

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202407028



纳米结构石墨相氮化碳用于 CO₂ 催化转化的研究进展

王文栋, 王轶楠, 饶海彬, 郭芳松, 詹国武

(华侨大学 先进碳转化技术研究院, 福建 厦门 362021)

摘要: 系统性地梳理了石墨相氮化碳(g-C₃N₄)在光/电催化二氧化碳还原反应(CO₂RR)的最新研究进展, 深入探讨了通过精细调控其局域电子结构、表面化学配位、电荷传输机制及光学特性等关键参数所实现的催化性能提升。具体策略涵盖了结构优化设计、缺陷工程引入、元素/分子掺杂策略以及异质结构构建等前沿技术, 这些创新方法为 g-C₃N₄ 催化剂的定制化设计提供了丰富的工具箱。最后, 对面临的挑战和前景进行了简要的总结和展望, 以期为进一步合理设计 g-C₃N₄ 作为选择性高效的 CO₂RR 催化剂。

关键词: 石墨相氮化碳(g-C₃N₄); 二氧化碳还原反应(CO₂RR); 催化性能; 光催化; 电催化; 纳米结构

中图分类号: TB 34; O 643.36

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2024)05-0575-13

Progress of Nanostructured Graphitic Carbon Nitride for CO₂ Catalytic Conversion

WANG Wendong, WANG Yinan, RAO Haibin,
GUO Fangsong, ZHAN Guowu

(Academy of Advanced Carbon Conversion Technology, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: This paper comprehensively reviews the state-of-the-art advancements in graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for electrocatalytic and photocatalytic carbon dioxide reduction reaction (CO₂RR). The improvement of catalytic performance by fine-tuning the key parameters of their local electronic structures, surface chemical coordination, charge transport mechanisms, and optical properties was discussed in detail. Highlighted approaches encompass cutting-edge methodologies like structural optimization, defect engineering, elemental/molecular doping and heterostructure assembly, collectively offering a versatile arsenal for tailored design of g-C₃N₄ catalysts. The review culminates in a concise synopsis of existing challenges and future perspectives, aiming to guide the rational development of g-C₃N₄ as highly selective and efficient CO₂RR catalysts.

Keywords: graphitic carbon nitride (g-C₃N₄); carbon dioxide reduction reaction (CO₂RR); catalytic performance; photocatalysis; electrocatalysis; nanostructure

随着社会迅猛发展和能源需求的爆炸增长,传统能源如石油、化石燃料及煤炭等正面临枯竭的严峻挑战^[1-2]。同时,这些碳密集型燃料的广泛使用已导致全球温室气体排放量激增,特别是二氧化碳浓度较工业革命初期飙升约 50%,对全球气候系统及生态平衡构成了深远威胁^[3-4]。因此,CO₂ 捕集与转化

收稿日期: 2024-07-16

通信作者: 郭芳松(1989-),男,副研究员,博士,主要从事集成催化剂材料等方面的研究。E-mail: fsguo@hqu.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U21A20324, 22278167, 22322806); 华侨大学科研启动项目(22BS138)

技术作为应对之策,不仅旨在遏制全球 CO₂ 排放量的攀升,还致力于将 CO₂ 转化为高附加值化学品和燃料,为实现循环经济愿景铺平道路。在这一领域,电催化、光催化和光电催化驱动的二氧化碳还原反应(CO₂RR)因其可行性、经济性及环境友好性而备受瞩目^[5-6]。

当前,CO₂RR 催化剂的研发呈现多元化趋势,涵盖了金属、金属氧化物、硫属化物及碳基材料等广泛范畴^[7-10]。其中,石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为一种地球储量丰富的无金属聚合物半导体光催化剂,凭借其卓越的化学与热稳定性、低毒性和良好的生物兼容性,正逐渐成为绿色、可持续、高效且经济适用的新型聚合物催化剂^[11-13]。自石墨相氮化碳(g-C₃N₄)被发现以来,在催化水分解^[13]、CO₂ 还原^[14]、氮气固定^[15]及选择性有机合成^[16]等领域展现出巨大潜力。

本文聚焦于 g-C₃N₄ 在 CO₂RR 中的改性策略,深入剖析了结构工程、缺陷调控、元素/分子掺杂及异质结构建等前沿技术如何精准调控 g-C₃N₄ 的催化性能;以及探讨了 CO₂ 的来源与减排策略,并展望了 g-C₃N₄ 在 CO₂RR 领域面临的挑战与未来发展方向。

1 二氧化碳的来源和排放

空气中的二氧化碳主要来自于人类活动和自然原因。人类活动包括各种工业活动(即水泥、石油/天然气工业、化学、冶金、燃料开采和矿物提炼转化)、运输(即公路、铁路、空气和海洋)、建筑(即能源生产、烹饪和供暖)、农业(即林业、农作物种植、畜牧业和砍伐森林)和新陈代谢;而自然原因包括有机物分解、海洋释放、动植物呼吸、森林火灾和火山喷发等。

美国环境保护局的数据显示,87%的二氧化碳来自于化石燃料(即煤炭、天然气和石油)的燃烧,其余的来自砍伐森林和其他土地利用变化(大约 9%)和水泥工业(大约 4%)。有趣的是,40%的二氧化碳来自电力和热力生产部门,因此找到一种不使用化石燃料的有效发电方式来减少二氧化碳排放至关重要。2023 年全球大气二氧化碳的质量分数达到 419.3×10^{-6} ,而 2019 年仅为 $(409.8 \pm 0.1) \times 10^{-6}$,年均增长约为 2.5×10^{-6} 。2023 年,全球与能源相关的二氧化碳排放量增长了 1.1%,增加了 4.1 亿 t,达到 374 亿 t 的历史新高。

得益于清洁能源(太阳能光伏、风能、核能、热泵和电动汽车)部署的不断增长,排放量呈现结构性放缓态势,从 2019 年到 2023 年与能源相关的排放总量仅增加了约 9 亿 t。在截至 2023 年的 10 a 间,全球排放量的年增长率略高于 0.5%,这是自经济大萧条以来最慢的速度。但是 2023 年,中国的排放量增长约 5.65 亿 t,是迄今为止全球增幅最大的国家,也是新冠疫情后中国排放密集型经济增长的延续。目前,中国的人均排放量比发达经济体高出 15%^[17]。

2 二氧化碳资源化利用

作为减缓气候变化的初步策略,CO₂ 捕获在 20 世纪中叶已成功实现商业化,但其后续处理,尤其是长期封存技术(如地下深层注入与海洋深层溶解),正面临潜在泄漏风险、高昂能耗及可持续性挑战等多重考验^[18-19]。鉴于此,作为替代方案,将 CO₂ 催化转化为高附加值化学品,自 19 世纪起就展现出其独特的吸引力与潜力。历经岁月洗礼,CO₂ 转化技术已发展成为一门涵盖化学重整、光化学、生物转化、矿化及直接化学转化等多元路径的学科体系^[20-21]。

然而,CO₂ 分子的高度稳定性($\Delta G = -394.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)及其 C=O 键断裂所需的高能量壁垒($750 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),构成了 CO₂ 还原反应(CO₂RR)难以逾越的障碍^[22]。传统热催化方法虽能促进 C—O 键断裂,但往往伴随着高温高压条件,导致能耗显著增加^[23]。相比之下,生物催化 CO₂RR,如自然光合作用、酶催化及微生物代谢等,以其绿色、可持续及高效等特点而备受瞩目。但是,生物催化亦非尽善尽美,其气候依赖性、酶稳定性问题及微生物选择性的局限,仍是亟待克服的难题。

模拟自然界光合作用过程,利用太阳能驱动 CO₂ 转化,或将成为破解上述困境的关键。具体而言,此领域探索主要包括三大方向:一是直接光催化 CO₂ 还原,将太阳能直接转化为化学能;二是电催化路径,利用光伏电池产生的电力驱动 CO₂ 转化;三是光电催化技术,通过光电化学电池实现光能向化学能的直接转换^[24]。这些创新策略不仅为 CO₂ 的循环利用开辟了新途径,也为实现碳中和目标提供了强有

力的科技支撑。

3 用于催化转化 CO₂RR 的石墨相氮化碳

3.1 概述

g-C₃N₄ 在 CO₂RR 中的改性策略, 包括结构工程、缺陷调控、元素/分子掺杂及异质结构建等前沿技术精准调控 g-C₃N₄ 的催化性能, 如图 1 所示。这些先进技术通过增加有效催化位点、优化局部化学/电子结构、调节带隙位置及设计界面等机制, 显著提升了光能的利用效率、催化剂的稳定性、产物的选择性及 CO₂ 还原的整体效能^[25-27]。

g-C₃N₄ 自 1834 年起便吸引了众多科学家的目光, 其独特的 π 共轭特性使之成为 CO₂RR 催化研究的热点之一。g-C₃N₄ 是基于三嗪基或庚嗪基(三-s-三嗪)前体缩合构建而成的分子骨架, 这一结构不仅赋予了其卓越的化学与热稳定性, 在宽广的 pH 值范围(0~14)内均能稳定存在且耐高温^[28]。此外, g-C₃N₄ 还因其聚合特性可实现表面性质与结构的精妙调控, 为与其他无机纳米材料的复合提供了可能^[29]。

g-C₃N₄ 的表面特性尤为丰富, 包括丰富的碱性位点、缺陷结构、富电子环境, 以及路易斯碱与布朗斯特碱的双重作用, 这些特性协同作用, 显著促进了 CO₂ 分子的高效吸附与活化^[30]。尤为重要的是, 其二维层状结构优化了电子传输路径, 加速了电子向表面吸附位点的转移, 为 CO₂ 还原反应注入了强劲动力。此外, g-C₃N₄ 的导带电位恰好满足了驱动 CO₂ 还原的能级需求。

尽管 g-C₃N₄ 在 CO₂ 催化转化领域展现出巨大潜力, 但原始 g-C₃N₄ 具有光生载流子复合速率快、表面积相对较小(约 10~15 m² · g⁻¹)等固有缺点, 限制了其催化效率与活性位点的充分利用^[31-33]。为此, 科研人员正积极探索通过结构精细调控、缺陷工程、元素掺杂策略及异质结构建等先进手段, 以期进一步扩大 g-C₃N₄ 的表面积, 加速电荷传输效率, 从而全面激发其催化潜能。

3.2 结构工程

催化剂的构效关系研究是提升 CO₂ 分子有效吸附和活化的关键。针对原始 g-C₃N₄ 比表面积受限的问题, 科研人员巧妙地通过厚度调控及低维结构设计策略, 显著改善了其表面物理化学性质与电子传输效率。特别是 g-C₃N₄ 的超薄纳米片(厚度<10 nm), 以其强大的表面性能脱颖而出, 展现出卓越的催化效能。在 g-C₃N₄ 的精细结构中, 伯氨基(CNH₂)、仲氨基(C₂NH)与叔氨基(C₃N)各司其职, 其中 CNH₂ 与 C₂NH 因前体不完全缩合而主要分布于骨架边缘, 而 C₃N 则稳固镶嵌于庚嗪杂环之中。

超薄化纳米片的制备促使 C₃N 基团浓度提升, 这些基团中的 sp² 杂化 N 原子携带着孤对电子, 不仅作为质子受体, 还兼任路易斯碱位点与 CO₂ 分子的优选吸附中心^[34-35]。在催化转化过程中, 超薄结构犹如一条快车道, 极大地缩短了光生载流子向催化剂表面迁移的路径, 促进了热电子在氧化还原反应中的高效利用^[36]。尤为引人注目的是, 超薄 g-C₃N₄ 能够在不触动原子本质结构的前提下, 精确调控其层数, 利用量子限域效应, 灵活调整其带隙宽度^[37]。Niu 等^[38] 成功将带隙从 2.77 eV 拓宽至 2.97 eV, 显著增强了其光催化性能。此外, g-C₃N₄ 的二维纳米片结构还展现出优秀的界面结合能力, 为与其他半导体催化剂构建高效异质结提供了可能。这种超薄且功能丰富的结构, 不仅极大提升了催化活性表面积, 还缩短了载流子至表面反应位点的传输距离, 结合量子尺寸效应, 共同推动了催化性能的全面升级。因此, 超薄 g-C₃N₄ 纳米片无疑是推动 CO₂ 催化转化领域向前迈进的重要里程碑。

孔结构工程已被认为是增加 g-C₃N₄ 比表面积以增强 CO₂ 吸附能力的高效策略。这可以通过硬模板(纳米铸造)策略和软模板(自组装)策略来完成^[39]。硬模板法凭借其能精准控制基底材料尺寸, 进而诱导氮化碳结构有序合成, 特别是形成具有优异光催化性能孔径的优势而备受瞩目。Fukasawa 团队及其合作者创新性地采用了二氧化硅纳米球(SNS)作为硬模板, 成功制备了复合 g-C₃N₄ 材料。他们先将 SNS 于氰胺溶液混合, 然后在 823 K 高温下使氰胺溶液发生聚合反应, 从而构建 SiO₂-g-C₃N₄ 复合材

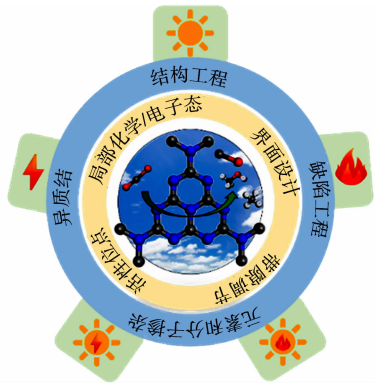


图 1 氮化碳改性技术对增强 CO₂RR 催化性能的影响
Fig. 1 Effect of carbon nitride modification technology on enhancing catalytic performance of CO₂RR

料;随后使用氟化氢进行蚀刻,精准移除 SNS 模板,展现出高度有序的 $g-C_3N_4$ 结构。研究发现,SNS 直径的精细调控显著影响了 $g-C_3N_4$ 的比表面积,尤以 30 nm 直径的 SNS 为最佳,此时 $g-C_3N_4$ 的比表面积达到了惊人的 $230\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [40]。

然而,硬模板法虽有效,却伴随着较高的能耗及有毒溶剂(如 HF , NH_4HF_2)使用的环保挑战。为弥补硬模板法的不足,软模板策略应运而生,旨在实现更绿色、低能耗的合成过程。Sun 等[41]提出了一种创新方案,利用超稳定泡沫作为软模板来合成 $g-C_3N_4$ 泡沫。他们采用环氧树脂(M01-A/B 及 M04-A/B 类型)混合物作为交联剂核心,构建出极其稳定的泡沫结构,并以此作为模板指导 $g-C_3N_4$ 的合成。相较于硬模板法,去除软模板需要在低温下冷冻干燥,然后在高温($100\text{ }^\circ\text{C}$)下固定 $g-C_3N_4$ 泡沫形状,软模板法可以提高能源利用效率[41]。尽管软模板策略在环保性上表现出色,但由于其对昂贵试剂的依赖及可能产生的残留物等问题,在一定程度上限制了其催化效率的全面发挥。

$g-C_3N_4$ 的制备路径主要是通过富氮前驱体(如尿素、硫脲、氰胺、双氰胺及三聚氰胺)的热解聚合而成。然而,这些传统方法受限于本体缩合过程中的不完全聚合,导致产物中残留大量未缩合的氨基基团,这不仅降低了载流子的迁移效率,还极大地限制了其光催化性能的发挥[42]。为解决这一瓶颈问题,科研人员致力于探索具有高聚合度的晶相氮化碳的合成路径,这类材料凭借扩展的 π 共轭体系和高度离域的 π 电子,在面内方向展现出强大的电子传输能力,并有效减少了载流子复合中心的数量[43]。此外,高结晶度能够有效扩展 π 共轭体系,进而缩小带隙,提升光捕获效率,促进光催化反应的进行。

然而,结晶度的提升往往伴随着 $g-C_3N_4$ 表面积的显著缩小,进而减少了表面活性位点的暴露,这对质子吸附能力和界面反应速率产生了不利影响。为了解决这一问题,Li 等[44]巧妙地采用了熔盐辅助结合有机溶剂的表面亲水改性策略,对 $g-C_3N_4$ 进行精准调控,成功引入了丰富的含氧基团,增强了晶相氮化碳表面的亲水性。这一改性不仅保留了高结晶度带来的优势,还促进了异质结构的形成,为进一步提升光催化性能开辟了新途径。例如, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米带原位生长在晶相氮化碳表面时,相比其无定形态,其光催化活性实现了惊人的四倍提升。这一显著增强归因于晶相氮化碳为 WO_x 纳米带提供的稳定且有利于缓慢生长的基底,促进了清晰界面的形成,从而优化了电荷转移过程,加速了光催化反应的进行[45]。

结构工程无疑为揭示半导体光催化剂的构效关系(即结构与其活性性能之间的联系)开辟了一条新颖而富有前景的道路,为后续探索高效的改性策略奠定了坚实基础。通过精细调控 $g-C_3N_4$ 的结构形态,能够显著提升其表面积,进而增强光吸收与利用效率。然而,值得注意的是,实现这些结构改性 $g-C_3N_4$ 的合成往往伴随着复杂的合成路线与形成机制,有时还需克服极为苛刻的实验条件。此外, $g-C_3N_4$ 目前仍难以满足高效二氧化碳还原反应的需求。这促使深入进行结构性能关系的基础研究,旨在深刻理解结构改性碳氮化物在复杂混合体系中的具体作用机制与贡献,从而为设计并制备出具有更高性能的光催化剂提供坚实的理论依据与实验指导。通过这样的综合研究,有望推动光/电催化技术在二氧化碳还原反应中取得突破性进展。

3.3 缺陷工程

光催化剂结构中的缺陷一方面能够提供额外的活性位点,增加反应物的吸附能力,从而促进光催化反应的进行;另一方面,当光催化剂中存在大量结构缺陷时,光生电子和空穴在迁移过程中很容易被缺陷捕获而发生复合,以光或热的形式释放能量,最终导致光催化活性降低。近年来,通过精准调控 $g-C_3N_4$ 的缺陷结构已被证明是一种有效提高催化性能的改性策略[46]。此策略能够有效调整氮化碳的局域电子结构与光学属性,为其性能优化开辟新的路径。通过在 Ar 或 NH_3 气氛(碳缺陷)或 H_2 气氛(氮缺陷)下进行简单处理,可实现去除碳或氮原子而产生的缺陷,从而扭曲 π 共轭 $g-C_3N_4$ 芳香结构并重建带隙[47]。诱导生成的缺陷作为中能隙态的“电子蓄水池”,能够高效捕获并存储热电子,显著抑制电荷复合过程,进而延长了光生载流子的寿命[48]。这一效应不仅减少了能量损失,还拓宽了材料对较长波长光的吸收范围,为光催化反应提供了更为丰富的光谱资源,极大地提升了材料的实际应用潜力。

N 缺陷更倾向于在 $g-C_3N_4$ 的双配位氮(N_{2c})位点形成,这归因于其相比三配位氮(N_{3c})或三嗪间氮(N_1)位点拥有更低的结构能,如图 2(a)所示[49]。当氮缺陷形成时,它们会留下未成对的残余电子,这一现象在 Bader 有效电荷分析中得到了明确体现,具体表现为相邻碳(C)原子上的电荷密度相应减

少。这些多余的电子在 N 缺陷位点汇聚,形成了高效的电子陷阱中心,它们如同磁石一般,引导着 g-C₃N₄ 骨架上的自由电子在其周围形成局域化的电子态。电子局域化不仅增强了材料内部的电子稳定性,还促进了随机面内电子传输过程中的有效聚集,为氧化还原反应提供了丰富的电子源,如图 2(b) 所示^[49]。为了深入理解这一过程,借助态密度(DOS)和电荷密度计算,系统研究了缺陷诱导下 g-C₃N₄ 中的电子重新分布机制。离域氧化还原反应位点、跨庚嗪环的电荷迁移和中能隙态的协同效应通过空间分离和改善的电子传输来降低电荷复合率^[50-51]。

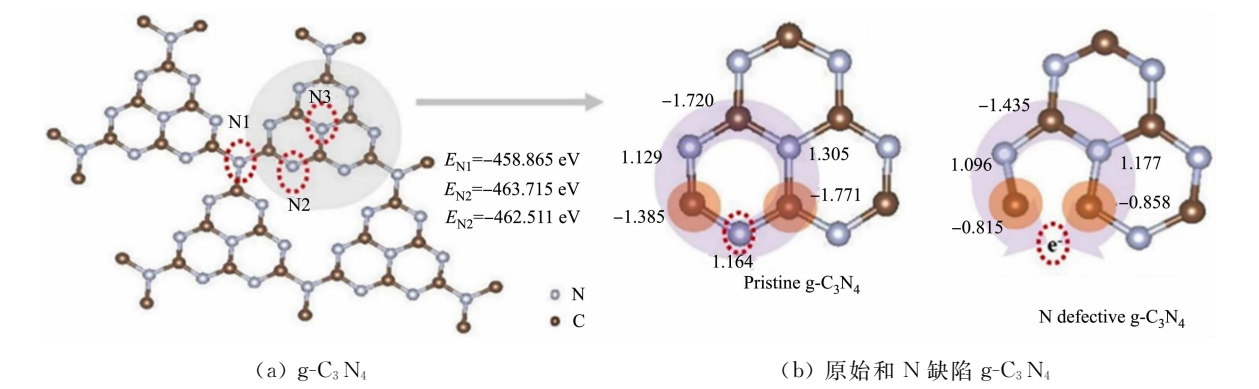


图 2 Bader 电荷分析^[49]
Fig. 2 Bader charge analysis^[49]

与 C 缺陷的形成相比,氮化碳骨架中 N 原子的热力学稳定性较低,N 原子的去除更容易^[52]。因此,关于 C 缺陷介导的 C₃N₄ 结构的报道较少。Yu 等^[53]开发了一种以三聚氰胺和 NH₄Br 为前驱体的共热解路线一步合成 C 缺陷 g-C₃N₄ 的方法。三聚氰胺与 NH₄Br 反应生成质子化低聚物网络,随着温度升高,该网络进一步分层并聚合形成三-s-三嗪结构。多孔骨架和碳缺陷随着 NH₃, HBr 和其他气体的释放而形成的。此外,碳缺陷也可以作为掺杂剂或单原子催化剂的锚定位点^[54]。例如,与 g-C₃N₄ 框架中与吡啶氮配位的单原子 Pd 催化剂相比,锚定在 C 缺陷位点上的 Pd 原子具有更低的形成能^[55]。

总体而言,缺陷工程无疑是一项强大的改性策略,它不仅能够精细调控氮化碳的光学与电子特性,还为其作为半导体、助催化剂及掺杂剂等多种化合物的锚定位点提供了无限可能。然而,深入探索这一领域时,必须认识到缺陷的尺寸与分布对氮化碳物理化学性质的深远影响,这一认知是构建高效材料体系的基础。适量的缺陷能够作为性能优化的关键“杠杆”,而过度引入则可能成为双刃剑,导致材料内部形成过深的中带隙态,这些状态不幸地成为了电子与空穴复合的温床,从而削弱了材料的光电转换效率。因此,掌握一套对缺陷形成进行精准控制的合成策略,成为了实现氮化碳性能最大化不可或缺的一环。基于此,对缺陷可控合成的合成路线建立基本而深入的理解,不仅是化学研究者面临的紧迫任务,也是推动材料科学进步、实现技术创新的关键所在。

3.4 元素和分子掺杂

除了缺陷工程之外,在氮化碳上掺入杂原子也被证明是调整表面化学、促进电子重新分布、改善反应物分子吸附以及扩展可见光响应的有利策略^[56]。文中聚焦于这一前沿领域,深入探讨了非金属及金属杂原子在氮化碳体系中的独特作用与潜力。

g-C₃N₄ 以其独特的聚合性质脱颖而出,能够轻松将多样化的杂原子融入其主链骨架之中,进而精确调控其电子结构。杂原子的引入可以通过共享空轨道或与额外电子占据的轨道来形成 π 共轭结构^[57]。以非贵金属 P 原子为例,当其作为掺杂剂嵌入碳位点或间隙位置时,P 原子以其独特的电子构型,通过三个 σ 键中的 sp^2 轨道与周围三个 N 原子紧密相连,共享其五个价电子中的三个,同时,其剩余的两个 $p_{zd}z^2$ 轨道则积极参与形成扩展的 π 共轭体系。这一过程不仅丰富了 g-C₃N₄ 的电子结构,还带来了电导率和载流子迁移率的显著提升,优化了其光催化性能^[58]。此外,P, N, C 原子间 p 键的强烈杂化作用也已被证明可以在 g-C₃N₄ 纳米片中诱导铁磁性^[59]。杂原子还可以充当 CO₂ 还原的活性位点,能有效稳定所得关键中间体,促进了 C₂₊ 燃料的高效生成,为清洁能源的转化与储存提供了新途径^[60]。另一方面,引入碱金属还可以增强氮化碳的光学性能。例如 K 掺杂剂的加入,可以微调材料的电子能带结构,使得带隙从原始的 2.79 eV 收窄至 2.72 eV,拓宽了材料对光的吸收范围^[61];而 S 和 P

原子的掺杂更是将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光学吸收边分别推向了 630 和 620 nm,这一显著变化归因于带隙内杂质能级所引发的光学跃迁^[62]。

Cl 和 S 等非金属掺杂剂已被证明能有效改变氮化碳的物理化学性质,从而增强其光催化性能。例如,Cl 离子掺杂剂的存在有助于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对 CO_2 的吸附和活化。傅里叶变换(DFT)模拟显示,Cl 离子的引入使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对 CO_2 的吸附能从微不足道的 0.02 eV 跃升至显著的 0.36 eV^[63]。这些非金属掺杂剂不仅增强了材料的吸附性能,还直接成为了 CO_2 分子光还原过程中的活性中心,促进了关键步骤中的电子转移,为反应的顺利进行铺设了道路。值得注意的是,催化剂的产物选择性并非孤立存在,而是与催化剂表面中间体的解吸能紧密相关,这一复杂而精细的调控机制,正是掺杂改性策略所展现的深刻智慧。掺杂改性技术能有效优化氮化碳在的 CO_2RR 反应动力学。从初始的反应物吸附到还原途径和产物的解吸,同时保持载流子的空间分离^[64]。

在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的改性探索中,杂原子的引入与缺陷工程等策略能有效地相互协同,共同促进 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化性能的提升。值得注意的是,这些策略对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 物理化学性质的调控需相互兼容,方能实现最佳效果。例如,将氧原子嵌入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 框架中会打破 π 共轭结构的价态平衡,同时形成 C—C 和 C—O 键,从而获得比 C 和 N 原子更高的价电子密度,从而激活了其潜在的催化活性。在选择氧原子作为掺杂剂时,将其与 N 缺陷修饰的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相匹配,是因为它们具有相似的原子半径和更强的 N 原子电负性。因此,氧掺杂剂取代 $\text{N}_{2\text{c}}$ 缺陷位点,导致光谱响应从 420 nm 上升至 650 nm^[65]。Chen 等^[54]开发出一种具有氮缺陷和多孔结构的富碳 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。其内部富碳的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 C/N 比约为 0.52,次外层由碳掺杂的带有氮空位的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 组成,最外表面主要由碳组成。由于这些具有不同碳成分的层连续接触,费米能级上的电子流入内层,直到能级达到平衡。总体而言,不同修饰途径的协同效应可以共同作用,以进一步增强光催化性能。

近年来,单原子催化剂以其无与伦比的原子利用效率,在催化领域崭露头角,其显著减少催化剂用量的能力,尤为引人瞩目。值得一提的是,氮化碳单元中丰富的 N 原子孤对电子,仿佛天然的牢笼,有效地束缚了单原子,避免了因高表面能诱发的团聚现象,确保了催化剂的稳定性和持久性^[66]。更进一步地,单原子催化剂的微小尺寸,为我们提供了一个独特的视角去深入探究 CO_2 还原反应(CO_2RR)的催化机理。它们如同精密的探针,能够精准地揭示反应过程中的电子转移、化学键断裂与形成等微观细节,为设计更高效、更有选择性的催化剂提供了坚实的理论基础和实验依据。因此,单原子催化剂与氮化碳的结合,不仅是催化科学领域的一次创新尝试,更是推动 CO_2RR 技术向实用化、规模化迈进的关键一步。

综上所述,元素掺杂策略以其独特优势,通过显著提升氮化碳的电子传导性,引入丰富的表面活性中心,并有效抑制载流子的复合过程,成功克服了氮化碳材料在光催化领域中的固有局限性。但不容忽视的是,当前广泛采用的合成方法往往伴随着晶格结构的扭曲与结晶度的下降,这些不利因素可能催生电荷复合中心,进而削弱催化性能。因此,当务之急在于掌握并优化那些能够实现对氮化碳元素掺杂进行精确调控的合成技术。此外,鉴于单原子催化剂(SACs)独特的原子级尺寸特性,其催化活性中心上的动态变化过程变得尤为微妙且难以捉摸。传统的非原位表征技术受限于其时间分辨率与空间精度的局限,往往难以捕捉这些关键瞬间的变化信息。这对于深入理解 SACs 的催化机制、发现并设计具备更高活性和稳定性的单原子催化剂而言,无疑构成了巨大的挑战。因此,开发新型的原位表征技术,以实现 SACs 催化过程中动态变化的实时、精准监测,将是未来催化科学研究中亟待攻克的重要课题。

3.5 异质结

在探索高效 CO_2 还原反应(CO_2RR)催化剂的过程中,除了聚焦于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构调控、缺陷工程及元素掺杂外,将助催化剂与之巧妙偶联构建异质结,已成为一种强有力的策略。其增强机制主要基于两点:(i) 助催化剂可以捕获光生电子空穴对并延长载流子的寿命;(ii) 助催化剂可以通过活化 CO_2 分子或提供活性中间体来降低反应能垒^[67]。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以其独特的电子结构,展现出与多种半导体(例如金属氧化物、金属磷化物和金属氢氧化物)及碳材料等构建复合异质结的广阔潜力^[68]。这些异质结结构不仅实现了电子空穴对的空间高效分离,还通过协同效应,赋予了复合材料独特的光化学性能^[67]。具体而言,异质结系统可按其内在机制细分为四类:基于半导体能带和费米能级排列的 II 型异质结、p-n

结、Z 型异质结以及新兴的 S 型异质结^[69-70]。如图 3 所示,每一类异质结都以其独特的电子传输路径与能级匹配方式,为设计高效、稳定的 CO₂RR 催化剂提供了丰富的思路与选择。

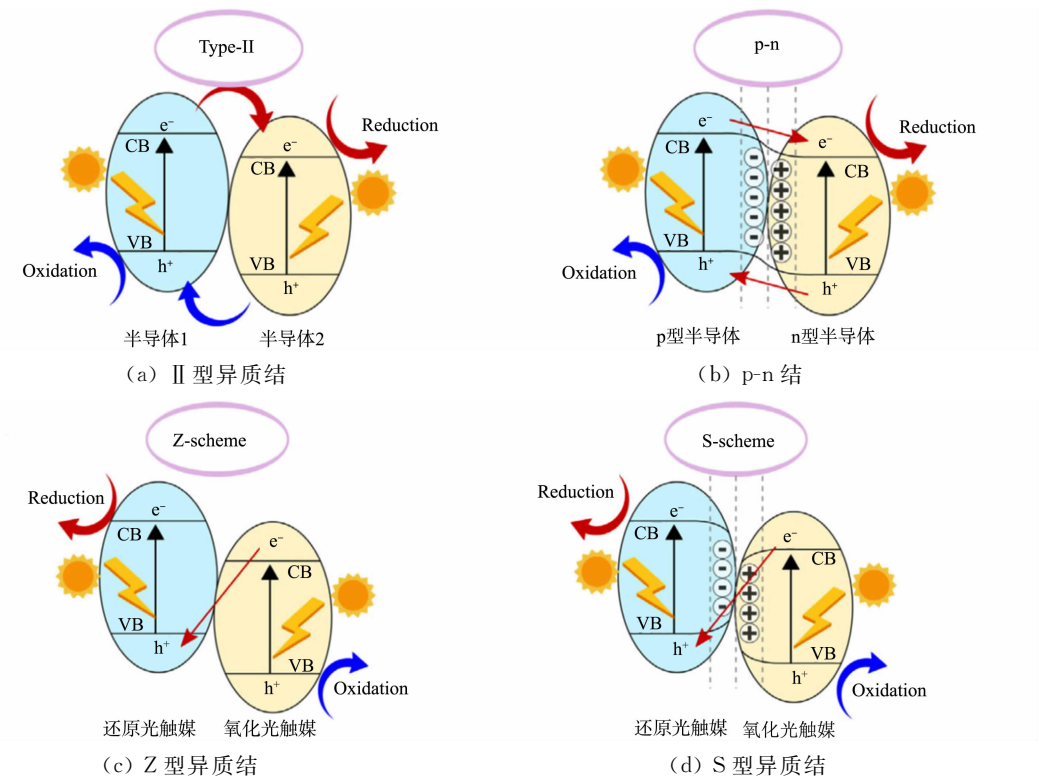


图 3 异质结系统的电荷转移机制^[70]

Fig. 3 Charge transfer mechanism of heterojunction systems^[70]

对于 II 型异质结,一个半导体(半导体 1)的价带(VB)和导带(CB)位置将高于另一个半导体(半导体 2)的价带(VB)和导带(CB)位置。因此,电子最终将在半导体 2 的 CB 上参与还原反应,而氧化反应发生在半导体 1 的 VB 上。例如,g-C₃N₄ 和 NiFe 层状双氢氧化物(NiFe-LDH)异质结系统^[71]。与原始 g-C₃N₄ 相比,g-C₃N₄/NiFe-LDH 的光生载流子寿命更长,为 5.18 ns,这直接表明复合率较低。这使得载流子更好地参与 CO₂ 转化为 CO 的过程,分别是原始 g-C₃N₄ 和 NiFe-LDH 的 4.8 倍和 7.2 倍。刘雪美等^[72]将 BiOBr 与 CN 复合制备出了 II 型异质结,促进了光生载流子的分离和迁移,使更多光生电子达到催化剂表面参与 CO₂ 还原反应,进而让光催化还原 CO₂ 性能显著提高(机理见图 4)。

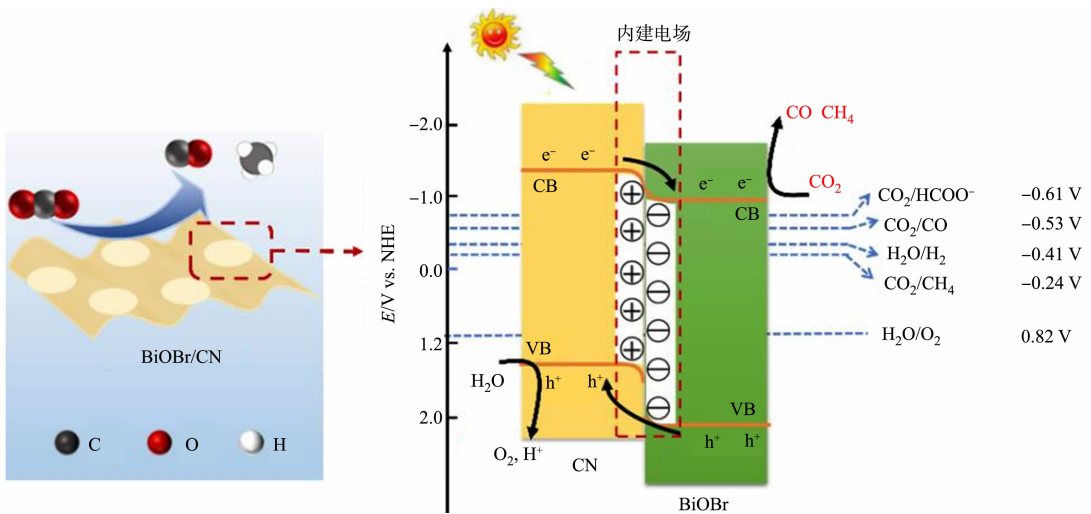


图 4 BiOBr/CN 样品的光催化机理图^[72]

Fig. 4 Photocatalytic mechanism diagram of BiOBr/CN sample^[72]

另一方面,p-n 异质结系统利用 p 型和 n 型半导体之间的内置电场。在理想状态下,两者的导带

(CB)与价带(VB)边缘相对齐,但在接触界面处,由于费米能级的不连续,会引发电子与空穴的重新分布。这一过程导致在 p-n 结边界形成空间电荷区,即耗尽层,该区域通过产生内置电场来平衡载流子的扩散,从而有效阻止了光生电子与空穴的复合^[73]。这一机制极大地促进了光生电荷载流子在界面上的快速分离与转移,显著降低了复合概率。值得注意的是,p 型与 n 型半导体之间的化学势差异还会引发能带的弯曲现象,进一步强化了内置电场对光生电子与空穴的驱动作用,使它们沿相反方向迁移^[74]。Lü 等^[75]通过实验成功合成了 ZnCoMOF/g-C₃N₄ p-n 异质结催化剂,并发现其载流子寿命(τ)相较于原始 g-C₃N₄ (3.61 ns)有显著延长,达到了 3.78 ns。这一显著提升归因于 p-n 异质结的形成,其中 p 型 ZnCoMOF 的能级上移,而 n 型 g-C₃N₄ 的能级则因费米能级平衡而相应下移。p-n 结的存在不仅通过实验现象得以证实,还可通过莫特-肖特基图等先进表征手段进行验证,进一步加深了对该异质结催化机制的理解。

II 型与 p-n 光催化系统凭借其交错的带隙结构,成功实现了光生载流子的有效空间分离,从而延长了载流子的寿命。然而,这一优势也伴随着显著的缺点:由于电子倾向于流向具有较低负电势的导带(CB),而空穴则向具有较小正电势的价带(VB)迁移,导致光生载流子的氧化还原电势普遍降低。此外,电子与电子之间、空穴与空穴之间的静电排斥作用进一步加剧了界面电子转移的难度,限制了催化效率的提升^[76]。为克服上述难题,Z 型异质结系统应运而生,成为实现电荷高效空间分离同时保持高氧化还原活性的创新途径^[77]。BiVO₄/g-C₃N₄ 复合体系便是这一策略的典型代表,其独特的 2D/2D 界面设计提供了广阔的对面对面接触面积,极大地缩短了电荷转移的路径,降低了传输阻力。尤为重要的是,Z 型电荷转移机制巧妙地规避了传统系统中氧化还原电势降低的问题,通过 BiVO₄ 的更正价带最大电势(VBM)与 g-C₃N₄ 的更负导带最小电势(CBM)的协同作用,确保了 CO₂ 还原与水氧化两个关键步骤在热力学上的高度可行性,为高效光催化 CO₂ 还原反应的实现开辟了新的道路^[78]。

相较于 Z 型电荷转移模型,S 型异质结系统展现了一种独特的电荷传输机制,其核心特征在于其内部电场方向由还原型光催化剂(RP)指向氧化型光催化剂(OP)。当这两种半导体紧密接触并达到平衡状态时,界面附近会自然形成电子消耗层与电子累积层,这是费米能级趋于一致过程中电子重新分布的直接结果。具体而言,OP 的费米能级向上移动,而 RP 的费米能级则向下移动,以适应这一平衡状态。在此 S 型异质结体系中,空穴与电子之间的库仑引力成为驱动电荷复合的关键因素,它促进了 OP 导带(CB)中的光生电子与 RP 价带(VB)中空穴的高效复合。这一机制不仅实现了电荷的空间分离,还保持了较高的氧化还原电位,有利于后续的光催化反应。以 S 掺杂的 g-C₃N₄ 与 BiOBr 构成的 S 型异质结系统为例,S 原子的引入通过其额外的价电子显著提升了复合材料的费米能级,进而影响了内建电场的强度。实验与计算结果表明,掺杂后的混合材料相较于非掺杂材料,其内建电场强度从 $6.04 \times 10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 提升至 $2.56 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$,这一显著提升可归因于掺杂引起的更大偶极矩和更强的电场效应^[79]。这一发现不仅深化了对 S 型异质结电荷传输机制的理解,也为设计高效光催化剂提供了新的思路与策略。杨超等^[80]在疏水碳纤维纸上构建一个紧密的 2D/2D g-C₃N₄@BiOI(S 型)异质结(图 5),可以发现

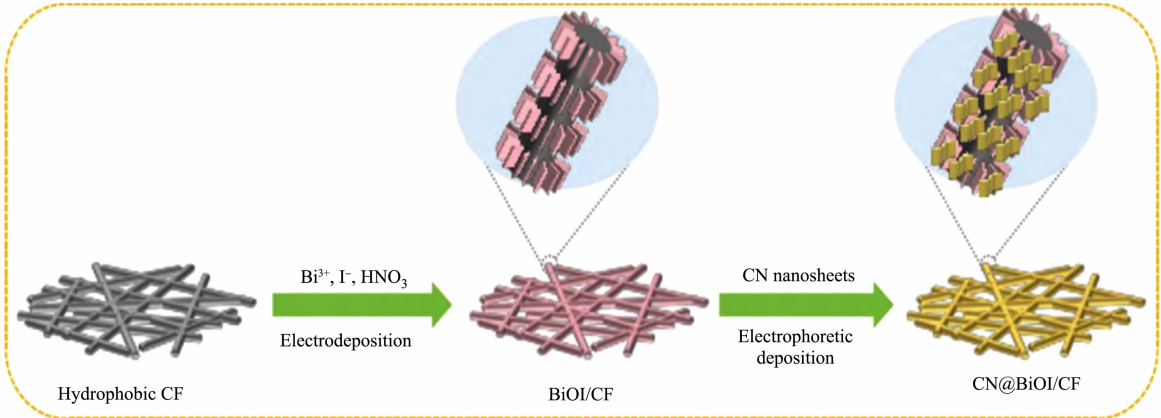


图 5 CN@BiOI/CF 的合成路线示意图^[80]

Fig. 5 Schematic representation of synthetic route of CN@BiOI/CF^[80]

其具有 77.8% 的 CO 选择性和 $458.0 \mu\text{mol} \cdot (\text{h} \cdot \text{m}^2)^{-1}$ 活性。S 型异质结结构可以提高电荷分离效率,在催化过程中形成气-液-固三相界面,充分保证 CO₂ 和 H₂O 同时供给。

4 结论及展望

文中系统地总结了近年来 g-C₃N₄ 在 CO₂RR 领域的最新研究进展,深入分析 g-C₃N₄ 的独特优势,包括其简易的合成路径、卓越的热化学稳定性、固有的无金属特性以及高度可调的表面工程结构。文中揭示了 g-C₃N₄ 作为绿色、经济高效催化剂在 CO₂RR 中的巨大潜力。通过结构优化设计、缺陷工程引入、元素/分子掺杂策略以及异质结构构建等前沿技术,科研人员成功增强了 g-C₃N₄ 催化剂的性能,提高了产物的选择性和整体反应效率。这些先进方法为 g-C₃N₄ 催化剂的定制化设计提供了可能,为 CO₂RR 技术的进步注入了新的活力。

尽管 g-C₃N₄ 在 CO₂RR 中展现出了强大的潜力,但其现在研究仍面临着诸多挑战。首先,g-C₃N₄ 的带隙较宽,限制了对可见光的吸收和利用效率,未来研究应聚焦于如何通过更精细的能带调控策略来拓宽其光谱响应范围;其次,g-C₃N₄ 的催化活性位点有限,且存在电荷传输效率不高的问题,这限制了其工业化。因此,需要进一步探索简洁高效的改性方法,如引入更高效的助催化剂、优化催化剂的形貌与结构等,以提升其催化性能。

此外,随着对 CO₂RR 机制理解的深入,未来研究还应关注多相催化体系中各组分之间的协同作用机制,以及如何通过精准调控催化剂的局域电子结构和表面化学环境来优化催化性能。同时,通过不断优化催化剂设计,促进跨学科、跨领域的合作研究,有望将 g-C₃N₄ 催化剂应用于更广泛的领域,为实现全球碳中和目标和循环经济发展做出重要贡献。

参考文献:

- [1] ONG W J,ZHENG Nanfeng,ANTONIETTI M. Advanced nanomaterials for energy conversion and storage: Current status and future opportunities[J]. *Nanoscale*,2021,13(22):9904-9907. DOI:10.1039/d1nr90103f.
- [2] ARESTA M,DIBENEDETTO A,ANGELINI A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO₂ to chemicals, materials, and fuels: Technological use of CO₂[J]. *Chemical reviews*,2014,114(3):1709-1742. DOI:10.1021/cr4002758.
- [3] JACOBSON T A,KLER J S,HERNKE M T,*et al.* Direct human health risks of increased atmospheric carbon dioxide[J]. *Nature Sustainability*,2019,2(8):691-701. DOI:10.1038/s41893-019-0323-1.
- [4] BONIFACE K J,DYKEMAN R R,CORMIER A,*et al.* CO₂-switchable drying agents[J]. *Green Chemistry*,2016,18(1):208-213. DOI:10.1039/c5gc01201e.
- [5] MODAK A,BHANJA P,DUTTA S,*et al.* Catalytic reduction of CO₂ into fuels and fine chemicals[J]. *Green Chemistry*,2020,22(13):4002-4033. DOI:10.1039/d0gc01092h.
- [6] SHAUGHNESSY C I,SCONYERS D J,LEE H J,*et al.* Insights into pressure tunable reaction rates for electrochemical reduction of CO₂ in organic electrolytes[J]. *Green chemistry*,2020,22(8):2434-2442. DOI:10.1039/d0gc00013b.
- [7] FRANCO F,RETTENMAIER C,JEON H S,*et al.* Transition metal-based catalysts for the electrochemical CO₂ reduction: From atoms and molecules to nanostructured materials[J]. *Chemical Society Reviews*,2020,49(19):6884-6946. DOI:10.1039/d0cs00835d.
- [8] NIU Wenhan,LI Zhao,MARCUS K,*et al.* Surface-modified porous carbon nitride composites as highly efficient electrocatalyst for Zn-Air batteries[J]. *Advanced Energy Materials*,2018,8(1):1701642(1-8). DOI:10.1002/aenm.201701642.
- [9] WU Yunzhen,CAO Shuyan,HOU Jungang,*et al.* Rational design of nanocatalysts with nonmetal species modification for electrochemical CO₂ reduction[J]. *Advanced Energy Materials*,2020,10(29):2000588(1-31). DOI:10.1002/aenm.202000588.
- [10] SONG Qingwen,ZHOU Zhihua,HE Liangnian. Efficient,selective and sustainable catalysis of carbon dioxide[J]. *Green Chemistry*,2017,19(16):3707-3728. DOI:10.1039/c7gc00199a.
- [11] ZHANG Deliang,HE Wen,YE Jiamin,*et al.* Polymeric carbon nitride-derived photocatalysts for water splitting and

nitrogen fixation[J]. *Small*, 2021, 17(13): 2005149(1-28). DOI:10. 1002/sml. 202005149.

[12] XIA Pengfei, CHENG Bei, JIANG Jizhou, *et al.* Localized π -conjugated structure and EPR investigation of g-C₃N₄ photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 335-342. DOI:10. 1016/j. apsusc. 2019. 05. 064.

[13] WANG Huimin, LI Xingxing, YANG Jinlong. The g-C₃N₄/C₂N nanocomposite: A g-C₃N₄-based water-splitting photocatalyst with enhanced energy efficiency[J]. *Chem Phys Chem*, 2016, 17(13): 2100-2104. DOI:10. 1002/cphc. 201600209.

[14] ONG W J, PUTRI L K, MOHAMED A R. Rational design of carbon-based 2D nanostructures for enhanced photocatalytic CO₂ reduction: A dimensionality perspective[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2020, 26(44): 9710-9748. DOI:10. 1002/chem. 202000708.

[15] ZHANG Shouren, YI Wenjing, GUO Yanzhen, *et al.* Metal-free g-C₃N₄ nanosheets as a highly visible-light-active photocatalyst for thiol-ene reactions[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(6): 3493-3499. DOI:10. 1039/d1nr00453k.

[16] WANG Fengliang, CHEN Ping, FENG Yiping, *et al.* Facile synthesis of N-doped carbon dots/g-C₃N₄ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of indomethacin[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 207: 103-113. DOI:10. 1016/j. apcatb. 2017. 02. 024.

[17] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. CO₂ emissions in 2023[R/OL]. (2024-03-01)[2024-07-16]. <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2023>.

[18] ZHANG Yu, GAO Yanshan, LOUIS B, *et al.* Fabrication of lithium silicates from zeolite for CO₂ capture at high temperatures[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 33(6): 81-89. DOI:10. 1016/j. jechem. 2018. 08. 014.

[19] HELDEBRANT D J, YONKER C R, JESSOP P G, *et al.* Organic liquid CO₂ capture agents with high gravimetric CO₂ capacity[J]. *Energy & Environmental Science*, 2008, 1(4): 487-493. DOI:10. 1039/B809533G.

[20] NAKATA K, OZAKI T, TERASHIMA C, *et al.* High-yield electrochemical production of formaldehyde from CO₂ and seawater[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(3): 871-874. DOI:10. 1002/ange. 201308657.

[21] KORTLEVER R, PETERS I, KOPER S, *et al.* Electrochemical CO₂ reduction to formic acid at low overpotential and with high faradaic efficiency on carbon-supported bimetallic Pd-Pt nanoparticles[J]. *Acs Catalysis*, 2015, 5(7): 3916-3923. DOI:10. 1021/acscatal. 5b00602.

[22] KOVACIC Z, LIKOZAR B, HUS M. Photocatalytic CO₂ reduction: A review of ab initio mechanism, kinetics, and multiscale modeling simulations[J]. *ACS catalysis*, 2020, 10(24): 14984-15007. DOI:10. 1021/acscatal. 0c02557.

[23] KONG Tingting, JIANG Yawen, XIONG Yujie. Photocatalytic CO₂ conversion: What can we learn from conventional CO_x hydrogenation? [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(18): 6579-6591. DOI:10. 1039/c9cs00920e.

[24] WANG Liming, CHEN Wenlong, ZHANG Doudou, *et al.* Surface strategies for catalytic CO₂ reduction: From two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(21): 5310-5349. DOI: 10. 1039/c9cs00163h.

[25] 李晨露, 王亚男, 徐松, *et al.* MoO_(3-x) 负载蜂窝状氮化碳的制备及其光热协同催化 CO₂ 还原性能研究[J]. *化学反应工程与工艺*, 2024, 40(1): 10-18. DOI:10. 11730/j. issn. 1001-7631. 2024. 01. 0010. 09.

[26] 徐杨, 刘成宝, 郑磊之, *et al.* 高结晶度 g-C₃N₄ 在光催化领域的研究进展[J/OL]. *材料导报*, 2023: 1-20(2023-11-13)[2024-07-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50. 1078. tb. 20231110. 1017. 006. html>.

[27] 孙满营. 硼、磷修饰促进 g-C₃N₄ 光催化 CO₂ 还原的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2023. DOI:10. 27034/d. cnki. ggxiu. 2023. 003069.

[28] MILLER T S, JORGE A B, SUTER T M, *et al.* Carbon nitrides: Synthesis and characterization of a new class of functional materials [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(24): 15613-15638. DOI: 10. 1039/c7cp02711g.

[29] ZHU Yuxiang, FENG Yi, CHEN Shuangling, *et al.* Carbon nitride nanotube-based materials for energy and environmental applications: A review of recent progresses[J]. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 2020, 8(48): 25626-25648. DOI:10. 1039/d0ta08892g.

[30] SUN Zhuxing, WANG Haiqiang, WU Zhongbiao, *et al.* g-C₃N₄ based composite photocatalysts for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Catalysis Today*, 2018, 300: 160-172. DOI:10. 1016/j. cattod. 2017. 05. 033.

[31] MA Huiqiang, LI Yang, LI Shuang, *et al.* Novel PO codoped g-C₃N₄ with large specific surface area: Hydrothermal synthesis assisted by dissolution-precipitation process and their visible light activity under anoxic conditions[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 131-138. DOI:10. 1016/j. apsusc. 2015. 09. 009.

- [32] 唐浩宇,刘成宝,陈丰,*et al.* 模板法合成 g-C₃N₄ 基复合材料及其光催化性能的研究进展[J]. 功能材料,2024,55(4):4062-4071. DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2024.04.008.
- [33] 张子琪,孙彦东,张雪,*et al.* 非金属掺杂的 g-C₃N₄ 光催化材料制备及应用研究进展[J]. 材料工程,2023,51(12):47-58. DOI:10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000293.
- [34] XIA Pengfei, ZHU Bicheng, YU Jiaguo, *et al.* Ultra-thin nanosheet assemblies of graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(7): 3230-3238. DOI:10.1039/C6TA08310B.
- [35] WANG Ke, FU Jile, ZHENG Ying. Insights into photocatalytic CO₂ reduction on C₃N₄: Strategy of simultaneous B, K co-doping and enhancement by N vacancies[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 254: 270-282. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.05.002.
- [36] ZHANG Shumin, XU Difa, CHEN Xiaohua, *et al.* Construction of ultrathin 2D/2D g-C₃N₄/In₂Se₃ heterojunctions with high-speed charge transfer nanochannels for promoting photocatalytic hydrogen production[J]. Applied Surface Science, 2020, 528: 146858(1-9). DOI:10.1016/j.apsusc.2020.146858.
- [37] LU Zhiyuan, LI Chunmei, HAN Juan, *et al.* Construction OD/2D heterojunction by highly dispersed Ni₂P QDs loaded on the ultrathin g-C₃N₄ surface towards superhigh photocatalytic and photoelectric performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237: 919-926. DOI:10.1016/j.apcatb.2018.06.062.
- [38] NIU Ping, YANG Yongqiang, YU J C, *et al.* Switching the selectivity of the photoreduction reaction of carbon dioxide by controlling the band structure of a g-C₃N₄ photocatalyst[J]. Chemical Communications, 2014, 50(74): 10837-10840. DOI:10.1039/c4cc03060e.
- [39] LI Hong, WANG Lingzhi, LIU Yongdi, *et al.* Mesoporous graphitic carbon nitride materials: Synthesis and modifications[J]. Research on Chemical Intermediates, 2016, 42: 3979-3998. DOI:10.1007/s11164-015-2294-9.
- [40] FUKASAWA Y, TAKANABE K, SHIMOJIMA A, *et al.* Synthesis of ordered porous graphitic-C₃N₄ and regularly arranged Ta₃N₅ nanoparticles by using self-assembled silica nanospheres as a primary template[J]. Chemistry: An Asian Journal, 2011, 6(1): 103-109. DOI:10.1002/asia.201000523.
- [41] SUN Zhimin, FANG Wei, ZHAO Lei, *et al.* 3D porous Cu-NPs/g-C₃N₄ foam with excellent CO₂ adsorption and Schottky junction effect for photocatalytic CO₂ reduction[J]. Applied Surface Science, 2020, 504: 144347(1-10). DOI:10.1016/j.apsusc.2019.144347.
- [42] LIN Lihua, YU Zhiyang, WANG Xinchun. Crystalline carbon nitride semiconductors for photocatalytic water splitting[J]. Angewandte Chemie, 2019, 131(19): 6225-6236. DOI:10.1002/anie.201809897.
- [43] LI Han, ZHU Bicheng, CAO Shaowen, *et al.* Controlling defects in crystalline carbon nitride to optimize photocatalytic CO₂ reduction[J]. Chemical Communications, 2020, 56(42): 5641-5644. DOI:10.1039/d0cc01338b.
- [44] LI Yupei, HE Jiangyan, WANG Xiaojing, *et al.* Introduction of crystalline hexagonal-C₃N₄ into g-C₃N₄ with enhanced charge separation efficiency[J]. Applied Surface Science, 2021, 559: 149876(1-10). DOI:10.1016/j.apsusc.2021.149876.
- [45] ZHANG Xiao, HE Shuai, JIANG Sanping. WO_x/g-C₃N₄ layered heterostructures with controlled crystallinity towards superior photocatalytic degradation and H₂ generation[J]. Carbon, 2020, 156: 488-498. DOI:10.1016/j.carbon.2019.09.083.
- [46] BAI Xiaojuan, JIA Tianqi, WANG Xuyu, *et al.* High carrier separation efficiency for a defective g-C₃N₄ with polarization effect and defect engineering: Mechanism, properties and prospects[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(16): 5432-5447. DOI:10.1039/D1CY00595B.
- [47] CAO Shihai, FAN Bin, FENG Yanchao, *et al.* Sulfur-doped g-C₃N₄ nanosheets with carbon vacancies: General synthesis and improved activity for simulated solar-light photocatalytic nitrogen fixation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 147-156. DOI:10.1016/j.cej.2018.07.116.
- [48] TU Wenguang, XU You, WANG Jiajia, *et al.* Investigating the role of tunable nitrogen vacancies in graphitic carbon nitride nanosheets for efficient visible-light-driven H₂ evolution and CO₂ reduction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(8): 7260-7268. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b01477.
- [49] LIAO Jiazhen, CUI Wen, LI Jieyuan, *et al.* Nitrogen defect structure and NO⁺ intermediate promoted photocatalytic NO removal on H₂ treated g-C₃N₄ [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122282(1-8). DOI:10.1016/j.cej.2019.122282.

- [50] WANG Mier, FAN Changzheng, YANG Shuaijun, *et al.* Nitrogen deficient carbon nitride for efficient visible light driven tetracycline degradation: A combination of experimental and DFT studies[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(20): 6800-6808. DOI: 10. 1039/d0cy01124j.
- [51] YANG Chengwu, XUE Zhe, QIN Jiaqian, *et al.* Heterogeneous structural defects to prompt charge shuttle in $g\text{-C}_3\text{N}_4$ plane for boosting visible-light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118094(1-8). DOI: 10. 1016/j. apcatb. 2019. 118094.
- [52] XIONG Jun, DI Jun, XIA Jiexiang, *et al.* Surface defect engineering in 2D nanomaterials for photocatalysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(39): 1801983(1-19). DOI: 10. 1002/adfm. 201801983.
- [53] YU Guiyan, ZHAO Haitao, XING Chuanwang, *et al.* Creation of carbon defects and in-plane holes with the assistance of NH_4Br to enhance the photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(15): 5349-5359. DOI: 10. 1039/d1cy00641j.
- [54] CHEN Xingzhu, ZHAO Xiujian, KONG Zhouzhou, *et al.* Unravelling the electrochemical mechanisms for nitrogen fixation on single transition metal atoms embedded in defective graphitic carbon nitride[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(44): 21941-21948. DOI: 10. 1039/C8TA06497K.
- [55] LIU Guimei, HUANG Ying, LÜ Haiqin, *et al.* Confining single-atom Pd on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with carbon vacancies towards enhanced photocatalytic NO conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284: 119683(1-12). DOI: 10. 1016/j. apcatb. 2020. 119683.
- [56] NG S F, LAU M Y L, ONG W J. Engineering layered double hydroxide-based photocatalysts toward artificial photosynthesis: State-of-the-art progress and prospects [J]. *Solar Rrl*, 2021, 5(6): 2000535. DOI: 10. 1002/solr. 202000535.
- [57] HU Chechia, HUNG Weizeng, WANG Maosheng, *et al.* Phosphorus and sulfur codoped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ as an efficient metal-free photocatalyst[J]. *Carbon*, 2018, 127: 374-383. DOI: 10. 1016/j. carbon. 2017. 11. 019.
- [58] MAHVELATI-SHAMSABADI T, LEE B K. Photocatalytic H_2 evolution and CO_2 reduction over phosphorus-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanostructures: Electronic, optical, and surface properties[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 130: 109957(1-19). DOI: 10. 1016/j. rser. 2020. 109957.
- [59] LIU Yonggang, LIU Peitao, SUN Changqi, *et al.* P dopants induced ferromagnetism in $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets: Experiments and calculations[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(22): 222403(1-5). DOI: 10. 1063/1. 4984584.
- [60] FU Sijia, LIU Xin, RAN Jingrun, *et al.* CO_2 reduction by single copper atom supported on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with asymmetrical active sites[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 540: 148293(1-7). DOI: 10. 1016/j. apsusc. 2020. 148293.
- [61] WANG Shuhui, ZHAN Jiawei, CHEN Kui, *et al.* Potassium-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ achieving efficient visible-light-driven CO_2 reduction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(22): 8214-8222. DOI: 10. 1021/acssuschemeng. 0c01151.
- [62] MA X, LV Y, XU J, *et al.* A strategy of enhancing the photoactivity of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ via doping of nonmetal elements: A first-principles study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(44): 23485-93.
- [63] WANG Yi, TANG Xu, HUO Pengwei, *et al.* Insight into the effect of the Cl 3p orbital on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mimicking photosynthesis under CO_2 reduction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(18): 9646-9456. DOI: 10. 1021/acs.jpcc. 1c00663.
- [64] WEI Bo, MEI Qiong, AN Zexiu, *et al.* Nonmetal-doped C_2N nanosheets for removal of methoxyphenols: A first-principles study[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 4(1): 478-486. DOI: 10. 1021/acsanm. 0c02787.
- [65] TANG Hua, XIA Zhihua, CHEN Ran, *et al.* Oxygen doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with nitrogen vacancy for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Chemistry: An Asian Journal*, 2020, 15(21): 3456-3461. DOI: 10. 1002/asia. 202000912.
- [66] FU Junwei, WANG Shuandi, WANG Zihua, *et al.* Graphitic carbon nitride based single-atom photocatalysts[J]. *Frontiers of Physics*, 2020, 15(3): 33201(1-14). DOI: 10. 1007/s11467-019-0950-z.
- [67] LI Yanrui, KONG Tingting, SHEN Shaohua. Artificial photosynthesis with polymeric carbon nitride: When meeting metal nanoparticles, single atoms, and molecular complexes[J]. *Small*, 2019, 15(32): 1900772(1-18). DOI: 10. 1002/smll. 201900772.
- [68] FU Junwei, YU Jiaguo, JIANG Chuanjia, *et al.* $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Based heterostructured photocatalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(3): 1701503(1-31). DOI: 10. 1002/aenm. 201701503.

- [69] LU Qingqing, EID K, LI Wenpeng, *et al.* Engineering graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for catalytic reduction of CO₂ to fuels and chemicals: Strategy and mechanism[J]. Green Chemistry, 2021, 23(15): 5394-5428. DOI: 10.1039/d1gc01303c.
- [70] NG S F, FOO J J, ONG W J. Solar-powered chemistry: Engineering low-dimensional carbon nitride-based nanostructures for selective CO₂ conversion to C₁-C₂ products[J]. Info Mat, 2022, 4(1): e12279. DOI: 10.1002/inf2.12279.
- [71] SHI Qunrong, HUANG Junjie, YANG Yong, *et al.* *In-situ* construction of urchin-like hierarchical g-C₃N₄/NiAl-LDH hybrid for efficient photoreduction of CO₂ [J]. Materials Letters, 2020, 268: 127560(1-5). DOI: 10.1016/j.matlet. 2020. 127560.
- [72] 刘雪美, 罗绣毓, 王华. BiOBr/CN 2D/2D 异质结高效光催化 CO₂ 还原[J/OL]. 化学工业与工程, 2024, 1-13(2024-07-19)[2024-07-16]. <https://doi.org/10.13353/j.issn.1004.9533.20230175>.
- [73] MATHEW M, SHINDE P V, SAMAL R, *et al.* A review on mechanisms and recent developments in pn heterojunctions of 2D materials for gas sensing applications[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(16): 9575-9604. DOI: 10.1007/s10853-021-05884-4.
- [74] WANG Yajun, WANG Qisheng, ZHAN Xueying, *et al.* Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: A review[J]. Nanoscale, 2013, 5(18): 8326-8339. DOI: 10.1039/c3nr01577g.
- [75] LÜ Pan, DUAN Fang, SHENG Jialiang, *et al.* The 2D/2D p-n heterojunction of ZnCoMOF/g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2021, 35(3): e6124.
- [76] LI Haijin, TU Wenguang, ZHOU Yong, *et al.* Z-scheme photocatalytic systems for promoting photocatalytic performance: Recent progress and future challenges[J]. Advanced science, 2016, 3(11): 1500389. DOI: 10.1002/advs.201500389.
- [77] ZHANG Wenhao, MOHAMED A R, ONG W J. Z-scheme photocatalytic systems for carbon dioxide reduction: Where are we now? [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(51): 22894-22915. DOI: 10.1002/anie.201914925.
- [78] LU Mengfei, LI Qiaoqiao, ZHANG Chengliang, *et al.* Remarkable photocatalytic activity enhancement of CO₂ conversion over 2D/2D g-C₃N₄/BiVO₄ Z-scheme heterojunction promoted by efficient interfacial charge transfer[J]. Carbon, 2020, 160: 342-352. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.01.038.
- [79] FEI Xingan, ZHANG Liuyang, YU Jiaguo, *et al.* DFT study on regulating the electronic structure and CO₂ reduction reaction in BiOBr/sulphur-doped g-C₃N₄ S-scheme heterojunctions[J]. Frontiers in Nanotechnology, 2021, 3: 698351. DOI: 10.3389/fnano.2021.698351.
- [80] YANG Chao, ZHANG Qinghe, WANG Wang, *et al.* 2D/2D g-C₃N₄@BiOI S-scheme heterojunction with gas-liquid-solid triphase interface for highly efficient CO₂ photoreduction[J]. Science China Materials, 2024, 67(6): 1830-1838. DOI: 10.1007/s40843-024-2789-0.

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 刘源岗)