

改性氮化碳用于光催化 CO₂ 还原的研究进展

路心怡^{1,2}, 刘 喆^{1,2}, 辛 闻^{1,2}, 李金英³, 杨春维^{1,2}

(1. 吉林师范大学 吉林省新污染物识别与控制重点实验室, 吉林 四平 136000; 2. 吉林师范大学 吉林省高校环境材料与污染控制重点实验室, 吉林 四平 136000; 3. 吉林师范大学 物理学院, 吉林 四平 136000)

摘要: 利用太阳能驱动氮化碳(g-C₃N₄)光催化还原 CO₂ 生成燃料和高附加值化学品的研究备受关注, 已成为助力实现“碳中和”目标的可行策略之一。但该技术存在光生载流子复合率高、CO₂ 活化难等技术瓶颈。从 g-C₃N₄ 光催化 CO₂ 还原机理出发, 探究 g-C₃N₄ 的制备与改性策略或成为该技术突破瓶颈的关键。目前可行且具有应用推广前景的改性策略主要包括以下 3 类: 元素掺杂, 可调控催化剂能带结构, 拓宽光能利用范围; 异质结构建, 强化光生载流子转移, 提高光生电子利用率; 微纳尺度形貌设计, 增大比表面积和活性位点数量, 提升 CO₂ 活化和反应效率。通过调研分析和综合评估发现, 催化剂多尺度协同改性、产物选择性精准调控及材料稳定性增强等策略的协同优化可有效提升 g-C₃N₄ 基光催化剂的催化性能。

关键词: 光催化; 氮化碳; 改性策略; CO₂ 还原

中图分类号: TK91; O643.32

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2026)04-011-11

Research progress on modified carbon nitride for photocatalytic CO₂ reduction

LU Xinyi^{1,2}, LIU Zhe^{1,2}, XIN Wen^{1,2}, LI Jinying³, YANG Chunwei^{1,2}

(1. Jilin Provincial Key Laboratory of Emerging Contaminants Identification and Control, Jilin Normal University, Siping 136000, Jilin, China; 2. Key Laboratory of Environmental Materials and Pollution Control, the Education Department of Jilin Province, Jilin Normal University, Siping 136000, Jilin, China; 3. College of Physics, Jilin Normal University, Siping 136000, Jilin, China)

Abstract: The research on solar-driven photocatalytic CO₂ reduction to fuels and high-value-added chemicals over graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) has attracted significant attention, emerging as a feasible strategy to facilitate achievement of the “carbon neutrality” goals. However, this technology still faces technical challenges, such as rapid recombination of photogenerated charge carriers and difficulties in CO₂ activation. Understanding the mechanistic fundamentals of photocatalytic CO₂ over g-C₃N₄ reduction is essential, and exploring synthesis and modification strategies for g-C₃N₄ may hold the key to addressing these limitations. Currently, practical and promising modification strategies mainly include the following three categories: Elemental doping to tailor the electronic band structure of the catalyst and extend the light absorption range; Construction of heterojunctions to facilitate the separation and migration of photogenerated carriers and enhance the utilization efficiency of electrons; Micro/nano-structural morphology engineering to increase the specific surface area and expose more active sites, thereby improving CO₂ adsorption/activation and reaction kinetics. Based on literature survey and comprehensive analysis, it is found that the synergistic multi-scale modification of catalysts, precise regulation of product distribution, and enhancement of material stability collectively contribute to a more significant improvement in the catalytic performance of g-C₃N₄-based photocatalysts.

Keywords: photocatalysis; carbon nitride; modification strategies; CO₂ reduction

随着全球能源需求的持续增长, 化石燃料的过度消耗导致 CO₂ 等温室气体排放量激增, 加剧了温室效应^[1]。为实现“双碳”目标, 开发高效、可持续的 CO₂ 转化技术至关重要^[2]。其中, 光催化 CO₂ 还原技

术因其绿色、低能耗的特性备受关注^[3]。该技术利用半导体光催化剂(如氮化碳(g-C₃N₄)、TiO₂等)吸收太阳能, 激发产生电子(e⁻)-空穴(h⁺)对, e⁻和 h⁺转移到表面, 随后发生 CO₂ 光还原的氧化还原反应^[4],

收稿日期: 2025-06-06; 修回日期: 2025-07-13。

基金项目: 吉林省教育厅项目(JJKH20240566CY); 吉林省科技厅项目(YDZJ202401579ZYTS, 2023101213JC)。

第一作者: 路心怡(2001—), 硕士研究生, 研究方向为环境友好材料开发, E-mail: 2359555658@qq.com。

通信作者: 杨春维(1976—), 博士, 教授, 研究方向为水污染控制, E-mail: chunwei_yang@jlnu.edu.cn。

生成 CH_4 、 CH_3OH 和 CO 等太阳能燃料^[5-6]。这一过程不仅能减小大气中 CO_2 浓度,助力实现“碳中和”目标,还可将 CO_2 转化为高附加值化学品,推动能源结构转型。

目前光催化 CO_2 还原技术的研究主要集中在开发高效半导体光催化剂,如改性 TiO_2 、金属硫化物和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 等。由于 CO_2 还原反应活化能高、光生载流子复合快速,高效光催化转化 CO_2 仍然是一个挑战^[7-8]。因此,开发能够实现 CO_2 高效活化和电荷分离的光催化剂对于推动 CO_2 光还原技术至关重要。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有较窄的带隙以及可见光响应性和高化学稳定性^[9],并且也是一种环保、低成本的非金属半导体材料^[10],适用于光催化 CO_2 还原。2009年,

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 首次应用于光催化制氢^[11],目前已成为该领域的研究热点,为其在光催化 CO_2 还原领域的应用奠定了基础^[12]。现已探究了热缩聚法、微波辅助法等多种方法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。然而,单独以 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为催化剂时,光催化效率较低。通过元素掺杂(如引入 N 空位可使 CO 产率较引入前提升15倍^[13])和构建异质结(与 AgInS_2 构建异质结后 CO 产率明显提升^[14])等改性方法,可显著提升其催化性能。但 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 仍存在吸收光谱范围有限、载流子复合速率快、比表面积小和导电性差等问题^[15],严重制约了其推广应用。因此,深入研究其改性策略并揭示催化机制,对开发高效光催化体系具有重要意义。常见的光催化 CO_2 还原催化剂见表1。

表1 常见的光催化 CO_2 还原催化剂

Table 1 Common catalysts for photocatalytic CO_2 reduction

光催化剂	带隙 /eV	光响应波长范围 /nm	是否具有化学稳定性	参考文献
TiO_2	3.0~3.2	< 387(紫外)	是	[16]
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	2.75	< 460(紫外-可见光)	是	[17]
CdS	2.42	< 520(紫外-可见光)	否	[18]
ZnO	3.12	< 400(紫外)	是	[19]
BiVO_4	2.5	< 496(紫外-可见光)	是	[20]
MOFs	1.85~3.40	400~1000(可见光)	否	[21]
黑磷	0.3~2.0	620~4133(近红外-可见)	否	[22]

本研究首先总结 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化 CO_2 还原机理、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备方法,然后系统比较和评估掺杂、复合和形貌调控等改性策略的机制和效果,最后提出 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化 CO_2 还原合理的改性策略,同时对该研究领域未来的发展方向进行展望。本综述全景导览图见图1。

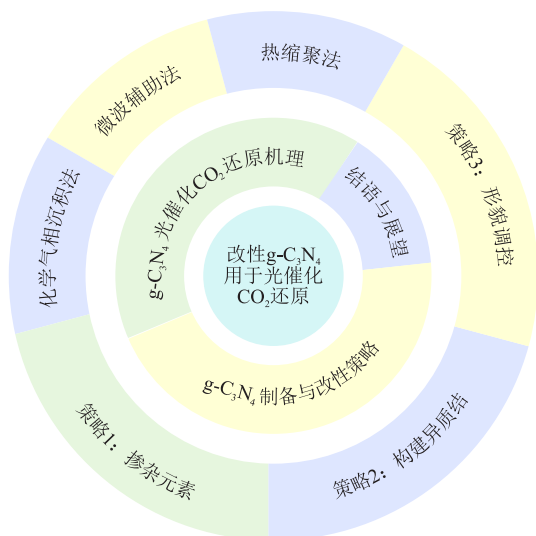
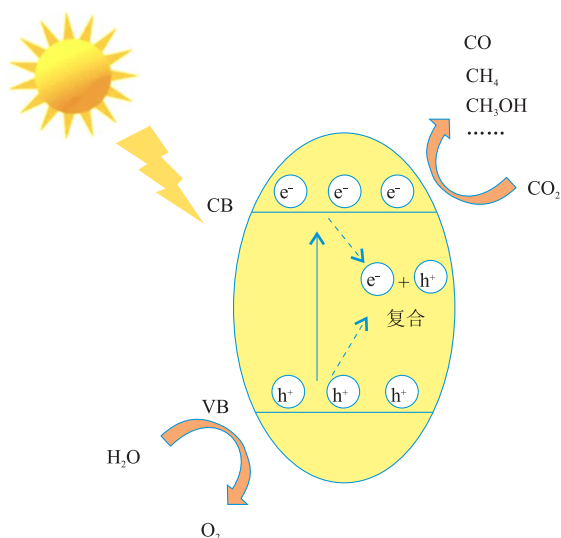


图1 本综述全景导览图

Fig. 1 Comprehensive overview map of this review

1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化 CO_2 还原机理

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化 CO_2 还原机理涉及多个关键步骤,包括光吸收、电子-空穴对的生成及迁移、反应和最终产物形成。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化 CO_2 还原机理示意图见图2。在特定波长的光照下, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带(VB)中的电子吸收光子能量跃迁到导带(CB),形成电子-空穴对。在此过程中, e^- 被激发到CB成为具有还原能力的自由电子,而留下的 h^+ 则具有强氧化能力。CB上的 e^- 迁移至 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面活性位点,首先与吸附在表面的 CO_2 分子发生相互作用,使 CO_2 分子被活化;随后,电子与溶液中的 H^+ (来自水解离或空穴氧化水的产物)通过多步质子耦合电子转移过程,逐步将 CO_2 还原为 CO 、 CH_4 等化合物^[23](例如,生成 CO 需经历 COOH 中间体的形成与转化,生成 CH_4 则需经过 CHO^* 、 CH_2O^* 和 CH_3O^* 等一系列中间体连续加氢)。同时价带中的 h^+ 迁移至催化剂表面,与吸附的水分子发生氧化反应,生成 O_2 和 H^+ ,为还原反应提供必要的 H^+ 来源并消耗 h^+ ^[24]。

图 2 g-C₃N₄ 光催化 CO₂ 还原机理示意图Fig. 2 Schematic diagram of mechanism for photocatalytic CO₂ reduction over g-C₃N₄

然而,该过程效率受多个关键因素影响,如光生电子利用率、光量子利用率、催化剂 CO₂ 吸附与活化性能以及关键基元反应与副反应竞争等。关键因素具体如下。

(1) 光生电子利用率。虽然 g-C₃N₄ 的 CB 电子(约 -1.1 eV)(表 2)在热力学上能满足 CO₂ 还原的需求(如 $E_{\text{CO}_2/\text{CO}} = -0.53 \text{ V}$, E 表示电势)^[25],但是在实际过程中却存在关键反应动力学问题,即光生载流子的复合速率远高于 CO₂ 还原反应速率,导致 CO₂ 还原的有效电子利用率不足 10%^[26]。

表 2 光催化 CO₂ 还原的可能反应及其还原电位Table 2 Possible reactions in photocatalytic CO₂ reduction and their reduction potentials

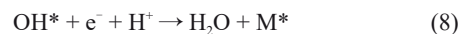
反应	产物	$E_0 / (\text{eV vs. NHE})$
$\text{CO}_2 + \text{e}^- (\text{CB})$	$\cdot\text{CO}_2$	-1.90
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	HCOOH	-0.61
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	H_2	-0.41
$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	0.82

注: E_0 为还原电位; NHE 为标准氢电极。

(2) 光量子利用率。g-C₃N₄ 较宽的带隙(约 2.7 eV)使其仅能吸收波长小于 460 nm 的蓝紫光,太阳光利用率低于 5%^[27],如提升总体效率必须辅助人造光源,导致单一 g-C₃N₄ 几乎不可能直接推广应用。

(3) 催化剂 CO₂ 吸附与活化性能。CO₂ 分子具有极高的化学稳定性(C=O 键能约 750 kJ/mol),需要经过弯曲活化才能参与后续反应。但 g-C₃N₄ 表面存在明显缺陷,一方面缺乏强路易斯酸位点(如金属中心)和局域高电子密度区域,导致 CO₂ 只能以弱物理吸附形式存在,活化效率低;另一方面,有效的活性位点(如边缘 N-H 或氮空位)分布不均匀,进一步制约了催化剂的 CO₂ 吸附能力^[28]。

(4) 关键基元反应与副反应的竞争。CO₂ 还原过程涉及复杂的多电子转移机制,可能的多电子转移机制见式(1)~式(8)^[29],其中关键中间体(COOH/CHO 等)形成能垒较高。此外,热力学上更有利的析氢反应(HER, 0 eV vs. NHE)会与 CO₂ 还原形成激烈竞争^[30],特别是在 CO₂ 吸附不足的情况下, H⁺ 会优先获得电子生成 H₂, 导致目标产物选择性明显降低。



针对上述光生载流子复合速率过快、太阳光利用率低、CO₂ 吸附与活化困难、多电子还原反应缓慢以及竞争反应显著等关键问题,可对 g-C₃N₄ 采取以下改性策略:通过元素掺杂调控材料带隙结构,构建异质结优化能带位置并促进载流子迁移,以及进行形貌调控以增加表面活性位点。这些改性方法可系统性提升材料的光催化性能。

2 氮化碳制备方法与改性策略

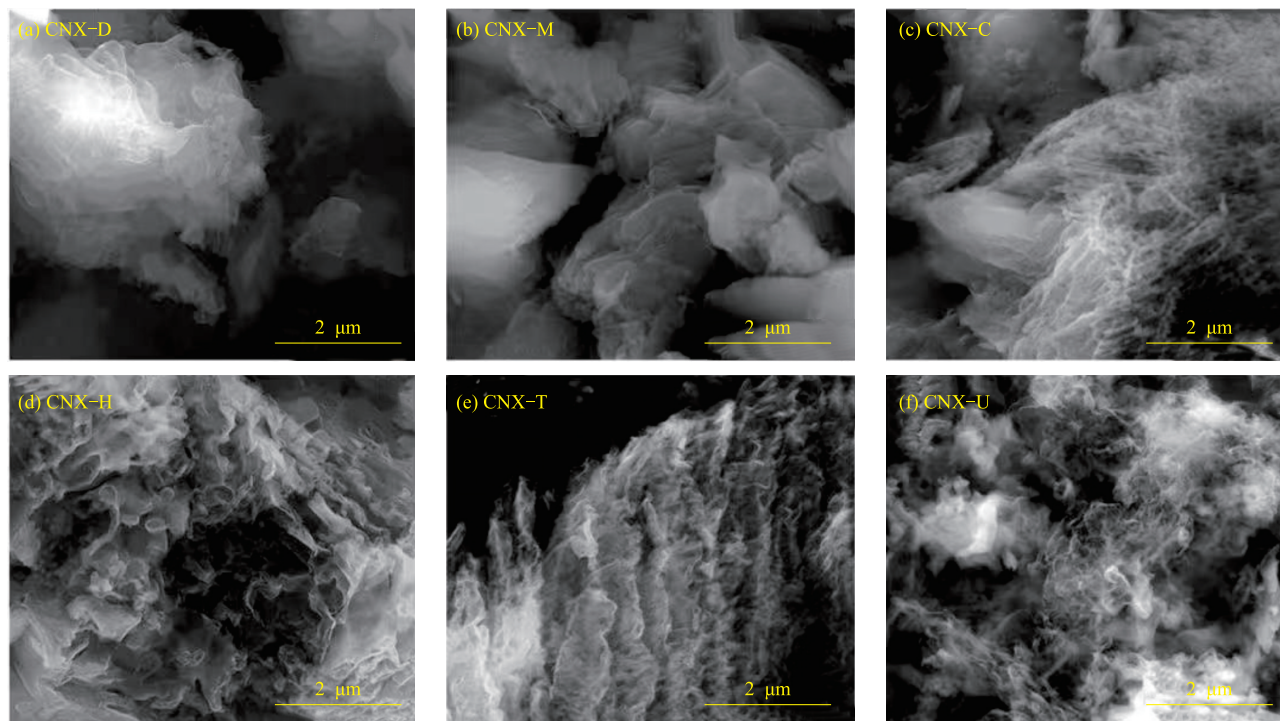
2.1 制备方法

研究者们采用热缩聚法、微波辅助法和化学气相沉积法等多种方法制备了不同形貌的 g-C₃N₄。其中热缩聚法是以含氮有机化合物(三聚氰胺、尿素等)为前驱体,在惰性气体中高温煅烧,通过脱氨、环化形成具有三嗪/七嗪结构的聚合产物。KHAN 等^[31]以三聚氰胺为前驱体,通过热缩聚法以 30 °C/min 速率升温至 550 °C 煅烧 3 h,合成了块体 g-C₃N₄,但该催化剂的活性较低。WANG 等^[32]通过水辅助热缩聚法,将尿素溶液以 15 °C/min 的速率从室温升至 400 °C(保持 1 h),再升温至 450 °C(保持 5 h),制备了多孔、松散的天鹅绒状 g-C₃N₄(V-g-C₃N₄),其宏观

形态为易分散的粉末,微观上呈现纳米片堆叠的多孔结构。在该催化剂制备过程中,尿素分解产生的 NH_3 和 CO_2 形成气泡,抑制了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片团聚,同时气泡破裂后形成丰富的孔隙结构,从而明显提升了材料的比表面积和吸附性能。

微波辅助法也是以含氮有机化合物为前驱体,利用微波辐射的热效应和非热效应加速缩聚反应,

在短时间内制备出具有多孔结构、高活性位点的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。TPRRES-PINTO等^[33]采用微波辅助合成法,以二氰二胺、三聚氰胺、碳酸胍、盐酸胍、硫脲和尿素6种物质为前驱体,经两步微波处理,得到具有不同剥离纳米片结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。二氰二胺、三聚氰胺、碳酸胍、盐酸胍、硫脲和尿素为前驱体制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的SEM照片见图3。



二氰二胺、三聚氰胺、碳酸胍、盐酸胍、硫脲和尿素为前驱体制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分别命名为CNX-D、CNX-M、CNX-C、CNX-H、CNX-T和CNX-U。

图3 二氰二胺、三聚氰胺、碳酸胍、盐酸胍、硫脲和尿素为前驱体制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的SEM照片^[33]

Fig. 3 SEM images of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ prepared by dicyandiamide, melamine, guanidine carbonate, guanidine hydrochloride, thiourea and urea as precursors^[33]

化学气相沉积法是通过气态前驱体在基底表面聚合形成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜。WU等^[34]通过化学气相沉积法,以三聚氰胺为前驱体,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热气化,并采用氩气作为载气以减少刻蚀效应,在铜箔基底

上生长出大尺寸($40\text{ }\mu\text{m}$)、高结晶性的二维 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。CHEN等^[35]以三聚氰胺为前驱体,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下蒸发后由 N_2 输送至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 高温区,在基底上聚合形成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 合成方法对比见表3。

表3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 合成方法对比

Table 3 Comparison of synthesis methods for $\text{g-C}_3\text{N}_4$

合成方法	典型前驱体	产物形貌	优势	局限性
热缩聚法	三聚氰胺	块体/颗粒	简单、低成本	形貌差、活性低
微波辅助法	尿素	多孔纳米片	快速、能耗低	规模放大须优化
化学气相沉积法	三聚氰胺蒸汽	超薄薄膜	结晶度高、基底可控	设备昂贵、产量低

2.2 改性的策略

尽管 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能及合成方法已得到广泛研究,但其较高的光生载流子复合率限制了其催化效率^[36-37],并且存在稳定性差(循环20 h活性衰减20%~40%)及可见光利用率有限(仅利用约5%太阳

光谱)等瓶颈。为满足经济实用的需求, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化效率亟待提升。为此,研究者们进行了多种改性工作提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能,当前改性策略聚焦于掺杂元素:能带调节、异质结构建和形貌调控,以调节能带结构与拓宽光吸收范围、提高光电子利

用率、CO₂活化及反应效率等。

2.2.1 掺杂元素

采用掺杂元素法调控 g-C₃N₄ 光催化 CO₂ 还原性能取得了一定进展。掺杂过渡金属(如 Cu、Co 等)可为 g-C₃N₄ 引入 d 轨道缺陷态, 形成窄化禁带宽度的杂质能级并拓宽光吸收范围, 同时破坏 sp² 杂化结构增加孤对电子, 其形成的 d 轨道杂质能级可作为高效电子传输通道促进多电子转移, 从而显著提升催化性能^[38-40]。此外, 金属掺杂位点不仅能作为多电子还原活性中心, 而且能有效提升光生载流子分离效率, 进而优化光催化效果^[41-42]。而非金属掺杂

(如 P、S 和 B 等) 则通过取代碳原子、氮原子直接调控 π 共轭体系, 不仅引起导带和价带位置移动, 而且能在禁带中形成中间能级, 实现带隙窄化和能带位置优化的协同效应。这种精准的电结构调控既拓宽了材料的光吸收范围, 又使其还原电位与 CO₂ 转化需求更好匹配, 从而显著提升了 CO 等产物选择性和催化体系的稳定性^[43]。值得注意的是, 非金属掺杂凭借其精准的电子调控能力、优异的稳定性和环保特性, 在当前光催化 CO₂ 还原研究中展现出独特的优势和发展潜力^[44]。金属掺杂与非金属掺杂 g-C₃N₄ 对比见表 4。

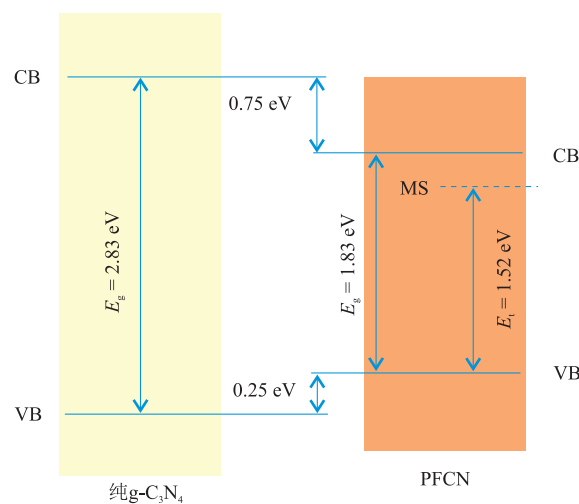
表 4 金属掺杂与非金属掺杂 g-C₃N₄ 对比

Table 4 Comparison of metal-doped and non-metal-doped g-C₃N₄

掺杂元素	调控机制	主要产物	稳定性	成本	参考文献
金属	引入金属活性位点(如 Co、Cu), 促进 CO ₂ 吸附与电子转移	CO、CH ₄	金属可能溶出(活性下降 20%~30%)	较高(贵金属)或中等(Fe、Co)	[45-46]
非金属	取代碳/氮原子(如 S、P), 调节能带结构, 增强光吸收	CO、CH ₄	较稳定(活性降低于 10%)	低(硫脲、H ₃ PO ₄ 等廉价前驱体)	[47-48]

SUBODH 等^[49] 通过溶胶-凝胶法热缩合双氰胺制备了 P 和 F 共掺杂的介孔非晶碳氮化物(PFCN), 纯 g-C₃N₄ 和 PFCN 的能带结构示意图见图 4。由图 4 可知, PFCN 的带隙(E_g , 即价带顶与导带底之间的能量差)相较于纯 g-C₃N₄ 减小, 并且能带位置发生了改变。在可见光照射下, PFCN 表现出优异的光催化 CO₂ 还原性能, 甲醇产率是纯 g-C₃N₄ 的 15 倍。这主要是因为 P 掺杂引入了中隙态(MS), 使得电子跃迁路径优化为从价带顶部到中隙态的跃迁, 对应能量差为 E_1 , 这一转变不仅降低了电子跃迁所需能量, 同时有效阻碍了光生载流子复合过程。F 掺杂则通过形成 C—F 键, 进一步减小了带隙, 提高了光生载流子分离效率, 但其长期稳定性和实际应用潜力需进一步研究。

JIANG 等^[50] 采用热缩合法将双氧原子掺杂到 g-C₃N₄ 中, 从而提升了 g-C₃N₄ 的光催化性能。掺杂后, g-C₃N₄ 的带隙减小, 可见光吸收性能明显提升, 并且引入了杂质能级, 优化了电荷分布。经掺杂改性的 g-C₃N₄ 的 CO 和 CH₄ 产率较未改性 g-C₃N₄ 分别提高了 8.36 倍和 7.96 倍。然而, 尽管双氧原子掺杂显著提高了光催化活性, 但密度泛函理论(DFT) 计算和 CO₂-TPD 结果表明, 掺杂后的 g-C₃N₄ 对 CO₂ 吸附性能有所下降, 这可能是由于氧原子掺杂改变了 g-C₃N₄ 的电子结构和表面化学性质, 导致 CO₂ 吸附活性位点减少, 从而降低了吸附性能。这种吸附性能的降低可能会在一定程度上影响光催化还原 CO₂ 的整体反应效率。



E_1 为跃迁能量。

图 4 纯 g-C₃N₄ 和 PFCN 的能带结构示意图^[49]

Fig. 4 Schematic diagram of band structures of pure g-C₃N₄ and PFCN^[49]

非金属元素掺杂可通过调控 g-C₃N₄ 的电子结构和表面性质提升其光催化还原 CO₂ 性能。例如, P 或 S 掺杂(如取代 C)可能窄化带隙并引入中间能级, 延缓载流子复合, 同时增强 CO₂ 吸附与活化; 而 F 掺杂(如取代 N)虽可能促进电荷分离, 但其对反应的影响需结合具体掺杂结构分析。理想掺杂策略应优先采用施主型元素以优化电子供给和中间体吸附, 并利用电荷局域化与晶格极化效应协同提升载流子分离和反应活性。需要指出的是, 虽然掺杂策略具有上述优势, 但与复合材料的多元化调控

手段及其产生的协同效应相比,其在材料稳定性、成本控制以及大规模制备(尤其是均匀掺杂的可重复性)等方面仍然存在一定的局限性。

2.2.2 构建异质结

尽管元素掺杂可有效调控 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙结构,但其光生载流子分离效率仍受限于单一相材料的固有缺陷。为此,研究人员通过构建异质结引入界面电场,进一步促进电荷分离并拓展光响应范围。

近年来,已报道了多种性能优异的改性 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基复合光催化材料。在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与其他半导体复合构建异质结体系后,其光催化还原 CO_2 的机制主要基于能带调节和界面协同效应,异质结界面处的内建电场和能带偏移驱动光生电子-空穴对的空间分离,抑制复合并延长载流子寿命;同时,异质结组分间的电子耦合优化了 CO_2 吸附活化路径,并通过拓宽光吸收

范围和降低反应能垒,协同促进了 CO_2 选择性还原,提高了 CH_4 和 CO 等产物的生成效率。然而,异质结构建也导致了界面复杂性,包括不同材料间的接触势垒导致的界面电阻、晶格失配引发的界面缺陷,以及长期反应中的界面稳定性问题,这都可能影响载流子迁移效率和催化性能。需要通过界面修饰(如引入导电层)、优化复合方式(如梯度掺杂)以及增强界面化学键合等手段来协同解决。传统异质结示意图见图5。由图5可知,传统异质结有I型、II型和III型,其中III型异质结带隙交错严重,两半导体之间难以发生电荷传递。除此之外还有p-n型、Z型、S型异质结以及肖特基结。其中Z型和S型异质结通过定向载流子转移、高电位保留和界面协同效应,解决了光催化 CO_2 还原中载流子分离与反应动力学的矛盾,成为提高产物选择性和反应效率的理想策略^[51]。

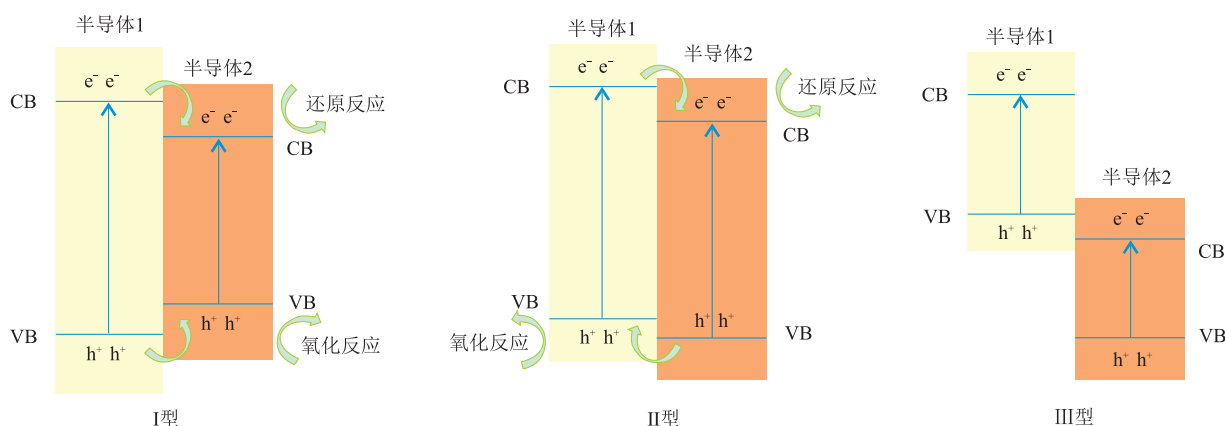


图5 传统异质结示意图

Fig. 5 Schematic diagram of conventional heterojunctions

MADHUSUDAN 等^[52]采用改进的共聚技术制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,将 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米球与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结合,并通过光沉积法在 Au 纳米颗粒介导下形成 $\text{ZCS}/\text{Au}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 三元 Z 型异质结复合材料。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的 Z 型异质结能带结构示意图见图6。由图6可知,在可见光照射下, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 同时被激发。 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 导带的电子通过 Au 纳米颗粒快速转移到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的价带与空穴复合,而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导带的高能电子则用于 CO_2 还原, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 价带的空穴则参与水氧化反应。Au 纳米颗粒作为电子介体,不仅能加速电荷分离,还可通过表面等离子体共振增强光吸收和局域电场,从而提高光催化还原 CO_2 效率。 $\text{ZCS}/\text{Au}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在可见光照射下表现出良好的光催化 CO_2 还原性能,甲醇产率为 $1.31 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,比纯 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 和纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 分别高了约 43.6 倍和 32.7 倍,且在多次循环后仍保持高活性和稳定性。

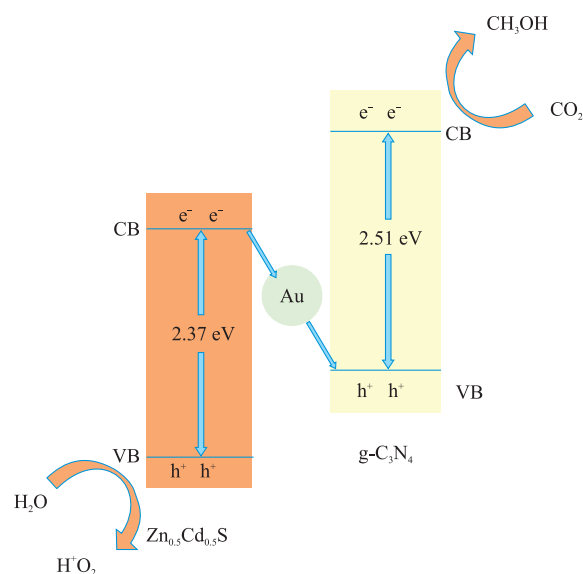


图6 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的 Z 型异质结能带结构示意图^[52]

Fig. 6 Schematic diagram of Z-scheme heterojunction band structure between $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ ^[52]

构建异质结是促进光生电子和空穴分离与迁移的有效策略,能够显著提高光催化活性。基于此,ZHOU等^[53]通过超声搅拌策略,利用Zeta电位差异将NiCo LDH纳米花与超薄g-C₃N₄纳米片结合,制备了NiCo LDH/超薄g-C₃N₄纳米片,并通过紫外-可见漫反射光谱和莫特-肖特基测试确定材料的导带和价带位置,结合能带对齐理论提出了Z型机制。NiCo LDH中的氧空位和金属-N键不仅提高了CO₂吸附性能,还提高了载流子分离效率。且g-C₃N₄的导带电子凭借其强还原性,在CO₂光还原过程中发挥了关键作用。通过构建异质结体系,内建电场效应促进了光生载流子的定向迁移,电子从g-C₃N₄的导带转移至NiCo LDH的价带,有效抑制了电子-空穴复合。该材料的CO和CH₄产率分别为114.24 μmol/(g·h)和26.48 μmol/(g·h),远超单一组分。然而,尽管引入了氧空位,该材料的CO₂吸附性能仍有提升空间,未来可通过进一步调控材料表面结构来优化CO₂的吸附和活化性能。

为了更好地提高g-C₃N₄光催化还原CO₂性能,ZHENG等^[54]通过构建一种S型异质结结构(O掺杂的石墨相氮化碳/钴卟啉(CoTPP))实现了CO₂高效光催化转化。通过理论计算态密度和能带结构分析发现CoTPP引入后电子转移路径符合S型机制,并结合原位红外光谱追踪了CO₂还原中间体,也证实了该反应路径符合S型反应路径。g-C₃N₄和CoTPP的S型异质结能带结构示意图见图7。

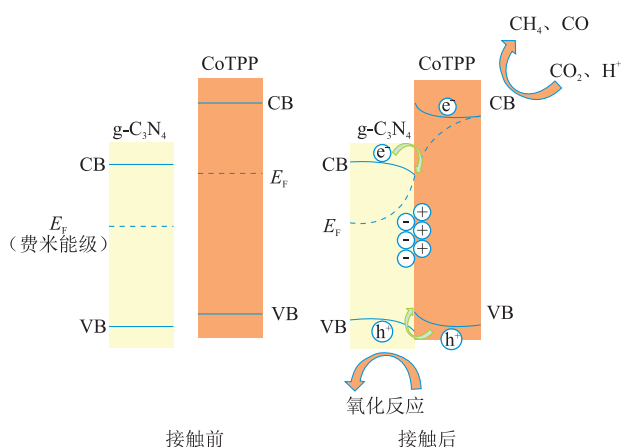


图7 g-C₃N₄和CoTPP的S型异质结能带结构示意图^[54]

Fig. 7 Schematic diagram of S-scheme heterojunction band structure between g-C₃N₄ and CoTPP^[54]

由图7可知,O掺杂的g-C₃N₄与CoTPP接触后,电子从g-C₃N₄流向CoTPP,形成界面电场和内建电势,驱动光生载流子定向分离。光照下,g-C₃N₄导带

上的电子与CoTPP价带上的空穴复合,通过形成S型电荷传输机制,同时维持了g-C₃N₄价带空穴和CoTPP导带电子的存在,从而增强了催化剂的还原能力(CoTPP导带富集电子用于CO₂还原)和氧化能力(g-C₃N₄价带空穴消耗牺牲剂)。此外,CoTPP的引入提升了催化剂的光吸收和电荷分离效率,而O掺杂过程形成的氧空位有效提升了体系的活性位点密度,促进CO₂吸附和关键中间体(如COOH*)形成,最终转化为CO(100.70 μmol/(g·h))和少量CH₄(27.14 μmol/(g·h))。该设计通过异质结结构优化了载流子动力学,提高了催化剂的光催化CO₂还原性能。

综上可知,构建异质结可有效提高g-C₃N₄光催化还原CO₂性能。通过耦合其他半导体,能拓宽光吸收范围,提高光生载流子分离效率,降低光生电子-空穴对的复合速率。异质结界面形成的能带匹配可定向迁移载流子,同时提供更多活性位点优化CO₂吸附与活化,从而提升催化效率与产物选择性。但其实际应用仍受限于界面质量控制、能带设计的精确性和规模化制备的可行性。未来需结合多学科手段,从原子尺度到宏观工程层面协同优化。

2.2.3 调控形貌

异质结构建虽能优化电荷动力学,但光催化性能还强烈依赖于反应物的传质过程和活性位点可及性。因此,通过形貌调控设计多级结构(如多孔片、纳米管等)成为提升表界面反应效率的关键策略。调控形貌可以增大催化剂比表面积,提供更多活性位点,提高对反应物的吸附性能,从而提高光催化效率。

JIANG等^[55]通过水热法和热剥离法设计了一种多孔g-C₃N₄纳米带(改性后PN-g-C₃N₄)。改性后PN-g-C₃N₄是一维纳米带结构,有利于提高光吸收和电荷分离效率,多孔则有利于增大比表面积,促进CO₂吸附和扩散。改性后PN-g-C₃N₄在可见光区域的光吸收性能增强,带隙由2.68 eV降低至2.50 eV。在可见光照射下,改性后PN-g-C₃N₄的CO生成速率是普通g-C₃N₄的5.7倍;在模拟太阳光照射下,CO生成速率是普通g-C₃N₄的6.3倍。尽管改性后PN-g-C₃N₄在实验室条件下表现出良好的光催化性能,但其在实际环境中的应用仍面临规模化生产、长期稳定性、环境安全及经济性等多重挑战。

LI等^[56]也通过形貌调控增大催化剂的比表面积和活性位点数量,通过使用超分子自组装法,以

氰尿酸、5-氨基尿嘧啶和三聚氰胺为前驱体,通过氢键作用形成超分子聚集体,再经高温煅烧制备了具有缺陷的一维多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米管(CNA_x , $x\%$ 为5-氨基尿嘧啶物质的量分数)。其中 $\text{CNA}_{2.5}$ 光催化还原 CO_2 的可能机理示意图见图8。纳米管的一维限域效应可延长光生载流子寿命,促进电荷分离;氮空位缺陷作为电子陷阱,促进 CO_2 活化。 $\text{CNA}_{2.5}$ 的光催化 CO_2 还原性能明显提高,其 CO 产率为原始 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的3.37倍。此外, $\text{CNA}_{2.5}$ 光吸收范围更宽、光生载流子分离效率更高。经过多次循环测试, $\text{CNA}_{2.5}$ 的催化活性未明显下降,稳定性良好。尽管催化剂的光催化性能得到提升,但其表观量子效率(0.14%)仍较低,表明光生载流子利用率还有待提升。

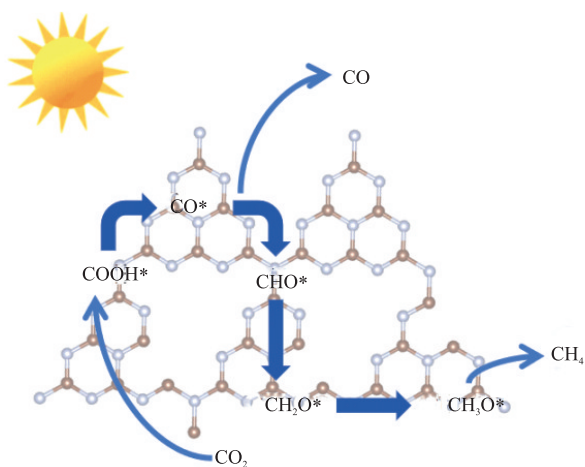


图8 $\text{CNA}_{2.5}$ 光催化 CO_2 还原的可能机理示意图^[56]

Fig. 8 Schematic diagram of proposed mechanism of photocatalytic CO_2 reduction over $\text{CNA}_{2.5}$ ^[56]

除了调控形貌,采用其他改性方法改性 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能更大程度地提高其光催化活性。FANG等^[57]通过 SiO_2 微球硬模板法制备了三维多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (PCN),其有序孔道结构(孔径约585 nm)不仅大幅增大了

催化剂的比表面积(从纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 $8.87 \text{ m}^2/\text{g}$ 增大至 $25.28 \text{ m}^2/\text{g}$)和 CO_2 吸附位点数量,还通过光散射和部分区域形成的反蛋白石结构诱导慢光子效应。与纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比,该催化剂的紫外-可见光吸收效率提高了2.7~7.7倍。随后在PCN表面负载Au纳米颗粒,促进电子转移,借助局域表面等离子共振(LSPR)效应产生的热电子注入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,提高了光催化性能。表征发现多孔结构使导带位置负移0.2 eV, Au负载进一步将载流子寿命从5.02 ns(纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$)缩短至4.44 ns,提高了电荷分离效率。其中PCN-18A在紫外-可见光(320~780 nm)照射下,其 CO 、 CH_4 和 C_2H_4 产率与纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比分别提高了27.1倍、17.9倍和19.3倍;可见光(420~780 nm)照射下, CO 产率提高了48.6倍。该催化剂性能提升归因于三方面协同作用:多孔结构的慢光子效应延长光程;Au的LSPR效应拓宽可见光响应范围至550 nm;肖特基结促进电子转移。该研究为光响应型催化剂设计提供了形貌-等离子体协同调控的新方法。

通过形貌调控提高了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化 CO_2 还原性能,并且将此改性方法与其他改性方法相结合,为合成高效光催化 CO_2 还原催化剂提供了更多解决方案。值得注意的是,形貌调控后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构稳定性仍需进行系统评估,尤其是长时间光照和复杂反应环境下的稳定性。基于现有研究,将后续研究聚焦于多尺度协同改性策略,比如将形貌调控与异质结构相结合,通过多尺度结构设计及界面工程,有望进一步提升 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化 CO_2 还原性能。虽然多组分协同改性策略可能提高催化性能,但其界面相互作用和电荷转移机制的复杂性材料设计和实际应用提出了更高要求。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 改性策略对比见表5, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基光催化 CO_2 还原性能总结见表6。

表5 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 改性策略对比

Table 5 Comparison of modification strategies for $g\text{-C}_3\text{N}_4$

改性策略	改性类型	作用机制
掺杂元素	非金属(N、S和B等)、金属(Fe、Co和Ni等)和共掺杂(金属-非金属协同)	引入缺陷态或中间能级,缩小带隙;改变费米能级位置,增强光吸收;提供活性位点,促进表面反应
构建异质结	能带匹配型(I型、II型和III型);电场驱动型(p-n异质结、肖特基结);载流子定向迁移型(Z型、S型)	通过能带偏移实现电子-空穴空间分离;内置电场加速载流子迁移;保留高氧化还原能力活性位点
形貌调控	维度控制(0D量子点、2D纳米片和3D分级结构);孔隙工程(介孔/大孔结构、空心结构);晶面暴露(高活性晶面定向生长)	增大活性比表面积,暴露更多活性位点;缩短载流子传输路径;调控反应物/产物的传质效率

表 6 g-C₃N₄基催化剂光催化 CO₂还原性能总结Table 6 Summary of photocatalytic CO₂ reduction performances over g-C₃N₄-based catalysts

催化剂	改性策略	光源条件	主要产物生成速率 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	产物产率对比	参考文献
Co-N-C	Co 掺杂	氙灯(全光谱)	CH ₄ :26.8 CO:6.9	与未改性 g-C ₃ N ₄ 相比, CH ₄ :3.3 倍, CO:3.8 倍	[58]
Ni/S-CN-N	单原子 Ni 和 S 共掺杂	氙灯(全光谱)	CO:11.72 CH ₄ :3.78	CO:未改性 g-C ₃ N ₄ 的 7 倍 CH ₄ :未改性 g-C ₃ N ₄ 产率为 0	[59]
Vc-OCN	氧掺杂; 碳空位	氙灯($\lambda \geq 400 \text{ nm}$)	CO:13.7	CO:未改性 g-C ₃ N ₄ 的 7.6 倍	[60]
CdS/Au/g-C ₃ N ₄	构建 II 型异质结	氙灯($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)	CO:3.1 CH ₄ :2.2	CO:未改性 g-C ₃ N ₄ 的 1.8 倍 CH ₄ :CdS/g-C ₃ N ₄ 的 2 倍	[61]
g-C ₃ N ₄ /CDs/WO ₃	构建 S 型异质结	氙灯(200 nm < λ < 800 nm)	CO:31.04	CO:未改性 g-C ₃ N ₄ 的 21.1 倍	[62]
InVO-CN	氮缺陷; 构建 Z 型异质结	氙灯($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)	CO:20.14 CH ₄ :3.46	与未改性 g-C ₃ N ₄ 相比, CO:1.8 倍, CH ₄ :2.8 倍	[63]
CuO/g-C ₃ N ₄	形貌调控; 构建 Z 型异质结	氙灯($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)	CO:3.7855	CO:未改性 g-C ₃ N ₄ 的 20 倍	[64]
3D g-C ₃ N ₄ /C-NS	形貌调控; 碳掺杂	氙灯(全光谱)	CO:32.7 CH ₄ :16	与未改性 g-C ₃ N ₄ 相比, CO:25 倍, CH ₄ :25 倍	[65]

3 结语与展望

本研究综述了改性设计 g-C₃N₄ 光催化 CO₂ 还原的反应机理、制备方法和改性策略。探讨了 g-C₃N₄ 光催化 CO₂ 还原的反应机制及制约因素, 介绍了热缩聚法、微波辅助法和化学气相沉积法 3 种制备方法; 重点探讨了 3 种关键改性途径, 即元素掺杂, 以调节能带结构, 拓宽光吸收范围; 异质结构建, 以抑制电子-空穴复合, 提高光电子利用率; 形貌调控, 以增大活性位点数量, 提高 CO₂ 活化及反应效率。

改性 g-C₃N₄ 基光催化剂在实际应用中仍面临以下问题: (1) 光量子效率较低限制了整体催化性能; (2) 产物选择性难以精准调控, 导致目标产物收率不理想; (3) 材料稳定性不足影响长期使用效果。

针对上述问题, 未来研究应重点突破以下方向: (1) 在提升光量子效率方面, 需要开发原子尺度(如硫/钾共掺杂调控电子结构)、纳米尺度(如构建多孔纳米片促进载流子迁移)和微米尺度(如三维分级结构增强光捕获)的跨尺度协同优化策略; (2) 在产物选择性调控方面, 可探索 g-C₃N₄ 表面氨基位点的分子印迹修饰, 或设计铁/钴单原子与氮空位的协同活性中心, 实现对 CH₄ 产物的特异性选择; (3) 在材料稳定性方面, 研究 g-C₃N₄ 层间碳氮键的共价交联强化, 或开发原位再生型助催化剂(如可逆氧化的 MoS_x), 以解决光腐蚀问题。这些关键技术的突破将会推动 g-C₃N₄ 基光催化剂的工业化应用进程, 为 CO₂ 资源化利用和“碳中和”目标的实现提供有力支撑。

参考文献

- [1] SHI H F, CHEN G Q, ZHANG C L, et al. Polymeric g-C₃N₄ coupled with NaNbO₃ nanowires toward enhanced photocatalytic reduction of CO₂ into renewable fuel [J]. ACS Catalysis, 2014, 4(10): 3637-3643.
- [2] OLAH G A, GOEPPERT A, PRAKASH G K S. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2009, 74(2): 487-498.
- [3] WANG Q L, MIAO Z R, ZHANG Y F, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O mediated by Ce-tailored bismuth oxybromide surface frustrated lewis pairs [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(7): 4016-4025.
- [4] LI X, YU J G, JARONIEC M, et al. Cocatalysts for selective photoreduction of CO₂ into solar fuels [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(6): 3962-4179.
- [5] DAS R, DAS K, RAY B, et al. Green transformation of CO₂ to ethanol using water and sunlight by the combined effect of naturally abundant red phosphorus and Bi₂MoO₆ [J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(5): 1967-1976.
- [6] YANG R, SHI X L, YE Q J, et al. Molybdenum diselenide/polymeric carbon nitride dual-homojunction photocatalyst with multi-step charge transfer for efficient catalytic carbon dioxide reduction [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 673: 985-996.
- [7] PUTRI L K, NG B, ONG W, et al. Toward excellence in photocathode engineering for photoelectrochemical CO₂ reduction: Design rationales and current progress [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(41): 2201093.
- [8] XU J Q, JU Z Y, ZHANG W, et al. Efficient infrared-light-driven CO₂ reduction over ultrathin metallic Ni-doped CoS₂ nanosheets [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(16): 8705-8709.

- [9] THOMAS A, FISCHER A, GOETTMANN F, et al. Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(41): 4893.
- [10] HAYAT A, CHEN Z, LUO Z S, et al. π -deficient pyridine ring-incorporated carbon nitride polymers for photocatalytic H_2 evolution and CO_2 fixation [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2021, 47(1): 15-27.
- [11] 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.
- [12] 郭俊豪, 张润智, 周珂欣. 石墨氮化碳光催化 CO_2 还原研究进展[J]. *河南化工*, 2024, 41(12): 34-36.
- GUO J H, ZHANG R Z, ZHOU K X. Research progress of photocatalytic CO_2 reduction by graphitic carbon nitride [J]. *Henan Chemical Industry*, 2024, 41(12): 34-36.
- [13] WANG J B, WANG Y N, LI G J, et al. Sodium doped flaky carbon nitride with nitrogen defects for enhanced photoreduction carbon dioxide activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 603: 210-219.
- [14] MENG A Y, YANG P Y, FU D J, et al. Electrostatic self-assembly of $g-C_3N_4/AgInS_2$ heterostructures with electronic localization at sulfur site for enhanced CO_2 photoreduction performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 684: 148-157.
- [15] ZHAO L L, WANG J G, YANG W Y, et al. Efficient photoreduction of carbon dioxide into carbon-based fuels: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21(3): 1499-1513.
- [16] BI Q Y, WANG M, RIAZ M S, et al. Crystalline MoS_2 -enhanced conductive black titania for efficient solar to chemical energy conversion: Photocatalytic CO_2 reduction and CH_4 oxidation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(44): 23854-23862.
- [17] WANG J J, SONG Y C, ZUO C J, et al. Few-layer porous carbon nitride anchoring Co and Ni with charge transfer mechanism for photocatalytic CO_2 reduction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 625: 722-733.
- [18] LIN J, CHEN Y J, KAN L, et al. Multi-heterointerface charge transfer in amine-functionalized cadmium sulfide-copper sulfide@titanium dioxide hollow spheres with rich oxygen vacancies for carbon dioxide photoreduction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 683: 125-138.
- [19] DENG X Z, KE Y, DING J W, et al. Construction of $ZnO@CDs@Co_3O_4$ sandwich heterostructure with multi-interfacial electron-transfer toward enhanced photocatalytic CO_2 reduction [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(4): 109064.
- [20] TSAI I H, KUO Y R, HIRAMATSU H, et al. Enhanced photocatalytic performance for CO_2 reduction via an S-scheme heterojunction between perovskite nanocrystals and $BiVO_4$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(9): 6513-6523.
- [21] ZHANG Y F, LIU H X, GAO F X, et al. Application of MOFs and COFs for photocatalysis in CO_2 reduction, H_2 generation, and environmental treatment [J]. *EnergyChem*, 2022, 4(4): 100078.
- [22] ZHAO G Q, HU J, LONG X, et al. A critical review on black phosphorus-based photocatalytic CO_2 reduction application [J]. *Small*, 2021, 17(49): 2102155.
- [23] 唐兰勤, 贾茵, 朱志尚, 等. 光催化二氧化碳还原研究进展 [J]. *物理学进展*, 2021, 41(6): 254-263.
- TANG L Q, JIA Y, ZHU Z S, et al. Development of functional materials for photocatalytic reduction of CO_2 [J]. *Progress in Physics*, 2021, 41(6): 254-263.
- [24] ZHAO Y, YANG D Y, YU C L, et al. A review on photocatalytic CO_2 reduction of $g-C_3N_4$ and $g-C_3N_4$ -based photocatalysts modified by CQDs [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(2): 115348.
- [25] PACHAIAPPAN R, RAJENDRAN S, KUMAR S, et al. A review of recent progress on photocatalytic carbon dioxide reduction into sustainable energy products using carbon nitride [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 177: 304-320.
- [26] SUN Z X, WANG H Q, WU Z B, et al. $g-C_3N_4$ based composite photocatalysts for photocatalytic CO_2 reduction [J]. *Catalysis Today*, 2018, 300: 160-172.
- [27] 李佳慧, 李克艳, 宋春山, 等. 聚合氮化碳的制备、改性及光催化还原二氧化碳性能研究[J]. *无机盐工业*, 2021, 53(12): 21-28.
- LI J H, LI K Y, SONG C S, et al. Study on preparation, modification and carbon dioxide photocatalytic reduction performance of polymeric carbon nitride [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(12): 21-28.
- [28] XU Z D, CHEN Y, WANG B H, et al. Highly selective photocatalytic CO_2 reduction and hydrogen evolution facilitated by oxidation induced nitrogen vacancies on $g-C_3N_4$ [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 651: 645-658.
- [29] LI X D, SUN Y F, XU J Q, et al. Selective visible-light-driven photocatalytic CO_2 reduction to CH_4 mediated by atomically thin $CuIn_3S_8$ layers [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(8): 690-699.
- [30] 王丝月, 韩冰, 邵阳, 等. 有机半导体光催化析氢反应研究进展[J]. *化学工业与工程*, 2024, 41(5): 93-113.
- WANG S Y, HAN B, SHAO Y, et al. Research progress of organic semiconductor photocatalysis for hydrogen evolution reaction [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2024, 41(5): 93-113.
- [31] KHAN A A P, SINGH P, RAIZADA P, et al. Photo-fenton assisted $AgCl$ and P-doped $g-C_3N_4$ Z-scheme photocatalyst coupled with Fe_3O_4/H_2O_2 system for 2,4-dimethylphenol degradation [J]. *Chemosphere*, 2023, 316: 137839.
- [32] WANG Y Y, LIAN L L, WANG X Y, et al. Velvet-like

- carbon nitride as a solid-phase microextraction fiber coating for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2022, 1671: 462993.
- [33] TORRES-PINTO A, SILVA C G, FARIA J L, et al. The effect of precursor selection on the microwave-assisted synthesis of graphitic carbon nitride [J]. *Catalysis Today*, 2023, 424: 113868.
- [34] WU Q K, JEONG T, KIM S H, et al. Synthesis of large area graphitic carbon nitride nanosheet by chemical vapor deposition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 900: 163310.
- [35] CHEN L, FENG Q Y, GIUSTO P, et al. Controlled growth of ultrathin graphitic carbon nitride films by chemical vapor deposition [J]. *ACS Materials Letters*, 2025, 7(3): 869-875.
- [36] XU K J, CUI K P, CUI M S, et al. Carbonyl heterocycle modified mesoporous carbon nitride in photocatalytic peroxydisulfate activation for enhanced ciprofloxacin removal: Performance and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 444: 130412.
- [37] WEN D X, WANG N, PENG J H, et al. Unique Cu⁺/Cu⁰ active-site switches in Cu-loaded g-C₃N₄ nanosheets for efficient photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 226: 93-108.
- [38] LIU B W, FENG R H, BUSCH M, et al. Synergistic hybrid electrocatalysts of platinum alloy and single-atom platinum for an efficient and durable oxygen reduction reaction [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 14121-14133.
- [39] WANG S, ZHANG J J, ZONG M Y, et al. Energy level engineering: Ru single atom anchored on Mo-MOF with a [Mo₈O₂₆(im)₂]⁴⁻ structure acts as a biomimetic photocatalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(13): 7960-7974.
- [40] LI Y, LI B H, ZHANG D N, et al. Crystalline carbon nitride supported copper single atoms for photocatalytic CO₂ reduction with nearly 100% CO selectivity [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(8): 10552-10561.
- [41] LIU Q, GUO Y R, CHEN Z H, et al. Constructing a novel ternary Fe(III)/graphene/g-C₃N₄ composite photocatalyst with enhanced visible-light driven photocatalytic activity via interfacial charge transfer effect [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 231-241.
- [42] LIU X, JIN A L, JIA Y S, et al. Facile synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activity of graphitic carbon nitride decorated with ultrafine Fe₂O₃ nanoparticles [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(112): 92033-92041.
- [43] SHANG X F, XIE T, GU Y J, et al. Electronic state reconfiguration of oxygen-doped carbon nitride covalently linked resorcinol-melamine-formaldehyde photocatalysts for highly selective CO₂ reduction to methanol [J]. *Carbon*, 2024, 219: 118822.
- [44] ARUMUGAM M, TAHIR M, PRASERTHDAM P. Effect of nonmetals (B, O, P, and S) doped with porous g-C₃N₄ for improved electron transfer towards photocatalytic CO₂ reduction with water into CH₄ [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131765.
- [45] YANG L Q, HUANG J F, SHI L, et al. Sb doped SnO₂-decorated porous g-C₃N₄ nanosheet heterostructures with enhanced photocatalytic activities under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 670-680.
- [46] ZHAI M M, ZHANG Y, XU J X, et al. Nickel hydroxide-decorating potassium-doped graphitic carbon nitride for boosting photocatalytic carbon dioxide reduction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650: 1671-1678.
- [47] LIU Z D, ZHANG J Q, LI X Z, et al. Simultaneous photocatalytic biomass conversion and CO₂ reduction over high crystalline oxygen-doped carbon nitride [J]. *iScience*, 2023, 26(8): 107416.
- [48] XIA J, CHAI L L, TIAN T, et al. CN/iodine-doped CN homojunction powder catalysts with excellent visible-light photocatalytic properties [J]. *Powder Technology*, 2020, 373: 488-496.
- [49] KUMAR S, GAWANDE M B, KOPP J, et al. P- and F-co-doped carbon nitride nanocatalysts for photocatalytic CO₂ reduction and thermocatalytic furanics synthesis from sugars [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(19): 5231-5238.
- [50] JIANG Z, GUO M N, YANG Z Q, et al. Dioxygen atom co-doping g-C₃N₄ for boosted photoreduction activity of CO₂ and mechanistic investigation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(19): 11591-11601.
- [51] LI Y F, XIA Z L, YANG Q, et al. Review on g-C₃N₄-based S-scheme heterojunction photocatalysts [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 125: 128-144.
- [52] MADHUSUDAN P, SHI R, XIANG S L, et al. Construction of highly efficient Z-scheme Zn_xCd_{1-x}S/Au@g-C₃N₄ ternary heterojunction composite for visible-light-driven photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuel [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119600.
- [53] ZHOU A Q, YANG J M, ZHU X W, et al. Self-assembly construction of NiCo LDH/ultrathin g-C₃N₄ nanosheets photocatalyst for enhanced CO₂ reduction and charge separation mechanism study [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(6): 2118-2128.
- [54] ZHENG Z E, ZHENG Q, QIAO B N, et al. S-scheme heterojunction of thin-layer O-modified graphitic carbon nitride/cobalt porphyrin to promote photocatalytic CO₂ conversion [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 667: 713-722.
- [55] JIANG Z Q, SHEN Y R, YOU Y J. Synthesis of porous carbon nitride nanobelts for efficient photocatalytic reduction of CO₂ [J]. *Molecules*, 2022, 27(18): 6054.
- [56] LI S, YANG Y, WAN S P, et al. Supramolecular self-assemble deficient carbon nitride nanotubes for efficient photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 651: 726-733. (下转第 30 页)