

引用:荆慧娟,栾梦格,叶灏霖,等. 超分子自组装法制备钒掺杂的 $g-C_3N_4$ 纳米管及其光催化制氢性能[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(6): 927-934.

Citation: JING Huijuan, LUAN Mengge, YE Haolin, ZHANG Chen, DING Shuangshuang, ZHOU Bingxin. Preparation of vanadium-doped $g-C_3N_4$ nanotubes via supramolecular self-assembly method and its photocatalytic hydrogen production performance[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(6): 927-934.

文章编号 1672-6634(2025)06-0927-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025040018

超分子自组装法制备钒掺杂的 $g-C_3N_4$ 纳米管及其光催化制氢性能

荆慧娟, 栾梦格, 叶灏霖, 张辰, 丁双双, 周丙新

(河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

摘要 石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)作为一种可见光响应的光催化剂, 面临掺杂改性和低维形貌调控难以兼顾的难题。利用三聚氰胺和三聚氰酸通过三重氢键连接构成超分子前驱体, 加入钒盐干燥后煅烧得到钒掺杂的 $g-C_3N_4$ 纳米管。钒掺杂可诱导超分子前驱体自裂变为纳米管, 在优化 $g-C_3N_4$ 电子结构的同时增大了比表面积。系统研究了钒掺杂对 $g-C_3N_4$ 光电化学性质和光催化产氢性能的影响。结果表明钒掺杂的 $g-C_3N_4$ 在可见光照射下的产氢性能最高为 $599.1 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 是纯 $g-C_3N_4$ 的 2.8 倍。这主要归因于拓宽的光吸收范围、减小的电子传输电阻和增大的比表面积的协同作用。

关键词 $g-C_3N_4$; 超分子; 纳米管; 光催化产氢

中图分类号 TQ116.2; O643.36

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation of vanadium-doped $g-C_3N_4$ nanotubes via supramolecular self-assembly method and its photocatalytic hydrogen production performance

JING Huijuan, LUAN Mengge, YE Haolin, ZHANG Chen,
DING Shuangshuang, ZHOU Bingxin

(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$), a visible-light-responsive photocatalyst, faces the challenge of simultaneously achieving doping modification and low-dimensional morphology control. In this study, a supramolecular precursor was formed by connecting melamine and cyanuric acid through triple hydrogen bonds. Vanadium-doped $g-C_3N_4$ nanotubes were prepared by adding vanadium salts, followed by drying and calcination. Vanadium doping induced the self-fission of the supramolecular precursor into nanotubes, which optimized the electronic structure of $g-C_3N_4$ and increased its specific surface area. The effects of va-

收稿日期: 2025-04-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(52302090); 河南省自然科学基金项目(232300420306, 232300421135)资助

通信作者: 周丙新, 男, 汉族, 博士, 讲师, 研究方向: 新能源材料, E-mail: bxzhou@hpu.edu.cn.

nadium doping on the photoelectrochemical properties and photocatalytic hydrogen production performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ were systematically investigated. The results showed that the highest hydrogen production performance of vanadium-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ under visible light irradiation was $599.1 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, which was 2.8 times that of pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$. This enhancement was mainly attributed to the synergistic effect of the broadened light absorption range, reduced electron transfer resistance, and increased specific surface area.

Keywords $g\text{-C}_3\text{N}_4$; supramolecule; nanotube; photocatalytic hydrogen production

0 引言

全球能源结构转型背景下,氢能作为零碳燃料和高能量密度储能载体被视为终极能源,而光催化分解水制氢是制备“绿氢”的核心方案之一^[1]。光催化分解水制氢凭借将太阳能直接转化为化学能的特性,成为实现“绿氢”生产的理想路径^[2]。石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)因具有可见光响应能力、化学稳定性和低成本等优势,成为该领域的研究热点^[3-4]。然而,其固有的窄光吸收范围、严重的光生载流子复合以及表面活性位点不足等缺陷,导致实际产氢效率较低^[5]。因此从优化 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 电子结构、拓宽光吸收范围、增大比表面积等角度入手,通过多种策略协同作用是提升光催化效率的关键^[6]。

异原子掺杂、形貌调控及异质结构建是提升 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化效率的常用策略,并取得了明显的效果^[7-10]。例如 B、F、P、O 等非金属和 Fe、Co、Ni 等金属元素掺杂能有效减小 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙,拓宽光吸收范围,提升载流子分离效率,并优化表面反应动力学^[11-14]。元素掺杂可通过在制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 过程中直接加入对应试剂实现掺杂,例如研磨煅烧法和水热煅烧法制备钒掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片^[15]。传统掺杂方法(如机械混合、水热法、煅烧法等)常面临金属分散不均、界面接触弱等问题,尤其是结构调控与电子优化难以协同^[16]。基于三聚氰胺和三聚氰酸衍生物的超分子自组装法是调控 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构的有效方法,以此为基础进行掺杂是一种兼具电子结构调控与表面工程双重功能的策略。

鉴于此,本文根据之前的研究基础,利用三聚氰胺与三聚氰酸构建棒状前驱体,并将钒原子均匀嵌入超分子框架中,阻碍了煅烧过程中超分子间的缩聚,因此诱导超分子自裂变形成钒掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米管。钒掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在可见光照射下的分解水产氢性能最高为 $599.1 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,是纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 2.8 倍。增强的光催化活性可归因于独特的纳米管结构、增大的比表面积、拓宽的光吸收范围和减小的电荷传输电阻的协同作用。

1 实验部分

1.1 样品制备

首先将 1 g 三聚氰胺和 1 g 三聚氰酸分别溶解在 40 mL 热水(90 °C)中,持续搅拌至溶解后,将三聚氰胺溶液缓慢滴入三聚氰酸溶液中,迅速产生白色沉淀。随后加入一定量的偏钒酸铵,持续加热搅拌待水完全蒸发后,将白色沉淀物放入 60 °C 的烘箱中干燥 12 h。最后将白色沉淀物放入 100 mL 的坩埚中并用铝箔包裹,将坩埚放入马弗炉中加热至 500 °C 保温 1 h,升温速率为 5 °C/min。加入的偏钒酸铵的质量为 0、1、3、5 和 10 mg,对应样品分别标记为 CN、CN-V-1、CN-V-2、CN-V-3 和 CN-V-4。块体 CN 的制备过程为:把 2 g 三聚氰胺在 500 °C 下煅烧 1 h 获得,升温速率为 5 °C/min。

1.2 样品物理表征

采用日本株式会社 Smartlab X 射线衍射仪(XRD)对样品的物相和结晶度进行分析。采用德国 Zeiss 公司 Merlin-Compact 扫描电子显微镜(SEM)和日本 Jeol 公司的 JEM F200 透射电子显微镜(TEM)观测样品形貌。采用美国 Micromeritics ASAP 2460 全自动比表面与孔径分析仪测试样品的比表面积。采用北京普析通用仪器公司 TU-1901 紫外可见分光光度计测试固体漫反射吸收光谱(DRS)。采用美国 PerkinElmer 公司傅里叶变换红外光谱仪(Bucks HP9 2FX)测试样品的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)。采用美国 Thermo 公司 X 射线光电子能谱仪(Scientific-ESCALAB Xi+)测试样品的 X 射线光电子能谱

(XPS)。采用日本 HORIBA 公司的 Duetta 荧光光谱仪测试光致发光光谱(PL)。

1.3 光电化学测量

采用 CHI660E 电化学系统(中国上海辰华)测试样品的光电流和电化学阻抗谱,采用标准三电极系统,包括工作电极、铂丝对电极和 Ag/AgCl 参比电极。电解质溶液为 Na₂SO₄ (0.1 mol/L)。所有电化学测量均在室温(25 °C)下进行。制备工作电极时,先将 1 mg 光催化剂与 0.5 mL 乙醇和 20 μL Nafion 溶液超声混合 30 min。然后,将悬浮液涂在 80 °C 的掺杂 F 的氧化锡(FTO)玻璃电极(1 cm×1 cm)上。在 300 W 氙灯照射下,每隔 15 s 关灯或开灯,采集样品的瞬态光电流。

1.4 光催化分解水制氢

采用光催化在线活性评价系统(CEL-SPH2N,北京中教金源科技有限公司)表征样品的光催化分解水制氢性能。将 20 mg 光催化剂加入到 50 mL 溶液中脱气 30 min(含 10 mL 三乙醇胺和 40 mL 去离子水)。随后添加氯铂酸后将反应器连接到光催化制氢系统后,对系统进行抽真空。随后在全光谱模拟太阳光(由 300 W 氙灯提供)下照射 30 min,通过光还原法在催化剂表面负载质量分数为 3% 的 Pt 作为助催化剂。最后通过多次抽真空排空已产生的氢气后,在氙灯上安装 420 nm 的截止滤波片,测试可见光照射下的产氢性能。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

如图 1 所示,将三聚氰胺和三聚氰酸溶解在溶液中,经自组装形成六棱柱状的超分子前驱体,随后加入偏钒酸铵后干燥,再经煅烧制备钒掺杂 g-C₃N₄ 纳米管。如图 2 所示,未掺杂的 CN 整体呈现类似于前驱体的棒状多级结构,具有大量的空隙,这是热缩聚释放气体导致的。图 2(b~e)是钒掺杂后的 CN-V 的微观形貌,可以发现钒掺杂使 CN 结构破碎,有助于暴露更多的反应活性位点。这可能是钒掺杂影响了前驱体分子间的热缩聚,导致前驱体自裂变为更小的纳米材料。尤其在适量掺杂下制备的 CN-V-3 呈现均匀的纳米管阵列,如图 1(d)所示。独特的一维纳米管结构有助于缩短光生载流子的传输距离,并且有助于反应物与产物的动力学扩散。另外,钒掺杂量越大 CN 结构变化越明显,这也从侧面验证了钒掺杂对前驱体分子热缩聚的阻碍作用。

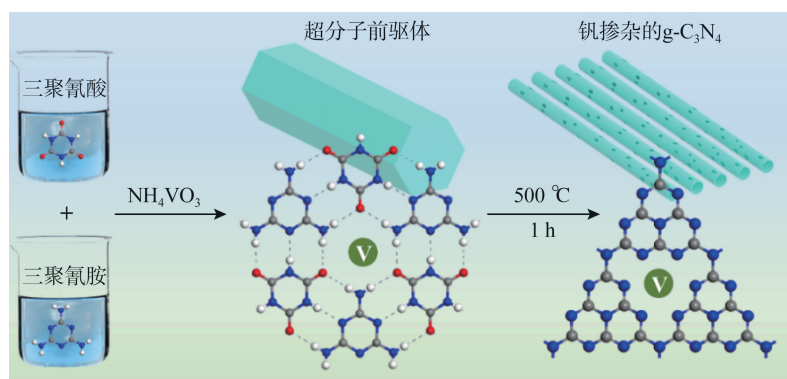
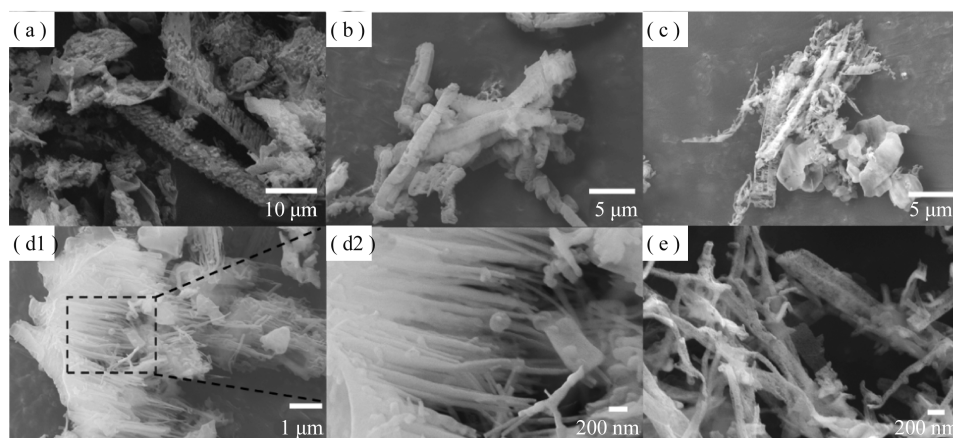


图 1 钒掺杂的 g-C₃N₄ 纳米管的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of vanadium-doped g-C₃N₄ nanotubes

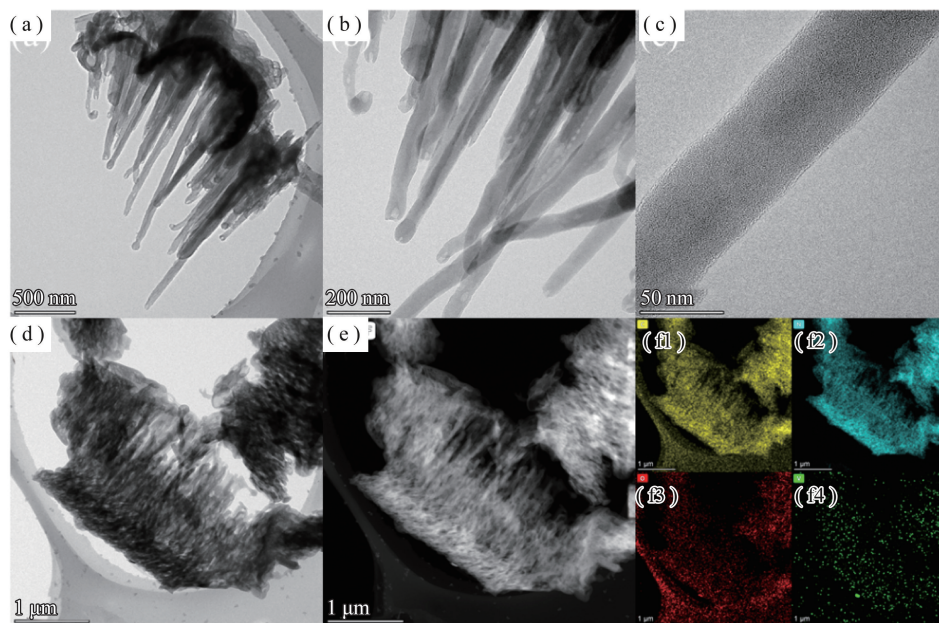


注:(a) CN;(b) CN-V-1;(c) CN-V-2;(d) CN-V-3;(e) CN-V-4。

图 2 样品的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of samples

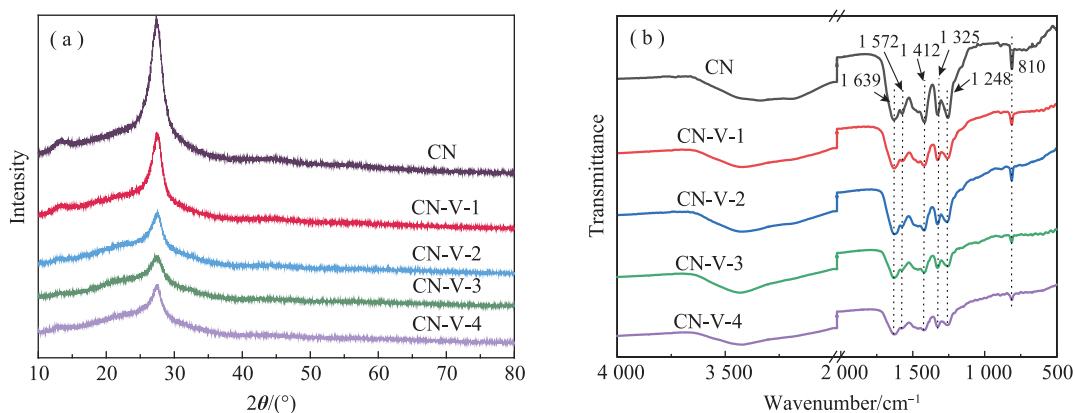
为了更深入研究 CN-V-3 的微观结构,利用 TEM 对其进行了表征。如图 3(a, b)所示,TEM 图像显示该材料由有序排列的纳米管阵列构成,纳米管直径约为 50 nm,其形貌特征与 SEM 观测结果高度吻合。图 3(c)的高分辨 TEM 未发现有序的晶格条纹,表明 CN-V-3 为非晶结构。图 3(f)是 CN-V-3 的元素分布图,表明 C、N、O、V 在纳米管全域呈现均匀分布特征,而且未发现明显的 V 团簇,证实 V 元素成功嵌入 CN 且无局部偏析现象。



注:(a~d) TEM 图;(e) HAADF-STEM 图;(f1~f4) C、N、O、V 的元素分布图。

图 3 CN-V-3 的形貌和元素分布图

Fig. 3 Morphology and elemental distribution maps of CN-V-3



注:(a) XRD 图谱;(b) FI-TR 光谱。

图 4 样品的 XRD 图谱和 FI-TR 光谱

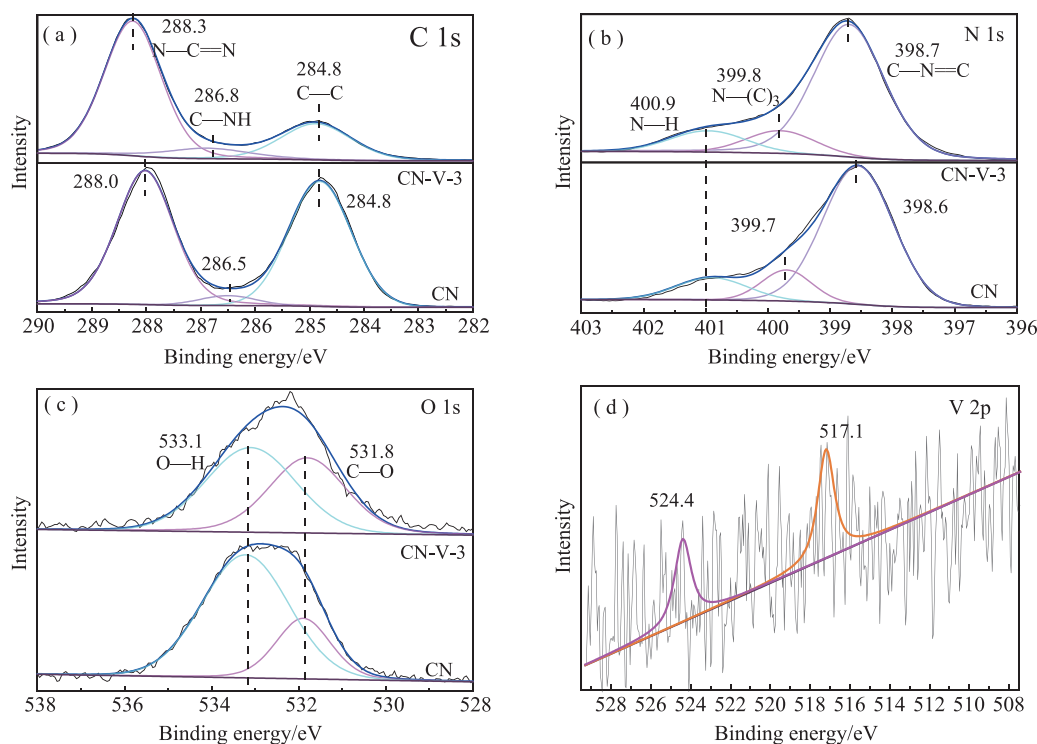
Fig. 4 XRD patterns and FT-IR spectra of samples

2.2 晶体结构和元素状态分析

采用 XRD 对 CN 和钒掺杂 CN 的晶体结构进行了分析,结果如图 4(a)所示。CN 样品在 13.06° 和 27.42° 处观察到两个衍射峰,分别对应于石墨相氮化碳的(100)和(002)晶面^[17]。与 CN 相比,CN-V 的 XRD 图谱并未出现新的衍射峰,说明并未生成氧化钒晶体。另外(002)晶面衍射峰强度随钒掺杂量的增加而减小,这可能是由于钒掺杂局部破坏了碳氮原子的有序排列,使得无序度增加^[18]。为了进一步研究其化学结构,利用 FI-TR 光谱对样品进行了表征,如图 4(b)所示。CN 样品在 810 cm^{-1} 处出现明显吸收峰,对应于三-s-三嗪环的典型弯曲振动模式。在 $1248, 1325, 1412, 1572$ 和 1639 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 $\text{C}=\text{N}$ 和芳香族

C—N 杂环的拉伸振动。在 3 100~3 300 cm⁻¹ 范围内吸收对应于 N—H(—NH₃ 和=N—H) 键的拉伸振动^[19]。CN-V 的 FT-IR 光谱显示了 g-C₃N₄ 的特征峰,并且与纯 g-C₃N₄ 相比,所有的吸收峰强度都随钒掺杂量的增加逐渐减弱,表明钒的有效掺杂。

如图 5 所示,通过 XPS 光谱分析确定所制备光催化材料的表面化学状态。如图 5(a)所示,CN 的 C 1s 的高分辨 XPS 光谱表明在 288.0、286.5 和 284.8 eV 出了三个典型的特征峰,分别对应于 g-C₃N₄ 中三嗪环(N—C=N)、C—NH 键和表面吸附碳的 C—C 键。CN-V-3 的 C 1s 的高分辨率光谱显示了类似于 CN 的三个特征峰,除了 C—C 键峰位置与 CN 一致外,N—C=N 和 C—NH 的特征峰位置分别位于 288.3 和 286.8 eV,相对于 CN 均向高结合能方向移动了 0.3 eV,这可能是由于钒掺杂导致的^[20]。CN 和 CN-V-3 的 N 1s XPS 光谱如图 5(b)所示,CN 的 N 1s 谱图可拟合为三个特征峰,分别为 400.9(N—H)、399.7(N—C₃)和 398.6 eV(C—N=C)^[19]。与 CN 相比,CN-V-3 的 N 1s XPS 光谱中的 N—C₃ 和 C—N=C 峰均向高能级移动了 0.1 eV,这可能是钒掺杂导致的^[20]。如图 5(c)所示,O 1s 的高分辨 XPS 光谱可拟合为 531.8 和 533.1 eV 两个特征峰,分别对应于 C—O 和吸附水中的羟基^[21]。CN-V-3 的 O 1s 特征峰与 CN 特征峰位置一致,说明钒未与氧成键。图 5(d)是 CN-V-3 的 V 2p 高分辨 XPS 光谱,可拟合为 517.1 和 524.4 eV 的两个峰,分别对应于 V 2p_{3/2} 和 V 2p_{1/2}^[22]。



注: (a) C 1s; (b) N 1s; (c) O 1s; (d) V 2p。

图 5 样品的 XPS 光谱

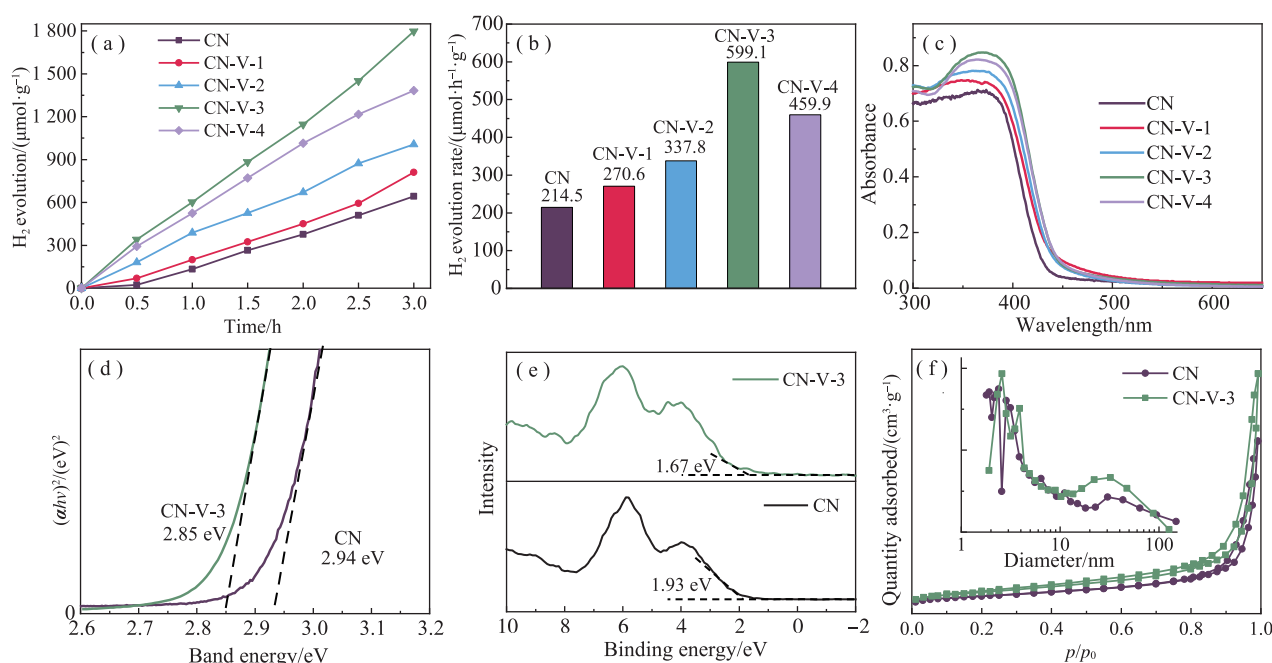
Fig. 5 XPS spectra of samples

2.3 光催化产氢性能分析

为了探讨钒掺杂对 CN 光催化活性的影响,对所制备的样品在可见光连续照射 3 h 测试其产氢性能。如图 6(a)所示,CN 和 CN-V 样品在 3 h 内的产氢量与照射时间都呈现出一定的线性关系,而且钒掺杂样品的产氢性能均优于 CN。样品的平均产氢速率如图 6(b)所示,CN、CN-V-1、CN-V-2、CN-V-3 和 CN-V-4 的平均产氢速率分别为 214.5、270.6、337.8、599.1 和 459.9 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着 V 掺杂量的增加,产氢量呈现先上升后下降的趋势 CN-V-3 的产氢速率最高,是 CN 产氢速率的 2.8 倍。另外经过 12 h 的循环测试,CN-V-3 样品的产氢性能未见明显降低,表明了其良好的稳定性。为了确定钒掺杂对 g-C₃N₄ 电子结构的影响,测试了 CN 和 CN-V 的 DRS 光谱和价带 XPS 光谱,研究各样品的光学吸收特性和能带结构。由图 6(c)

中可以看出, CN 具有接近 450 nm 的吸收带边, 与文献报道结果一致^[4]。与 CN 相比, 钒掺杂后样品的吸收带边均发生了明显红移, 而且其红移程度基本与钒掺杂量呈正相关。这可能是由于钒掺杂在 CN 的禁带中引入了缺陷能级, 调控了 CN 的能带结构。此结果进一步证明钒被有效掺杂进了 CN 的结构, 且影响了其电子结构, 减小了带隙。根据图 6(d) 的 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线, 计算出 CN 和 CN-V-3 样品的带隙(E_g)分别为 2.94 和 2.85 eV。图 6(e) 为样品的价带 XPS 光谱, CN 和 CN-V-3 的价带电位分别为 1.93 和 1.67 eV。

光催化剂的比表面积决定了光催化反应活性位点的数量, 利用等温 N_2 吸附脱附曲线表征了 CN 和 CN-V-3 的比表面积和孔径分布。如图 6(f) 所示, CN 和 CN-V-3 均展示了具有 H3 型回滞环和典型的 IV 型曲线, 表明 CN 和 CN-V-3 中均存在丰富的介孔和少量大孔, Barret-Joyner-Halenda 孔径分布也证明了这一结论。CN 和 CN-V-3 的 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 比表面积分别为 52.2 和 61.9 m^2/g , 而块体 CN 的 BET 比表面积仅有 7.2 m^2/g , 这证明钒掺杂有效增大了 $g-C_3N_4$ 的比表面积和孔隙率, 而且远远高于常规法制备的 CN。



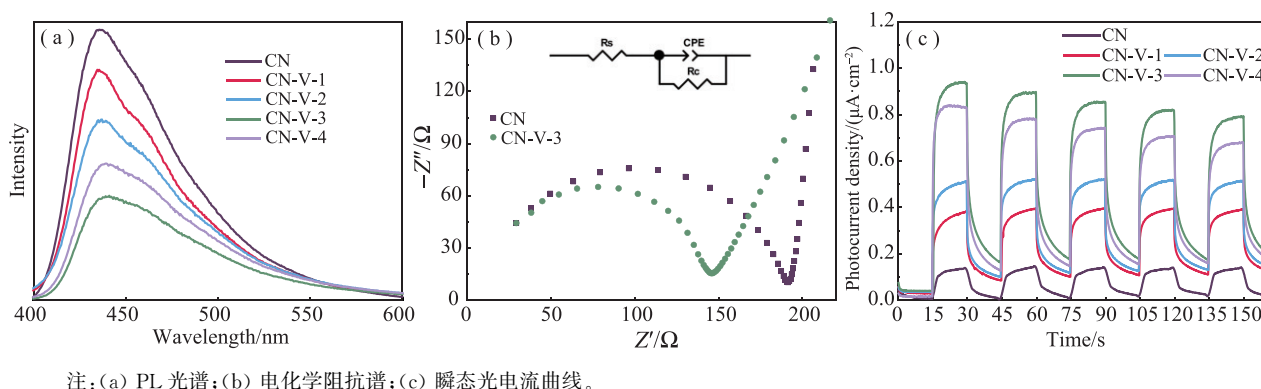
注: (a, b) 光催化产氢曲线; (c) DRS 光谱; (d) $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线; (e) 价带 XPS 图谱; (f) N_2 吸附-脱附等温曲线。

图 6 样品的光催化产氢曲线、光响应性能、价带 XPS 光谱和 N_2 吸附-脱附等温曲线

Fig. 6 Photocatalytic hydrogen production curves, photo-responsive performance, valence band XPS spectra, and N_2 adsorption-desorption isotherms of samples

2.4 光电化学性能分析

为了更深入研究催化剂的光电化学性质, 利用 PL 光谱分析光催化剂材料中载流子的分离效率。如图 7(a) 所示, 钒掺杂样品的 PL 强度明显弱于 CN, 其中 CN-V-3 的 PL 强度最低, 证明其光生-电子空穴对的复合速率最小。这可能是由于掺杂的钒元素能够作为电子陷阱捕获电子, 从而提高了光生载流子的分离效率。另外, 通过电化学阻抗谱表征光催化剂的电荷转移电阻, 如图 7(b) 所示。CN-V-3 的电荷转移阻抗曲线的半径小于 CN, 意味着 CN-V-3 的电荷传输电阻更小^[23]。因此, 钒掺杂可抑制电子-空穴对的复合, 改善 $g-C_3N_4$ 导电性并促进电子转移, 这有利于提高光生载流子参与光催化反应的概率。纯 CN 和 CN-V-3 的瞬态光电流响应曲线如图 7(c) 所示, 可以看出光电流密度随着光源的开关而升高或者降低。CN-V-3 具有最大的瞬态光电流密度, 这表明 CN-V-3 在有光源照射时有更多的光生电子迁移至样品表面, 随后转移至电极上, 形成较高的光电流。因此, 通过以上的电化学测试分析, CN-V-3 样品的光生电子-空穴对复合速率最小, 电荷传输电阻较小, 光电流密度最大, 因此具有最高的光催化活性。



注:(a) PL 光谱;(b) 电化学阻抗谱;(c) 瞬态光电流曲线。

图7 样品的光电化学性能

Fig. 7 Photoelectrochemical performance of samples

相对于标准氢电极(NHE)的 $E_{VB,NHE}$ 可根据(1)式计算^[24]

$$E_{VB,NHE} = \varphi + E_{VB,XPS} - 4.44, \quad (1)$$

$$E_{CB} = E_{VB,NHE} - E_g, \quad (2)$$

式中 $E_{VB,XPS}$ 为根据价带 XPS 光谱测出的数值, φ 为仪器的功函数(4.54 eV)。经计算得到 CN 和 CN-V-3 的 $E_{VB,NHE}$ 分别为 1.94 和 1.68 V。根据公式(2)可以得到 CN、CN-V-3 的导带底电位分别为 -1.00 和 -1.17 V。由此可以得到 CN 和 CN-V-3 的能带结构,如图 8 所示,可以看出 CN-V-3 的导带底和价带顶相对于 CN 均向上移动,这表明还原电势增强有利于光催化分解水产氢反应。且 CN-V-3 的带隙更小,提高了对太阳能的响应范围。基于以上分析,钒掺杂的 g-C₃N₄ 光催化材料活性的提升可归因于以下三个方面:首先,钒掺杂提高了材料的 BET 比表面积,暴露出更多的活性位点,提高了材料和反应物的接触面积;其次,钒掺杂优化了 g-C₃N₄ 的电子结构,使导带上移提高了还原电势,减小带隙从而增加了对太阳光的响应范围,激发更多的电子-空穴对;最后,钒掺杂降低了光生电子-空穴对的复合速率和传输电阻。

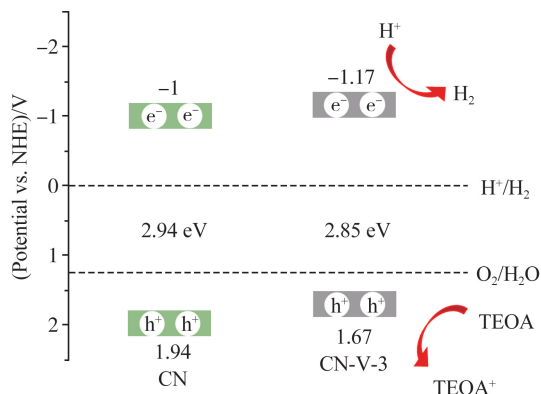


图8 CN 和 CN-V-3 的能带示意图

Fig. 8 Energy band diagrams of CN and CN-V-3

3 结论

本文利用钒掺杂 g-C₃N₄ 超分子前驱体诱导其自裂变,制备得到了钒掺杂的 g-C₃N₄ 纳米管,研究了钒掺杂量对 g-C₃N₄ 物理和光电化学性质的影响,光催化产氢速率最高为 599.1 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,是纯 g-C₃N₄ 的 2.8 倍。独特的纳米管结构缩短了载流子传输距离,比表面积的增加暴露了更多的活性位点,增加的孔隙率有助于反应物与产物的动力学扩散。导带电位的增大增强了还原电势,有助于提高产氢反应的驱动力。带隙的减小增加了光吸收范围。另外,光电化学测试证明钒掺杂抑制了电子-空穴对的复合速率,减小了电荷传输电阻,增加了光电流密度。以上因素协同作用显著提升了光催化性能。该研究为 g-C₃N₄ 光催化剂的设计提供了新的掺杂策略与形貌调控思路。

参 考 文 献

- [1] LIN L L, ZHOU W, GAO R, et al. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts[J]. Nature, 2017, 544(7648): 80-83.
- [2] CHEN S S, TAKATA T, DOMEN K. Particulate photocatalysts for overall water splitting[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(10): 1-17.

- [3] RAN J R, GUO W W, WANG H L, et al. Metal-free 2D/2D phosphorene/g-C₃N₄ van der waals heterojunction for highly enhanced visible-light photocatalytic H₂ production[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(25): 1800128.
- [4] ZHOU B X, ZHANG C, LI Y Y, et al. General self-fission strategy via supramolecular self-assembly for high-yield and cost-effective synthesis of g-C₃N₄ nanostructures for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 695: 137787.
- [5] SUN D W, LONG C C, HUANG J H. Highly dispersed platinum-anchored g-C₃N₄ nanotubes for photocatalytic hydrogen generation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(3): 943-952.
- [6] LI B S, LIU S Y, LAI C, et al. Unravelling the interfacial charge migration pathway at atomic level in 2D/2D interfacial Schottky heterojunction for visible-light-driven molecular oxygen activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118650.
- [7] JIA J, SUN W, ZHANG Q, 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.
- [8] ZHOU B X, YE H L, LI Y Y, et al. In-situ co-growth of 2D/1D g-C₃N₄/α-WO_x amorphous heterojunctions for near-infrared-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 372: 133455.
- [9] KHAN I, BENKÓ T, HORVÁTH A, et al. Photoelectrochemical water splitting by hematite boosted in a heterojunction with B-doped g-C₃N₄ nanosheets and carbon nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(30): 19247-19258.
- [10] ZHOU B X, DING S S, YANG K X, et al. Generalized synthetic strategy for amorphous transition metal oxides-based 2D heterojunctions with superb photocatalytic hydrogen and oxygen evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(11): 2009230.
- [11] XING J N, HUANG X, YONG X, et al. N-doped synergistic porous thin-walled g-C₃N₄ nanotubes for efficient tetracycline photodegradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140570.
- [12] SONG T, ZHANG X, XIE C, et al. N-doped carbon nanotubes enhanced charge transport between Ni nanoparticles and g-C₃N₄ nanosheets for photocatalytic H₂ generation and 4-nitrophenol removal[J]. *Carbon*, 2023, 210: 118052.
- [13] ZHANG Y Z, CHEN Z W, LI J L, et al. Self-assembled synthesis of oxygen-doped g-C₃N₄ nanotubes in enhancement of visible-light photocatalytic hydrogen[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 54: 36-44.
- [14] ZHAO G X, SUN Y B, ZHOU W, et al. Superior photocatalytic H₂ production with cocatalytic Co/Ni species anchored on sulfide semiconductor[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(40): 1703258.
- [15] WANG H K, CHAI S S, LI P P, et al. Non-oxidative propane dehydrogenation over vanadium doped graphitic carbon nitride catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2023, 153(4): 1120-1129.
- [16] 梁发文, 官海汕, 李江鸿, 等. 非金属掺杂改性 g-C₃N₄ 光催化降解水中有机污染物的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2023, 52(1): 170-181.
- [17] 刘谋圳, 从宪玲, 蒲锡鹏, 等. g-C₃N₄/Ag/AgCl/TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(7): 93-95, 98.
- [18] 毛蕊馨, 王亚, 刘刚, 等. 多酸辅助一步合成双金属掺杂的多孔 g-C₃N₄ 及染料和 Cr(VI) 去除研究[J]. *分子科学学报*, 2024, 40(3): 247-255.
- [19] ZHOU B X, DING S S, ZHANG B J, et al. Dimensional transformation and morphological control of graphitic carbon nitride from water-based supramolecular assembly for photocatalytic hydrogen evolution: from 3D to 2D and 1D nanostructures[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 321-328.
- [20] CHEN L, REN J, YUAN Z. Atomic heterojunction-induced electron interaction in P-doped g-C₃N₄ nanosheets supported V-based nanocomposites for enhanced oxidative desulfurization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124164.
- [21] 郑微龙, 杨桢桦, 田少鹏. Co/Ni 共掺杂 g-C₃N₄ 以提高其可见光下光解水产氢性能[J]. *河南化工*, 2023, 40(4): 18-21.
- [22] JIANG L D, LUAN J D, ZHANG H W, et al. Interference mechanism of electrolyte cations on vanadium-oxygen binary doped carbon nitride for hydrogen evolution from artificial seawater splitting: coupling experiments, DFT calculations and machine learning[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 362: 124781.
- [23] WANG X, GONG J, DONG Y, et al. Energy band engineering of hydroxyethyl group grafted on the edge of 3D g-C₃N₄ nanotubes for enhanced photocatalytic H₂ production[J]. *Materials Today Physics*, 2022, 27: 100806.
- [24] LI X B, KANG B B, DONG F, et al. Enhanced photocatalytic degradation and H₂/H₂O₂ production performance of S-pCN/WO_{2.72} S-scheme heterojunction with appropriate surface oxygen vacancies[J]. *Nano Energy*, 2021, 81: 105671.

(责任编辑:蒲锡鹏)