

引用格式: 李俊, 马丹丹, 邹雅琚, 等. 石墨相氮化碳的改性及其在光催化中的应用进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(7): 565–578.

LI J, MA D D, ZOU Y J, *et al.* The Modification of Graphite Carbon Nitride and Its Applications in Photocatalysis[J]. Materials China, 2024, 43(7): 565–578.

特约专栏

石墨相氮化碳的改性及其在光催化中的应用进展

李 俊, 马丹丹, 邹雅琚, 石建稳

(西安交通大学电气工程学院 电工材料电气绝缘全国重点实验室 新型储能与能量转换纳米材料研究中心,
陕西 西安 710049)

摘 要: 石墨相氮化碳(graphitic carbon nitride, $g-C_3N_4$)因其独特的电子结构、可见光响应能力以及优异的化学稳定性, 被认为是新一代最有发展前景的光催化材料之一。但原始的块体 $g-C_3N_4$ 存在比表面积小、电子传导率低、可见光吸收能力有限、光生载流子复合速率快等缺点, 极大地限制了它在光催化领域的大规模应用。为了提高 $g-C_3N_4$ 的光催化性能并拓展其应用领域, 科研人员进行了大量的研究工作并取得了重大进展。针对 $g-C_3N_4$ 在光催化领域的研究现状, 从分子结构调控、微观结构优化、助催化剂负载、半导体异质结和同质结的构建等方面概述了基于 $g-C_3N_4$ 材料的改性方法, 介绍了 $g-C_3N_4$ 基材料在光催化分解水产氢、污染物降解、 CO_2 还原、有机合成 4 个领域的应用, 论述了 $g-C_3N_4$ 基材料在光催化领域面临的机遇和挑战, 并展望了其应用前景。

关键词: $g-C_3N_4$; 改性方法; 异质结; 同质结; 光催化应用

中图分类号: O643.36; O644.1; X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)07-0565-14

The Modification of Graphite Carbon Nitride and Its Applications in Photocatalysis

LI Jun, MA Dandan, ZOU Yajun, SHI Jianwen

(Center of Nanomaterials for Renewable Energy, State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) is one of the most promising photocatalytic materials due to its unique electronic structure, visible light response, and excellent chemical stability. Whereas, the practical applications of pristine $g-C_3N_4$ in photocatalysis are still facing with huge challenges, such as poor specific surface area, low electronic conductivity, insufficient visible light absorption, and fast recombination of photoinduced charge carriers. Lots of research works have been carried out to improve the photocatalytic performance and extend the applications of $g-C_3N_4$, and many exciting progresses have been gained. In this work, we summarized the research status of $g-C_3N_4$ in the field of photocatalysis. The modified strategies based on $g-C_3N_4$ were discussed, including molecular structure engineering, morphology control, co-catalyst deposition, heterostructure and homostructure construction. Then, the multifunctional applications of $g-C_3N_4$ based materials in photocatalysis including H_2 evolution, pollutant removal, CO_2 reduction and organic synthesis were reviewed, and the opportunities and challenges for the development of high-performance $g-C_3N_4$ based materials were prospected.

Key words: $g-C_3N_4$; modified strategies; heterojunction; homojunction; photocatalytic applications

收稿日期: 2023-10-25 修回日期: 2023-12-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21972110)

第一作者: 李 俊, 女, 1984 年生, 工程师

通讯作者: 石建稳, 男, 1976 年生, 教授, 博士生导师,

Email: jianwen.shi@xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202310019

1 前 言

随着全球经济快速增长, 不可再生能源的过度消耗和环境污染成为制约人类社会健康发展的两大难题, 给地球生态带来前所未有的威胁和考验^[1-4]。半导体光催

化技术可以通过太阳光来驱动各种化学反应,将太阳能转化成清洁能源,可以在解决能源危机的同时缓解大气温室效应^[5-8]。同时,光催化降解污染物在空气和水体净化方面也表现出了巨大的潜力,成为解决环境污染问题的重要方法之一^[9-12]。然而,能量的低效转化制约了当前光催化技术的大规模应用,而高效光催化剂的研发是突破光催化技术瓶颈的关键。

作为一种有机半导体光催化材料,石墨相氮化碳(graphitic carbon nitride, $g\text{-C}_3\text{N}_4$)因其独特的电子结构、可见光响应能力,以及优异的化学稳定性,吸引了大量研究人员的关注,被认为是新一代最有发展前景的光催化材料之一^[13]。然而,作为一种优秀的光催化材料, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 还存在以下问题:①尺寸较大,光生电子-空穴易发生体相复合,使光生载流子利用效率较低;②比表面积较小,表面反应活性位点数量有限,不利于光催化反应过程中传质的进行;③只能吸收小部分的可见光,可见光响应不足;④ π 共轭体系拓展不充分,致使导电能力差、激子的结合能高、量子效率较低。这些问题导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化效率较低,严重制约了其大规模应用。因此,对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行改性以提高其光催化活性是推动其实际应用的关键。

本文针对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的改性及其相应材料在光催化领域中的应用展开综述,通过对研究进展的比较和分析,总结 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基材料在光催化领域面临的机遇和挑战,以期为该领域的研究人员提供参考和借鉴,推动 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基材料在光催化领域中的应用。

2 石墨相氮化碳的改性方法

目前,研究人员发展了分子结构调控、微观结构优化、助催化剂负载、半导体异质结/同质结的构建等一系列改性方法来提升 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能。

2.1 分子结构调控

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 所具有的类似石墨烯的 π - π 共轭结构是其光催化性能的根本来源。在分子水平上对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的化学组成和局部分子结构进行调整,可以有效调控其电子能带结构,进而调整其光吸收性能、光响应特性以及光生电子-空穴对的分离效率,从本质上改善其光催化活性。

2.1.1 分子掺杂

分子掺杂是调控 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 分子结构的一种常见策略。将含碳和氮的小分子前驱体进行共聚合,可将具有不同化学组成的目标单体以化学键合的方式嵌入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的共轭结构中,从而达到调控电子能带结构、改善光吸收性能和促进光生载流子分离的目的。Wang等^[14]采用巴比妥酸和双氰胺发生席夫碱(Schiff base)反应制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,

有效拓展其 π - π 共轭体系,显著提升了其吸光性能和导电能力,使其光催化分解水产氢活性提高至原来的5倍。在此方法的基础上,他们设计采用一系列有机单体共聚合的方法,把特定的官能团如吡啶、噻吩、苯环、二氨基马来腈等嵌入到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的骨架中,获得了一系列性能良好的光催化剂^[15-17]。

2.1.2 离子掺杂

离子掺杂是对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 分子结构进行调控的另一重要手段。通过离子掺杂可形成晶格缺陷,改变 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子能带结构,进而调整其可见光吸收性能、影响光生载流子的分离和转移效率等,从而提高其光催化活性。离子掺杂可分为金属离子掺杂和非金属离子掺杂。掺杂金属离子的作用机理通常是在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中引入新的杂质能级,拓宽体系的吸收光谱范围或者抑制光生电子-空穴的复合。研究较多的有钠(Na)、钾(K)等碱土金属元素和铁(Fe)、铜(Cu)、钴(Co)、钼(Mo)等过渡金属元素的掺杂体系。金属离子掺杂可通过将金属盐与含氮和碳的前驱物共煅烧的简易方法实现。例如,Du等^[18]以尿素、双氰胺和溴化钾为反应物,制备了K掺杂的多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。K离子掺杂到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的层间,降低了带隙,提高了光生电子-空穴对的迁移和分离效率,从而增强了可见光下其对罗丹明B(RhB)的降解能力。Wang等^[19]通过将水热法和煅烧法结合,将Mo离子掺杂在花状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中。Mo的引入减小了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙宽度(从2.74到2.56 eV),拓宽了其光谱响应范围,同时抑制了光生电子-空穴的复合,显著提高了其光催化产氢活性。

非金属元素掺杂可以在保留 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 非金属属性的基础上调控其能带结构,近年来引起了人们越来越多的关注。目前已有包括C, N, O, P, S, B以及卤素等非金属元素被引入到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构中,并被证明可以有效提高其光催化活性。例如,Zhao等^[20]利用氨基葡萄糖盐酸盐和三聚氰胺聚合制备出了C掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 微米管,掺杂的C原子拓展了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 π 电子体系,在中空管状结构的协同作用下,其光催化产氢效率得到了显著提升。还有研究团队^[21]利用能带结构可调的B掺杂和N缺陷的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片作为光催化全分解水中的析氧组分,实现了全解水活性的大幅提高。

单元素掺杂虽然已经成为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 改性的一种有效策略,但通常存在性能提升不彻底甚至掺杂后性能下降的现象,因此,科研人员开始探索多元素共掺杂对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能的影响。研究发现,和单一元素掺杂相比,多元素共掺杂可以实现优势互补,共同促进 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化活性的提高,目前研究较多的是双元素掺杂,包括双金属元素掺杂或双非金属元素掺杂,以及金属和非金属共

掺杂。例如, Jia 等^[22]以三聚氰胺和牛磺酸为前驱体, 制备了 S 元素和 O 元素共掺杂的晶态 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 超薄纳米片 (SOCNSs), $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶格中引入的 S 和 O 原子导致其带隙变窄, 拓宽了光谱响应范围, 同时掺杂诱导的 SOCNSs 结晶性的增加加速了电荷的迁移, 改善了光生载流子的分离效率, 从而提高了其光催化性能。Zhao 等^[23]将三聚氰胺和 KCl-NaCl 共熔盐按照一定比例混合后煅烧制得了一系列 K 和 Na 共掺杂且能带结构可调的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 掺杂后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 由于具有合适的能带位置, 可以同时产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}^{2-}$ 两种自由基, 有效增强了其光催化降解 RhB 的能力。Xu 等^[24]制备了 C 和 K 共掺杂的红色 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂, C 和 K 的均匀掺杂缩小了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙 (1.7 eV), 其对应的光催化活性几乎覆盖了整个波长范围, 显著提高了催化剂在近红外光照射下的分解水析氢活性。

2.1.3 引入晶格缺陷

在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的七嗪结构单元中通过去除碳或氮原子来引入氮或碳空位可以对其能带结构进行调控, 有利于扩大材料的可见光吸收范围, 提高光生载流子的分离能力。理论计算表明, 引入碳空位可以使带隙变窄、吸收边红移; 而引入氮空位则会在带隙之间诱导产生缺陷态中间带隙, 从而增强可见光的吸收能力和载流子的分离能力^[25]。通常认为去除 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中的碳容易引起结构变性, 导致催化剂稳定性降低, 因此, 目前的研究多集中于引入氮空位, 关于引入碳空位的研究要远远少于引入氮空位^[26]。引入碳/氮空位属于分子结构的自修饰策略, 无需异质组分引入, 同时空位的产生可以刺激电子受体和供体的引入, 促进了光生载流子的分离。目前已报道的方法大多借助特定气氛高温处理 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 引入晶格缺陷, 例如, Liang 等^[27]在 NH_3 气氛下处理块体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (490~520 $^{\circ}\text{C}$), 获得了富含碳空位的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 使其光吸收扩展到近红外区, 极大地提高了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化产氢能力 (处理前的 20 倍)。这种方法的反应条件通常较为苛刻, 并且引入的缺陷多为不均匀的表面缺陷。Yu 等^[28]使用一种新型的碱辅助方法制得含氮缺陷的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 该纳米片良好的可见光吸收能力以及光生电子-空穴分离效率使其光催化产氢性能得到大幅提升。该方法避免了还原气氛下的高温处理过程, 并且可以形成均匀的体相缺陷, 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的缺陷设计及调控提供了新的思路。尽管空位的产生可以显著改善 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能, 但晶格缺陷的产生是一把双刃剑, 有可能变成光生载流子的再复合位点, 起到反作用。因此, 需要选择一种可以协同平衡光吸收、促进电荷分离、提升表面光反应的空位生成策略, 但这还需要更多的探索。

2.2 微观结构优化

除了分子结构调控, 微观结构优化也是提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能的重要方法。微观结构的调控主要体现在构筑不同维度纳米结构、引入多孔结构以增大比表面积和增加反应活性位点等方面。

2.2.1 多维度纳米结构构筑

不同维度的纳米结构可赋予材料新的物理化学特性, 目前一些典型的纳米结构包括: 零维 (0D) 量子点 (quantum dots, QD), 一维 (1D) 纳米线、纳米管和纳米棒, 二维 (2D) 纳米片, 三维 (3D) 纳米花和纳米网络结构等。

零维 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 量子点的粒径尺寸一般介于 1~10 nm 之间, 由于量子尺寸效应, 常表现出不同于体相材料的光学吸收和荧光发射性质; 此外, 由于具有大量的活性位点, 易与其他材料复合或掺入一些特殊结构的材料里面。例如, Barman 等^[29]通过微波介导法合成了平均尺寸为 7 nm 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 量子点, 并发现该量子点具有强烈的荧光效应, 在水溶液中可与 Hg 离子形成络合物而导致荧光猝灭, 有望作为高灵敏度、高选择性的传感器来检测生物和环境样品中 Hg 离子。Zheng 等^[30]使用热化学刻蚀法得到了平均尺寸为 3.2 nm 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 量子点, 并将该量子点负载于二维的金属有机框架 (metal organic frameworks, MOFs), $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 量子点与 MOFs 中的 Co 位点通过配位方式结合, 大大缩短了载流子的迁移路径, 有效促进了光生电子-空穴的分离, 使其光催化 CO_2 还原制备 CH_4 的性能提高了 6 倍。

一维纳米结构可以为光生电荷的传输提供快速传导通道, 并可通过调节长度和直径来优化材料的物理化学性质, 从而提升其光催化性能。近年来研究人员制备出纳米线、纳米棒、纳米管和纳米带等一维结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 并证实它较块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有更优异的光催化活性。Zheng 等^[31]使用介孔二氧化硅作为模板得到了左手和右手手性的螺旋状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米棒, 研究表明手性 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米棒对光吸收边带处的圆偏振光展现出独特的光学特性, 并且其特殊的棒状结构使载流子迁移能力得到增强, 从而促进光催化产氢、产氧及 CO_2 还原性能的提升。Xu 等^[32]通过水热-煅烧法制备了窄带隙 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米管, 将光吸收从可见光区域拓展到近红外区, 提高了光利用率, 同时管状形貌提供了更多的反应活性位点, 多因素协同作用促使该 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米管在光催化分解水产氢和降解有机物中表现出优异的性能。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的构筑是当前二维层状材料的研究热点之一。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有类似石墨的层状结构, 但层间的范德华力作用使层与层形成紧密堆积, 导致块体具有较低的比表面积 ($<10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 易造成光生载流子发生体相

复合。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片保留了原有的芳香杂环结构, 并且显著缩短了光生载流子从体相转移到表面的距离, 同时提供了大量的活性位点, 有利于对光的捕集和对反应物分子的吸附, 因此受到广泛关注。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的合成策略可以分为“自上而下 (top-down)”和“自下而上 (bottom-up)”两大类(图 1)^[33]。“自上而下”方法是指将块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 通过物理或者化学方法剥离成纳米薄片。例如, Yang 等^[34]以有机溶剂为介质, 采用超声辅助剥离法得到了厚度约为 2 nm 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 其光学带隙为 2.65 eV, 在可见光下具有非常好的光催化分解水制氢活性。Song 等^[35]采用高温剥离法制备了不同厚度的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$

纳米片, 其导带位置会随着厚度的减小而移向更负的位置, 因此赋予了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 更高的还原电位, 有利于 CO_2 还原反应的进行。“自下而上”的方法是指通过单体分子的聚合来制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 将前驱体材料(如三聚氰胺、尿素、双氰胺等)进行预处理, 得到特定的几何结构或独特的官能团结构, 再通过溶剂热法、模板法、超分子自组合法等获得所需的二维片状材料。例如, Fan 等^[36]将三聚氰胺预处理后, 通过模板法制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片, 和块状材料相比该纳米片具有更大的比表面积 ($135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和更佳电子-空穴对分离特性, 显著提高了其可见光催化降解 RhB 的能力。

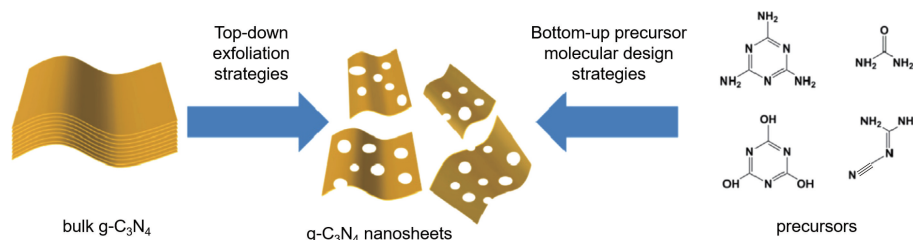


图 1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片合成策略示意图^[33]

Fig. 1 Schematic of synthesis strategy of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets^[33]

纳米棒、纳米片等低维材料通常具有较高的比表面能和较强的相互作用, 易团聚或堆叠, 致使其比表面积降低、活性位点减少。低维结构组装形成的三维结构在保留低维结构单元性质和优势的基础上, 避免了低维结构单元的团聚, 还为电子传输和离子扩散提供了三维联通的网络, 能有效促进光催化剂性能的提升。Luo 等^[37]将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米棒组装成三维网络结构, 该三维结构表现出更大的比表面积(块状材料的 6.7 倍)和更快的载流子传输动力学, 因而其光催化降解苯酚和析氢活性明显增强。Chen 等^[38]构建了由超薄 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片组成的三维多孔结构催化剂, 实现了可见光下的全分解水产氢和产氧, 在 420 nm 处的表观量子产率(apparent quantum yield, AQY)为 1.4%。该催化剂的良好性能一方面源于高度结晶的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片形成的三维互连的框架为载流子快速传输提供了路径; 另一方面, 三维网络结构防止了纳米片的团聚, 使催化剂可保持 100 h 的反应稳定性。

2.2.2 多孔结构构筑

催化剂的孔结构对光催化反应过程有着重要影响。微孔($<2 \text{ nm}$)具有最小的孔径, 比表面积大, 可以使材料具有更多的活性位点来吸附电子和离子。但是, 微孔的孔隙距离相对较长, 在动力学方面不利于反应物的扩散和反应的发生, 因此, 单纯的微孔修饰研究较少。介孔($2 \sim 50 \text{ nm}$)材料的孔与孔之间孔隙距离短, 有利于反应物或溶剂的传输; 同时, 光在介孔内部可以多重反射,

增大了光的吸收系数, 因此在催化剂结构中增加介孔是较为理想的修饰手段。大孔($>50 \text{ nm}$)对大分子或气体分子有更好的吸附作用, 而且有利于吸附物的去除, 但它对粘度较高的液体吸附性较好, 对于普通的反应物和溶剂来说, 大孔孔径太大, 因此单纯大孔材料并不实用^[39]。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的孔修饰策略通常可分为硬模板、软模板或无模板法。硬模板法通常采用 SiO_2 及其衍生物或者无机盐类作为模板, 通过热缩聚制备多孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。Khamrai 等^[40]以 SiO_2 纳米球为模板、单氰胺为前驱体制备得到了有序介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (mesoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4$, mpg-CN), 该催化剂具有丰富的 5~10 nm 尺寸的有序孔径, 可以提供大量的活性位点, 在室温可见光下, 与均相 Ni 催化剂协同促进了卤化芳基和烷基三氟硼酸钾的 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^3)$ 交叉耦合反应的发生。硬模板法可以获得较为规整、高度有序的孔分布, 为电荷传输提供良好的通道, 同时样品的比表面积大, 活性位点暴露多^[39]。但去除硬模板时需要使用腐蚀性试剂, 易对环境造成不利影响。软模板法主要采用表面活性剂、气体等作为模板。但是, 孔道的尺寸和形貌难以控制, 且存在层间坍塌、堆叠等现象, 阻碍电子传输。此外, 一些软模板存在自组装行为, 导致 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 聚合度不高、同时也会有一些副产物留在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的结构上, 覆盖活性位点, 影响催化效率^[39]。无模板法是指只使用一种前驱体而不涉及其他物质引入的孔隙构建过程。例如, Wu 等^[41]通过无模板法合成了具有高比

表面积的 Co 和 Mo 共掺杂介孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 这种双金属组分协同介孔结构能够提供更多的活性位点、提高光吸收能力、促进光生载流子分离和加强传质作用, 从而显著提高光催化降解 RhB 的能力。但是无模板法的孔结构是通过自然反应形成的, 很难对孔体积、孔径以及比表面积进行调控, 且制备的样品分子聚集和层间堆叠现象较为普遍。

2.3 助催化剂负载

单一光催化剂的反应活性常受到光生载流子分离效率低、表面反应速率慢、逆反应严重等因素的制约。助催化剂本身通常没有光催化活性, 但助催化剂的负载可起到提供反应活性位点、提高载流子分离效率、缓解催化剂光腐蚀和抑制逆反应发生的作用。在某些情况下, 助催化剂还可以活化反应物分子, 从而降低活化能和提高表面氧化还原反应动力学, 有效提高光催化反应效率。目前报道中常见的用于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的助催化剂包括金属助催

化剂和过渡金属硫化物、碳材料等非金属助催化剂。

2.3.1 金属助催化剂

金属纳米颗粒是光催化反应中最常见的助催化剂。绝大多数金属的功函数比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的功函数高, 两者发生接触时, 电子会从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 向金属转移, 在界面处形成肖特基势垒, 从而阻碍电子从金属回到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上与空穴发生复合, 有效提高光生载流子空间分离效率(如图 2a 所示); 另外, 某些贵金属纳米颗粒具有表面等离子体共振效应(surface plasmon resonance, SPR)(如图 2b 所示), 在一定条件下光照激发产生的热电子能够反向注入到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带能级上, 促进光催化反应的进行。不同金属由于其固有性质不同, 在提高半导体光催化活性的能力上也存在着差异。贵金属如 Pt, Pd, Au 等具有较高的功函数, 可作为优良电子捕获陷阱参与产氢反应。但贵金属的储量有限、成本较高, 近年来一些替代型的非贵金属助催化剂如 Ni, Fe, Bi 等日益受到重视。

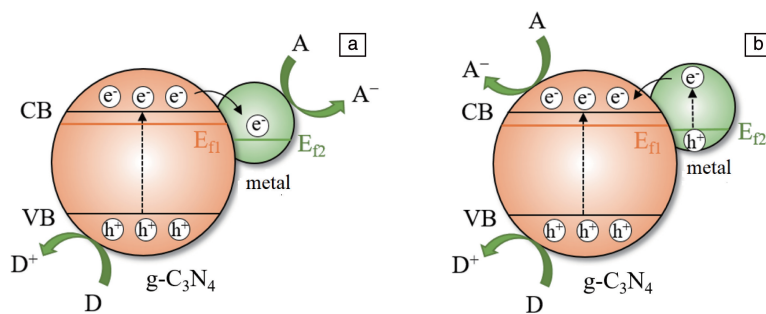


图2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与金属纳米颗粒间光生载流子转移机制: (a) 肖特基结, (b) 表面等离子体共振效应

Fig. 2 The transfer mechanism of photogenerated carriers between $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and metal nanoparticles: (a) the Schottky junction, (b) the surface plasmon resonance

随着合成技术的发展, 金属纳米颗粒的尺寸逐渐缩小到单原子尺度。单原子催化剂可以实现金属原子的最大利用, 极大地增加反应活性位点, 同时, 半导体表面的金属单原子具有独特的不饱和配位环境, 可以提升催化位点的本征活性^[42], 而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 超高的 N 含量以及 N 原子与金属原子良好的配位能力使它成为制备高负载量、高稳定性的单原子催化剂的理想载体, 为开发高效的单原子催化剂提供了全新机遇。例如, Chen 等^[43] 构建了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 负载的 Pt 单原子光催化剂, 实现了高效、稳定地催化 C—C 偶联反应的性能。Jiang 等^[44] 制备了以 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为载体、C 和 N 共配位的 Ag 单原子催化剂, 通过降低激发电荷传输能垒实现了高效的光催化产氢。

2.3.2 非金属助催化剂

过渡金属硫化物、磷化物如 MoS_2 、NiS 和 NiP_x 等由于具有类似金属的电子性质, 也常被用作修饰 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的助催化剂, 其作用机理与金属助催化剂类似: 由于半导体和助催化剂功函数存在差异, 二者在界面处可发生能

带弯曲形成空间电荷层, 从而促进光生载流子的迁移, 抑制电子和空穴发生体相复合。以 MoS_2 为例, 其二维结构边缘具有的丰富的不饱和和配位结构, 提供了大量的活性位点, 使它成为一种高效的光催化助剂。Yuan 等^[45] 将 MoS_2 负载于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 超薄纳米片上, 二者充分接触的 2D/2D 界面有利于光生载流子的快速迁移, 实现了高效的光催化产氢性能(420 nm 处的 AQY 为 6.8%), 优于负载 3% (质量分数) Pt 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。碳材料如石墨烯、碳纳米管、碳量子点等由于具有 $\pi\text{-}\pi$ 共轭结构, 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 有很好的相容性, 也被用于修饰 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。Tong 等^[46] 通过水热和冻干两步法将氧化石墨烯和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片组装成具有三维网状结构的气溶胶, 两者形成的内电场和丰富的电子转移通道使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解甲基橙(methyl orange, MO)和还原 CO_2 性能显著提升(分别是未经修饰 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 7.6 和 2.3 倍)。碳基纳米材料不含金属元素、活性位点丰富、化学稳定性好, 作为非金属物种修饰光催化剂具有很大的发展潜力。

2.4 半导体异质结的构建

高效的光催化过程要求催化剂同时具备良好的光吸收能力,较高的载流子分离效率和氧化还原能力,大的比表面积和充足的表面反应活性位点,以及良好的化学稳定性。 $g-C_3N_4$ 的聚合物特性使它具有高的激子结合能和较低的结晶度,不利于光生载流子的快速分离和迁移,导致其光催化性能很低。将 $g-C_3N_4$ 与其他半导体复合构建半导体-半导体异质结,界面处形成的内电场可以有效促进 $g-C_3N_4$ 异质结体系中的激子解离,加快光生电子和空穴的分离,从而提高光催化体系的效率。而 $g-C_3N_4$ 合适的能带位置和聚合物特殊的柔性结构使它十分适合构筑能带结构匹配、表界面结构可控的半导体异质结,因此,构筑异质结成为当前 $g-C_3N_4$ 基催化剂性能提升的研究热点。

半导体-半导体异质结根据接触形式可分为直接接触半导体异质结和具有电荷传输媒介的半导体异质结两种。

2.4.1 直接接触半导体异质结

根据半导体间光生载流子的转移机制可将直接接触

半导体异质结分为 3 种: I 型、II 型和 Z 型。I 型异质结中的两种半导体 (PS I 和 PS II) 能带结构呈嵌套式分布 (如图 3a 所示),窄带隙材料的价带和导带位置都位于宽带隙材料的禁带中,在光照下光生电子由 PS I 的导带向 PS II 的导带转移,同时空穴由 PS I 的价带向 PS II 的价带转移,由于光生电子和空穴转移速率不同,使光生载流子得到有效分离。II 型异质结在光催化领域的应用最为广泛,其中两种半导体的能带位置交错分布 (如图 3b 所示),导致光生电子和空穴分别转移到两种不同的半导体上,最终在不同的半导体上形成富集,分别驱动还原和氧化反应进行。Z 型异质结体系 (如图 3c 所示) 由两种能带交错的半导体构成,界面处的光生电子由 PS I 的导带转移至 PS II 的价带后与空穴复合被消耗,使 PS II 导带上具有更强还原能力的电子和 PS I 价带上具有更强氧化能力的空穴被保留下来,参与光催化反应。Z 型异质结在大幅促进光生电子-空穴分离的同时,保持了光生载流子的氧化还原能力,近年来成为复合光催化材料发展的重要方向。

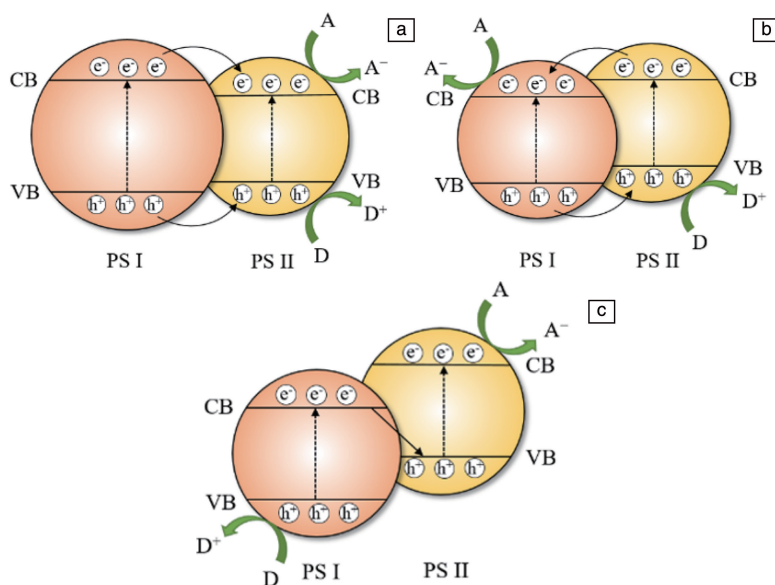


图 3 直接接触半导体异质结中光生载流子的转移机制: (a) I 型异质结, (b) II 型异质结, (c) Z 型异质结

Fig. 3 The transfer mechanisms of photogenerated carriers in semiconductor heterojunction: (a) type I heterojunction, (b) type II heterojunction, (c) type Z heterojunction

半导体的能带匹配关系决定着异质结中载流子的传输机制和氧化还原能力,通过构建能带匹配的半导体异质结,可以实现载流子的定向传输和快速分离,并满足目标反应的热力学要求。 $g-C_3N_4$ 能带位置适中,可以与大多数材料形成有效的异质结体系。在对单一材料能带进行调控的基础上,通过合理选取复合的半导体和导电介质,可以控制界面载流子迁移过程以使催化剂达到最佳性能。例如, Wang 等^[47]通过缺陷工程对 $g-C_3N_4$ 的能带结构进行调控,使它能够在与 $ZnIn_2S_4$ 形成直接接触 Z 型

异质结,该异质结与 I 型异质结相比具有更高的载流子分离效率,实现了高效的光解水产氢性能 (AQY = 18.2%, 420 nm)。作者团队^[48]将无铅卤化物 $CsCu_2I_3$ 钙钛矿和 $g-C_3N_4$ 纳米片复合形成 II 型异质结,该异质结界面处形成了独特的 N—I,可作为光生电子转移的快速通道促进电子-空穴分离,有效促进了催化剂活性的提高。在另一研究中,作者团队^[49]将 $Zn_xCd_{1-x}In_2S_4$ 固溶体附着在超薄 $g-C_3N_4$ 纳米片层上形成 II 型异质结, $Zn_xCd_{1-x}In_2S_4$ 固溶体具有随组成变化而可控的能带。大

接触面和紧密接触的 2D/2D 异质结构可以产生众多的界面电荷转移途径, 显著提高了光生载流子的迁移和分离效率, 在此基础上再通过改变固溶体组分来调控能带, 在无助催化剂的条件下, 该异质结的光催化产氢效率较单一的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 提升了 567.7 倍。

对于异质结光催化材料, 由于光生载流子的分离、迁移和表面反应行为分别在半导体的界面和表面发生, 因此半导体界面的微观结构会直接影响载流子的转移和反应效率, 从而影响催化剂的性能。因此, 在形成异质结时, 需要尽可能增强不同材料间结合的紧密程度, 以降低载流子传输的界面压力, 同时还要暴露尽可能多的高活性表面, 以便活性位点与反应底物有更多的接触, 提高载流子与表面物种发生氧化还原反应的几率。例如, Zhu 等^[50]通过球磨法构筑了磷烯/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 范德瓦尔斯异质结, 二者间形成的紧密、稳定的接触界面实现了电荷的高效分离和转移。Jiang 等^[51]报道了 2D/2D 型六方氮化硼(h-BN)/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结光催化剂, 超薄的异质结构不仅提高了电荷转移效率, 而且暴露了更多的活性位点, 实现了光催化性能的大幅提升。作者团队^[52]在 C 掺杂 TiO_2 空心纳米球(C-TiO_2)的表面原位生长 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 得到了 $\text{C-TiO}_2@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 核壳中空纳米球异质结。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 壳层与 C-TiO_2 之间接触紧密, 减小了相界面的传输阻力, 提高了光生载流子的分离和迁移效率; C-TiO_2 的空心结构提供了丰富的表面活性位点并且能使入射光在空腔内发生多重反射, 增强了催化剂对光的利用率, 加速了表面/界面反应过程。以上两者共同作用促使 $\text{C-TiO}_2@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性得到显著提升。

经过不断探索, 研究人员已经开发出众多性能优良的直接接触型 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 半导体异质结体系。常与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合的半导体材料主要有以下几类。① 简单金属氧化物如 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 和 Cu_2O 等^[53-55]。其中, 由于 TiO_2 合成步骤简单、与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能带结构匹配, 二者构建的异质结是研究最为广泛的复合催化剂体系。② 简单金属硫化物, 如 CdS 、 ZnS 、 WS_2 和 NiS_2 等^[56-59]。以 CdS 为例, 其带隙为 2.4 eV, 可以吸收波长小于或等于 520 nm 的可见光, 因此与 CdS 复合是拓宽 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基光催化体系光吸收范围、提升光催化性能的重要手段, 同时, 二者形成的内电场可以驱动光生空穴从 CdS 转移至 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 有效避免 CdS 发生光腐蚀, 提高其光催化稳定性。③ 多组分金属化合物, 如 BiWO_6 、 BiOCl 、 ZnIn_2S_4 、 SrTiO_3 等^[60-63]。多组分金属化合物与简单金属化合物相比有其独特的优势, 例如, 多金属硫化物具有多变的组成和丰富的空间结构, 为异质结能带构型和表界面的灵活调控提供了可能性。④ MOFs, 如 UiO-66(一种钛基金属有机框架)和 MIL-

125(一种钛基金属有机框架)等^[64, 65]。MOF/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结的构筑是近年来新兴的热点方向, 二者的结合可以耦合 MOF 的有序多孔特性和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 优异的化学稳定性, 实现催化剂整体效能的提升。⑤ 有机半导体, 如聚芴类材料(PFs)等^[66, 67], 这类材料与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 有着相似的属性, 二者可以通过 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用形成紧密的有机半导体异质结。

在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 二元异质结基础上发展起来的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 多元异质结近年来也获得了较大研究进展。多元异质结通常由 3 种或 3 种以上半导体复合而成, 与二元异质结相比, 多元异质结的组成成分、界面结构和载流子传输机制更加复杂, 可以更加全面地集成和优化多种材料的特性, 为新型半导体异质结的设计提供了更多的可能性。Gogoi 等^[68]报道了 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 三元异质结催化剂, 该异质结具有丰富的载流子传输界面, 可以极大地抑制光生电子-空穴的复合, 获得了良好的光催化产氢效率(420 nm 处的 AQY 为 38%)。Obregón 等^[69]设计构建了 $\text{BiPO}_4/\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 三元异质结催化剂, 利用半导体的能带差异实现了光生电子和空穴的逐级传递(光生电子沿 $g\text{-C}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BiPO}_4$ 方向传递, 光生空穴沿 $\text{BiPO}_4 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow g\text{-C}_3\text{N}_4$ 方向传递), 有效提高了载流子分离效率。Dong 等^[70]构筑了具有“双 Z 型”载流子传输机制的 $\text{ZnO}/\text{ZnS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 三元异质结催化剂, 显著促进载流子分离的同时保留了其原有的氧化还原能力, 在光催化分解水产氢和 MB 降解中均表现出良好的性能。作者团队^[71, 72]构建了金属硫化物 $\text{CdS}/\text{WS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和非贵金属 $\text{Mo}_2\text{C}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 三元异质结。对 $\text{CdS}/\text{WS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 来说, 其结构中多种界面($\text{CdS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{WS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{CdS}/\text{WS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$)的共存使得不同载流子传输机制间形成协同作用(图 4), 有效促进了载流子的界面分离和传递效率的提高, 从

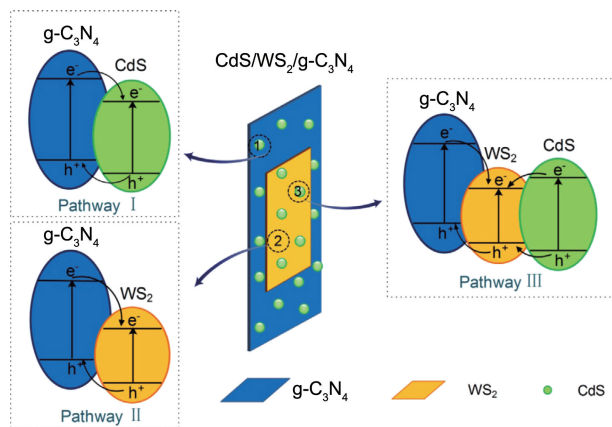


图4 $\text{CdS}/\text{WS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 三元复合催化剂中不同异质结界面上的载流子传输路径^[71]

Fig. 4 The carrier transport paths at different heterojunction interfaces in $\text{CdS}/\text{WS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ternary catalyst^[71]

而提高了催化剂的光催化产氢速率^[71]；而 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{C}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 三元异质结中， Mo_2C 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 间的能级匹配关系构成了 I 型异质结，为光生载流子的分离和迁移提供了驱动力；碳纳米片在 Mo_2C 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 间建立了丰富的载流子高效传输通道，显著加速了电荷的转移，抑制了光生电子-空穴对的复合；同时碳纳米片上均匀镶嵌的碳量子点具有上转换性能，可以增强 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对可见光的吸收，因此，该三元异质结在无助催化剂存在的情况下，可见光照射下的光催化产氢速率较 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 提高了近 260 倍^[72]。

2.4.2 具有电荷传输媒介的半导体异质结

两种半导体形成的异质结在界面处形成能量势垒，从而使载流子的传输受到阻碍。为了克服能量势垒对载流子的影响，可以通过在两种半导体界面处引入电荷传输媒介，促进载流子的界面转移。该策略常用于 Z 型光催化体系的构建，最早的例子可见于 1979 年 Bard 首次提出的液相 Z 型异质结光催化剂^[73]。该催化剂由带有游离的氧化还原离子对（如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 IO_3^-/I^- 等）的两种半导体连接而成（如图 5a 所示），在光照下，具有较正导带的 PS I 的光生电子和具有较负价带的 PS II 的光生空穴和氧化还原离子对发生反应被消耗，而 PS II 导带上的电子和 PS I 价带上的空穴则驱动底物发生反应。离子态 Z 型光催化剂因易发生副反应、存在光屏蔽效应、离子对扩散限制导致电荷转移速率慢等缺点，近年来被固态 Z 型

光催化剂逐渐取代。在固态 Z 型光催化体系中，固态的电子导体作为媒介，使电荷通过界面接触转移，缩短了传输距离，降低了副反应的发生几率。常用的电子导体有 Au, Ag, Pt 等贵金属，或碳纳米管、石墨烯等碳基导电材料，其载流子传输机制分别如图 5b 和 5c 所示。

对于具有导电介体的异质结体系，同样可以从增强导电介体与半导体间的结合紧密程度和增大两者间接触面积两个出发点入手，进一步提高载流子的转移效率。为了形成良好的界面接触，可以通过特定方法使导电介体在半导体表面原位生长，或通过处理半导体使其表面衍生出导电介体，还可以选取合适的前驱体使其一步生成导电介体和半导体共存的异质体系。例如，Bai 等^[74]采取将三聚氰胺和 AgX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 共煅烧的方法制备了 $\text{AgX}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结，同时在 AgX 表面原位衍生出 Ag 纳米颗粒，与 AgX 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形成了紧密的界面接触，光电测试证明 Ag 作为电荷传输媒介有效地提升了光生载流子的分离和转移效率。作者团队^[75]构建了以 Au 纳米颗粒为电荷传输媒介的全固态 Z 型三元异质结空心球 ($\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{C-TiO}_2$)，Z 型体系的形成显著促进了光生电子-空穴对的分离和转移，同时保留了电荷载体的强氧化还原电位；Au 纳米颗粒的表面等离子体共振效应增强了光催化剂的可见光响应；C-TiO₂ 独特的中空结构可以有效提高光源的利用效率。所有因素协同促进了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}/\text{C-TiO}_2$ 纳米空心球在可见光照射下的催化活性。除

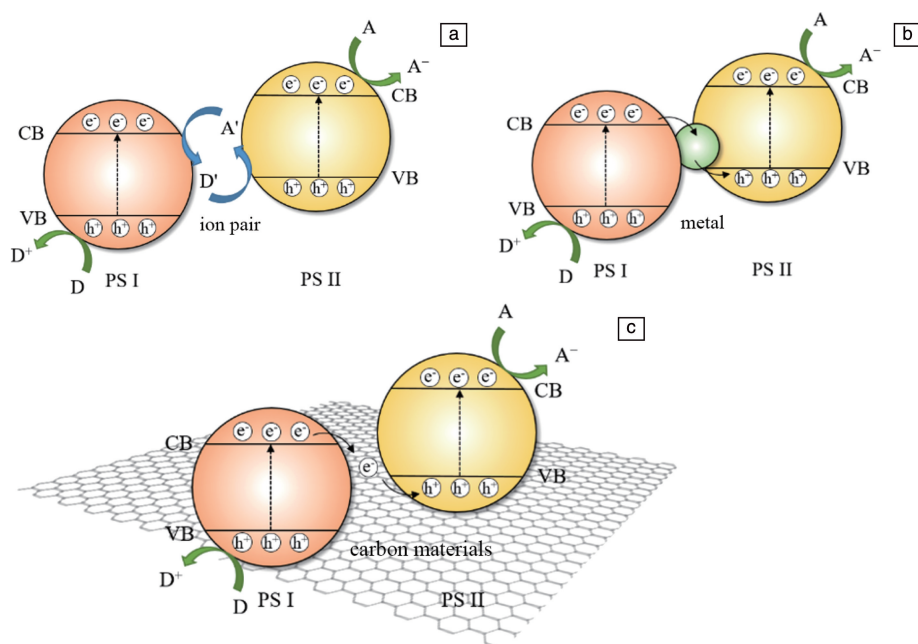


图 5 具有不同电荷传输媒介的半导体异质结中光生载流子转移机制：(a) 氧化还原离子对作为电荷传输媒介，(b) 金属颗粒作为电荷传输媒介，(c) 碳材料（以石墨烯为例）作为电荷传输媒介

Fig. 5 The transfer mechanisms of photogenerated carriers in heterojunctions with charge transport mediums: (a) take redox ions as charge transfer medium, (b) take metal particles as charge transfer medium, (c) take carbon materials (such as graphene) as charge transfer medium

了贵金属之外,一些非贵金属也可以作为良好的电荷传输媒介。Wu 等^[76]通过在 Bi_2MoO_6 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间引入非贵金属 Bi 作为电荷传输的桥梁,形成 Z 型载流子传输机制,实现了吸收光谱的有效拓展和光生载流子的快速分离。

金属与半导体间的“点接触”形成的界面电场作用范围小、电场强度较弱,可以利用二维结构的石墨烯、无定形碳以及具有金属特性的特殊半导体材料(如 1T 相 MoS_2)等作为载流子传输介质,与半导体形成“面接触”以扩大界面电场作用范围,实现更有效的载流子迁移率和更低的电荷重组率。Wu 等^[77]采用三聚氰胺和碳化钛(Ti_3C_2)(一种新型过渡金属碳化物, MXene)作为前驱物,通过一步法获得了具有石墨烯插层的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结体系, Ti_3C_2 同时作为碳源和钛源衍生出的石墨烯和 TiO_2 之间具有良好紧密的接触,可以更好地利用石墨烯的导电特性促进载流子的界面传输。作者团队^[78]通过两步法将金属 1T 相 MoS_2 纳米片夹在 MoO_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间,构建了全固态 Z 型光催化体系 $\text{MoO}_3/1\text{T-MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, 金属 1T 相 MoS_2 在 MoO_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间充当电子媒介,为电荷载流子的迁移建立了高效的通道,而 1T 相 MoS_2 的二维结构使它与半导体形成紧密的“面接触”,大大提高了导电介质与半导体组分间的界面接触面积,扩大了界面电场作用范围,从而实现了光生载流子的快速迁移与分离,实现了该催化体系在可见光照射下产氢速率的显著提升。Jo 等^[79]构建了具有 2D/2D/2D 构型的 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{rGO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的异质结催化剂, rGO 作为导电介质与半导体构成的“面接触”极大地提高了电荷的传输效率,并保证了光的良好透过性,使催化剂实现了稳定高效的 CO_2 还原过程。此外,具有 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 可变价态的 Fe_3O_4 也被证实能够作为导电介质促进载流子在 CdS 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间的转移^[80]。

2.5 半导体同质结的构建

尽管构建异质结策略已被广泛应用于光催化剂的性能改善,然而,两种不同半导体界面处的晶格畸变可能导致潜在的电荷复合和相分离,从而降低催化剂的效率^[81]。因此,基于同质结的光催化剂进入了研究视野。一般而言,将具有不同带边位置但化学组成相同或相似的同类半导体材料所形成的结构称为同质结,其能带变化可能源于不同的掺杂水平、晶相、暴露晶面以及不同的微观结构。相比于异质结,同质结在光催化反应中表现出更多的优势:一方面,因不同带边位置产生的内建电场,同质结基光催化剂可以延续异质结基光催化剂在电荷分离方面的优点;另一方面,组成异质结的半导体具有不同的晶格结构常数和原子热膨胀系数,界面处的晶格畸变和晶界导致的光生载流子复合中心无法忽略,

而同质结由化学组成近乎相同的半导体组成,其连续的能带键合可以消除界面处的晶格失配,从而阻碍光生载流子的复合,有望实现更有效的电荷分离和更优异的光催化活性^[82, 83]。例如, Tan 等^[84]以氨基脲和三聚氰胺为前驱体,采用模板-煅烧法合成了介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /纳米片 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 同质结,紧密接触的层状结构和介孔的存在促进了活性物种的扩散,并增加了其外部反应活性位点的数量,提升了催化剂的光催化产氢活性。作者团队^[85]通过原位生成的方法将具有三嗪结构单元的碳氮化合物装饰在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上,形成界面接触紧密的同质结构,降低了界面电荷转移电阻。同时,碳氮化合物在光催化过程中可以作为电荷受体,从 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上收集光生电子,加速光生电子的迁移和分离。该同质结光催化剂的析氢速率为 $12.47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 4 倍。Zhang 等^[86]通过打破原始氮化碳层内和层间对称性,将横向氮化碳同质结与纵向范德华力氮化碳同质结集成到一起,形成串联的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。层内同质结中的横向内电场(Lateral IEF)加速了电荷载流子的分离和迁移,而范德华力同质结中额外的纵向内电场(Vertical IEF)使更多的热电子聚集在光催化剂表面进行还原反应(图 6)。串联 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 同质结的光解水产氢速率是平面同质结的 3.5 倍,是原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 6.3 倍。

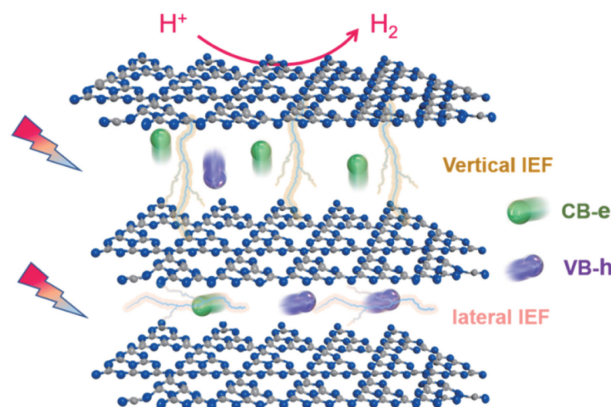


图6 具有串联导向内电场的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 同质结在光催化分解水中的反应机理^[86]

Fig. 6 Reaction mechanism of series-directed internal electrical fields (IEFs) in tandem- C_3N_4 for photocatalytic water splitting^[86]

目前,基于各种形貌、晶型、p-n 结等体系的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 同质结已被广泛研究和应用于光催化分解水产氢和有机物降解等领域^[87-90],其独特的机理和优异的性能吸引了越来越多的目光,逐渐成为当前的研究热点。

3 石墨相氮化碳的光催化应用

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及其相应的复合材料具有合适的能带结构、

一定的可见光响应、绿色友好、成本低廉等优势,成为光催化领域的研究热点。研究表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及其复合材料在光催化分解水制氢、降解有机污染物、还原 CO_2 制备燃料和有机合成等方面均展示出优异的性能。

3.1 光催化分解水产氢

利用光催化剂分解水制氢可以将太阳能直接转化为氢能,被认为是生产清洁能源的重要技术路线,具有广阔的前景。为了实现水分解,催化剂的导带位置必须比 H^+/H_2 (0 eV *vs.* NHE) 的还原电位更负,价带位置必须比 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (1.23 eV *vs.* NHE) 的氧化电位更正。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带和价带位置分别为 -1.4 和 1.3 eV,具有适当的氧化还原反应能力。此外, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙约为 2.7 eV,超过了光照下水分解的自由能 (1.23 eV)。因此, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在光照激发产生的激发态电子可以将 H^+ 还原为 H_2 ,产生的空穴可以将 OH^- 氧化生成 O_2 ,具有分解水制取 H_2 和 O_2 的能力。但原始的体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有可见光吸收能力有限、比表面积小、活性位点少等缺点,其催化性能受到限制。因此,科研人员通过对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行修饰改性或是和其他半导体形成复合材料来提升其光解水产氢性能。例如, Yu 等^[91]使用有机共轭聚合物修饰 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,其光催化产氢速率达到 $13.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,并在 520 nm 处实现了 27.3% 的表观量子效率;在连续 3 次累积 30 h 的产氢循环后,其性能和结构均没有明显变化,证实了该聚合物体系具有良好的稳定性。作者团队^[92]采用原位生长的方法将助催化剂 Cu_2MoS_4 空心球均匀附着在超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上形成异质结,该催化剂在可见光照射下的光催化产氢速率达到 $2.17 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,并且在 4 个循环后,析氢性能和催化剂结构都没有明显变化,证明了 Cu_2MoS_4 的修饰对催化剂稳定性的贡献。在另一项研究中,作者团队^[93]通过静电自组装方法将钴卟啉金属有机骨架装饰在酸化的硼掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上形成异质结,其光催化产氢速率高达 $33.47 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,且 4 个循环后产氢性能没有任何变化,表明该催化剂具有优异的稳定性。上述研究工作均为基于牺牲剂存在下的产氢半反应,近期 Liu 等^[94]将碳量子点负载的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 用于光催化全分解水,反应的表观量子效率为 16% ((420 ± 20) nm 波长),光能-氢能转换效率达到 2%,且在超过 200 d 的 200 次循环使用中保持了较高的产氢速率和产氧速率。

虽然近年来研究者在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 应用于光解水制氢领域取得了一系列实质性进展,光催化产氢效率不断向产业化目标接近,但大多数反应仍依赖于 Pt 等贵金属助催化剂或以牺牲电子供体为代价,反应成本高,实际应用效益低。因此,设计构建非贵金属负载的全分解水光催化反应体系仍具有很大的发展空间。

3.2 光催化降解污染物

光催化降解污染物是通过在光照下催化降解有机污染物或重金属离子达到去除污染物的目的。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带位置 (-1.4 eV) 高于超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 的产生电位 ($\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$, -0.33 eV *vs.* NHE)^[95],产生的光生电子可以将污水中溶解的 O_2 还原为具有强氧化性的 $\cdot\text{O}_2^-$ 。生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 可以与电子反应形成 H_2O_2 ,之后 H_2O_2 再与电子反应生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,同时结合 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中光生载流子行为和激子的共振能量转移,可以产生单线态氧 $^1\text{O}_2$ ^[96]。这些活性物种 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 可以参与有机污染物、抗生素、有机化合物的降解。同时空穴主导的氧化途径也可以对一些细菌进行灭活。将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 经过改性或者其他半导体形成复合材料后,其性能可以进一步提升。例如, Huang 等^[97]开发了一种 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合水溶胶光催化剂,并采用分散液喷涂法将该催化剂应用在路面上,实验结果表明,在早上 (7:00~10:00) 和下午 (17:00~19:00) 太阳辐射最弱的时间段,该段路面来源于汽车尾气的 NO 的去除率达到 70.7%。实验证明,该复合材料的光催化活性在 3 次循环后保持不变,具有优异的稳定性。Zhou 等^[98]用水热法合成了 $\text{Cu}_{2-x}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂,该催化剂在可见光至近红外光区波段 (400~780 nm) 照射下,对左氧氟沙星抗生素 ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液) 在 60 min 内降解率高达 100%,在使用 6 次后,降解率依然在 90% 以上,证明了其良好的可重复使用性。此外,近年来光催化降解污染物耦合光催化产氢的同步技术得到了发展, Zhao 等^[99]采用 $\text{Sb}_2\text{MoO}_6/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂,利用 RhB 作为消除空穴的电子给体,实现了同时降解污染物和增强制氢的双重目标,且多次循环后,该复合光催化剂对污染物的降解率和产氢性能均没有明显降低。

光催化技术在环保领域的一些研究成果已实现产业化或试点推广,如光催化外墙自清洁涂料、光催化空气净化器等,但这些技术主要采用 TiO_2 为光催化剂,以 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为主体材料的工程技术还有待成熟,主要原因在于有关其反应机理、操作变量对降解效率的影响,以及反应器件参数优化等方面的研究还不够深入。鉴于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对多种污染物具有优异的降解能力,随着后续研究的推进, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 有望在环境催化领域发挥越来越重要的作用。

3.3 光催化 CO_2 还原

稳定控制大气中 CO_2 的总量是应对气候危机的重要研究课题。在太阳光驱动下,使用光催化剂在温和的反应条件 (通常为常温和常压) 下,将 CO_2 催化转化为可再生的碳氢燃料 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{碳氢化合物} + \text{O}_2$),实现碳的

循环利用,是最理想的 CO_2 转化和利用方案。光催化 CO_2 还原过程具有极其复杂的反应机理和途径,涉及质子辅助的多电子还原过程,具有较高的势垒和复杂的活化机制。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带位置为 -1.4 eV ,产生的光生电子可以将 CO_2 还原为各种产物,如 HCOOH (-0.61 eV vs. NHE), CO (-0.53 eV vs. NHE), HCHO (-0.48 eV vs. NHE), CH_3OH (-0.38 eV vs. NHE), 以及 CH_4 (-0.24 eV vs. NHE)^[39]。此外,催化剂本身对 CO_2 的吸附能力也是影响其催化性能的因素之一。因此,研究人员制备了一系列改性的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂以实现 CO_2 的高效选择性还原。例如, Yang 等^[100] 构建了 Cu 单原子负载的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂,通过改变合成条件,可以调节 Cu 原子在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的配位结构,实现高选择性的 CH_3OH 生成率 ($4.2\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$),且在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下连续 5 次循环后, CH_3OH 的产率没有变化。Wang 等^[101] 制备了钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ @ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 核壳结构复合光催化剂,通过调控催化剂表面活性位点和异质结结构实现从高选择性产 CO 到产 CH_4 的转变,且循环反应 12 h 后,光催化性能和结构均没有明显变化,经过和之前同类型的研究工作比较,他们认为核壳结构是其良好稳定性的关键因素。Li 等^[102] 通过融合异步析晶和静电自组装策略制备了结晶三嗪/七嗪(TCN/HCN)同质结,得益于同质结界面处的 S 型电荷传输机制,该催化剂在 CO_2 光还原生成 CO 和 CH_4 方面表现出了显著增强的活性。经过 3 次循环后,其催化性能略微下降,因此,作为一种新的改性方式,同质结催化剂的稳定性还需要不断探索和改进。然而,关于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化还原 CO_2 的反应机理尚不够明确,反应所需的高活化能及低选择性限制了该技术的产业化应用。随着表征手段与理论计算的不断发展,继续研发高效 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基催化剂对光催化还原 CO_2 具有重要的意义。

3.4 光催化有机合成

传统的有机合成通常步骤繁琐,而且常使用腐蚀性或毒性较大的强氧化剂如 Cl_2 、 ClO^- 、 Cr(IV) 等,或将 CO 和 H_2 等危险气体作为还原剂,在高温和高压下开展反应。光催化有机合成在温和的条件下即可进行,可避免使用强氧化剂和危险的还原剂,是一种绿色、节能的技术手段;光化学激发的反应历程通常更短,从而降低了副反应的发生几率和副产物的占比,可以实现对某种目标产物的高选择性。因此,光催化有机合成是当前最具潜力的绿色有机化学技术。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 兼具独特的半导体能带结构和聚合物的材料特性,且耐酸、耐碱、耐光腐蚀,对各种亲核、亲电试剂及自由基活性物种都可以保持良好的化学稳定性。这些优势使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 非常适合作为有机合成的光催化剂。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 已被报道应用于多种有机

合成反应,包括醇、苯、胺等的氧化,烯烃、炔烃等的还原, C—C 键的形成, C—O 键的形成及环化反应等。例如,2010 年 Su 等^[103] 使用介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{mpg-C}_3\text{N}_4$) 作为催化剂,在可见光下利用 O_2 产生活性 $\cdot\text{OOH}$ 实现高选择性催化氧化芳香醇生成相应的醛/酮。使用过的 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 用乙醇洗涤并干燥后用新的反应物混合物重新测试其催化活性,在连续 4 次实验中观察到催化剂逐渐失活,4 次实验后约三分之一的活性损失。然而,通过简单的 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 洗涤后, $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 的活性就可以完全恢复。2016 年, Nadagouda 等^[104] 使用 $\text{Fe@ g-C}_3\text{N}_4$ 作为光催化剂,水合肼作为氢源,在可见光下实现了催化还原烯烃和炔烃。该体系避免了高压加氢造成的风险,能耗低且产率高。循环性能研究表明, $\text{Fe@ g-C}_3\text{N}_4$ 可以循环使用至少 10 次而不失去活性。2021 年,作者团队^[105] 基于空间限域和流动化学耦合效应原理,将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米管阵列自支撑膜的管内腔作为微型反应器,研究了连续流动体系中的光催化有机转化反应,在不改变催化剂组成的情况下,利用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米管的限域孔道,实现了苄胺氧化偶联制备亚胺反应效率的有效提升。经过 4 次循环后,该催化体系的活性依然保持不变,证实了其可靠性和稳定性。

大量的证据表明^[106],在有机合成领域中, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是非常有效的光催化剂,且应用范围广泛。与染料、金属配合物或无机半导体相比, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的氧化还原性能可以通过分子结构设计进行调控,从而在温和的条件下实现高产率的反应过程。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的高热、化学稳定性也凸显出其工业应用潜力。未来随着进一步构筑高效的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基光催化剂、拓展可见光驱动的有机合成反应类型、揭示光化学反应过程机理,有望为绿色有机合成化学开辟一片新天地。

4 结 语

非金属聚合物半导体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 因其独特的电子结构和良好的稳定性受到了广泛的关注。然而,原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在比表面积小、反应活性位点少、光吸收能力有限、光生载流子复合速率快等缺点,即使通过改变前驱体或是合成策略,所得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 仍然不能满足需求,极大地限制了它在光催化领域的大规模应用。基于此,研究人员围绕 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备方法-组成和结构-性能调控等方面开展了大量的研究工作,通过分子结构调控、微观结构优化、助催化剂负载、半导体异质/同质结的构建等一系列改性方法来提升其光催化活性,拓展了其在光催化分解水制氢、光催化 CO_2 还原、光催化有机合成和污染物降解等方面的应用。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的应用潜力十分巨大,

但仍面临着一些挑战: ① 需开发具有更高光活性范围的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料, 目前 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基材料的吸收范围多集中在可见光区域, 将它拓展到近红外甚至红外区域是一个必然趋势; ② $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在光催化产氧和光催化全分解水方面的性能有待提高, 目前大部分光催化产氢反应体系皆为牺牲剂(电子给体)存在下的分解水半反应, 需要以牺牲电子给体的化学能为代价, 反应成本高, 在实际应用中不具有竞争力; ③ 需要进一步研究 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基材料的光催化反应动力学, 探索 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 不同的合成和修饰策略对活性位点及活性效率的影响, 以实现对目标分子的高选择性和高效活化作用, 提升 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基材料的催化效率; ④ 需进一步研究反应路径和反应活性机理, 加深对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基材料光催化机理的全面认识。相信经过研究人员的不懈努力, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基材料将在能源和环境光催化领域大放异彩。

参考文献 References

- [1] ZHENG Y, LIN L, WANG B, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54(44): 12868–12884.
- [2] SHE X, WU J, ZHONG J, *et al.* *Nano Energy*[J], 2016, 27: 138–146.
- [3] SHI J W, ZOU Y J, CHENG L H, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 378: 122161.
- [4] RUAN X, CUI X, JIA G, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 428: 132579.
- [5] ZHU Y, FENG Y, CHEN S, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2020, 8: 25626.
- [6] WANG H, ZHANG X, XIE Y. *Materials Today*[J], 2018, 23: 72–86.
- [7] ZHANG D, HE W, YE J, *et al.* *Small*[J], 2021, 17(13): 2005149.
- [8] LI M, ENVELOPE J S P, ENVELOPE G C P, *et al.* *Advanced Powder Materials*[J], 2022, 1(3): 100032.
- [9] LIANG D, HUANG Y, WU F, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 487: 322–334.
- [10] WEN J, WANG G, HAO P, *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J], 2022, 5: 13659–13670.
- [11] XING J, WANG N, LI X, *et al.* *Journal of Environmental Chemical Engineering*[J], 2022, 10(6): 108782.
- [12] FANG B, XING Z, SUN D, *et al.* *Advanced Powder Materials*[J], 2022, 1(2): 100021.
- [13] ONG W J, TAN L L, NG Y H, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2016, 116(12): 7159–7329.
- [14] ZHANG J S, CHEN X F, TAKANABE K, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2010, 49(2): 441–444.
- [15] ZHANG J S, ZHANG G G, CHEN X F, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2012, 51(13): 3183–3187.
- [16] ZHANG J S, ZHANG M W, LIN S, *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 2014, 310: 24–30.
- [17] ZHENG H R, ZHANG J S, WANG X C, *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2012, 28(10): 2336–2342.
- [18] DU Z X, AN W X, LUO S H, *et al.* *New Journal of Chemistry*[J], 2023, 47: 11986–11995.
- [19] WANG Y Y, ZHANG Y W, ZHAO S, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2019, 248: 44–53.
- [20] ZHAO S, LIU Y, WANG Y, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 447: 137436.
- [21] ZHAO D M, WANG Y Q, DONG C L, *et al.* *Nature Energy*[J], 2021, 6: 388–397.
- [22] JIA X W, LI Y F, LIU X C, *et al.* *Catalysis Science & Technology* [J], 2022, 12: 5136–5142.
- [23] ZHAO J, MA L, WANG H, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2015, 332: 625–630.
- [24] XU Y, FAN M, YANG W, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2021, 33(39): 2101455.
- [25] WANG X, WU L, WANG Z, *et al.* *Solar RRL* [J], 2019, 3: 1800298.
- [26] KUMAR A, RAIZADA P, HOSSEINI-BANDEGHARAEI A, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2021, 9: 111–153.
- [27] LIANG Q, LI Z, HUANG Z H, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2015, 25(44): 6885–6892.
- [28] YU H J, SHI R, ZHAO Y X, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(16): 1605148.
- [29] BARMAN S, SADHUKHAN M. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(41): 21832–21837.
- [30] ZHENG C, QIU X Y, HAN J Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(45): 42243–42249.
- [31] ZHENG Y, LIN L H, YE X J, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53(44): 11926–11930.
- [32] XU F, YAO Q, ZHANG Y, *et al.* *New Journal of Chemistry* [J], 2022, 46: 4654–4665.
- [33] CHEN L, MAIGBAY M A, LI M, *et al.* *Advanced Powder Materials* [J], 2024, 3(1): 100150.
- [34] YANG S, GONG Y, ZHANG J, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2013, 25(17): 2452–2456.
- [35] SONG X, WANG M, LIU W, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2022, 577: 151810.
- [36] FAN Q J, LIU J J, YU Y C, *et al.* *RSC Advances* [J], 2014, 4(106): 61877–61883.
- [37] LUO W J, CHEN X J, WEI Z, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2019, 255: 117761.
- [38] CHEN X J, SHI R, CHEN Q, *et al.* *Nano Energy*[J], 2019, 59: 644–650.
- [39] DONG J, ZHANG Y, HUSSAIN M I, *et al.* *Nanomaterials*[J], 2022, 12(1): 121.
- [40] KHAMRAI J, GHOSH I, SAVATEEV A, *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2020, 10(6): 3526–3532.

- [41] WU W B, RUAN Z H, LI J Z, *et al.* Nano-Micro Letters[J], 2019, 11: 10.
- [42] WANG B, CAI H R, SHEN S H. Small Methods [J], 2019, 3 (9): 1800447.
- [43] CHEN Z P, VOROBYEVA E, MITCHELL S, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2018, 13(8): 702–707.
- [44] JIANG X H, ZHANG L S, LIU H Y, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2020, 59(51): 23112–23116.
- [45] YUAN Y J, SHEN Z, WU S, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 246: 120–128.
- [46] TONG Z W, YANG D, SHI J F, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2015, 7(46): 25693–25701.
- [47] WANG M Y, HUANG S S, PANG X, *et al.* Sustainable Energy & Fuels[J], 2019, 3(12): 3422–3429.
- [48] LV Y, MA D, YANG C, *et al.* Separation and Purification technology [J], 2023, 316: 123813.
- [49] ZOU Y J, SHI J W, SUN L W, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2019, 378: 122192.
- [50] ZHU B C, GUO W W, RAN J R, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(25): 1800128.
- [51] JIANG L B, YUAN X Z, ZENG G M, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2018, 221: 715–725.
- [52] ZOU Y J, SHI J W, MA D D, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2017, 322: 435–444.
- [53] YAN J Q, LI P, BIAN H, *et al.* Sustainable Energy & Fuels[J], 2017, 1(1): 95–102.
- [54] LIU D, ZHANG S, WANG J M, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(31): 27913–27923.
- [55] LIU L, QI Y, HU J, *et al.* Applied Surface Science[J], 2015, 351: 1146–1154.
- [56] ZHANG J Y, WANG Y H, JIN J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2013, 5(20): 10317–10324.
- [57] WANG Q, SHI Y, DU Z, *et al.* European Journal of Inorganic Chemistry[J], 2015, 2015(24): 4108–4115.
- [58] AKPLE M S, LOW J, WAGEH S, *et al.* Applied Surface Science[J], 2015, 358: 196–203.
- [59] XUE F, LIU M, CHENG C, *et al.* ChemCatChem[J], 2018, 10(23): 5441–5448.
- [60] YIN W, BAI S, ZHONG Y, *et al.* ChemNanoMat[J], 2016, 2(7): 732–738.
- [61] WANG X J, WANG Q, LI F T, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2013, 234: 361–371.
- [62] LIN B, LI H, AN H, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2018, 220: 542–552.
- [63] KONSTAS P S, KONSTANTINOI I, PETRAKIS D, *et al.* Catalysts [J], 2018, 8(11): 554.
- [64] WANG R, GU L, ZHOU J, *et al.* Advanced Materials Interfaces[J], 2015, 2(10): 1500037.
- [65] WANG H, YUAN X, WU Y, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2015, 174–175: 445–454.
- [66] YAN H J, HUANG Y. Chemical Communications [J], 2011, 47: 4168–4170.
- [67] BAO H, CHEN X, YUAN R, *et al.* RSC Advance[J], 2021, 11: 32671–32679.
- [68] GOGOI G, KEENE S, PATRA A S, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(5): 6718–6729.
- [69] OBREGÓN S, ZHANG Y F, COLÓN G. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2016, 184: 96–103.
- [70] DONG Z F, WU Y, THIRUGNANAM N, *et al.* Applied Surface Science[J], 2018, 430: 293–300.
- [71] ZOU Y J, SHI J W, MA D D, *et al.* ChemSusChem[J], 2018, 11: 1187–1197.
- [72] ZOU Y J, MA D D, SUN D K, *et al.* Applied Surface Science[J], 2019, 473: 91–101.
- [73] BARD A J. Journal of Photochemistry[J], 1979, 10(1): 59–75.
- [74] BAI C P, BI J C, WU J B, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(39): 21397–21405.
- [75] ZOU Y J, SHI J W, MA D D, *et al.* ChemCatChem[J], 2017, 9 (19): 3752–3761.
- [76] WU Y H, SONG M T, CHAI Z L, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2020, 8(20): 7710–7720.
- [77] WU Z B, LIANG Y S, YUAN X Z, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 394: 124921.
- [78] SHI J W, ZOU Y J, MA D D, *et al.* Nanoscale[J], 2018, 10: 9292–9303.
- [79] JO W K, KUMAR S, ESLAVA S, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2018, 239: 586–598.
- [80] ZHU Z, HUO P W, LU Z Y, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2018, 331: 615–625.
- [81] YANG K, LI X, YU C, *et al.* Chinese Journal of Catalysis[J], 2019, 40: 796–818.
- [82] PHANG S J, WONG V L, TAN L L, *et al.* Applied Materials Today [J], 2020, 20: 100741.
- [83] GUAN X, ZONG S, SHEN S. Nano Research[J], 2022, 15: 10171–10184.
- [84] TAN S Y, XING Z P, ZHANG J Q, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(41): 25969–25979.
- [85] LV Y X, MA D D, SONG K L, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2023, 11: 800–808.
- [86] ZHANG J Q, TAN X J, SHI L, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2023, 333: 122781.
- [87] BA G, LIANG Z, LI H, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2019, 253: 359–368.
- [88] LIU Z, WANG G, CHEN H S, *et al.* Chemical Communications[J], 2018, 54: 4720–4723.
- [89] YE B Y, HAN X X, YAN M D, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2017, 507: 209–216.
- [90] CAO J, PAN C, DING Y, *et al.* Journal of Environmental Chemical

- Engineering[J], 2019, 7(2): 102984.
- [91] YU F T, WANG Z Q, ZHANG S C, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(47): 1804512.
- [92] ZOU Y J, SHI J W, MA D D, *et al.* Catalysis Science & Technology [J], 2018, 8: 883–893.
- [93] PU Z, XIAO B, MAO S, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2022, 628: 477–487.
- [94] LIU J, LIU Y, LIU N Y, *et al.* Science[J], 2015, 347(6225): 970–974.
- [95] WANG S, HE F, ZHAO X, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2019, 257: 117931.
- [96] WANG H, ZHANG X, XIE Y. Materials Today [J], 2019, 23: 72–86.
- [97] HUANG Y, ZHANG J, WANG Z Y, *et al.* Solar RRL[J], 2020, 4 (8): 2000170.
- [98] ZHOU L, LIU Z G, GUAN Z P, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 263: 118326.
- [99] ZHAO Y, SHI H X, YANG D Y, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2020, 124(25): 13771–13778.
- [100] YANG T, MAO X, ZHANG Y, *et al.* Nature Communications [J], 2021, 12: 6022.
- [101] WANG Y Y, HUANG H L, ZHANG Z Z, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2021, 282: 119570.
- [102] LI F, YUE X, LIAO Y, *et al.* Nature Communications [J], 2023, 14: 3901.
- [103] SU F Z, MATHEW S C, LIPNER G, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2010, 132(46): 16299–16301.
- [104] BAIG R B N, VERMA S, VARMA R S, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2016, 4(3): 1661–1664.
- [105] ZOU Y J, XIAO K, QIN Q, *et al.* ACS Nano[J], 2012, 15: 6551–6561.
- [106] SAVATEEV A, ANTONIETTI M. ACS Catalysis[J], 2018, 8(10): 9790–9808.

(编辑 吴 锐)