

# 石墨相氮化碳光催化剂改性的研究进展

魏海南<sup>1,2</sup>, 李建军<sup>1,2</sup>, 盛俊超<sup>1,2</sup>, 孟凡明<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>安徽大学, 材料科学与工程学院, 安徽 合肥

<sup>2</sup>安徽大学, 物理与光电工程学院, 安徽 合肥

收稿日期: 2021年11月24日; 录用日期: 2021年12月23日; 发布日期: 2021年12月30日

## 摘要

石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)是一种极具发展前景的无金属光催化剂,可应用于多种途径。它的制备方法简单、成本低且稳定性好以及合适的能带结构等优点,在污染物降解和清洁能源方面备受关注,但是其自身存在光生电子和空穴易复合、光吸收范围较窄以及较低的比表面积等缺点,使其在光催化性能方面不够理想。本文针对g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在光催化方面的应用,重点综述了元素掺杂、异质结构筑和形貌控制三个方面来提高石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)的光催化性能。

## 关键词

石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), 光催化, 元素掺杂, 异质结构筑, 形貌控制

# Research Progress on Modification of Graphite Phase Carbon Nitride Photo Catalyst

Hainan Wei<sup>1,2</sup>, Jianjun Li<sup>1,2</sup>, Junchao Sheng<sup>1,2</sup>, Fanming Meng<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Anhui University, Hefei Anhui

<sup>2</sup>School of Physics and Optoelectronics Engineering, Anhui University, Hefei Anhui

Received: Nov. 24<sup>th</sup>, 2021; accepted: Dec. 23<sup>rd</sup>, 2021; published: Dec. 30<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Graphite phase carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) is a promising metal-free photocatalyst, which can be ap-

\*通讯作者。

plied in many ways. It has the advantages of simple preparation method, low cost, good stability, and suitable energy band structure. It has attracted much attention in pollutant degradation and clean energy, but it has photo-generated electrons and holes. The shortcomings of easy recombination, narrow light absorption range and low specific surface area make it unsatisfactory in terms of photocatalytic performance. This article focuses on the application of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  in photocatalysis, focusing on three aspects of element doping, heterojunction composite and shape control to improve the photocatalytic performance of graphite phase carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ).

## Keywords

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ , Photocatalytic, Element Doping, Heterojunction Composite, Shape Control

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

社会不断发展科技不断进步, 在过去几十年发展进步的过程中, 人们只注重发展的成效而忽略了其影响。例如, 人们对工业高度发展的负面影响预料不够、预防不利, 导致了全球性的三大危机: 资源短缺、环境污染、生态破坏。汽车尾气等排放物使得  $\text{CO}_2$  的量也不断地增加, 过量的  $\text{CO}_2$  不但对人体健康造成危害, 而且也会对环境带来严重的威胁。由于二氧化碳具有保温的作用, 使地表温度升高, 加剧了温室效应, 也是全球变暖的元凶之一。随着人口不断增长, 饮用水资源面临着日益枯竭的问题, 不得不迫使人们来解决这一问题。因此, 政府已将污水回收和再利用相关的问题列为高度优先事项。工业、农业和生活污水携带着不同种类的病原微生物, 如病毒、真菌和细菌。若处理不当将其流入饮用水, 会给人们的健康带来严重的威胁。所以, 垃圾处理领域的消毒方法有待创新[1] [2] [3] [4]。另外, 污染物大量排放对自然界造成了严重的威胁。因此, 寻找一种可持续的友好绿色能源材料成为了一个广泛研究和热议的问题, 开发清洁和可再生能源是满足日益增长的全球能源需求和解决因化石燃料过度消费引起的环境问题的重要战略。

太阳能分解水的光催化制氢(图 1 太阳能分解水的光催化制氢)已经被广泛认为是一种有前途的可持续发展途径。早在 1921 年, Baur 和 Rebmann 报道了, 在纯水中使用紫外线和  $\text{AgCl}/\text{TlCl}$  系统进行光辅助水分解演示。半导体光催化剂的出现, 成为了解决能源问题的新途径, 但是其种类繁多又有各自的优势和劣势。半导体聚合物石墨相氮化碳( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ )光催化剂由于其合成容易、易于功能化、有吸引力的电子能带结构和高物理化学稳定性, 在可见光诱导析氢反应(HER)的研究领域引起了越来越大的兴趣, 特别是独特的可见光响应能力。但是也存在着自身的缺点: 光生电子和空穴转移慢且容易复合、光吸收范围较窄以及较低的比表面积等。为了有效地降低其电荷载流子的复合率并增强可见光(460 nm 以上)的吸收, 通过对石墨相氮化碳( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ )进行各种方式的改性, 来有效地改变  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的电子能带结构, 拓宽光吸收范围, 促进光生电子 - 空穴对的分离, 从而显著地降低载流子的复合率, 扩大可见光的捕获和利用, 从而显著地提高可见光照射下的 HER 活性[5] [6] [7]。本文将在介绍  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的性质与合成方法的基础上, 综述元素掺杂、异质结构筑和形貌控制等手段对  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  进行改性的研究进展, 并对  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的未来研究方向进行展望, 以期本文对同行具有借鉴和参考意义。

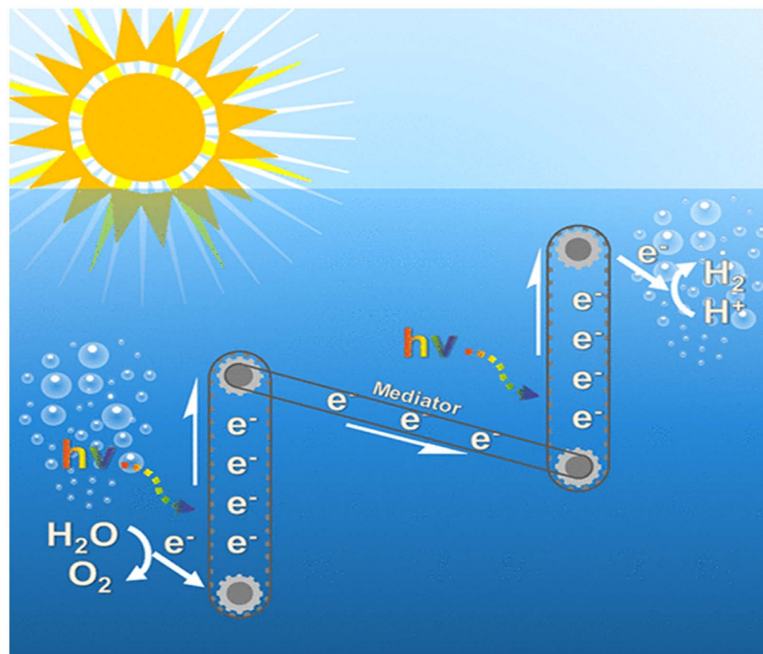
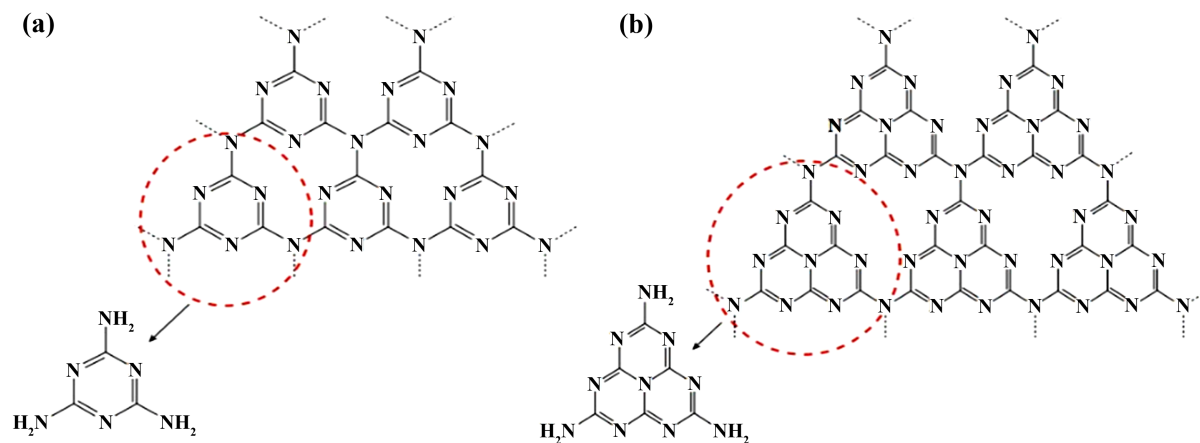


Figure 1. Photocatalytic hydrogen production by decomposing water with solar energy [5]  
图 1. 太阳能分解水的光催化制氢[5]

## 2. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的性质

石墨相氮化碳( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ )具有独特的电子结构和优异的化学稳定性,近年来不仅被作为不含金属组分的催化剂和催化剂载体,广泛地应用于有机官能团的选择性转换、光催化分解水、氧还原和 Au、Pd、Ag、Pt 等贵金属的负载,还被作为绿色储能材料和硬模板剂用于  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$  的存储和纳米金属氮(氧)化物的制备等,在能源和材料相关领域逐渐引起人们的关注[8]。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的结构是层状的,结构很稳定,虽然其本征导电性较差,但是  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  具有新奇的电子结构,因此吸引了许多科学家的关注。目前将  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和导电性较好的碳基材料复合是一种常用的增强材料导电性的方法,复合后的材料可以用于催化电化学反应,如电解水析氢反应[9]。石墨相氮化碳用于光催化产氢的首次报道出现于 2009 年,当时 Wang 等[10]人将  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  粉体作为光催化剂,研究了其在可见光照射下的光催化活性。非金属半导体聚合物氮化碳是由共价键连接组成的,理论上应该存在 5 种假设相,分别为  $\alpha$  相、 $\beta$  相、立方相、伪立方相以及石墨相。其中石墨相的基本结构单元有两种,分别为三嗪( $\text{C}_3\text{N}_3$ )结构和七嗪环( $\text{C}_6\text{N}_7$ )结构,如图 2(a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的三嗪和(b)三-s-均三嗪(庚嗪)结构[11] [12]。有学者对比了以上 5 种结构相的热力学稳定性,发现了以七嗪环( $\text{C}_6\text{N}_7$ )结构为基本单元构成的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  是最稳定的相[13],因此七嗪环结构被默认为是构成  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的基本单元。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  具有和石墨类似的结构,每一层为  $sp^2$  轨道杂化的 C 原子和 N 原子组成的大  $\pi$  键共轭体系,两层间的距离约为 0.326 nm [14]。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的价带和导带分别由  $\text{N}_{p_z}$  轨道和  $\text{C}_{p_z}$  轨道组成,带隙为 2.7 eV,光吸收边为 460 nm。在理想情况下,单层的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的理论比表面积可高达  $2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [15],由于层间存在分子间相互作用力,使得  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  并不溶解于强酸或强碱等化学溶剂中,表现出了极强的化学稳定性[16] [17]。石墨相氮化碳的禁带宽度只有 1.3 eV,价带中的电子不易激发到导带中,电子-空位复合率低,光生电子转移率低,因此  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的光催化受到了一定的限制。近几年,研究人员通过各种方式对石墨相氮化碳进行了改良,如元素掺杂、构筑异质结、与其他半导体材料复合以及形貌控制等,并取得了良好的效果。



**Figure 2.** (a) Triazine of G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and (b) Tris-S-triazine (heptyline) structure [11] [12]

**图 2.** (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的三嗪和(b) 三-s-均三嗪(庚嗪)结构[11] [12]

### 3. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的合成

石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)的合成方法有很多种,目前我们实验室所用的合成方法是水热合成法,以热缩聚合尿素或三聚氰胺等含碳氮元素的有机物为主来合成制备。溶胶-凝胶法也用于制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Sun 等 [18]人利用改进的溶胶-凝胶技术成功合成了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 光催化剂,形成了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒均匀地包覆在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片上。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>-80% 杂化光催化剂可以显著提高可见光光催化性能,约是纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 3.5 倍。将富氮前驱体在高温下热解所得的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 此方法既费时又费力[19]。Du 等[20]在 2014 年第一次使用微波辅助加热法制备了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 此方法快速简便,使得高度结晶的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂能够在几分钟内获得。利用微波辅助加热合成的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 在光催化析氢活性方面比热缩聚合产生的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 提高了 1.5 倍。除了以上几种制备方法以外,制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的方法还包括超分子预组装法[21] [22]、模板辅助[23]、熔盐法[24] [25]、离子液体法[26]以及快速闪冻[27]等方法。这篇综述将各种制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的方法进行了比较,如表 1 制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 方法的利与弊。

**Table 1.** Advantages and disadvantages of preparation methods of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**表 1.** 制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 方法的利与弊

制备方法	优点	缺点
水热法	1) 方便、环保、高效 2) 结晶度高	合成过程复杂
离子液体法	1) 多孔结构 2) 结晶度高	费时费力、合成过程复杂、效率低
熔盐法	结晶度高	费时费力、合成过程复杂
超分子预组装	具有有序纹理和可控形态	1) 效率低、费时费力 2) 结晶度低
微波辅助加热法	1) 方便、省时、效率高 2) 结晶度高、结构缺陷少	1) 有序纹理和可控形态 2) 多孔结构
模板辅助法	1) 多孔结构 2) 结晶度高	费时费力、合成过程复杂
快速闪冻	1) 快速、环保、效率高 2) 结晶度高	合成过程复杂、仪器设备昂贵

## 4. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的改性研究进展

纯的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  光生载流子分离及迁移速率慢、电子 - 空穴容易复合、光吸收范围窄[28]、合成过程中又因为其高度缩合而降低比表面积等原因,使其光催化性能不够理想[29] [30]。因此,为了提高其光催化性能,众多学者对石墨相氮化碳( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ )进行了改性研究,包括杂质离子的掺杂、微观形貌控制、负载助催化剂、与其他半导体构成异质结以及与其他材料组成复合材料等。

### 4.1. 元素掺杂

通过掺杂以提高材料的性能是材料研究过程中最常见的一种改性方法,一般分为金属原子掺杂、非金属原子掺杂,目的是有效的调节半导体的能带结构,从而改变材料的光学、电学等物理化学性能。所以,在对  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  进行性能改良研究过程中,元素掺杂同样备受关注。因为  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  独特的化学结构,其掺杂方式可以分为层间掺杂和碳氮杂环面内掺杂,环内掺杂。如图 3 K/Na 掺杂  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的原子结构及掺杂层的形貌示意图所示[31]。

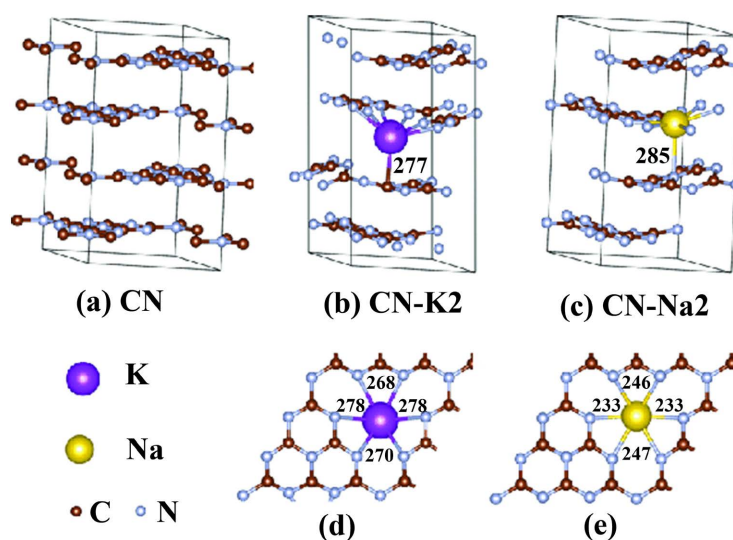


Figure 3. Schematic diagram of atomic structure of K/Na doped  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and morphology of doped layer [31]

图 3. K/Na 掺杂  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的原子结构及掺杂层的形貌示意图[31]

#### 4.1.1. 金属元素掺杂

池宪虎等[32]人通过将 Ni 元素与纳米片状结构相结合,然后经过形貌控制,制备出了 Ni 掺杂纳米层状  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,与纳米层状  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和体相的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  相比, Ni 与纳米片状结构  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  掺杂以后的协同效应,不仅有效的调整能带结构和增强可见光的吸收,而且促进了光生电子 - 空穴对的传输和分离,提高了可见光的利用效率,从而增强了  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的光催化性能。使得  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  光催化分解水制  $\text{H}_2$  性能得到了显著提高。李鹏等[33]人分别对石墨相氮化碳掺杂了 Mn、Cu、Au 元素,进行结构优化,分析比较了这些结构的带隙大小、金属原子的结合能以及前线的轨道。运用量子化学从头计算密度泛函理论(DFT),计算出了其稳定性顺序为  $\text{Mn}/g\text{-C}_3\text{N}_4 > \text{Cu}/g\text{-C}_3\text{N}_4 > \text{Au}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,掺杂这些金属元素以后  $\text{M}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Au}$ )的带隙明显减小,极大的增强了  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  在可见光范围吸收的能力,并提高了其光催化效率。李强等[35]人以双氰胺为原料,采用热缩聚法制备了原子掺杂 Fe 的石墨相氮化碳  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。在可见光照射和外加过硫酸盐(PS)下,以制备的  $\text{Fe}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  为催化剂形成多相光催化 - 类 Fenton 体系降解水中罗丹明 B,研究了光催化 - 类 Fenton 体系的最佳反应条件。通过对催化剂焙烧温度、催化剂 Fe 的掺杂量、溶液 PH 值以及催

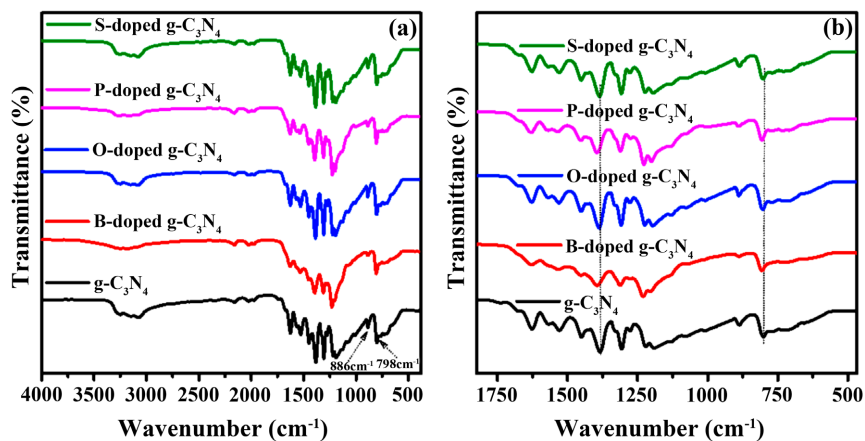
化剂投加量几个方面研究了对水中罗丹明 B 降解率的影响。分析得出 Fe 掺杂不仅能够促进 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光生电子和空穴的分离, 提高光催化性能, 而且还能有效地解决了水中溶解 Fe<sup>3+</sup> 造成的二次污染等问题, 在降解有机污染物方面具有诸多益处。除了 Ni、Au、Fe 以外, 还有很多过渡族金属不断地引入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中来改变其分子结构和电子结构, 用于提高其光催化性能, 如 Mn、Cr、W、Co、Cu 及 Zn 等等。以下从掺杂元素、掺杂位置、掺杂后的禁带宽度以及对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的影响这四个方面, 比较了不同原子的掺杂情况(如表 2 各种金属原子掺杂情况)。

**Table 2.** Doping of various metal atoms  
**表 2.** 各种金属原子掺杂情况

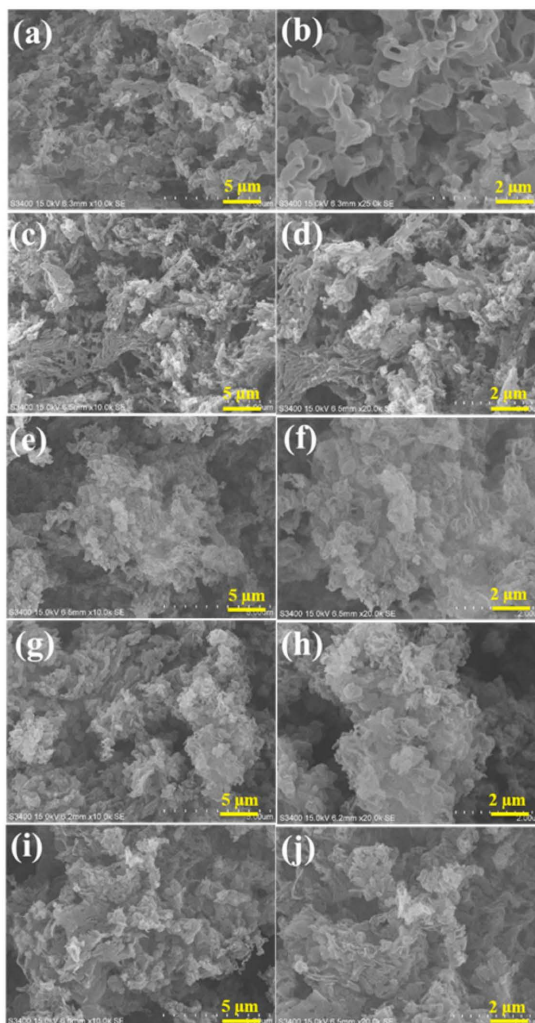
掺杂元素	掺杂位置	掺杂后的能带宽度	对 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的影响
Ni [32]	有效地掺入到 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 结构中, 层间的形成了 N-Ni-N 配位, 层与层之间的以电子存在	2.67 eV (纯 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的能带宽度为 2.7 eV)	1) 未改变 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 纳米片的微观形貌 2) 降低了 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 结晶度
K [34]	均匀地掺杂 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 间隙位点面内	2.52 eV (纯 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的能带宽度为 2.7 eV)	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 晶体生长受阻, 形成了二次粒子, 钾的电子可转移至 N 的位点
Fe [35] [36]	Fe 以离子的形式掺杂到 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 骨架中	2.7 eV (文中 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 能带宽度为 2.75 eV)	Fe 掺杂后改善了 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 团聚现象, 有利于晶粒细化, 抑制电子空穴复合; Fe 掺杂过多会占据其表面活性位点, 降低电荷分离
Cu [37]	Cu 以离子形式插入间隙位置, 形成了 Cu(I)-N 键	2.56 eV (纯 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的能带宽度为 2.7 eV)	层状的 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 自组装成花状
Mo [38]	根据掺杂量不同, Mo 掺杂到 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 晶格内或是以 Mo <sup>6+</sup> 形式掺杂到 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的大型 C-N 环内	2.65 eV (文中 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 能带宽度为 2.69 eV)	未改变 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的整体结构, 但改变了其电子结构
Eu [39]	Eu 阳离子掺入到 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 晶相中	2.43 eV (文中 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 能带宽度为 2.79 eV)	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 为空心灯笼状

#### 4.1.2. 非金属元素掺杂

石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)作为光催化剂在将 CO<sub>2</sub> 转化为其他可利用能源方面也具有巨大潜力, 大量研究学者不断地努力改良其性质来提高 CO<sub>2</sub> 的转化效率。Malathi Arumugam 等[40]人通过尿素的固态缩聚反应制备了非金属(B、O、P 和 S)掺杂的石墨氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), 用于在紫外线照射下将 CO<sub>2</sub> 与水光催化还原成急需的优质气体燃料甲烷(CH<sub>4</sub>)。经过 FT-IR 光谱的分析比较发现(如图 4 不同波长下裸 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、B、O、P 和 S 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂的 FT-IR 光谱), 非金属(B、O、P 和 S)牢固地嵌入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的基质中。扫描电镜(SEM)下观察发现(如图 5 多孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 B、O、P 和 S 掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 SEM 图像), 裸 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的形貌表现出(图 5(a)和图 5(b))不规则的粒状和层状结构, 包括许多孔。B 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (图 5(c)和图 5(d))样品形态显示出具有多孔结构的不规则纳米片。相较之下, O 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形态(图 5(e)和图 5(f))和 P 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (图 5(g)和图 5(h))显示出更薄的薄片, 在它们的表面上有一些多孔的结构形态。S 掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (图 5(i)和图 5(j))显示出不规则的颗粒状和包含多孔结构的纳米片, S 掺杂的卓越性在于添加的 S 原子限制了载体的快速重组。非金属加入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可以显著地提高了其用水将 CO<sub>2</sub> 还原为 CH<sub>4</sub>。因此, 非金属掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可用作能源应用的低成本材料。



**Figure 4.** FT-IR spectra of naked  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , B, O, P and S doped  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  photocatalyst at different wavelengths [40]  
**图 4.** 不同波长下裸  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、B、O、P 和 S 掺杂的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  光催化剂的 FT-IR 光谱[40]



**Figure 5.** SEM images of porous  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (figures (a) and (b)) and b-doped  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (figures (c) and (d)), o-doped  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (figures (e) and (f)), p-doped  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (figures (g) and (h)) and s-doped  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (figures (i) and (j)) [40]

**图 5.** 多孔  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (图(a)和(b))和 B 掺杂的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (图(c)和(d)), O 掺杂的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (图(e)和(f)), P 掺杂的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (图(g)和(h))和 S 掺杂  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (图(i)和(j))的 SEM 图像[40]

## 4.2. 异质结构筑

异质结是一种特殊的 PN 结, 是由两层以上不同的半导体材料薄膜依次沉积在同一基座上形成的, 从而能使电子与空穴的复合率增加。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的异质结主要包括传统的 II 型和 Z 型异质结, 但是它们均存在光生电子和空穴拥有较弱还原和氧化能力的动力学和热力学方面的缺陷。2019 年, 武汉理工大学余家国教授团队提出了梯形异质结这一新型异质结(S 型异质结)的概念, S 型异质结的电子和空穴分别具有高的还原和氧化能力, 使其在各种光催化应用中引起了广泛的关注, 包括产氢、还原二氧化碳、降解污染物以及灭菌等领域[41]。Qi 等[42]人发现 BiOCl 具有独特的层状结构和间接带隙跃迁模式, 于是用水热法制备了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOCl 的异质结构, 发现此异质结可以有效地分离光电子 - 空穴的产生和电荷转移。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOCl 的价带和导带可以重叠, 适合构建具有可见光响应的异质结催化剂。BiOCl 很好地分散在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层状结构上, 形成的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOCl 异质结构比单一的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BiOCl 具有更高的光催化活性。Zhang 等[43]人实验证明了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOCl 异质结光催化剂对罗丹明 B (RhB) 的降解率为纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 8.15 倍, 析氢速率为纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 6.97 倍。

Zhao 等[44]人为了将温室效应气体二氧化碳更高效的转化为高附加值的碳基化合物, 选择了将采用煅烧法和光还原技术制备的 CeO<sub>2</sub> 和 3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 构筑异质结(图 6 CeO<sub>2</sub>/3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构及光催化原理图)。之所以选择 CeO<sub>2</sub>, 是因为 CeO<sub>2</sub> 中氧空位对 CO<sub>2</sub> 活化和异质结对电子分离的协同作用。经过光催化以后, 与 3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比较发现, CeO<sub>2</sub>/3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结构在 CO<sub>2</sub> 还原为 CO 和 CH<sub>4</sub> 方面具有更好的光催化活性。此外, Pt 纳米粒子(NPs)加入 CeO<sub>2</sub>/3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中可以进一步促进电子的转移, 进而提高光催化活性。

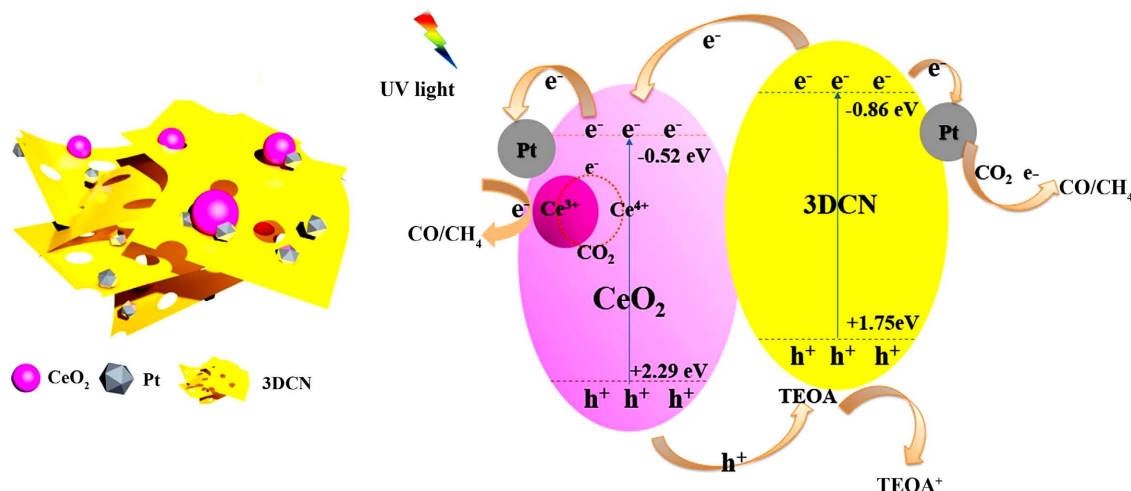


Figure 6. Structure and photocatalytic schematic diagram of CeO<sub>2</sub>/3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [44]

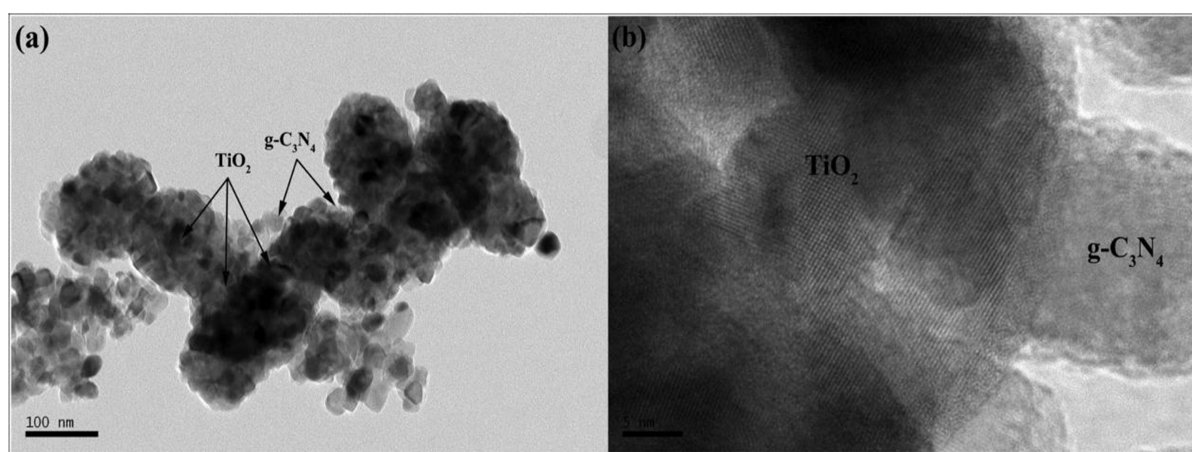
图 6. CeO<sub>2</sub>/3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构及光催化原理图[44]

Yang 等[45]人利用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的套装生产合成了  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 S 型异质结构(新型 S 型异质结是近年来基于对异质结光催化的研究, 而提出的一种由 n 型还原光催化剂(RP)和 n 型氧化光催化剂(OP)的结构[46]。), 经过实验证实了此种异质结在可见光和太阳辐射下均表现出优异的光催化活性, 用于光催化水消毒具有优异的性能。另外, S 型  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 系统在生理盐水或真水基质中对大肠杆菌(*E. coli*) K-12 表现出优异的光催化消毒效率。与此同时, 还研究了对另外三种常见水生细菌金黄色葡萄球菌、粪肠球菌和铜绿假单胞菌的光催化消毒效率。为 VL 光催化在实际水处理中的应用中进一步开辟可能性。张亚宣等[47]人采用溶胶 - 凝胶法制备了一种复合型光催化材料 Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/La-TiO<sub>2</sub>, 其禁带宽度明显减小、吸收带边红移、光催化效率较高, 此材料用于降解选矿废水中残留的浮选药剂乙基黄药(黄药具有较强的



生理毒性,对人体肝脏和中枢神经系统会造成严重的伤害[48]。Wang 等[49]人针对  $\text{TiO}_2$  去除挥发性有机化合物(VOCs)存在的一些缺点(阳光利用不足、光生载流子复合快以及气态污染物吸附弱等),提出了三元多相光催化剂  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag-TiO}_2$ ,用于可见光下降解气态乙醛(含氧 VOC 代表之一)。在不同含量的样品中, $\text{g-C}_3\text{N}_4/50 \text{ wt\% Ag-TiO}_2$ 表现出优异的光催化活性,是纯二氧化钛的 5.8 倍,乙醛的矿化效率更是提高了 3.7 倍。此项研究提供了一种新型三元光催化剂,光催化性能和稳定性大有提高,可用于室内环境中低浓度 VOCs 的减排。

余波等[50]人先以异丙醇钛和三聚氰胺为前驱体,通过简单的搅拌和煅烧制备  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  异质结复合材料。然后,通过湿化学还原将不同质量分数的 AgNPs 装饰在上述复合材料的表面,得到一系列  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$  (TCA)复合材料(图 7 TCA 复合材料 TEM 图)。通过模拟日光下对罗丹明 B 或苯酚的光降解,Ag 含量为 1% 的  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$  (TCA)复合材料显示出了最佳的光催化降解性能。 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$  (TCA)异质结复合材料在三组分协同作用下,可以高效地分离光生载流子并且有效地抑制电子和空穴的复合,进而在可见光的利用方面具有显著的提高。因此,提高对  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  异质结复合材料在光催化中的研究,可以为更高效的光催化提供更多的可能性。



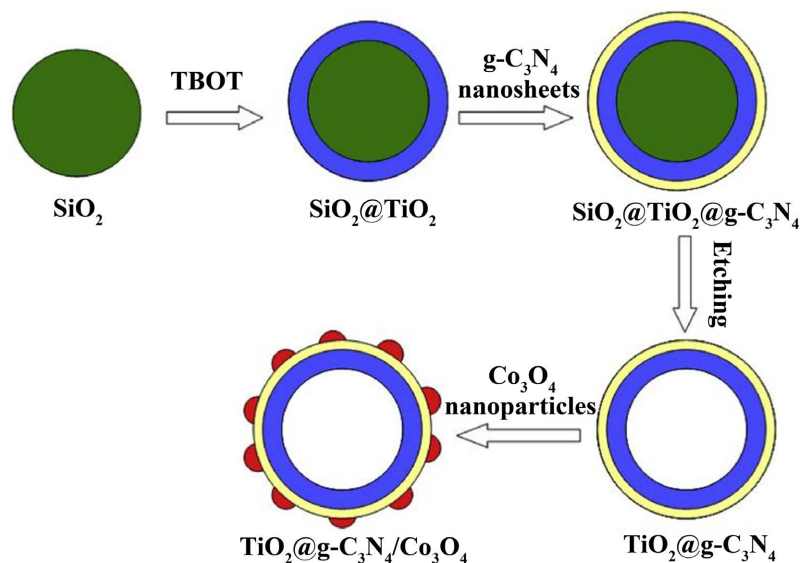
**Figure 7.** TCA composites (a) TEM and (b) HRTEM [50]

**图 7.** TCA 复合材料(a) TEM 图、(b) HRTEM 图[50]

### 4.3. 形貌控制

物质的性能往往是由多方面因素影响的,如微粒种类、分子结构和微观形貌等。石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )的形貌不规整,对性能的影响也极大。池宪虎等[32]人在研究镍(Ni)元素掺杂对石墨相氮化碳性能影响时,与形貌控制进行了结合。分别研究了体相的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和纳米片状的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,发现纳米片状的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  相对于体相的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有较强的光吸收能力和高比表面积,促进光生电子-空穴对的分离,提高可见光的利用效率,并有利于电子-空穴对的激发。另外, $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片越薄越能提升光催化活性,缩短了光生电子-空穴对从材料内部迁移到催化剂表面的距离和时间,从而减少了光生电子和空穴的复合,提高了电子和空穴的分离效率。余波等[51]人通过逐步组装成具有空心核壳结构的  $\text{TiO}_2@/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$  复合微球结构,合成如图 8  $\text{TiO}_2@/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$  空心核壳微球形成过程示意图所示。整个过程以  $\text{SiO}_2$  微球为模板进行涂覆和刻蚀,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米粒子被载负在  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的中空外表面上,利用此方法将不规整的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{TiO}_2$  结合成微球状形成了异质结。在模拟太阳光下,外部的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  壳层被激发产生光生电子和空穴。 $\text{TiO}_2$  的还原电位较低,电子倾向于向内  $\text{TiO}_2$  移动。同时,由于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的氧化电位降低,孔洞在表面被  $\text{Co}_3\text{O}_4$  俘获。最后,在壳内富集光生电子,在壳外聚集光生空穴,从

而实现光生载流子在空间上分离,有效地延长了光生载流子的寿命。此微球中异质结构的中空结构将定向分离光生载流子转移到表面的光生空穴从而被  $\text{Co}_3\text{O}_4$  进一步捕获,进而实现暴露的氧化表面。 $\text{TiO}_2@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$  复合微球中三者的协同作用有效地提高了光利用效率,减少了光生载流子的复合,获得了氧化表面暴露的体系,达到提高光催化性能的目的,这种形貌控制改性的方法将激发人们对构建模型提高光催化性能的思考。



**Figure 8.** Schematic diagram of the formation process of  $\text{TiO}_2@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow core-shell microspheres [51]

**图 8.**  $\text{TiO}_2@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$  空心核壳微球形成过程示意图[51]

Chen 等[52]人采用低温溶剂热法在一维空心管状  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  衬底支撑上原位生长二维的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  纳米片。一维的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  空心管拥有独特的电子传输方式和大比表面积区域,特别是独特的中空管结构可以让入射光在内管壁上多次折射/反射,并且一维  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米棒/纳米管可以传输光生载流子一维径向,使电子直接转移并快速沿着特定方向,从而达到有效的空间电荷分离,提高光捕获能力。因此,可以改善  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  纳米片。单相  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  纳米片表现出来的严重团聚反应过程并趋于呈现微花结构由纳米片组成,分离效率低严重影响了其光催化中光生电子空穴对和窄范围的可见光利用。这种复合的空心管状结构可以大大地提高光捕获能力和提高光致载流子的迁移率,表面的鳞片状纳米片提供丰富的反应位点。这种形貌控制的方法,可以更好地将其性能发挥出来。

## 5. 结论与展望

石墨相氮化碳( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ )是一种仅有碳和氮组成的非金属光催化剂,能带宽度为 2.7 eV,自身存在着可见光吸收不足和光生电子-空穴对复合快等缺点,使其在光催化方面存在限制。这篇综述总结了近年来对  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的改性研究,重点论述了元素掺杂、异质结构筑和形貌控制改性三个方面的研究进展。通过改性缩短能带宽度、扩展光谱响应区域、降低电子-空穴对的复合率以及有效的电荷分离等,从而改善光催化性能。对  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的研究仍然是当今社会的一大热点,我们可从其光催化的过程来进一步探索提高其光催化性能。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  光催化的过程分为三步: 1)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  吸收能量高于光激发电子和空穴的禁带宽度; 2) 光生电子和空穴分离并迁移到其表面; 3) 光生电子和空穴在其表面驱动还原和氧化反应。以上的每一步都有提高其性能的可能性。此外,我们还可以通过对  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  进行复合或结构调控以及助催化剂修饰等来改变  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的分子和电子结构,从而提高其光催化性能。

## 参考文献

- [1] Kumar, A., Raizada, P., Singh, P., Saini, R. and Hosseini-Bandegharai, A. (2019) Perspective and Status of Polymeric Graphitic Carbon Nitride Based Z-Scheme Photocatalytic Systems for Sustainable Photocatalytic Water Purification. *Chemical Engineering Journal*, **391**, Article ID: 123496. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123496>
- [2] Habibi-Yangjeh, A., Asadzadeh-Khaneghah, S., Feizpoor, S. and Rouhi, A. (2020) Review on Heterogeneous Photocatalytic Disinfection of Waterborne, Airborne, and Foodborne Viruses: Can We Win against Pathogenic Viruses? *Journal of Colloid and Interface Science*, **580**, 503-514. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.047>
- [3] Huang, J.J., Hu, H.Y., Tang, F., Li, Y., Lu, S.Q. and Lu, Y. (2011) Inactivation and Reactivation of Antibiotic-Resistant Bacteria by Chlorination in Secondary Effluents of a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Water Research*, **45**, 2775-2781. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.02.026>
- [4] Haaken, D., et al. (2013) Limits of UV disinfection: UV/Electrolysis Hybrid Technology as a Promising Alternative for Direct Reuse of Biologically Treated Wastewater. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, **62**, 442-451. <https://doi.org/10.2166/aqua.2013.134>
- [5] Lu, X., Wang, Q. and Cui, D. (2010) Preparation and Photocatalytic Properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Hybrid Composite. *Journal of Materials Science & Technology*, **26**, 925-930. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60149-1](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60149-1)
- [6] Baur, E. and Rebmann, A. (1921) Ber Versuche zur Photolyse des Wassers. *Helvetica Chimica Acta*, **4**, 256-262. <https://doi.org/10.1002/hlca.19210040124>
- [7] Child, M., Koskinen, O., Linnanen, L. and Breyer, C. (2018) Sustainability Guardrails for Energy Scenarios of the Global Energy Transition. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **91**, 321-334. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.079>
- [8] 杭梦婷, 成杨, 宋晓晴, 等. 石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)的制备及其在单原子电催化中的应用研究进展[J]. 化学世界, 60(4): 193-198.
- [9] 马琳, 康晓雪, 胡绍争. Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳催化剂可见光下催化性能研究[J]. 分子催化, 2015, 29(4): 359-368.
- [10] Maeda, K., Wang, X., Nishihara, Y., et al. (2009) Photocatalytic Activities of Graphitic Carbon Nitride Powder for Water Reduction and Oxidation under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 4940-4947. <https://doi.org/10.1021/jp809119m>
- [11] Zambon, A., Mouesca, J.M., Gheorghiu, C.C., et al. (2018) s-Heptazine Oligomers: Promising Structural Models for Graphitic Carbon Nitride. *Chemical Science*, **7**, 945-950. <https://doi.org/10.1039/C5SC02992A>
- [12] Zheng, Y., et al. (2015) Graphitic Carbon Nitride Polymers toward Sustainable Photoredox Catalysis. *Angewandte Chemie*, **54**, 12868-12884. <https://doi.org/10.1002/anie.201501788>
- [13] Schwarz, M., Horath-Bordon, E., Kroll, P., et al. (2002) Tri-s-triazine Derivatives. Part I. From Trichloro-tri-s-triazine to Graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Structures. *New Journal of Chemistry*, **26**, 508-512. <https://doi.org/10.1039/b111062b>
- [14] Molina, B. and Sansores, L. (1999) Electronic Structure of Six Phases of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: A Theoretical Approach. *Modern Physics Letters B*, **13**, 193-201. <https://doi.org/10.1142/S0217984999000269>
- [15] Sano, T., et al. (2013) Activation of Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) by Alkaline Hydrothermal Treatment for Photocatalytic NO Oxidation in Gas Phase. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy & Sustainability*, **1**, 6489-6496. <https://doi.org/10.1039/c3ta10472a>
- [16] Wang, X.C., et al. (2012) Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis. *Acs Catalysis*, **2**, 1596-1606. <https://doi.org/10.1021/cs300240x>
- [17] Dong, G., Zhang, Y., Pan, Q., et al. (2014) A Fantastic Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) Material: Electronic Structure, Photocatalytic and Photoelectronic Properties. *Journal of Photochemistry & Photobiology C Photochemistry Reviews*, **20**, 33-50. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002>
- [18] Shen, S.C., Ng, W.K., Letchmanan, K., et al. (2018) Graphene Nanosheets Encapsulated Poorly Soluble Drugs with an Enhanced Dissolution Rate. *Carbon Letters*, **27**, 18-25.
- [19] Xiao, J.D., et al. (2018) Enhanced Hole-Dominated Photocatalytic Activity of Doughnut-Like Porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Driven by Down-Shifted Valence Band Maximum. *Catalysis Today*, **307**, 147-153. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.024>
- [20] Yuan, Y.P., Yin, L.S., Cao, S.W., et al. (2014) Microwave-Assisted Heating Synthesis: A General and Rapid Strategy for Large-Scale Production of Highly Crystalline g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Production. *Green Chemistry*, **16**, 4663-4668. <https://doi.org/10.1039/C4GC01517G>
- [21] Kudernac, T., Lei, S., Elemans, J.A.A.W., et al. (2009) Two-Dimensional Supramolecular Self-Assembly: Nanoporous Networks on Surfaces. *Chemical Society Reviews*, **38**, 402-421. <https://doi.org/10.1039/B708902N>

- [22] Sherrington, D.C. and Taskinen, K.A. (2001) Self-Assembly in Synthetic Macromolecular Systems via Multiple Hydrogen Bonding Interactions. *Chemical Society Reviews*, **30**, 83-93. <https://doi.org/10.1039/b008033k>
- [23] Wang, X., Maeda, K., Chen, X., *et al.* (2009) Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 1680-1681. <https://doi.org/10.1021/ja809307s>
- [24] Liu, X., Giordano, C. and Antonietti, M. (2014) A Facile Molten-Salt Route to Graphene Synthesis. *Small*, **10**, 193-200. <https://doi.org/10.1002/sml.201300812>
- [25] Dupont, J., de Souza, R.F. and Suarez, P.A.Z. (2002) Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chemical Reviews*, **102**, 3667-3692. <https://doi.org/10.1021/cr010338r>
- [26] Wang, Y., Zhang, J., Wang, X., *et al.* (2010) Boron- and Fluorine-Containing Mesoporous Carbon Nitride Polymers: Metal-Free Catalysts for Cyclohexane Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 3356-3359. <https://doi.org/10.1002/anie.201000120>
- [27] Liao, G.F., Gong, Y., Zhang, L., Gao, H.Y., Yang, G.-J. and Fang, B.Z. (2019) Semiconductor Polymeric Graphitic Carbon Nitride Photocatalysts: The "Holy Grail" for the Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction under Visible Light. *Energy & Environmental Science*, **12**, 2080-2147. <https://doi.org/10.1039/C9EE00717B>
- [28] Ge, Z.T., Yu, A.C. and Lu, R. (2019) Preparation of Li-Doped Graphitic Carbon Nitride with Enhanced Visible-Light Photoactivity. *Materials Letters*, **250**, 9-11. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.04.099>
- [29] Song, P., Liang, S., Cui, J., *et al.* (2019) Purposefully Designing Novel Hydroxylated and Carbonylated Melamine towards the Synthesis of Targeted Porous Oxygen-Doped  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  Nanosheets for Highly Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *Catalysis Science & Technology*, **3**, 597-605. <https://doi.org/10.1039/C9CY01434A>
- [30] Liu, J., Ding, G., Yu, J., *et al.* (2019) Hydrogen Peroxide-Assisted Synthesis of Oxygen-Doped Carbon Nitride Nanorods for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *RSC Advances*, **9**, 28421-28431. <https://doi.org/10.1039/C9RA04418C>
- [31] Xiong, T., Cen, W., Zhang, Y., *et al.* (2016) Bridging the  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  Interlayers for Enhanced Photocatalysis. *ACS Catalysis*, **6**, 2462-2472. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02922>
- [32] 池宪虎, 刘凤娇, 袁海滨, 关荣锋. 镍掺杂  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片高效光催化制氢[J]. 化工新型材料, 2021, 12(20): 1-8.
- [33] 李鹏, 王海燕, 朱纯. 金属掺杂类石墨相氮化碳的理论研究[J]. 化学研究, 2016, 27(2): 152-160.
- [34] Hu, S., Li, F., Fan, Z., *et al.* (2014) Band gap-Tunable Potassium Doped Graphitic Carbon Nitride with Enhanced Mineralization Ability. *Dalton Transactions*, **44**, 1084-1092. <https://doi.org/10.1039/C4DT02658F>
- [35] 李强, 石伟, 徐会君, 王本坤, 于华芹, 孙琦, 杜庆洋.  $\text{Fe}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  催化剂的制备及其在可见光下的降解性能[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 211-215.
- [36] 曹雪娟, 单柏林, 邓梅, 唐伯明. Fe 掺杂  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  光催化剂的制备及光催化性能研究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2019, 38(11): 52-57.
- [37] Hu, S., Qu, X., Bai, J., *et al.* (2017) The Effect of Cu(I)-N Active Sites on the  $\text{N}_2$  Photofixation Ability over Flower-Like Copper Doped  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  Prepared via a Novel Molten Salt-Assisted Microwave Process: The Experimental and Density Functional Theory Simulation Analysis. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 6863-6872. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01089>
- [38] 徐伟权, 梁概泉. Mo 掺杂  $\text{C}_3\text{N}_4$  的制备及其光降解罗丹明 B 性能研究[J]. 科技资讯, 2019, 17(35): 59-63.
- [39] Wang, M., Guo, P., Zhang, Y., *et al.* (2018) Synthesis of Hollow Lantern-Like Eu(III)-Doped  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  with Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance for Organic Degradation. *Journal of Hazardous Materials*, **349**, 224-233. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.058>
- [40] Arumugam, M., Tahir, M. and Praserthdam, P. (2021) Effect of Nonmetals (B, O, P, and S) Doped with Porous  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  for Improved Electron Transfer towards Photocatalytic  $\text{CO}_2$  Reduction with Water into  $\text{CH}_4$ . *Chemosphere*, **286**, Article ID: 131765. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131765>
- [41] Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A., da Jafer, R., Li, X. and Zhang, P. (2021) A New Heterojunction in Photocatalysis: S-Scheme Heterojunction. *Chinese Journal of Catalysis*, **42**, 667-669. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63705-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63705-6)
- [42] Qi, S., Liu, X., Zhang, R., *et al.* (2021) Preparation and Photocatalytic Properties of  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}$  Heterojunction. *Inorganic Chemistry Communications*, **133**, Article ID: 108907. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108907>
- [43] Zhang, R., Niu, S., Xiang, J., *et al.* (2020) Band-Potential Fluctuation in  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOCl}$  Hetero-Junction for Boosting Photo-Catalytic Activity. *Separation and Purification Technology*, **261**, Article ID: 118258. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118258>
- [44] Zhao, X., Guan, J., Li, J., *et al.* (2021)  $\text{CeO}_2/3\text{D}g\text{-C}_3\text{N}_4$  Heterojunction Deposited with Pt Cocatalyst for Enhanced Photocatalytic  $\text{CO}_2$  Reduction. *Applied Surface Science*, **537**, Article ID: 147891.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147891>
- [45] Yang, H., He, D., Liu, C., *et al.* (2021) Visible-Light-Driven Photocatalytic Disinfection by S-Scheme  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction: Bactericidal Performance and Mechanism Insight. *Chemosphere*, **287**, Article ID: 132072. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132072>
- [46] Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A. and Liu, L.J. (2021) S-Scheme Heterojunction Photocatalyst for CO<sub>2</sub> Photoreduction. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **37**, Article ID: 2010024. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202010024>
- [47] 张亚宣, 姚振龙, 汪遵盛, 等. Co-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/La-TiO<sub>2</sub> 复合材料光催化降解废水中甲基黄药[J]. *金属矿山*, 2021(3): 206-213.
- [48] Song, X.X., Zhu, J., Zhang, C.P., *et al.* (2012) Advance in Research of Production, Application and Treatment Process of Xanthate in Dressing Wastewater. *Guizhou Chemical Industry*, **37**, 19-22.
- [49] Wang, C., Rao, Z., Mahmood, A., *et al.* (2021) Improved Photocatalytic Oxidation Performance of Gaseous Acetaldehyde by Ternary g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag-TiO<sub>2</sub> Composites under Visible Light. *Journal of Colloid and Interface Science*, **602**, 699-711. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.186>
- [50] Yu, B., Meng, F., Khan, M.W., *et al.* (2020) Facile Synthesis of AgNPs Modified TiO<sub>2</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction Composites with Enhanced Photocatalytic Activity under Simulated Sunlight. *Materials Research Bulletin*, **121**, 110641.1-110641.8. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110641>
- [51] Bo, Y.A., Fma, B., Mwk, A., *et al.* (2020) Synthesis of Hollow TiO<sub>2</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Core-Shell Microspheres for Effective Photooxidation Degradation of Tetracycline and MO. *Ceramics International*, **46**, 13133-13143. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.087>
- [52] Zhang, Z., Liu, K., Feng, Z., *et al.* (2016) Hierarchical Sheet-on-Sheet ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterostructure with Highly Efficient Photocatalytic H<sub>2</sub> Production Based on Photoinduced Interfacial Charge Transfer. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 19221. <https://doi.org/10.1038/srep19221>