

引用:方俊亭,张子凡,凡纪鹏,等. 石墨相氮化碳的改性及其在光催化析氢领域的最新进展[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2026, 39(4):544-555.

Citation:FANG Juntong, ZHANG Zifan, FAN Jipeng, ZOU Jing, WU Zexing, WANG Haitao. Recent progress in modification strategies of graphitic carbon nitride and their applications for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(4):544-555.

文章编号 1672-6634(2026)04-0544-12

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025120010

石墨相氮化碳的改性及其在光催化析氢领域的最新进展

方俊亭¹,张子凡¹,凡纪鹏¹,邹菁¹,吴则星²,王海涛¹

(1. 武汉工程大学 化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205;2. 青岛科技大学 化学与分子工程学院,山东 青岛 266042)

摘要 光催化分解水制氢是实现太阳能向氢能高效转化的绿色途径。石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)因其独特的电子结构、优异的化学稳定性和良好的环境相容性,成为该领域的核心候选材料。然而,其光吸收范围局限于可见光短波区域、光生载流子复合率高和表面活性位点有限等固有缺陷,严重制约其催化性能的进一步提升。为突破上述瓶颈,研究者开发了多种改性策略:杂原子掺杂可调节电子结构并拓宽光吸收范围;表面官能团修饰能丰富活性位点并优化界面反应动力学;构建异质结可有效促进载流子分离;形貌工程(如制备中空纳米囊泡、二维纳米片等)可增大比表面积并缩短电荷传输距离;缺陷工程则能调控电荷分布与迁移行为。这些策略通过协同效应,显著提升了 $g-C_3N_4$ 的光催化制氢活性与稳定性。未来研究需进一步探索多元改性技术的耦合机制,推动其在规模化制氢中的实际应用。

关键词 $g-C_3N_4$; 改性策略; 光催化析氢; 研究展望

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)



Recent progress in modification strategies of graphitic carbon nitride and their applications for photocatalytic hydrogen evolution

FANG Juntong¹, ZHANG Zifan¹, FAN Jipeng¹,
ZOU Jing¹, WU Zexing², WANG Haitao¹

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract Photocatalytic water splitting for hydrogen production offers a sustainable approach for the effi-

收稿日期:2025-12-12

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC3902703);国家自然科学基金项目(52371227);泰山学者青年人才计划项目(tsqn202408200);湖北省自然科学基金项目(2024AFB890,2021CFB133);湖北省教育厅科学研究计划青年人才项目(Q20241511)资助

通信作者:王海涛,男,汉族,博士,副教授,研究方向:二维材料能源光/电催化,E-mail:wanghaitao@wit.edu.cn; 吴则星,男,汉族,博士,教授,山东省泰山学者青年专家,博士生导师,研究方向:新能源电催化化学,E-mail:splswzx@126.com。

cient conversion of solar energy into hydrogen energy. Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) has emerged as a promising candidate material in this field due to its unique electronic structure, excellent chemical stability, and good environmental compatibility. However, its inherent limitations, such as a light absorption range mainly confined to the short-wavelength visible region, high recombination rate of photogenerated charge carriers, and insufficient surface active sites, severely restrict further enhancement of its catalytic performance. To overcome these bottlenecks, various modification strategies have been developed: heteroatom doping can modulate the electronic structure and broaden the light absorption range; surface functionalization can enrich active sites and optimize interfacial reaction kinetics; constructing heterojunctions effectively promotes charge carrier separation; morphology engineering (e. g., fabricating hollow nanovesicles or two-dimensional nanosheets) can increase specific surface area and shorten charge transport distances; and defect engineering can regulate charge distribution and migration behavior. Through synergistic effects, these strategies significantly improve the photocatalytic hydrogen evolution activity and stability of $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Future research should further explore the coupling mechanisms of multi-component modification techniques to advance its practical application in large-scale hydrogen production.

Keywords $g\text{-C}_3\text{N}_4$; modification strategies; photocatalytic hydrogen evolution; research prospects

0 引言

随着全球能源危机与环境污染问题日益严峻,开发清洁、可再生能源技术已成为人类社会可持续发展的迫切需求。氢能具有能量密度高、燃烧产物无污染等优点,被认为是未来能源体系的重要组成部分。光催化分解水制氢技术能够直接利用太阳能将水转化为氢气,是实现太阳能向化学能转化的最具前景的途径之一^[1-2]。在众多光催化材料中,石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)作为一种新型半导体材料,受到研究者的广泛关注^[3-4]。早期研究发现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可作为非金属半导体在光照下催化水分解产氢,为该材料在光催化领域的应用奠定了基础^[5]。

然而, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在光催化制氢中仍面临诸多挑战,包括光吸收范围较窄、光生电子-空穴对复合速率快、比表面积小及表面活性位点不足等^[6-9]。为克服这些缺陷,近年来研究者发展了多种改性策略,如元素掺杂、异质结构建、形貌调控和缺陷工程等,显著提升了其光催化性能。尽管已有关于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的综述报道,但针对其改性策略系统设计与评估的综述仍较为缺乏^[10-11],具有重要研究价值。

本文系统梳理了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化制氢的研究现状与挑战,深入探讨其光催化机理、主要技术瓶颈、改性策略(图1)及最新进展,并对未来发展方向与产业化前景进行展望,以期对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基光催化材料的优化设计与实际应用提供理论参考与技术支撑。

1 光催化析氢基本原理

在光照条件下,光催化剂受激发产生光生载流子(电子-空穴对),这些载流子迁移至催化剂表面并参与水的还原反应生成氢气。该过程的关键在于光催化剂的选择,常用材料包括二氧化钛(TiO_2)、硫化镉(CdS)等半导体。具体机制如图2所示:(1) 光吸收与光激发:当入射光能量($h\nu$)不低于催化剂带隙(E_g)时,电子从价带跃迁至导带,同时在价带留下空穴。(2) 载流子分离与转移:光生电子和空穴在体相与表面发生迁移、分离或复合。(3) 表面氧化还原反应:迁移至表面的电子和空穴被表面活性位点捕获,分别参与还原和氧化反应。其中,电子与溶液中的质子结合生成氢气^[12]。

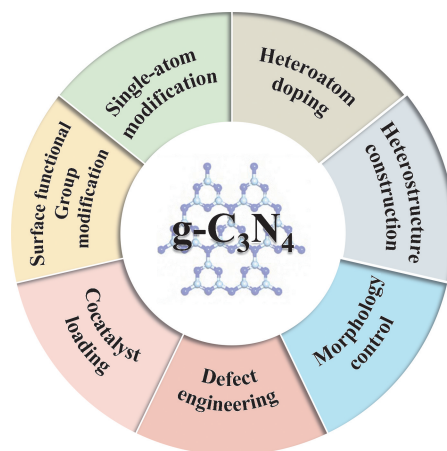
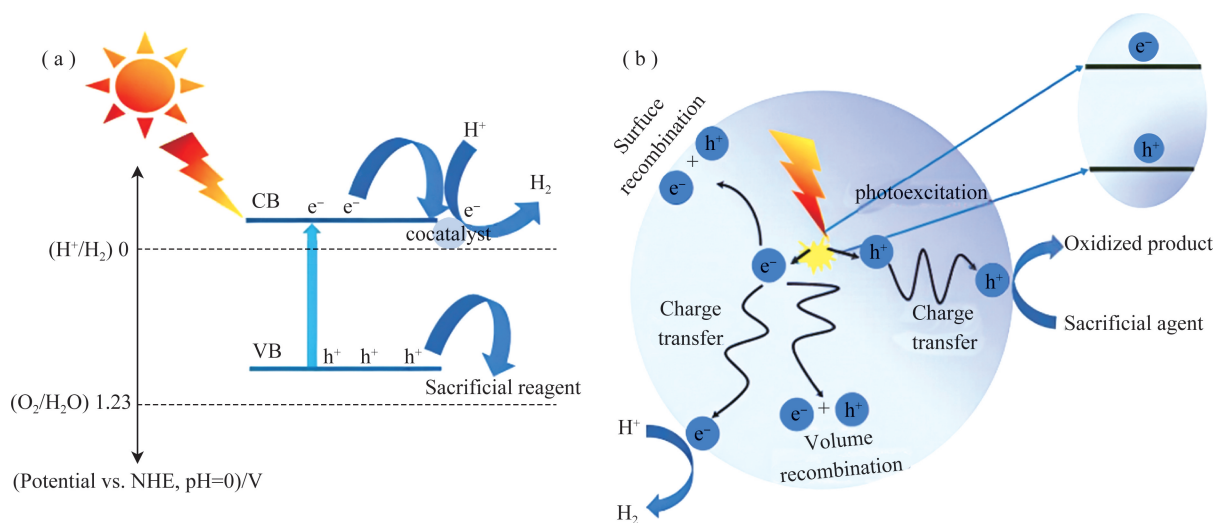


图1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化析氢性能改性策略

Fig. 1 Modification strategies of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for photocatalytic H_2 evolution performance

图2 光催化制氢的机制^[12]Fig. 2 Mechanism of photocatalytic hydrogen evolution^[12]

2 光催化析氢性能评价标准

光催化析氢性能需通过多项指标综合评估,这些指标直接反映材料的效率与稳定性,是衡量其实际应用潜力的关键依据。

(1) 光催化析氢速率指单位时间内单位质量催化剂产生的氢气量,常用单位为 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该速率受催化剂结构性质(如组成、形貌和复合结构等)、测试条件(如光强、反应介质和温度)、助催化剂及牺牲剂等因素影响。

(2) 表观量子效率(ρ_{AQE})指在特定波长下,产氢光子数与吸收光子数之比。 ρ_{AQE} 越高,表明光子利用效率越高。其计算需结合析氢性能与光强、滤光片参数等。 $v(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})$ 是反应速率, K 是反应转移电子数, $I(\text{W} \cdot \text{m}^{-2})$ 是光功率密度, $A(\text{m}^2)$ 是入射光照面积, $\lambda(\text{nm})$ 是入射光波长, ρ_{AQE} 的计算公式为

$$\rho_{\text{AQE}} = \frac{1.2 \times 10^8 (v \times K)}{(I \times A \times \lambda)} \times 100\% \quad (1)$$

(3) 太阳能制氢效率(ρ_{STH})反映光催化剂将太阳能转化为氢能的整体效率,是评估其经济可行性的主要指标。STH 受催化剂物化性质、光吸收能力等因素影响。 $R_{\text{H}_2}(\text{mmol} \cdot \text{s}^{-1})$ 是光催化分解水制氢速率, $\Delta G_r(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$ 是分解水反应的摩尔吉布斯自由能, $P_{\text{sun}}(100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2})$ 是 AM1.5 G 标准太阳光谱的光功率密度, $A(\text{cm}^2)$ 是光照面积, ρ_{STH} 的计算公式为

$$\rho_{\text{STH}} = \frac{R_{\text{H}_2} \times \Delta G_r}{P_{\text{sun}} \times A} \times 100\% \quad (2)$$

(4) 循环稳定性指催化剂在长时间连续光照下保持活性的能力,是实际应用的关键。其受光强、牺牲剂、pH 和温度等条件影响。

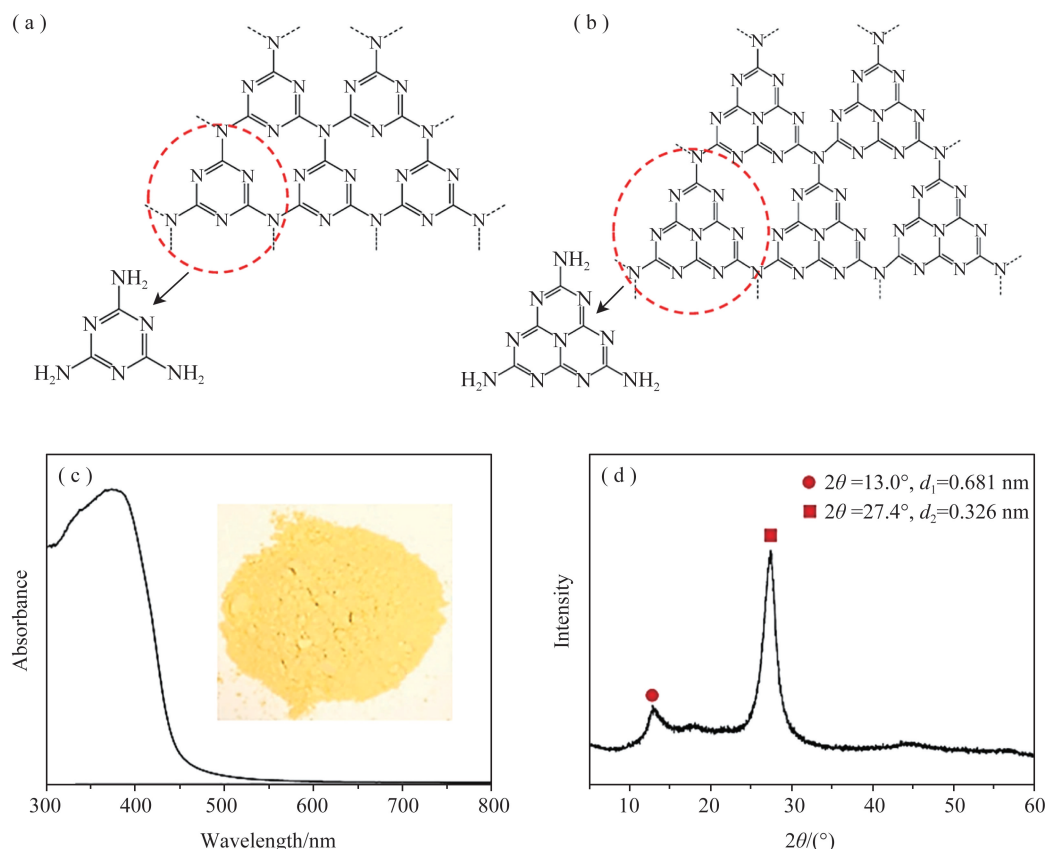
(5) 周转频率(ρ_{TOF})指单位时间内单位活性位点的产氢数。 ρ_{TOF} 值与催化活性呈正相关,计算前需通过比表面积测定或电化学方法确定活性位点数量。 ρ_{TOF} 的计算公式为

$$\rho_{\text{TOF}} = \frac{\text{析氢速率}}{\text{催化剂中活性位点的数量}} \times 100\% \quad (3)$$

3 g-C₃N₄ 的结构与性质

g-C₃N₄ 是一种具有类石墨二维层状结构的聚合物半导体,其基本结构单元为 1,3,5-三嗪[图 3(a,b)],通过 C、N 原子的 sp^2 杂化形成共价网络^[13-14]。该结构赋予 g-C₃N₄ 良好的热稳定性与化学稳定性,在空气气氛中可稳定至 600 °C,且耐酸碱、在多种溶剂中保持稳定。g-C₃N₄ 的带隙约为 2.7 eV,导带与价带位置

分别约为 -1.1 和 $+1.6$ V〔相对于标准氢电极(NHE)〕,光吸收边位于 420 nm左右,具有较强的紫外光吸收能力〔图3(c)〕。其XRD图谱在 13.0° 和 27.4° 处出现特征衍射峰,分别对应(100)晶面(面内重复单元)和(002)晶面(层间堆积结构)〔1〕。上述特性使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在光催化分解水制氢中表现出显著优势。



注:(a) 三嗪构型;(b) 1,3,5-三嗪构型;(c) 紫外漫反射光谱;(d) XRD图谱。

图3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构和光学性能〔1〕

Fig. 3 Structure and optical properties of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 〔1〕

4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化析氢性能调控

尽管 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有环境友好、合成简便和稳定性高等优点,但本征 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 仍存在比表面积低、载流子复合快和光吸收范围窄等问题,制约了其光催化性能。因此,对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行修饰改性是当前研究的关键方向〔15-16〕。目前主要通过形貌调控、元素掺杂和缺陷工程等手段提升其性能。

4.1 杂原子掺杂

杂原子掺杂是调控 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 电子结构与催化性能的有效方法。引入金属或非金属杂原子可改变材料的物理化学性质,促进载流子分离、增加表面活性位点并加速反应动力学。例如,电负性较高的氧、硫等元素可形成吸电子基团,抑制电子-空穴复合;而电负性较低的硼、磷等元素可使价带负移,增强空穴氧化能力〔17-19〕。例如,Du等人〔20〕通过两步掺杂和蚀刻成功制备了硼、氧共掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (BO- $g\text{-C}_3\text{N}_4$)。通过掺入硼、氧两种不同电负性的元素来调节催化剂带隙,以促进光吸收和载流子分离。因此该催化剂在可见光下的析氢速率高达 $9\,751\,\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$,并在 420 nm下实现了 8.1% 的AQE〔图4(a,b)〕。在另一项研究中,Wu等人〔21〕利用硫酸预处理前驱体策略成功合成了具有双位点的硫掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片(0.36-SUCN)〔图4(c)〕,极大地促进了其近红外光催化析氢过程。0.36-SUCN显示出高达 $161.32\,\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ 的优异析氢速率,约为原始 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($3.701\,\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}$)的43倍。结果表明,S原子的掺入使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在导带和价带之间形成了一个特殊的中间带隙,这个中间带隙能很好地捕获由长波长所激发的电子。另外,S原子也可以作为体系中的电子受体,有效降低了光生电子和空穴的复合率〔图4(d)〕。

表 1 不同 g-C₃N₄ 基光催化剂的光催化制氢活性比较

Tab. 1 Comparison of photocatalytic H₂ evolution activities between different g-C₃N₄-based photocatalysts

催化剂	光源	反应条件	助催化剂	制 H ₂ 速率/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	参考 文献
BO-C ₃ N ₄	300 W 氙灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)	90 mL 水, 10 mL 三乙醇胺	质量分数为 3% 的 Pt	9 751	[20]
0.36-SUCN	300 W 氙灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)	40 mL 水, 10 mL 三乙醇胺	质量分数为 2% 的 Pt	161.32	[21]
CNFHs	300 W 氙灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)	45 mL 水, 5 mL 三乙醇胺	无	197.5	[25]
CNFHs/CoP	300 W 氙灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)	45 mL 水, 5 mL 三乙醇胺	质量分数为 2.25% 的 CoP	1 072.0	[25]
Pd/SCN (10 h)	300 W 氙灯($\lambda > 400 \text{ nm}$)	90 mL 水, 10 mL 三乙醇胺	Pd	5 358	[29]
MG@hm-C(CN) ₃	300 W 氙灯(配备 AM 1.5 G 滤光片)	90 mL 水, 10 mL 三乙醇胺	无	1 009	[30]
C-GCN	300 W 氙灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)	72 mL 水, 8 mL 三乙醇胺	质量分数为 3% 的 Pt	1 953	[31]
HCCN-1.2	300 W 氙灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)	90 mL 水, 10 mL 三乙醇胺	质量分数为 3% 的 Pt	3 550.2	[32]
TFBDC-50/CN	300 W 氙灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)	90 mL 水, 10 mL 三乙醇胺	质量分数为 3% 的 Pt	764.0	[33]
BM-0.5(BAC/MA=0.5)	300 W 氙灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)	35 mL 水, 15 mL methanol	质量分数为 1% 的 Pt	243.5	[34]
MCS/HCN-1.0	300 W 氙灯(420 nm)	100 mL 水, 0.25 mol/L Na ₂ S, 0.35 mol/L Na ₂ SO ₃	无	21 530	[40]
SCN/V ₂ C	300 W 氙灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)	90 mL 水, 10 mL 三乙醇胺	质量分数为 3% 的 Pt	8 003	[41]
CNV-mCN-Br(掺杂 C、N 空位 g-C ₃ N ₄)	300 W 氙灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)	90 mL 水, 10 mL 三乙醇胺	质量分数为 1% 的 Pt	22 210	[44]
Zn-PCN(4.79%)	300 W 氙灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)	90 mL 水, 10 mL 三乙醇胺	质量分数为 1% 的 Pt	1 172.9	[48]
Co ₁ Ag ₁ -PCN	300 W 氙灯	72 mL 水, 8 mL 三乙醇胺	无	1 190	[49]
NiSC@g-C ₃ N ₄ (A)	模拟太阳光	水相体系, 催化剂用量 0.02 g, 无牺牲剂	无	31 300	[51]

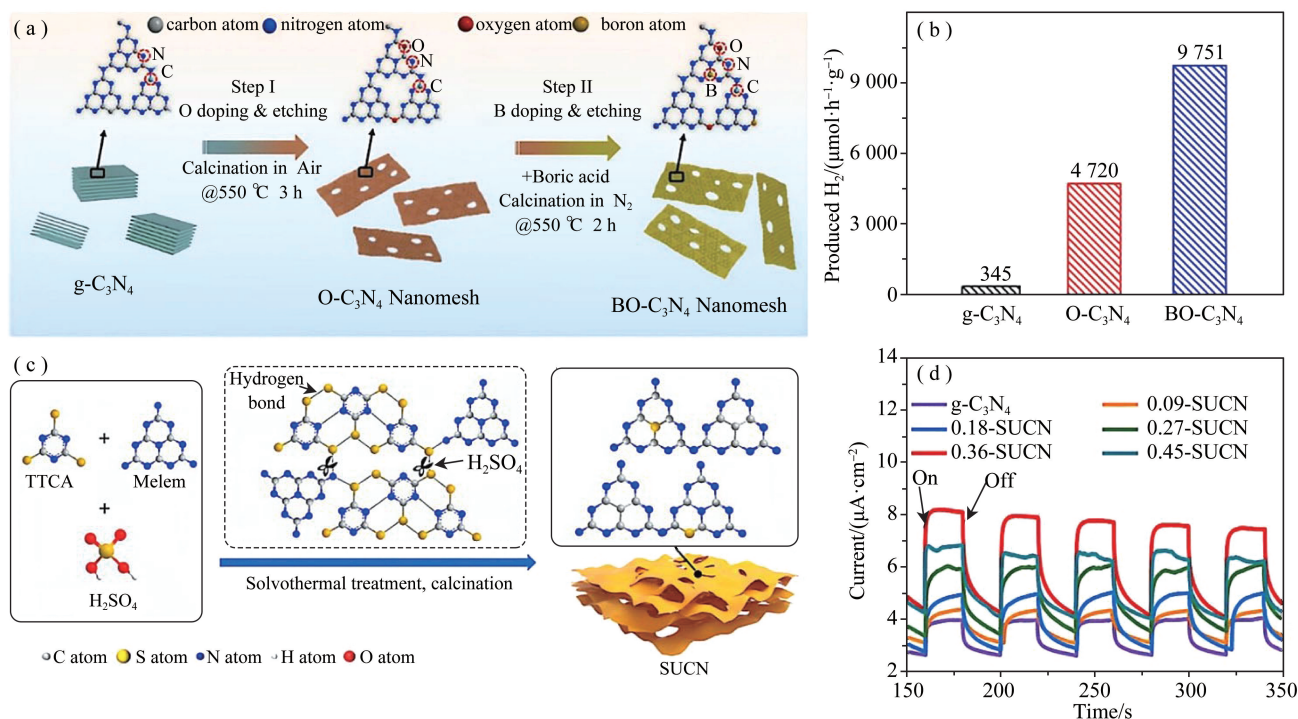
4.2 助催化剂负载

在 g-C₃N₄ 表面或内部负载助催化剂, 可以显著增强光催化剂的电荷传输能力, 降低电荷传输阻力。助催化剂还可以作为电子或空穴的捕获中心, 减少光生电子和空穴的复合, 从而提高光催化效率。此外, 助催化剂还可以调节光催化剂的能带结构, 从而扩展其光吸收范围, 提高对可见光的利用效率^[22-23]。例如, Li 团队^[24]通过在 g-C₃N₄ 纳米片/CdS 复合材料上负载 Pd 助催化剂, 显著提升了光催化析氢性能。为深入探究 Pd 助催化剂的作用机制, 对 g-C₃N₄、Pd/g-C₃N₄、CdS 和 Pd/CdS 分别进行了分波态密度分布计算。结果显示, Pd/g-C₃N₄ 和 Pd/CdS 的总态密度强度相比单纯样品均有所降低, 表明电子从单纯样品转移到了 Pd 原子, 从而证明 Pd 在一定程度上充当了催化剂的活性位点。此外, 相比于 g-C₃N₄ 和 CdS, Pd/g-C₃N₄ 和 Pd/CdS 的带隙显著变窄, 导带位置更加接近费米能级。这一变化对载流子密度、电子结构调控、电子转移以及光吸收能力均起到了显著的促进作用。析氢吉布斯自由能(ΔG_{H^*})图进一步表明, 在锚定 Pd 单原子后, Pd/g-C₃N₄ 的 N 位点和 Pd/CdS 的 S 位点的 ΔG_{H^*} 值进一步降低, 说明 Pd 助催化剂能够优化相邻原子的氢吸附能力。此外, Fan 等人^[25]将 CoP 助催化剂引入进梭状中空 g-C₃N₄ (CNFHs) 中, 使其光催化析氢性能提升至 CNFHs 的 6 倍以上。结合实验表征和 DFT 计算发现, CoP 助催化剂的掺入使该体系具有更强的光吸收能力、可调带隙和更快的电子传导速率, 在很大程度上抑制了光生载流子的快速复合, 有利于光催化析氢反应的进行。

4.3 微观形貌调控

通过精确调控 g-C₃N₄ 的微观结构(如纳米管、纳米花等), 可以显著增加其比表面积, 从而提供更多的活性位点用于光催化析氢^[26-27]。此外, 不同的微观形貌对 g-C₃N₄ 的光吸收能力和载流子传输路径也会产生显著影响^[28]。以纳米片结构为例, 其超薄的二维特性能够有效缩短光生载流子的扩散路径, 从而显著提高载流子的分离效率。而纳米管结构则可以通过光的多次散射和反射, 增强对可见光的吸收和利用效率。

此外,通过微观结构调控可以在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面引入新的吸附位点,优化与气体分子之间的相互作用,改变构效关系。这种调控能够提高光催化反应的活性,并有效抑制副产物的生成,很大程度上提升光催化析氢的选择性和效率。例如,Huang 等人^[29]通过三聚氰胺和三聚氰酸自组装策略,制备了三维空心球结构 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (SCN),该结构具有比表面积大、孔隙率高、活性位点多和析氢性能好等优点[图 5(a)]。在这个过程中,三聚氰胺和三聚氰酸首先通过氢键实现自组装成超分子聚合体,氢键的方向性和饱和度使得 SCN 在煅烧过程中仍然保持着球形结构。通过调节其前驱体配比、温度和溶剂组成等条件,最终形成大量纳米片排布的球形结构。通过飞秒瞬态吸收光谱(fs-TAS)的拟合曲线研究了光生载流子的复合动力学和界面电荷转移动力学。结果显示,SCN 的 τ_1 和 τ_2 寿命均小于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,说明电子的转移变快,这为光生电子参与光催化析氢反应提供了更多的机会[图 5(b)]。此外,Zhou 团队^[30]提出一种离子液体原位热解策略,成功将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片嵌入微网格模式共振结构中,具有高效的光催化析氢性能。性能的显著提升与独特的微观结构设计有关,该形貌不仅增强了光吸收,并且能使得材料发生特定的物相转变,极大提升了载流子迁移率。



注:(a) BO- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 合成示意图及(b) 其光催化活性;(c) SUCN 合成示意图及(d) 其瞬态光电流曲线。

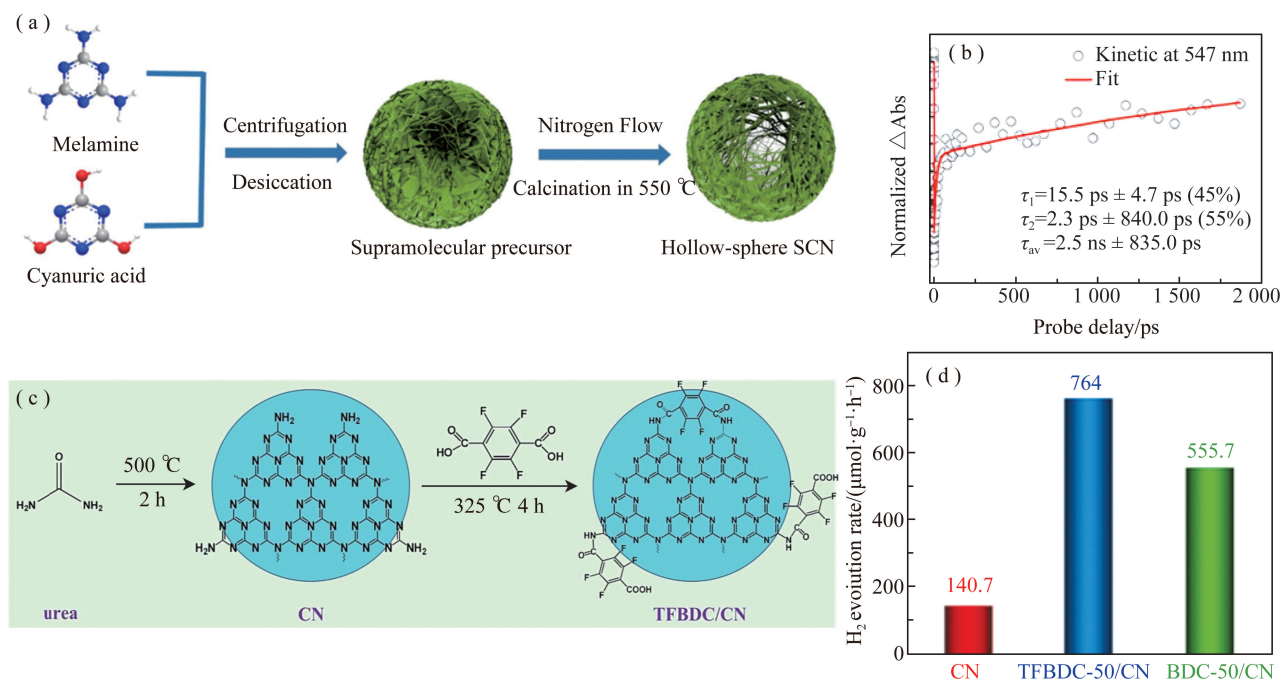
图4 样品的合成及其光催化和光电化学性能^[20-21]

Fig. 4 Synthesis of the samples and their photocatalytic and photoelectrochemical properties^[20-21]

4.4 表面官能团修饰

通过物理或化学反应处理,在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面接枝或吸附特定的官能团以改变其表面的化学组成和结构,实现对材料表面性质的调控,如增强吸附能力、改善润湿性、提高催化活性和调节生物相容性等。此外,部分基团的引入能显著改变材料的电荷分离效率、反应动力学和表面吸附行为。例如,引入羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)等含氧官能团可以显著增加氮化碳的亲水性,改善其表面吸附性能,从而提高催化反应效率。引入氰基($-\text{C}\equiv\text{N}$)等强吸电子基团可以诱导电子转移,改善表面的载流子动力学。引入氨基($-\text{NH}_2$)可以稳定空穴、延长载流子寿命,从而提高氮化碳的催化性能。引入亚胺基($-\text{N}=\text{CH}-$)可重构氮化碳的分子骨架,不仅能窄化带隙至 2.66 eV 以增强可见光吸收,还能强化与 Pt 助催化剂的电子相互作用,加速光生电子向 Pt 表面转移,使其产氢速率从 $361.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 提升到 $1953 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,较未修饰样品提升 5.4 倍;引入氰基($-\text{C}\equiv\text{N}$)与氰酰胺基($-\text{NH}-\text{CN}$)的复合官能团,能抑制分子间氢键聚集以暴露更多活性位点,同时促进电荷分离,最优样品 HCCN-1.2 的产氢量达到 $3550.2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,是纯相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 13.8 倍^[31-32]。例如,Gu 等研究者^[33]采用了一种创新性的表面修饰策略,通过引入四氟对苯二甲酸(TF-

BDC), 实现了对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的高效改性。TFBDC 分子中的羧基与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的末端氨基发生交联, 借助苯环结构将含氟的 C—F 键引入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 框架[图 5(c)]。这种独特的接枝方法精准调控了电子杂化结构和定向迁移。经过表面修饰的 TFBDC-50/CN 的光催化析氢得到显著提升, 其析氢速率比未修饰的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 提高了 5.4 倍[图 5(d)]。除了单一官能团的引入, 适当引入两种或多种官能团也能协同调节 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构, 从而显著提升其光催化析氢活性。例如, Gao 等人^[34]以苯甲酸和三聚氰胺为原料, 通过自组装法合成了具有羟基和羧基的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (BM-0.5)。在此过程中, 苯甲酸对体系进行官能团修饰, 改变了材料的电子结构和带隙特性, 这种修饰使得 BM-0.5 形成适当聚合度的七嗪单元结构, 从而有效促进载流子迁移。



注: (a) SCN 的合成示意图和 (b) fs-TAS 光谱; (c) TFBDC/CN 的合成示意图和 (d) 光催化析氢速率。

图 5 样品的合成及其载流子动力学和光催化活性^[29,33]

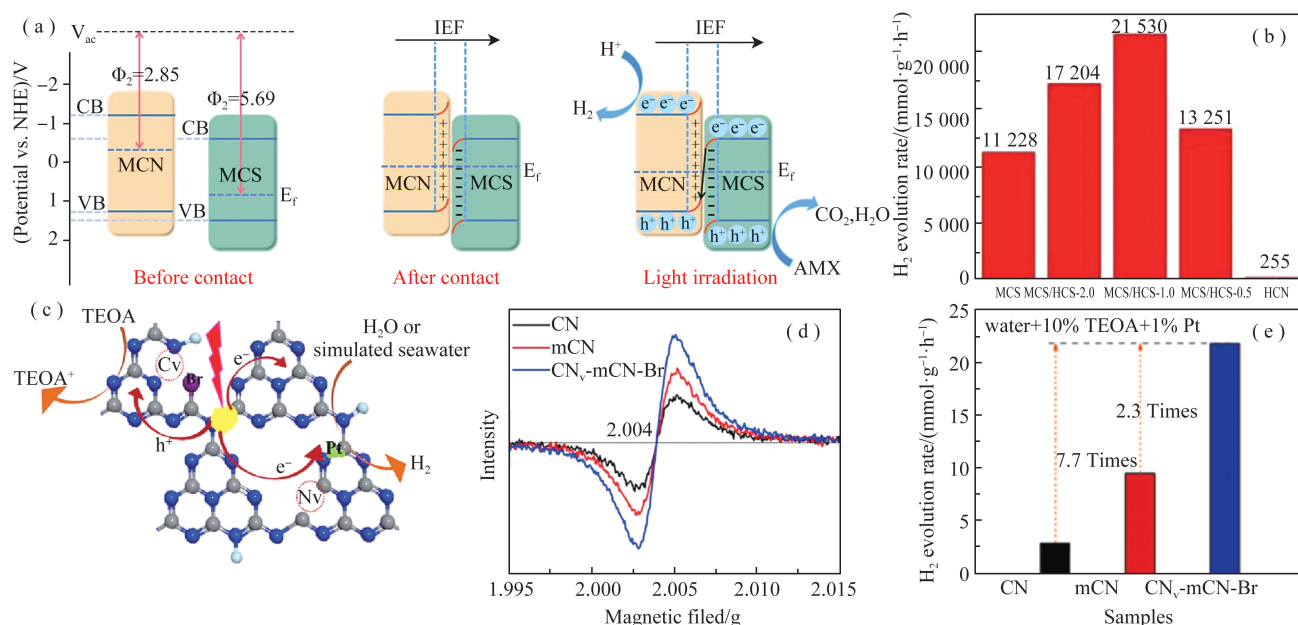
Fig. 5 Synthesis of samples and their carrier dynamics and photocatalytic activity^[29,33]

4.5 异质结构建

构建 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基异质结是提升光催化性能的重要途径。通过与半导体材料复合形成异质结构, 能够有效抑制光生电子-空穴对的复合, 显著提高光生载流子的分离和传输效率, 从而大幅提升其光催化性能^[35-36]。一般而言, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与其他半导体材料复合时, 可形成 p-n 结、II 型、肖特基结、Z 型和 S 型异质结, 每种结构都具有独特的电荷转移机制和优势。通过构建这些异质结构, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能得到了显著提升, 为开发高效光催化材料提供了重要的理论和实验基础。未来的研究方向可能包括进一步优化异质结界面特性、探索新型复合材料以及提高催化剂的稳定性和重复使用性^[37-39]。Zhang 等人^[40]采用简单的煅烧-水热策略合成了 $\text{Mn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{S}$ /蜂窝状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (MCS/HCN) S 型异质结, 具有优异的光催化析氢性能。功函数较小、费米能级较高的还原性半导体 (HCN) 与功函数较大、费米能级较低的氧化性半导体 (MCS) 密切接触, 形成 S 型异质结, 电子的迁移会导致能带弯曲, 到达平衡态后界处的静电荷聚集形成内建电场 (IEF), 电场方向由 HCN 指向 MCS[图 6(a)]。结果表明, MCS/HCN-1.0 材料的析氢速率为 $21\,530\,\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 分别比原始 MCS 和 HCN 高 1.92 倍和 95.7 倍, 并且在 420 nm 处的 AQE 为 13.79%[图 6(b)]。通过 DMPO 自旋捕获电子自旋共振 (ESR) 测试检测了光催化过程中 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的光激发, 验证了 MCS/HCN-1.0 复合材料的 S 型电荷转移机制。在 MCS/HCN-1.0 在光照下具有明显的 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 特征峰, 表明在异质结中产生了一个更有效的电子。Wang 等人^[41]采用真空球磨-退火策略成功合成了硫掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{V}_2\text{C}$ MXene (SCN/ V_2C) 肖特基结, 展现出卓越的光催化析氢性能。功函数较小 ($-3.81\,\text{eV}$)、费米能级较高的半导体 (SCN) 与功函数较大 ($-4.56\,\text{eV}$)、费米能级较低的高导电性 V_2C MXene 紧密耦合, 形成肖特基结。

4.6 缺陷工程

缺陷工程是一种通过在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中引入缺陷(如氮空位、碳空位等)来调控其电子结构和表面性质的策略。通过精确控制缺陷的类型、分布和浓度,可以显著提升 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能。缺陷工程不仅能够调节材料的电子结构以增强光吸收能力,还能通过增加比表面积和活性位点来优化载流子分离效率。此外,缺陷工程还可以改善材料的稳定性和耐久性,降低活性位点的失活速率,进一步增强光催化材料的实用性和经济性。在设计和优化缺陷工程的过程中,通常结合第一性原理计算(如密度泛函理论)和实验表征。例如,研究者通过 DFT 计算和实验验证,揭示了缺陷浓度与内建电场强度之间的关系,并建立了缺陷-电场-性能的构效关系。这种理论与实验相结合的方法为缺陷工程的精准设计提供了有力支持^[42-43]。例如,Guo 等人^[44]通过机械球磨将含 N 前驱体和 6-溴吡啶-3-甲醛(BrPyCHO)混合,然后在高温煅烧下合成了具有 C、N 空位和 C—Br 键的 $\text{CN}(\text{CN}_v\text{-mCN-Br})$ 。该催化剂在可见光下具有 $22.21 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的光催化析氢速率,分别是原始 CN 的 7.7 倍和 mCN 的 2.3 倍[图 6(e)]。EPR 显示,在引入 BrPyCHO 并球磨后,归因于 π 共轭的 1,3,5-三嗪单元中的未配对电子的 EPR 信号的强度明显增强,这说明在 $\text{CN}_v\text{-mCN-Br}$ 样品上形成了更多的缺陷[图 6(d)]。 $\text{CN}_v\text{-mCN-Br}$ 光催化析氢的机制如图 6(c)所示,在可见光下,C、N 空位的引入和 Br 掺杂缩小了带隙,从而增强了光吸收。随后,被激发的电子在与 N_v 及其相邻的 1,3,5-三嗪上转移和积累,电子和空穴的复合受到抑制,大量水分子在此被还原为 H_2 。



注:(a) MCS/HCN 的 S 型载流子转移机制和(b) 光催化活性;CN_v-mCN-Br 的(c) 产氢机理、(d) EPR 图和(e) 光催化活性。

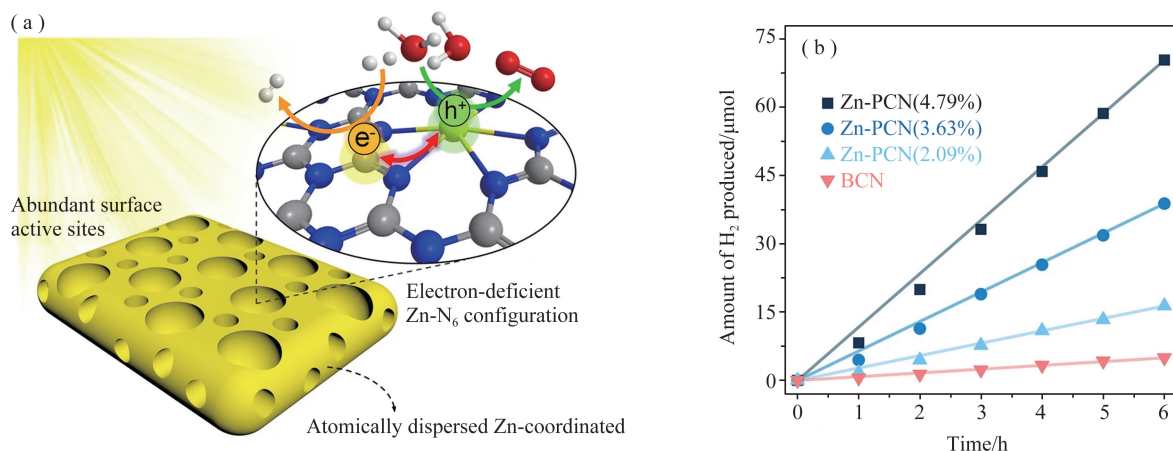
图 6 样品的光催化产氢机制和活性^[40,44]

Fig. 6 Photocatalytic H₂ production mechanism and activity of the sample^[40,44]

4.7 单原子改性

将单个金属原子锚定于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 N 位点可精确调控其电子结构和表面性质,从而显著提升 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光吸收能力、光生载流子分离效率以及催化活性等^[45-46]。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的特殊结构完美满足稳定单原子的衬底要求。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 1,3,5-三嗪中含有大量规则排列的 N 原子作为锚定中心,可与不同的金属单原子形成多种配位键,从而稳定金属单原子,成为大量分散单原子的高效聚光载体。此外, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构中相邻的 C、N 原子与金属原子之间有很强的相互作用,可以很好地稳定金属原子^[47]。例如,Zhao 等人^[48]通过两步煅烧策略开发了一种三维海绵 PCN(Zn-PCN),取得了显著的析氢性能。研究表明,析氢速率与锌的负载呈正相关,其中 Zn-PCN 的演化速率最多是 BCN 的 14 倍以上[图 7(b)]。通过 Zn 的 k 边 X 射线吸收近边缘结构(XANES)光谱确定了 Zn-PCN 中锌原子所处的化学状态和配位环境。结果表明,Zn-PCN 的吸收阈值高于锌箔和氧化锌,证明锌单原子的氧化状态高于其它状态。Zn 单原子的成功锚定能够诱导催化剂产生中隙能

级,使载流子浓度升高,更多的电子被激发,并且催化剂的多孔结构为 Zn 单原子提供了充足的活性位点,使其有效的光催化水裂解[图 7(a)]。同样,Liu 等人^[49]利用超分子合成制备了一种双位点 $\text{Co}_1\text{Ag}_1\text{-PCN}$ 催化剂,在光催化析氢方面表现出优异的性能。他们的研究结果得到了 DFT 计算的支持,表明 CoAg 双位点的协同效应优化了 PCN 内的电荷密度,从而提高了电子转移动力学和光催化效率。



注:(a) 光催化析氢机理;(b) 光催化析氢速率。

图 7 Zn-PCN 的光催化析氢机理和速率^[48]

Fig. 7 Photocatalytic H₂ evolution mechanism and rate of Zn-PCN^[48]

4.8 其他方法

光热增强策略利用光热活性组分将光能转化为热能,通过局部升温降低反应活化能并促进载流子迁移^[50]。例如,Lu 等人^[51]通过 $[\text{Ni}(\text{MPPD})_2]_n$ 配位聚合物为前驱体,经焙烧使 NiS 纳米颗粒均匀分散于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中,构建 NiS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料。在 980 nm($0.44 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)激光下使体系温度升至 82.2 °C,降低水分解活化能、加速物质扩散。优化后的 NiS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在无 Pt 助催化剂时,模拟太阳光下析氢速率达 $31.3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,较纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 提升 28.4 倍,且经 5 次循环(30 h)后性能与结构保持稳定。

压电光催化增强策略则借助压电材料在机械振动下产生的压电场,构建协同电场以强化载流子分离^[52]。例如,Guo 等人^[53]发现 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有固有的压电性且表面凹坑结构,并进一步强化其性能。其中,DFT 计算证实分子偶极矩从 1.1×10^{-29} 升至 $1.43 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$,压电响应力显微镜测试显示其最大压电电位(54 mV)为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (23 mV)的 2.3 倍,压电系数更高。SP-CN 在超声下局部应力集中,产生强压电场,与内建电场协同,驱动光生电子-空穴定向迁移,有效抑制复合。光致发光光谱和瞬态光电压测试证实载流子分离效率提升 8.59 倍,转移速率加快 3.52 倍。

5 结论

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 凭借独特的电子结构、优异的化学稳定性及环境相容性,已成为光催化制氢领域极具潜力的非金属半导体材料。然而,纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在光吸收范围窄、光生载流子复合率高、比表面积小及活性位点匮乏等固有缺陷,严重制约了其催化性能的提升与实际应用。为突破这些瓶颈,科研界开发了多元化改性策略,通过精准调控材料的电子结构、微观形貌及表面性质,显著优化了其光催化析氢性能。

杂原子掺杂可调控 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 能带结构,拓宽光响应范围并抑制载流子复合;助催化剂加载能充当电荷捕获中心,降低电荷转移阻抗、优化氢吸附能垒以改善催化动力学;微观形貌调控可增大比表面积、缩短载流子传输路径,同时强化光的散射与捕获;表面官能团修饰依托电子共轭及吸电子作用,实现电荷迁移路径的定向调控;异质结构建借助内建电场,高效促进光生载流子分离;缺陷工程可引入中隙能级,优化电荷分布并丰富活性位点;单原子改性则通过 N 原子锚定金属单原子,利用配位作用稳固活性位点、调控电子密度以显著提升催化性能。上述改性策略并非孤立存在,经多维度协同整合可突破单一改性的性能局限,实现 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化析氢能力的综合跃升。尽管 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 改性研究已取得显著进展,但距规模化工业应用仍有挑战,未来

需聚焦以下核心方向深化探索:

(1) 强化多元改性协同,破解电子-动力学匹配瓶颈。单一或二元改性难以兼顾 $g-C_3N_4$ 载流子分离效率与表面催化活性,“杂原子掺杂-缺陷工程-单原子锚定”三元耦合体系是突破关键。氮空位、硫掺杂与单原子 Pt 的协同作用,可显著延长光生电子寿命并提升析氢活性位点密度,缺陷与掺杂原子的电子轨道杂化还能降低载流子复合能垒。未来需构建“理论预测-精准合成-原位表征”闭环,通过 DFT 筛选最优组合,原子层沉积实现单原子锚定,结合原位 XPS 追踪电荷转移,达成电子结构与析氢动力学的精准匹配。

(2) 构建全光谱响应体系,突破太阳能利用局限。原始 $g-C_3N_4$ 仅响应可见光,近红外光利用率低。窄带隙半导体复合与等离子体改性可实现全光谱响应;高压调控通过缺陷介导结构转变,可将带隙窄化并提升光电流。未来应开发“窄带隙半导体复合-等离子体增强-光热转换”体系,选用窄带隙材料构建异质结,结合金属纳米颗粒增强近红外吸收,目标将太阳能利用率提升至最大程度。

(3) 攻克规模化适配难题,推动从实验室到中试的跨越。实验室改性 $g-C_3N_4$ 普遍面临耐候性差、成本偏高的瓶颈,而连续流合成与绿色前驱体耦合熔盐法为规模化突破提供了路径。为推动从实验室到中试的跨越,关键在于攻克规模化适配难题,中科院上海高研院采用气液固段塞流反应器,通过优化含气率与流速避免催化剂沉积,使 $g-C_3N_4$ 基催化剂产率达 $26.1 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$,较传统釜式提升 500 倍^[54]。此外,在成本方面,低成本绿色前驱体的拓展^[55],可探索以农业废弃物(如秸秆水解液中的氨基糖、壳聚糖工业副产物)或工业低价值含氮废料(如氮肥生产尾气吸收液、钢铁厂氨水副产品)为核心前驱体,替代传统高价纯品尿素、硫脲,结合低成本熔融盐(如工业级氯化钾-氯化镁混合盐,成本较纯品 LiCl 降低 80%),有望将原料成本再降 60%以上,同时通过前驱体自带的杂原子(如秸秆中的硫、磷)实现 $g-C_3N_4$ 的原位改性,无需额外添加改性剂。

(4) 深化理论-实验融合,构建改性策略的精准预测体系。“试错式”研究效率低下,理论与实验融合是关键。DFT 计算可解析缺陷作用机制,如碳空位能改变 $g-C_3N_4$ 氧活化路径;机器学习基于海量数据,可精准预测带隙等参数,误差低。原位 XRD 与 XPS 结合冷冻电镜思路,能追踪晶相演变与电荷转移,为机制解析提供直接证据。未来需建立“DFT 预筛选-机器学习优化-原位表征验证”全链条范式,通过理论指导实验、实验反哺模型,将改性策略研发周期大幅缩短。

(5) 创新改性技术与功能拓展,提升综合应用价值。新型改性技术与功能复合策略可有效提升 $g-C_3N_4$ 的综合应用效益。离子液体辅助改性手段能够调控材料层间距与表面官能团,实现高载量单金属原子的锚定并提升产氢性能;激光诱导技术可定向构筑材料缺陷,显著增强其在近红外光区的产氢活性。功能拓展方面则聚焦多任务协同场景,可实现产氢与其他催化转化过程的耦合。未来需研发“改性方式-功能特性-应用场景”相匹配的专用材料,既保障高效产氢,又达成多任务协同目标,从而将单位太阳能的综合利用效率提升至现有水平的数倍以上。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] KUMAR SINGH A, DAS C, INDRA A. Scope and prospect of transition metal-based cocatalysts for visible light-driven photocatalytic hydrogen evolution with graphitic carbon nitride[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 465: 214516.
- [3] GAO T Y, ZHAO D G, YUAN S S, et al. Energy band engineering of graphitic carbon nitride for photocatalytic hydrogen peroxide production[J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(11): e596.
- [4] 贾书欣,肖荟萍,吴燕,等. O- $g-C_3N_4$ /P-ZnIn₂S₄ Z 型异质结用于光催化 Cr(VI)还原[J]. 曲阜师范大学学报(自然科学版), 2026, 52(2): 23-28.
- [5] CHEN G X, TU X, HOMM G, et al. Plasma pyrolysis for a sustainable hydrogen economy[J]. *Nature Reviews Materials*, 2022, 7(5): 333-334.
- [6] XING Y P, WANG X K, HAO S H, et al. Recent advances in the improvement of $g-C_3N_4$ based photocatalytic materials[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(1): 13-20.
- [7] HASNAN N S N, MOHAMED M A, NORDIN N A, et al. Vacancy-control of $g-C_3N_4$ microtubular through C/N atomic modulation for

- boosted photocatalytic hydrogen peroxide production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 521: 167009.
- [8] LIANG S, SUI G Z, GUO D X, et al. g-C₃N₄-wrapped nickel doped zinc oxide/carbon core-double shell microspheres for high-performance photocatalytic hydrogen production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 635: 83-93.
- [9] ZHOU J W, SHAN T S, ZHANG F S, et al. A novel dual-channel carbon nitride homojunction with nanofibrous carbon for significantly boosting photocatalytic hydrogen peroxide production[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2024, 6(2): 387-400.
- [10] ZHANG D L, ZHANG C, ZHAO G F, et al. Single-atom Pt supported on defective graphitic carbon nitride for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 159567.
- [11] 王奕琛, 勾思, 赵震. 石墨相氮化碳的异质结结构在光催化领域的研究进展[J]. *沈阳师范大学学报(自然科学版)*, 2024, 42(3): 194-198.
- [12] OLABI A G, BAHRI A S, ABDELGHAFAR A A, et al. Large-scale hydrogen production and storage technologies: current status and future directions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(45): 23498-23528.
- [13] MAJDOUB M, ANFAR Z, AMEDLOUS A. Emerging chemical functionalization of g-C₃N₄: covalent/noncovalent modifications and applications[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 12390-12469.
- [14] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159-7329.
- [15] FU J W, YU J G, JIANG C J, et al. g-C₃N₄-based heterostructured photocatalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(3): 1701503.
- [16] YANG X X, YE Y L, SUN J D, et al. Recent advances in g-C₃N₄-based photocatalysts for pollutant degradation and bacterial disinfection: design strategies, mechanisms, and applications[J]. *Small*, 2022, 18(9): 2105089.
- [17] GAO F F, XIAO H, YANG J R, et al. Modulation of electronic density in ultrathin g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic hydrogen evolution through an efficient hydrogen spillover pathway[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 341: 123334.
- [18] ZHANG G Q, XU Y S, HE C X, et al. Oxygen-doped crystalline carbon nitride with greatly extended visible-light-responsive range for photocatalytic H₂ generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 283: 119636.
- [19] DAI W, WANG R H, CHEN Z J, et al. Highly-efficient photocatalytic hydrogen evolution triggered by spatial confinement effects over co-crystal templated boron-doped carbon nitride hollow nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(14): 7584-7595.
- [20] DU J, LI S M, DU Z G, et al. Boron/oxygen-codoped graphitic carbon nitride nanomesh for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127114.
- [21] WU X J, LI D, LUO B F, et al. Molecular-level insights on NIR-driven photocatalytic H₂ generation with ultrathin porous S-doped g-C₃N₄ nanosheets[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 325: 122292.
- [22] ZHU Q H, XU Z H, QIU B C, et al. Emerging cocatalysts on g-C₃N₄ for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Small*, 2021, 17(40): 2101070.
- [23] YAZAKI D, KAWAWAKI T, HIRAYAMA D, et al. Carbon nitride loaded with an ultrafine, monodisperse, metallic platinum-cluster cocatalyst for the photocatalytic hydrogen-evolution reaction[J]. *Small*, 2023, 19(34): 2208287.
- [24] LI R J, LI H X, ZHANG X D, et al. S-scheme g-C₃N₄/CdS heterostructures grafting single Pd atoms for ultrafast charge transport and efficient visible-light-driven H₂ evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(38): 2402797.
- [25] FAN Y, WANG J H, QIAN S, et al. Assembling carbon nitride quantum dots into hollow fusiforms and loading CoP for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 667: 128-135.
- [26] LI F Y, JIANG J Z, WANG J M, et al. Porous 3D carbon-based materials: an emerging platform for efficient hydrogen production[J]. *Nano Research*, 2022, 16(1): 127-145.
- [27] ZENG Y F, WANG X C, CHEN P, et al. Treatment of antibiotics in mariculture wastewater via phosphate-doped porous coralline carbon nitride/porous mullite honeycomb sunlight-driven photocatalytic system; morphological control, long-term and continuous flow application[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 355: 129604.
- [28] GUO S E, DENG Z P, LI M X, et al. Phosphorus-doped carbon nitride tubes with a layered micro-nanostructure for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(5): 1830-1834.
- [29] HUANG Z, ZHANG Y, DAI H, et al. Highly dispersed Pd nanoparticles hybridizing with 3D hollow-sphere g-C₃N₄ to construct 0D/3D composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 378: 331-340.
- [30] ZHOU G, SHAN Y, HU Y Y, et al. Half-metallic carbon nitride nanosheets with micro grid mode resonance structure for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3366.
- [31] YU F, WANG L C, XING Q J, et al. Functional groups to modify g-C₃N₄ for improved photocatalytic activity of hydrogen evolution from water splitting[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(6): 1648-1653.
- [32] YU Z H, YUE X Y, FAN J J, et al. Crystalline intramolecular ternary carbon nitride homojunction for photocatalytic hydrogen evolution

- [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(11): 6345-6358.
- [33] GU Y P, FENG H Q, ZHAO J D, et al. Rational construction of edge-grafted g-C₃N₄ via cross-linking aromatic compounds with C-F bonds for efficient photocatalytic H₂ evolution[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146555.
- [34] GAO G M, ZHANG L N, CHEN Q F, et al. Self-assembly approach toward polymeric carbon nitrides with regulated heptazine structure and surface groups for improving the photocatalytic performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 127370.
- [35] ZHAO D M, WANG Y Q, DONG C L, et al. Boron-doped nitrogen-deficient carbon nitride-based Z-scheme heterostructures for photocatalytic overall water splitting[J]. Nature Energy, 2021, 6(4): 388-397.
- [36] LI F, YUE X Y, LIAO Y L, et al. Understanding the unique S-scheme charge migration in triazine/heptazine crystalline carbon nitride homojunction[J]. Nature Communications, 2023, 14: 3901.
- [37] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. Chem, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [38] SHABBIR A, SARDAR S, MUMTAZ A. Mechanistic investigations of emerging type-II, Z-scheme and S-scheme heterojunctions for photocatalytic applications-a review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1003: 175683.
- [39] SURANA M, PATTANAYAK D S, SINGH V K, et al. g-C₃N₄ based Z-scheme photocatalysts for tetracycline degradation: a comprehensive review[J]. Journal of Hazardous Materials Letters, 2024, 5: 100116.
- [40] ZHANG C J, LI H, ZHANG Y Z, et al. Bifunctional synergistic S-scheme Mn_{0.25}Cd_{0.75}S/honeycomb-like g-C₃N₄ heterojunction for efficient photocatalytic H₂ evolution integrated with amoxicillin degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146494.
- [41] WANG H T, FAN J P, ZOU J, et al. Sulfur-doped g-C₃N₄/V₂C MXene Schottky junctions for superior photocatalytic H₂ evolution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(44): 30429-30441.
- [42] WU Z X, ZHAO Y, JIN W, et al. Recent progress of vacancy engineering for electrochemical energy conversion related applications[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(9): 2009070.
- [43] HOU S Q, GAO X C, LÜ X Y, et al. Decade milestone advancement of defect-engineered g-C₃N₄ for solar catalytic applications[J]. Nano-Micro Letters, 2024, 16(1): 70.
- [44] GUO M R, CHEN M, XU J X, et al. C, N-vacancies and Br dopant co-enhanced photocatalytic H₂ evolution of g-C₃N₄ from water and simulated seawater splitting[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 461: 142046.
- [45] WANG M L, XU S, ZHOU Z H, et al. Atomically dispersed Janus nickel sites on red phosphorus for photocatalytic overall water splitting[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(29): e202204711.
- [46] LIU S H, XU H, LIU D D, et al. Identify the activity origin of Pt single-atom catalyst via atom-by-atom counting[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(37): 15243-15249.
- [47] ZHANG Z F, XIANG K, WANG H T, et al. Advanced carbon nitride-based single-atom photocatalysts[J]. SusMat, 2024, 4(5): e229.
- [48] ZHAO D M, WANG Y Q, DONG C L, et al. Electron-deficient Zn-N6 configuration enabling polymeric carbon nitride for visible-light photocatalytic overall water splitting[J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1): 223.
- [49] LIU Y Z, SUN Y, ZHAO E, et al. Atomically dispersed silver-cobalt dual-metal sites synergistically promoting photocatalytic hydrogen evolution[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(33): 2301840.
- [50] MATEO D, CERRILLO J L, DURINI S, et al. Fundamentals and applications of photo-thermal catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(3): 2173-2210.
- [51] LU L L, XU X X, AN K L, et al. Coordination polymer derived NiS@g-C₃N₄ composite photocatalyst for sulfur vacancy and photothermal effect synergistic enhanced H₂ production[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(9): 11869-11876.
- [52] DENG Y C, LIU J W, ZHOU Z P, et al. Recent advances in piezoelectric coupled with photocatalytic reaction system; synergistic mechanism, enhancement factors, and application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(38): 50071-50095.
- [53] GUO Z X, SUN K Q, ZOU S C, et al. Construction of surface pit-structured g-C₃N₄ by induced SiO₂ hard template for boosted piezoelectric-assisted photocatalytic H₂O₂ production[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 699: 138118.
- [54] CHEN Y H, ZHANG Y H, ZOU H W, et al. Tuning the gas-liquid-solid segmented flow for enhanced heterogeneous photosynthesis of Azo- compounds[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 423: 130226.
- [55] 杨振. 基于碳/氮化碳的复合光催化剂的熔盐法制备及其光催化性能研究[D]. 常州: 江苏理工学院, 2021.

(责任编辑:陈梦圆)