification promoted two-electron O₂ reduction for photocatalytic H₂O₂ production by crystalline carbon nitride[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(42): 24056-24063.
- [82] ZHANG J (张健), WENG S (翁森), SHI J J (石俊杰), *et al.* Preparation and photocatalytic CO₂ reduction performance of Z-scheme g-C₃N₄/WO₃•H₂O[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(4): 858-864, 871.
- [83] WANG K, PENG L J, SHAO X L, *et al.* Nb—O—C charge transfer bridge in 2D/2D Nb₂O₅/g-C₃N₄ S-scheme heterojunction for boosting solar-driven CO₂ reduction: *In situ* illuminated X-ray photoelectron spectroscopy investigation and mechanism insight[J]. *Solar RRL*, 2022, 6(9): 2200434.
- [84] YANG J M, YANG K F, ZHU X W, *et al.* Band engineering of non-metal modified polymeric carbon nitride with broad spectral response for enhancing photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141841.
- [85] ZHANG G G, LIN L H, LI G S, *et al.* Ionothermal synthesis of triazine-heptazine-based copolymers with apparent quantum yields of 60% at 420 nm for solar hydrogen production from "sea water"[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(30): 9516-9520.
- [86] ZHAO Y B, ZHANG P, YANG Z C, *et al.* Mechanistic analysis of multiple processes controlling solar-driven H₂O₂ synthesis using engineered polymeric carbon nitride[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3701.
- [87] LI K N, ZHOU W C, LI X F, *et al.* Synergistic effect of cyano defects and CaCO₃ in graphitic carbon nitride nanosheets for efficient visible-light-driven photocatalytic NO removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130040.
- [88] CHENG C, MAO L H, KANG X, *et al.* A high-cyano groups-content amorphous-crystalline carbon nitride isotype heterojunction photocatalyst for high-quantum-yield H₂ production and enhanced CO₂ reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 331: 122733.