

Doi:10.12051/j.issn.1674-4942.2024.01.012



# 石墨相氮化碳基光催化剂研究进展

蒋梦, 姚昱岑, 徐士官, 张程, 王贝\*, 孙伟\*

(海南省激光技术与光电功能材料重点实验室/海口市功能材料与光电化学重点实验室/海南师范大学  
化学与化工学院, 海南 海口 571158)

**摘要:**石墨相氮化碳是一种新型的非金属碳氮聚合物,具有优异的光催化性能。本文总结了近年来氮化碳光催化剂的设计与合成,对如何提高其光催化性能的相关工作进行了归纳总结,包括掺杂非金属元素和贵金属、构建异质结、染料敏化、形貌调控等,并对石墨相氮化碳基光催化剂的后续应用和未来发展进行了展望。

**关键词:**石墨相氮化碳;纳米复合材料;产氢;光催化;降解

中图分类号:TQ383

文献标志码:A

文章编号:1674-4942(2024)01-0087-06

## Research Progress of Graphite Phase Carbon Nitride Based Photocatalysts

JIANG Meng, YAO Yucen, XU Shiguan, ZHANG Cheng, WANG Bei\*, SUN Wei\*

(Key Laboratory of Laser Technology and Optoelectronic Functional Materials of Hainan Province, Key Laboratory of Functional Materials and Photoelectric Chemistry of Haikou, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

**Abstract:**Graphite carbon nitride is a new metal-free carbon and nitrogen polymer with excellent photocatalytic properties. In this paper, we gather and summarize the design and synthesis of graphitic carbon nitride photocatalysts and related works on the improvement of their photocatalytic performances, including doping non-metallic elements and noble metals, heterojunction construction, dye sensitization, morphology regulation and so on. The future applications and developments of graphic carbon nitride based photocatalysts are also predicted.

**Keywords:**graphite carbon nitride; nanocomposite materials; hydrogen evolution; photocatalysis; degradation

随着经济发展和人类生活水平的提高,人们越发关注环境污染和健康问题。因大量使用化石燃料造成了全球变暖、酸雨等自然灾害,且化石燃料本身不可再生、存储量有限,随着能源的日渐减少和环境污染日益严重,太阳能作为一种体量巨大的绿色能源如何能被高效地利用进行能源结构转化成为科研热点之一。其中,光催化技术可以利用太阳能进行产氢、CO<sub>2</sub>还原等,具有良好的发展前景。常见的光催化剂包括金属氧化物<sup>[1-4]</sup>(TiO<sub>2</sub>、NiO、RuO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>)、复合金属氧化物<sup>[5-8]</sup>(铌酸盐、钽酸盐、钒酸盐和锗酸盐)、硫化物<sup>[9]</sup>(CdS)、氮化物<sup>[10]</sup>(Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>)、氮氧化物<sup>[11]</sup>(TaON)等。除了以上经典的半导体催化剂外,聚合物C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>作为一种新型光催化剂引起了研究人员的关注。

氮化碳(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)聚合物材料的历史最早可以追溯至1834年,它是一种非金属半导体材料,由地球上常见

收稿日期:2022-03-31

基金项目:海南省重点研发计划项目-社会发展方向(ZDYF2020204)

第一作者:蒋梦(1999—),江苏盐城人,硕士研究生,研究方向为材料化学。E-mail:1668996249@qq.com

\*通信作者:王贝(1992—),安徽亳州人,讲师,研究方向为光电材料化学。E-mail:beiwang\_31@163.com

孙伟(1975—),安徽合肥人,教授,研究方向为应用电化学。E-mail:sunwei@hainnu.edu.cn

的氮元素和碳元素组合而成<sup>[12]</sup>。氮化碳( $\text{C}_3\text{N}_4$ )一共有5种结构,它们分别是 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相、立方相、准立方相和类石墨相<sup>[13]</sup>。Wang等<sup>[14]</sup>于2009年初次报道了 $\text{C}_3\text{N}_4$ 的光催化作用,从此掀起了其作为光催化剂的研究热潮,近年来相关论文的发表数量在光催化剂领域的占比持续增长。

石墨相碳氮化物( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )是一种二维共轭结构材料,本身不含有贵价和稀有金属。如图1所示,其在结构上分为以三嗪为结构单元连接和以七嗪为结构单元连接形成的平面结构<sup>[15]</sup>。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的合成方法相对而言比较简单,采用的原料也相对廉价,一般可以通过热聚合法<sup>[16]</sup>、电化学沉积法<sup>[17]</sup>、气相沉积法<sup>[18]</sup>等来合成,其中热聚合法的操作简单、便于调整反应过程中的条件来调节催化剂结构,成为近些年来最常用的制备方法。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 本身具有诸多优异的性质,如高比表面积、低成本合成路径、高化学稳定性和优异的导电导热性能<sup>[19]</sup>,因此获得了较为广泛的关注。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是一种极有前途的非金属光催化剂,鉴于其独特的性质和电子特征,在能源和环境方面有着广泛应用,如光电催化、污染物降解、分解水产氢、 $\text{CO}_2$ 还原等领域<sup>[20-22]</sup>。但是直接合成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂多为块状,存在比表面积小、载流子复合严重、光生电荷分离效率低、量子效率低等问题,这导致其光催化活性较差<sup>[15, 23-26]</sup>,因此需要通过各种手段来提升催化剂的光催化性能。针对上述问题,本文对提高石墨相氮化碳的光催化活性方面的研究工作进行了最新总结。

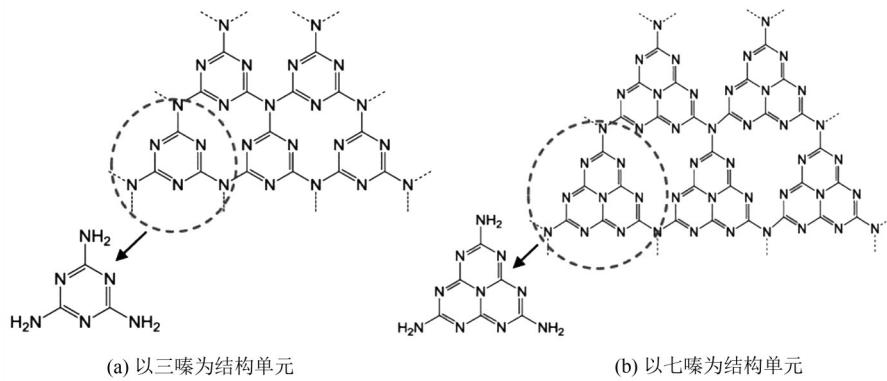


图1  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的2种化学结构

Figure 1 Two chemical structures of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$

## 1 提高石墨相氮化碳光催化活性的手段

### 1.1 掺杂非金属元素

元素掺杂是提高光催化剂光催化效率的有效手段。通过掺杂非金属元素,可以有效调控催化剂的电子结构,有效增强半导体催化剂的光催化活性。最初采用的是非金属阴离子掺杂,非金属元素有着相对容易的获取途径,这些年被广泛使用在石墨相氮化碳的掺杂上,不同的碳或氮位点可以被不同类型的非金属掺杂物取代,通过改变 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的分子和电子结构进而提高催化剂的光催化性能。Liu等<sup>[27]</sup>通过将C掺杂进 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 来提高催化剂的性能,首先采用壳聚糖作为碳源,将壳聚糖和三聚氰胺通过一步法聚合反应制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,掺杂的C通过取代氮化碳结构中桥接的N从而形成吸附在其结构表面上的石墨化碳物质,从而存在于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基体的晶体结构中,提高催化剂的电导率、可见光吸收范围和比表面积。测试结果也证明了经过C掺杂的氮化碳分解水产氢效率为61.2 mmol/h,相比未掺杂时效率提高了4.5倍。Xiao等<sup>[28]</sup>以硫脲和三聚氰胺为前体,通过一步法煅烧制备的掺杂高活性硫元素的 $\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{C}_3\text{N}_4-\text{S})$ 表现出最佳光催化活性,与其他作对比的催化剂相比, $\text{C}_3\text{N}_4-\text{S}$ 在18 min内降解浓度为10 mg/L的RhB的效率达到了96.13%。硫元素的掺杂降低了电荷电阻,有利于电荷转移。随后的光电化学测量和稳态瞬态荧光光谱测试结果显示, $\text{C}_3\text{N}_4-\text{S}$ 获得了最高的光电流密度。在可见光照射下, $\text{C}_3\text{N}_4-\text{S}$ 的电子-空穴对被分离,电子吸收能量从VB跃迁到CB,在VB中形成空穴,S的引入可以优化其分子结构并加速光生电子-空穴对的分离。Li等<sup>[29]</sup>构建了百叶状的P掺杂 $\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米线阵列(L-PCN),该自组装纳米线阵列的可见光催化析氢活性为1 872.9  $\mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{g}$ ,比未掺杂的

$\text{C}_3\text{N}_4$ 的析氢活性提高了25.6倍。L-PCN光催化活性的显著提高是由于结构拓扑和掺杂剂的协同作用,实现了超稳定性和卓越的光电性能。Guo等<sup>[30]</sup>通过一锅热聚合法合成了K和I共掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。Han等<sup>[31]</sup>通过球磨法制备了碘化石墨氮化碳纳米片(IGCNSs)光催化剂,其具备高效的光催化性能。Wang等<sup>[32]</sup>通过将尿素在氧化铝坩埚中以520 °C高温煅烧4 h后得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,随后加入一定质量的过硫酸铵(APS)混合均匀后在氩气中二次煅烧,即得到了掺杂O的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片(OCNs)。OCNs与块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比具有更大的比表面积和高效的光生载流子分离,其降解RhB和析氢性能进一步得到了提高。Cao等<sup>[33]</sup>将6 g尿素放入100 mL聚四氟乙烯内衬的高压釜中,在180 °C下加热后将得到的中间体转移到坩埚中,在马弗炉中以2 °C/min的加热速率在550 °C下煅烧4 h,最终得到光催化剂多孔氧掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片(CNO),因其多孔结构与O掺杂的协同作用,所制得的CNO光催化剂对磺胺嘧啶(SMR)具有良好的光催化降解性能。

## 1.2 负载贵价金属

除了非金属掺杂外,还可以通过负载贵价金属来调控 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能,如金、银、铂等。通过负载贵价金属元素,可以有效可控地调节 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的能带结构,增加光吸收范围,提升加快光生载流子的转移、分离速率等。Faisal等<sup>[34]</sup>通过在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上负载不同比例的金纳米颗粒来调控光催化性能,通过抑制光生载流子的复合效率来提高光催化性能,实验结果证明,在降解亚甲基蓝染料和药物吉米沙星上,1% Au/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料具有最佳性能。TEM观察到AuNPs的尺寸在15~25 nm,Au NPs和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的协同效应是光催化性能增强的主要原因。昆士兰理工大学的Gao等<sup>[35]</sup>采用密度泛函理论首次研究了负载在石墨化氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )上的钯/铂(Pd/Pt)单原子,单原子催化剂最大限度地提高了催化剂效率,而且具有良好的CO<sub>2</sub>还原活性,显著增强了催化剂的可见光吸收。Yao等<sup>[36]</sup>在室温条件下将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和AgNO<sub>3</sub>加入地热水中,Ag<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>在地热水中发生沉淀反应立即转化为AgCl纳米粒子,形成的AgCl纳米粒子分布在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面,采用光解AgCl得到Ag/AgCl/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料。Chen等<sup>[37]</sup>以双氰胺和氯铂酸为原料,通过热缩聚反应合成了铂掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂,与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比,掺杂Pt<sup>2+</sup>后 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有更宽的光吸收范围、更低的带隙、更高的光生载流子迁移效率,而RhB的光降解效率从50%提高到90%。Starukh等<sup>[38]</sup>将三聚氰胺在550 °C下高温煅烧4 h合成块状石墨氮化碳,然后在500 °C下加热3 h进行剥离,剥离后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上在AgNO<sub>3</sub>水溶液中被搅拌吸附Ag<sup>+</sup>,然后被NaBH<sub>4</sub>还原,形成尺寸小于1 nm的银纳米团簇(NCs)。光致发光光谱表明,NCs能够收集 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光致电子,从而减少它们与空穴的复合,后续测试中也显示了光催化降解氧氟沙星的性能最佳。

## 1.3 构建异质结

异质结是2种不同的半导体材料沉积在同一个基底上,构建异质结有助于提高电子和空穴的复合率,提升材料的催化性能。根据不同的类型,异质结分为Ⅱ型异质结、肖特基结、Z型异质结。传统的Ⅱ型异质结可以降低电子-空穴的复合效率,但其氧化-还原能力不够,与肖特基结、Z型异质结相比形成的光催化剂性能较弱。如Wang等<sup>[39]</sup>在CdS和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间将氨基作为活性桥位,构建了新型Z型异质结 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}$ 光催化剂,合成的光催化剂在可见光下比CdS和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表现出更强的活性,其析氢速率为1 809.07 μmol/h·g,是原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的6.09倍。NC基团独特的吸电子特性可以增强其光吸收能力,促进光生电子空穴对的有效分离,调节能带结构,增强 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与CdS之间的结合作用,进一步提升了复合半导体对可见光的有效利用率。Xu等<sup>[40]</sup>将石墨相氮化碳质子化处理后,调节了其电子带隙和提升了电导率,将二维碳化钛原位负载于质子化的石墨相氮化碳纳米片表面构筑肖特基结,有效促进了电荷在材料界面上进行传输,大幅度拓展其光催化效率。结果表明,改变表面电荷使氮化碳材料的能带宽度由2.53 eV减小到2.41 eV,增强了可见光区吸收。经历过二维碳化钛修饰改性后的氮化碳(PCN-20)产氢性能是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的5.5倍。Wu等<sup>[41]</sup>将α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米粒子与掺杂In的聚合氮化碳纳米片(PCN)结合,构建了S型的α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In-CN异质结,促进了电荷分离和光吸收,并表现出良好的CO<sub>2</sub>还原性能。Li等<sup>[42]</sup>引入Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行改性,成功构建p-n异质结,改善了电子转移速率低的缺点,从而促进复合催化剂高效析氢。当Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>加入量为15%时,制氢量可达3.26 mmol/g·h,是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 制氢量的163倍。

## 1.4 染料敏化

染料敏化是指将与宽带隙半导体的导带和价带能量匹配的有机染料吸附到半导体表面上,利用有机染

料对可见光的强吸收从而将体系的光谱响应延伸到可见区的现象。染料光敏化可以扩大光吸收范围,提高光子捕获效率,提供额外的激发电子对从染料向半导体的电荷转移,达到高效率的光电转换,由此来提高催化效率。光敏染料分为有机和无机染料,有机类主要有花青素、叶绿素等;无机类主要有金属卟啉、酞菁类等。近年来的研究表明,以卟啉为核心的有机染料分子具有良好的光敏化能力。Liu等<sup>[43]</sup>通过在可见光照射下对几种有机不对称光致氧化染料配合作用制备了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>催化剂,随后发现其在亚甲基蓝和苯酚的光降解中具有较高的活性。通过紫外-可见漫反射光谱、光致发光光谱和光电流分析载流子转移的机理,发现氧元素的掺杂能促进染料敏化,影响染料的光降解效率,染料分子可以向GCNO能带注入额外的电子,能量错位可以抑制电子/空穴复合。Makal等<sup>[44]</sup>采用固相热煅烧工艺将TiO<sub>2</sub>-B纳米线复合g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>作为染料敏化太阳能电池的高效光电阳极材料,后续表征测试证明其电荷分离效率得到促进,光伏性能显著提高。

### 1.5 形貌调控

光催化剂的形貌调控一般是通过改善其颗粒尺寸、孔径大小,或者是将颗粒状调整为片状、多孔状,通过增加其比表面积来增加反应的活性位点,从而达到提升光催化活性的目的。Cui等<sup>[45]</sup>对g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>调整形貌,制备出了洋葱圈形状的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,相比于块状的氮化碳,洋葱圈形貌g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的性能有着显著光活性,这主要得益于洋葱圈形貌有利于光生载流子的分离。Gao等<sup>[46]</sup>采用自组装的方法,通过调整实验中的回流反应时间控制ZCN复合材料中g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片的π-π堆积厚度,优化的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片堆叠厚度增强了ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的界面电荷运输性能,同时调整了复合材料的能带结构,使能带隙变窄,导致可见光吸收明显增强,增强了催化剂的光催化性能。Wang等<sup>[47]</sup>首次通过简便的自下向上的绿色酸化法,将三聚氰胺水热处理后的前驱体在稀释的硫酸溶液中煅烧,制备出超薄2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片,经过酸化处理的光催化剂有着显著的产氢性能,具有更快的电荷分离效率和更大的比表面积。Tipplook等<sup>[48]</sup>将g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>放入含十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的乙醇和蒸馏水的混合溶液中,通过水热法制备多元素掺杂g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片,在可见光和近红外照射下对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有较好的杀菌活性,比纯g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的杀菌活性高数倍。Zhao等<sup>[49]</sup>以三聚氰胺和聚丙烯酰胺为前驱体,磷酸为P源,采用水热共聚的方法制备了一种新型的碳(C)和磷(P)共掺杂氮化碳空心管(CPCN),特殊的空心管结构有利于优化活性位点,增强了比表面积,从而提高了可见光下的产氢效率。

## 2 结论与展望

本文系统总结了近年来低成本g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基光催化剂的合成及改性策略。由于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基光催化剂存在带隙能量较低(2.7 eV)、光生电荷复合率高、载流子迁移效率低等缺点,在很大程度上限制了其实际应用。研究人员通过采用非金属元素掺杂、负载贵重金属、与复合材料构建异质结、染料光敏化、形貌调控等手段来提高光吸收、增加电荷分离、抑制复合等提升光催化性能。值得注意的是,当前研究工作大多关注材料与界面表征,缺乏对光催化过程中涉及的微观机理上的探讨,相关机理研究不够深入,不能对他人的研究工作形成理论上重要的指导和参考。目前g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基光催化剂仅仅是停留在实验室中,催化效率与理论预期存在一定差距,远远未达到大面积投入市场工业化生产的地步,这主要是因为其本身的量子效率低下,这也是大多数光催化剂难以满足实际应用要求的关键问题。因此,本领域当前的研究重点可围绕相关机理研究,从而揭示有效提升其光催化的量子产率的途径。

### 参考文献:

- [1] MIAO Z M, WANG G L, LI L J, et al. Fabrication of black TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> homojunction for enhanced photocatalytic degradation[ J ]. Journal of Materials Science, 2019, 54(23): 14320-14329.
- [2] CHANG H Z, YI H, ZHANG J W. Preparation of a NiO-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> catalyst and its photocatalytic oxidative desulfurization performance [ J ]. Colloid and Interface Science Communications, 2021, 41: 100381.
- [3] SHIMOYAMA Y, KOGA K, TABE H, et al. RuO<sub>2</sub> nanoparticle-embedded graphitic carbon nitride for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution[ J ]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(11): 11700-11708.

- [4] DU J, WANG Z, LI Y H, et al. Establishing  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite for “memory” photocatalytic activity and enhancement in photo-catalytic degradation[ J ]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(5): 1167–1173.
- [5] XU D B, CHEN L J, ZHANG X W, et al. Preparation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /niobate composite photocatalysts by ZIF-67 derivative for photocatalytic property of water splitting[ J ]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 27: 101514.
- [6] KATO H, KUDO A. Photocatalytic reduction of nitrate ions over tantalate photocatalysts[ J ]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(12): 2833–2838.
- [7] XIANG L P, FAN J J, ZHONG W Z, et al. Heteroatom-induced band-reconstruction of metal vanadates for photocatalytic cyclohexane oxidation towards KA-oil selectivity[ J ]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 575: 120–131.
- [8] AL-SAYED E, NANDAN S P, TANUHADI E, et al. Phosphate-templated encapsulation of  $a\{\text{(Co}_4\text{O}_4)-\text{OII}\}$ cubane in germanotungstates as carbon-free homogeneous water oxidation photocatalysts[ J ]. *ChemSusChem*, 2021, 14(12): 2529–2536.
- [9] CHENG L, XIANG Q J, LIAO Y L, et al. CdS-based photocatalysts[ J ]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(6): 1362–1391.
- [10] CUI J Y, LUO Y P, DONG B B, et al. Investigation on the influence of Sc ions doping on the structure and performance of  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  photocatalyst for water oxidation under visible light irradiation[ J ]. *Solar RRL*, 2020, 4(8): 1900445.
- [11] KHORE S K, KADAM S R, KALE B B, et al. A green approach: scalable dry media synthesis of a  $\gamma$ -TaON photocatalyst for solar  $\text{H}_2$  production and rhodamine B degradation[ J ]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(9): 4671–4678.
- [12] 梁庆华. 石墨相氮化碳的结构调控及增强光催化性能研究[ D ]. 北京: 清华大学, 2016.
- [13] TETER D M, HEMLEY R J. Low-compressibility carbon nitrides[ J ]. *Science*, 1996, 271(5245): 53–55.
- [14] 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: 76–80.
- [15] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?[ J ]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159–7329.
- [16] GROENEWOLT M, ANTONIETTI M. Synthesis of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanoparticles in mesoporous silica host matrices[ J ]. *Advanced Materials*, 2005, 17(14): 1789–1792.
- [17] LI C, CAO C B, ZHU H S. Preparation of graphitic carbon nitride by electrodeposition[ J ]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(16): 1737–1740.
- [18] NIU C, LU Y Z, LIEBER C M. Experimental realization of the covalent solid carbon nitride[ J ]. *Science*, 1993, 261(5119): 334–337.
- [19] 黎小芳, 沈群, 李覃, 等. 光催化材料石墨相氮化碳研究进展[ J ]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2021, 40(5): 441–452.
- [20] NEMIWAL M, ZHANG T C, KUMAR D. Recent progress in  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  based photocatalysts for dye degradation: strategies to improve photocatalytic activity[ J ]. *Science of the Total Environment*, 2021, 767: 144896.
- [21] LI G, HUANG J M, WANG N N, et al. Carbon quantum dots functionalized  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheets as enhanced visible-light photocatalysts for water splitting[ J ]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 116: 108242.
- [22] WANG J C, YAO H C, FAN Z Y, et al. Indirect Z-scheme  $\text{BiOI}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  photocatalysts with enhanced photoreduction  $\text{CO}_2$  activity under visible light irradiation[ J ]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(6): 3765–3775.
- [23] LI W, WANG X, LI M, et al. Construction of Z-scheme and p-n heterostructure: three-dimensional porous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /graphene oxide-Ag/AgBr composite for high-efficient hydrogen evolution[ J ]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118384.
- [24] YANG X, TIAN Z, CHEN Y F, et al. One-pot calcination preparation of graphene/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Co photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity[ J ]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(23): 12889–12902.
- [25] ZHANG Y, DI J, DING P H, et al. Ultrathin  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  with enriched surface carbon vacancies enables highly efficient photocatalytic nitrogen fixation[ J ]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 530–539.
- [26] CAO S H, CHEN H, JIANG F, et al. Nitrogen photofixation by ultrathin amine-functionalized graphitic carbon nitride nanosheets as a gaseous product from thermal polymerization of urea[ J ]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 222–229.
- [27] LIU E L, LIN X, HONG Y Z, et al. Rational copolymerization strategy engineered C self-doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  for efficient and robust solar photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution[ J ]. *Renewable Energy*, 2021, 178: 757–765.
- [28] XIAO X, WANG Y H, BO Q, et al. One-step preparation of sulfur-doped porous  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  for enhanced visible light photocatalytic performance[ J ]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(24): 8041–8050.
- [29] LI B, SI Y, FANG Q, et al. Hierarchical self-assembly of well-defined louver-like P-doped carbon nitride nanowire arrays with

- highly efficient hydrogen evolution[ J ]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1):52.
- [30] GUO Y R, LIU Q, LI Z H, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance of mesoporous graphitic carbon nitride Co-doped with potassium and iodine[ J ]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 362–370.
- [31] HAN Q, ZHAO F, HU C G, et al. Facile production of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets for efficient visible-light water splitting[ J ]. Nano Research, 2015, 8(5):1718–1728.
- [32] WANG Y, LI G S, ZHANG Y L, et al. Layer-by-layer assembly into bulk-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via artificial manipulation of electrostatic forces[ J ]. Chemical Communications, 2020, 56(100):15663–15666.
- [33] CAO S H, ZHANG Y, DING K Q, et al. Efficient visible light driven degradation of antibiotic pollutants by oxygen-doped graphitic carbon nitride via the homogeneous supramolecular assembly of urea[ J ]. Environmental Research, 2022, 210:112920.
- [34] FAISAL M, JALALAH M, HARRAZ F A, et al. Au nanoparticles-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under visible light illumination[ J ]. Ceramics International, 2020, 46(14):22090–22101.
- [35] GAO G P, JIAO Y, WACLAWIK E R, et al. Single atom (Pd/Pt) supported on graphitic carbon nitride as an efficient photocatalyst for visible-light reduction of carbon dioxide[ J ]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(19):6292–6297.
- [36] YAO X X, LIU X H, HU X L. Synthesis of the Ag/AgCl/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite with high photocatalytic activity under visible light irradiation[ J ]. ChemCatChem, 2014, 6(12):3409–3418.
- [37] CHEN Q, WAN B, ZHU P J, et al. The synergy of adsorption and photosensitization of platinum-doped graphitic carbon nitride for improved removal of rhodamine B[ J ]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(11):16449–16459.
- [38] STARUKH H, KOŠTEJN M, MATĚJKOVÁ V, et al. Graphitic carbon nitride as a platform for the synthesis of silver nanoclusters[ J ]. Nanoscale Research Letters, 2021, 16(1):166.
- [39] WANG Z P, WANG Z L, ZHU X D, et al. Photodepositing CdS on the active cyano groups decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in Z-scheme manner promotes visible-light-driven hydrogen evolution[ J ]. Small, 2021, 17(39):e2102699.
- [40] XU H T, XIAO R, HUANG J R, et al. In situ construction of protonated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene Schottky heterojunctions for efficient photocatalytic hydrogen production[ J ]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(1):107–114.
- [41] WU J M, LI K Y, LI J H, et al. An S-scheme heterojunction constructed from α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and In-doped carbon nitride for high-efficiency CO<sub>2</sub> photoreduction[ J ]. Catalysis Science & Technology, 2022, 12(5):1520–1529.
- [42] LI D J, MA X M, SU P, et al. ZIF-67 derived hollow double-shell core Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to construct p-n heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[ J ]. International Journal of Energy Research, 2022, 46:7479–7494.
- [43] LIU S Z, SUN H Q, ANG H M, et al. Integrated oxygen-doping and dye sensitization of graphitic carbon nitride for enhanced visible light photodegradation[ J ]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 476:193–199.
- [44] MAKAL P, DAS D. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) incorporated TiO<sub>2</sub>-B nanowires as efficient photoanode material in dye sensitized solar cells[ J ]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 266:124520.
- [45] CUI L F, SONG J L, MCGUIRE A F, et al. Constructing highly uniform onion-ring-like graphitic carbon nitride for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution[ J ]. ACS Nano, 2018, 12(6):5551–5558.
- [46] GAO X X, YANG B Z, YAO W Q, et al. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites by regulating stacked thickness of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets[ J ]. Environmental Pollution, 2020, 257:113577.
- [47] WANG L Y, HONG Y Z, LIU E L, et al. A bottom-up acidification strategy engineered ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets towards boosting photocatalytic hydrogen evolution[ J ]. Carbon, 2020, 163:234–243.
- [48] TIPPLOOK M, PANOMSUWAN G, SUDARE T, et al. Graphitic carbon nitride nanoflakes decorated on multielement-doped carbon as photocatalysts for bacterial disinfection under visible and near-infrared light[ J ]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(3):3422–3433.
- [49] ZHAO S, LIU Y P, WANG Y Y, et al. Carbon and phosphorus Co-doped carbon nitride hollow tube for improved photocatalytic hydrogen evolution[ J ]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 616:152–162.