



石墨相氮化碳基材料的缺陷调控策略及其光催化性能研究进展

鹿宇 刘成宝 郑磊之 陈丰 邱永斌 孟宪荣 陈志刚

Progress in defect modulation of g-C₃N₄ based materials and its photocatalytic property

LU Yu, LIU Chengbao, ZHENG Leizhi, CHEN Feng, QIU Yongbin, MENG Xianrong, CHEN Zhigang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240320.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

还原氧化石墨烯@Ag₂O改性TiO₂基复合材料的制备及其可见光催化性能

Preparation of reduced graphene oxide@Ag₂O modified TiO₂–based composites and their visible light photocatalytic properties

复合材料学报. 2018, 35(2): 384–390 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170519.001>

类石墨氮化碳/伊利石复合材料的制备及其可见光催化性能

Preparation of g-C₃N₄/illite composite and its visible–light–driven photocatalytic activity

复合材料学报. 2018, 35(6): 1558–1565 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171012.002>

CdS–石墨相氮化碳复合光催化剂的制备及其光催化性能

Preparation and photocatalytic performance of CdS–graphite phase carbon nitride composite photocatalyst

复合材料学报. 2020, 37(3): 662–673 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190529.001>

WS₂/g-C₃N₄异质结光催化分解水制氢性能及机制

H₂ production performance of photocatalyst and mechanism of WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

复合材料学报. 2021, 38(2): 591–600 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201011.001>

磷掺杂石墨相氮化碳的制备及其在锂硫电池中的应用

Preparation of phosphorus–doped graphitic carbon nitride and its application in lithium–sulfur batteries

复合材料学报. 2021, 38(5): 1558–1566 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201111.005>

量子点/TiO₂复合光催化材料的研究进展

Research advances on quantum dots/TiO₂ composite photocatalytic materials

复合材料学报. 2021, 38(3): 712–721 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201106.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240320.003

石墨相氮化碳基材料的缺陷调控策略及其光催化性能研究进展



分享本文

鹿宇^{1,2}, 刘成宝^{*1,2,3}, 郑磊之^{1,2,3}, 陈丰^{1,2,3}, 邱永斌⁴, 孟宪荣⁵, 陈志刚^{1,2,3}

(1. 苏州科技大学 江苏省环境功能材料重点实验室, 苏州 215009; 2. 苏州科技大学 材料科学与工程学院, 苏州 215009;

3. 苏州科技大学 江苏水处理技术与材料协同创新中心, 苏州 215009; 4. 江苏省陶瓷研究所有限公司, 宜兴 214221;

5. 苏州市环境科学研究所, 苏州 215007)

摘要: 半导体光催化材料已成为有效应对环境污染和能源危机关键技术的核心要素。其中, 石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)作为一种新兴的高效催化材料展现出了巨大的应用潜力。然而, 未改性的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在诸如可见光响应范围有限、活性位点偏少及光生载流子复合速率高等缺点, 严重制约了其实际应用。为了解决上述问题, 研究人员采取了多种策略, 如设计和开发异质结构、实施缺陷工程和进行形貌调控等。其中, 缺陷调控因能有效地调制光催化材料的电子能带结构、延缓载流子的复合和增加表面活性位点等原因备受关注。本文阐述了缺陷修饰的类型、缺陷调控策略, 最后对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基材料的开发和光催化应用进行了总结并给出了展望。

关键词: 缺陷调控; 光催化; 石墨相氮化碳; 调控策略; 半导体; 环境污染

中图分类号: TB34; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)11-5737-17

Progress in defect modulation of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ based materials and its photocatalytic property

LU Yu^{1,2}, LIU Chengbao^{*1,2,3}, ZHENG Leizhi^{1,2,3}, CHEN Feng^{1,2,3}, QIU Yongbin⁴,
MENG Xianrong⁵, CHEN Zhigang^{1,2,3}

(1. Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Material for Water Treatment, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 4. Jiangsu Province Ceramics Research Institute Co., Ltd., Yixing 214221, China; 5. Suzhou Institute of Environmental Science, Suzhou 215007, China)

Abstract: Semiconductor photocatalytic materials have become a key factor of photocatalytic technologies to solve environmental pollution and energy crisis. Among them, graphitic phase carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) has shown great potential for application as an emerging highly efficient catalytic material. However, the unmodified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ has disadvantages such as limited visible light response range, less reactive sites and high photogenerated carrier complexation rate, which severely limit its practical applications. Thus, researchers have adopted various strategies, such as designing and developing heterogeneous structures, defect engineering and morphological modulation to solve the problems mentioned above. Among them, defect modulation has attracted much attention because it can effectively modulate the electronic band structure of photocatalytic materials, delay carrier recombination and increase the surface reactive sites. This paper describes the types of defect modulations, defect modulation strategies, and finally summarizes the development and application of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ based photocatalytic materials and gives an outlook.

收稿日期: 2024-01-05; 修回日期: 2024-02-29; 录用日期: 2024-03-09; 网络首发时间: 2024-03-21 10:01:02

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240320.003>

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20180103; BK20180971); 苏州市科技发展计划项目(民生科技—关键技术应用研究)(SS202036)

Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20180103; BK20180971); Suzhou Science and Technology Development Plan Project (Livelihood Science and Technology—Application Research of Key Technology)(SS202036)

通信作者: 刘成宝, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为二维基催化材料、量子点材料和环境功能材料等的结构设计、合成及其环境和能源性能评价
E-mail: Lcb@mail.usts.edu.cn

引用格式: 鹿宇, 刘成宝, 郑磊之, 等. 石墨相氮化碳基材料的缺陷调控策略及其光催化性能研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(11): 5737-5753.

LU Yu, LIU Chengbao, ZHENG Leizhi, et al. Progress in defect modulation of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ based materials and its photocatalytic property[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(11): 5737-5753(in Chinese).

Keywords: defect modulation; photocatalysis; graphitic carbon nitride; modulation strategy; semiconductor; environmental pollution

近年来，人类面临着严重的能源短缺和环境污染问题，这已经成为21世纪人类发展面临的主要挑战之一。传统的化石能源储量有限，而其过度使用也将进一步加剧全球生态和环境的恶化^[1]。因此，开发绿色、清洁、可持续的新能源以代替传统的化石能源已成为各国的当务之急。太阳能因具有可再生性、能量大、分布广泛等优点而备受关注，但其分散性不好、稳定性差和能量密度低等缺点限制了其大规模应用。近年来，光催化技术由于可以利用太阳能降解水和空气中的污染物，或将太阳能转化为化学能，被视为解决能源危机和环境污染的最有前途的技术之一^[1-3]。

在众多新型光催化材料中，石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)具有独特的电子结构、稳定的理化性质、简单的制备工艺和廉价的制备成本等优点，同时，由于其2.7 eV的禁带宽度横跨了氢的还原电位(H^+/H_2)和水的氧化电位($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)，使其对一定范围内的可见光产生响应，可同时实现光催化水分解产氢和产氧，被认为是光催化领域中极具潜力的半导体材料。然而，其自身较高的光生载流子复合效率和较低的比表面积及结晶度低等缺点^[4-7]，严重限制了其在光催化领域的发展^[8]。

最近，有一些研究报道了缺陷在光催化材料中的作用，其中光催化材料的主体或表面引入空位缺陷被证明可以有效提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光生载流子的分离和传输效率，进而提升材料的催化活性^[9]。例如，Fu等^[10]制备了富含氮空位的氮化碳纳米片，煅烧后暴露出更多 $\text{N}_{3\text{C}}$ 位点，材料表现出优异的光氧化还原活性和光催化污染物降解效率。Ye等^[11]制备了 WC_{1-x} 耦合的3D多孔N缺陷 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{WC}_{1-x}/\text{g-C}_3\text{N}_4$)，由于氮缺陷和2D超薄纳米片形成的三维多孔微纳结构显著增强了光吸收效果和效率，光生电子空穴的有效分离和光生电子的寿命延长使该材料在光催化水解中展现了卓越的活性，实现了 $\text{H}_2(84.1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$ 和 $\text{O}_2(41.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$ 的高效演化。除了固有空位缺陷以外，通过元素掺杂可优化材料的电子结构、光学性质和表面特征，进而改善其光催化性能。Wang等^[12]通过简单的一步法将K、B共掺杂和氮空位引入氮化碳中，在多种修饰的协同作用下，材料对 CO_2 与 H_2O 进行光催化还原应用时，5 h内最高分别产生 $5.93 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1} \text{CH}_4$ 和 $3.16 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1} \text{CO}$ ，分别是原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的1.61倍和5.27倍。

尽管已有较多类石墨相氮化碳的缺陷调控和掺杂研究，但是，关于氮化碳材料的缺陷调控类型、缺陷调控方式、制备工艺和光催化应用等工作尚未得到充分梳理。因此，本文对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的不同类型缺陷进行了总结，阐述了缺陷的合成策略、缺陷浓度的调节方式等，并综述了缺陷改性 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在光催化领域中的应用进展情况。

1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的缺陷类型及调控方式

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的缺陷修饰方法可以分为两大类：空位缺陷和掺杂缺陷(图1)。空位缺陷通过去除原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分子结构中的原子或基团形成，可以增加比表面积并提高催化活性。掺杂缺陷通过原子交换引入外部原子，不改变原子数量，可以导致多样化的结构特性。同时，引入官能团也是一种有效的缺陷修饰方法，可以改变电荷分布，提供丰富的活性位点。这些缺陷修饰方法对光催化均有重要作用，下文对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中不同类型的缺陷进行了分类总结。

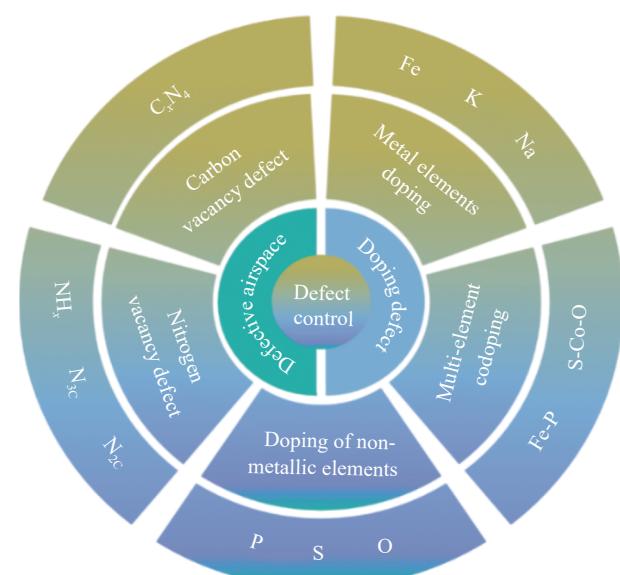


图1 石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)常见缺陷类型的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of common defect types in graphitic phase carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)

1.1 空位缺陷

1.1.1 氮空位缺陷

近年来的研究发现，在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基序中引入碳和/或氮空位缺陷对其电子结构和光催化性能有显

著影响, 图 2 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 空位缺陷的结构示意图。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带(VB)和导带(CB)由氮 P_z 轨道和碳 P_z 轨道组成^[13], 结合密度泛函理论(DFT)的计算可知, 当 N 空位引入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构上时, 在 VB 上方会出现一个中隙能级^[14-15]。此外, C 或 N 缺陷可作为捕集位点和活性位点, 改善光生载体的分离, 以增强 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对反应物的吸附能力。

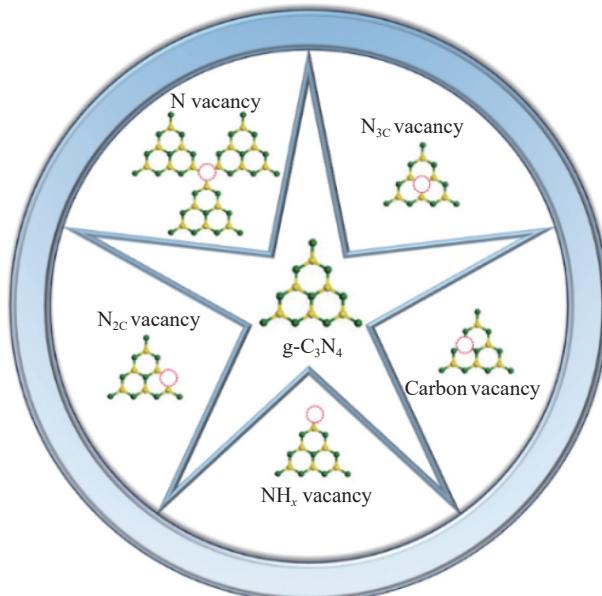


图 2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 空位缺陷的结构示意图

Fig. 2 Structural schematic diagram of vacancy defects in $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Li 等^[16]设计了一个富含 N 空位的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 超薄纳米片, 展现出卓越的二氧化碳光还原活性, 由于 N 空位的存在改变了电子分布, 增加了电子密度, 促进了富氮空位附近的碳氮(Nv-CN)对 CO_2 分子的吸附, 同时 N 空位缺陷的存在改变电子结构并导致局部电子畸变, 空位周围无序能量梯度的区域增加^[17-18], 为激子解离提供了驱动力。不饱和的化学环境使 N 空位成为 CO_2 还原反应的活性位点, 其 CO 演化率为 $6.61 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 远远超过本体氮化碳 ($2.89 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。

Niu 等^[19]开发了一种不同温度下快速的热处理方法改性石墨氮化碳(CNQT, T 代表不同温度(℃)), 引入氨基和氮空位, 如图 3 所示。实验结果显示, 当在结构中引入 N 空位时, 出现了新的光吸收区域, 波长超过 500 nm, 同时随着氮空位浓度的增加, 吸光度增大。当氨基和氮空位共同作用时, 观察到两个光吸收边缘, 其中一个是本征光吸收边缘, 另一个是新出现的光吸收边缘,

它们都表现为红移, 并在 500 nm 处相交。通过实验结果的分析, 推断出本征光吸收边缘的红移与氨基有关, 而新光吸收边缘的出现则源于大量的氮空位。此外, DFT 计算进一步确认了新光吸收边缘主要是由引入的氮空位产生的带隙缺陷能级引起的(带隙减少 0.68 eV)。氨基团为光催化析氢反应(HER)提供活性位点, 使材料的光催化析氢率提高了 21.5 倍。

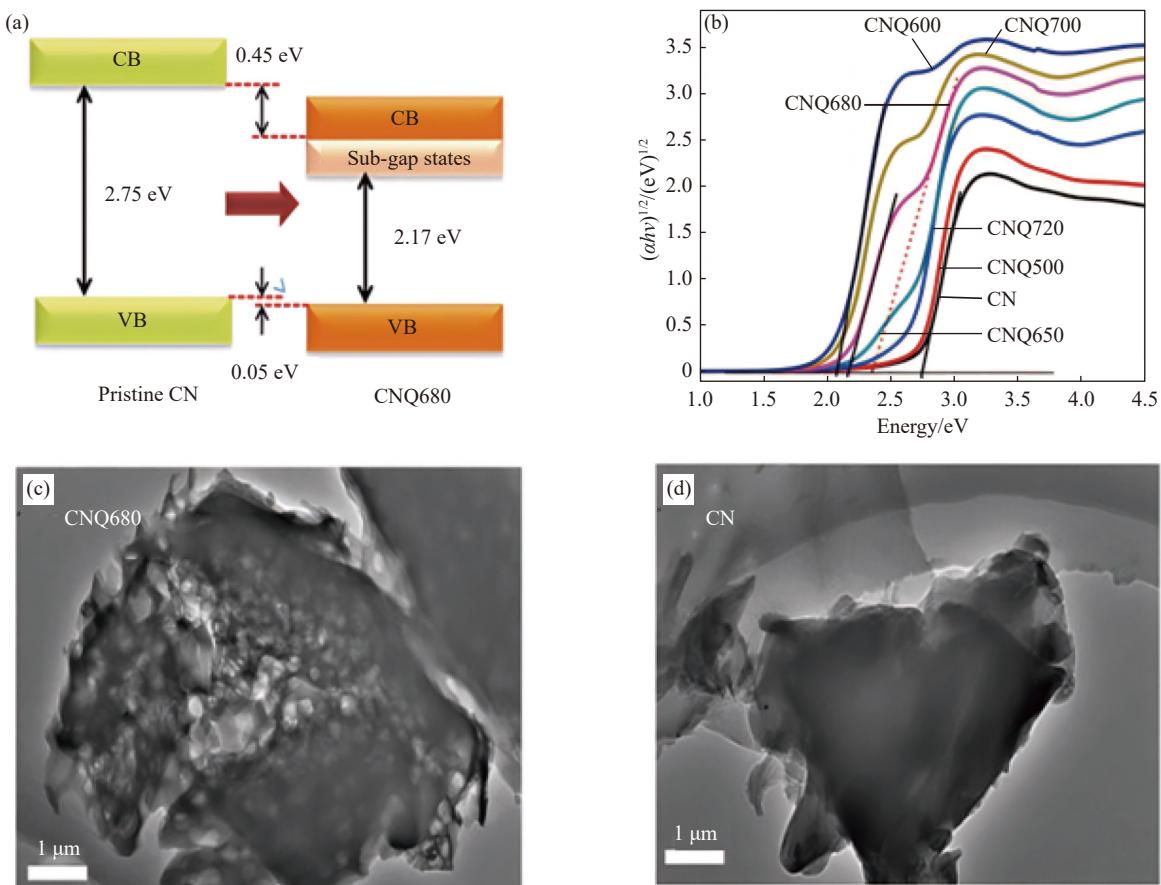
需要注意的是, 如果只引入一种类型的氮空位, 过多的氮空位将成为电荷复合的中心, 从而降低材料的活性^[14]。另一方面, 如果氮空位含量不足, 催化剂表面缺乏足够的活性位点来促进光生电子与氧分子之间的有效相互作用, 则会限制材料激活氧的能力, 减少超氧阴离子的形成, 从而导致有限的活性提升^[20-21]。Xie 等^[22]通过一锅式 KOH 辅助煅烧处理, 合成了一种具有两种空位类型的聚合氮化碳, 两种类型的氮空位被证明是 NH_x 和 N_{2c} 空位, 实验分析结合 DFT 计算表明, 其中一种氮空位起到光激发电荷分离的作用, 而另一种氮空位则起到氧活化的作用。受益于这两种类型 N 空位的协同所带来的高效载流子分离和氧激活过程, 聚合后的氮化碳表现出明显的高 H_2O_2 转化效率, 达到 $152.6 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, 是原始聚合氮化碳的 15 倍, 且具有良好的催化稳定性。

N 空位的引入对材料的光催化性能具有多重作用, 一方面引入氮空位缺陷可以使光激发电子陷入这些缺陷位点, 有效抑制了光生电子-空穴对的再组合。其次, 氮空位中富含的多余电子可以与氧分子结合形成超氧自由基, 同时也可以与金属物质结合, 形成光生电子的吸收位点。两种机制协同作用大幅提高了材料的光催化性能。

1.1.2 碳空位缺陷

与 N 空位缺陷调控相比, C 空位可以增加 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带(VB)能量, 激发更多的电子, 缩小带隙。通过打破 C—N 键和降低结构对称性, C 空位导致形成不饱和的 N 原子。这些不饱和的 N 原子可以作为顺磁中心吸引带中的电子, 从而产生电子离域效应, 促进电子和空穴的有效分离(特别是 C 空位可捕获光生电子), 进而提升光催化性能。

Dong 等^[23]证明了碳空位修饰的纳米片结构 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (由三聚氰胺与氰尿酸在乙醇中混合合成)在可见光下可以有效地、选择性地将 NO 还原为 N_2 。



VB—Valence band; CB—Conduction band; CNQ500, CNQ600, CNQ650, CNQ680, CNQ700, CNQ720—Modified graphite carbon nitride obtained at 500 °C, 600 °C, 650 °C, 680 °C, 700 °C, 720 °C calcination temperatures; α —Light absorption coefficient; $h\nu$ —Photon energy

图 3 (a) 原始石墨氮化碳 (CN) 和 680°C 改性石墨氮化碳 (CNQ680) 的带状结构示意图; (b) 转换后的 Kubelka-Munk 与光能图; ((c), (d)) CNQ680 和 CN 的典型 TEM 图像^[19]

Fig. 3 (a) Schematic band structure of primary graphite carbon nitride (CN) and modified graphite carbon nitride obtained at 680 °C (CNQ680); (b) Converted Kubelka-Munk vs. light energy maps; ((c), (d)) Typical TEM images of CNQ680 and CN^[19]

Liu 等^[24]通过 NH₄Cl 与三聚氰胺进行热处理工艺合成了一种可扩展的具有碳空位的单层/少层氮化碳纳米片 (C_v-CNNs) 的光催化剂，并研究了碳空位对 g-C₃N₄ 带隙结构的影响。结果表明，在纳米片孔隙形成过程中，碳空位的引入增强了氧化还原能力，促进了磺胺二嗪降解和析氢反应。同时量子力学模拟表明，纳米片中的碳空位增加了磺胺二嗪分子的吸附能力。这些发现表明具有碳空位的氮化碳纳米片有可能作为从水中去除抗生素的有效光催化剂。

Liang 等^[25]在 NH₃ 气氛作用下，通过对块状氮化碳进行热处理，生产出有大量内孔的孔状石墨相氮化碳 (HGCN) 纳米片。在此过程中生成的 HGCN 中产生了碳空位，碳空位使 HGCN 具有延伸至近红外 (NIR) 区域的宽吸收带，显著降低了光激发载流子的复合概率。XPS 定量分析和元素

分析表明，碳空位的产生可能与块状氮化碳中某些碳种与氨在高温下的反应有关。Mott-Schottky 图表明 HGCN 的电子供体密度较高，高的供体密度(可能是由碳空位引起的)增加了载流子的电导率和迁移率，使其光催化产氢率达到块状氮化碳的近 20 倍。

C 空位的引入导致材料的价带 (VB) 上升，缩小了材料的带隙，可利用更少的能量来激发电子。同时，C 空位会破坏 g-C₃N₄ 的晶体结构对称性，导致在材料中出现不饱和的 N 原子，这些不饱和的 N 原子具有未成对的电子，因此它们可以充当顺磁性中心，有能力吸引导带 (CB) 中的电子。不饱和的 N 原子作为顺磁性中心有助于电子从导带向这些中心传输，这可以增强电子离域效应。具体来说，C 空位有能力捕获光诱导的电子，使它们在材料中移动，进而参与光催化反应。

无论是C还是N空位,都可以将缺陷能级引入本征带隙,扩大光吸收范围,接收更多光生电子。同时,空位可以作为电子或空穴的捕获中心,延缓光生载流子的重组,优化g-C₃N₄的结构。更重要的是,g-C₃N₄的内在空位可以强烈地创造不饱和的配位中心,为反应物分子的化学吸附/活化反应提供丰富的活性位点。

1.2 掺杂缺陷

通过掺杂杂原子优化电子和带隙结构,也是一种简单可行的改性方法,可以降低半导体的带隙,优化其光学、导电和发光性能^[26]。其中常见的主要是金属掺杂、非金属掺杂、共掺杂等。

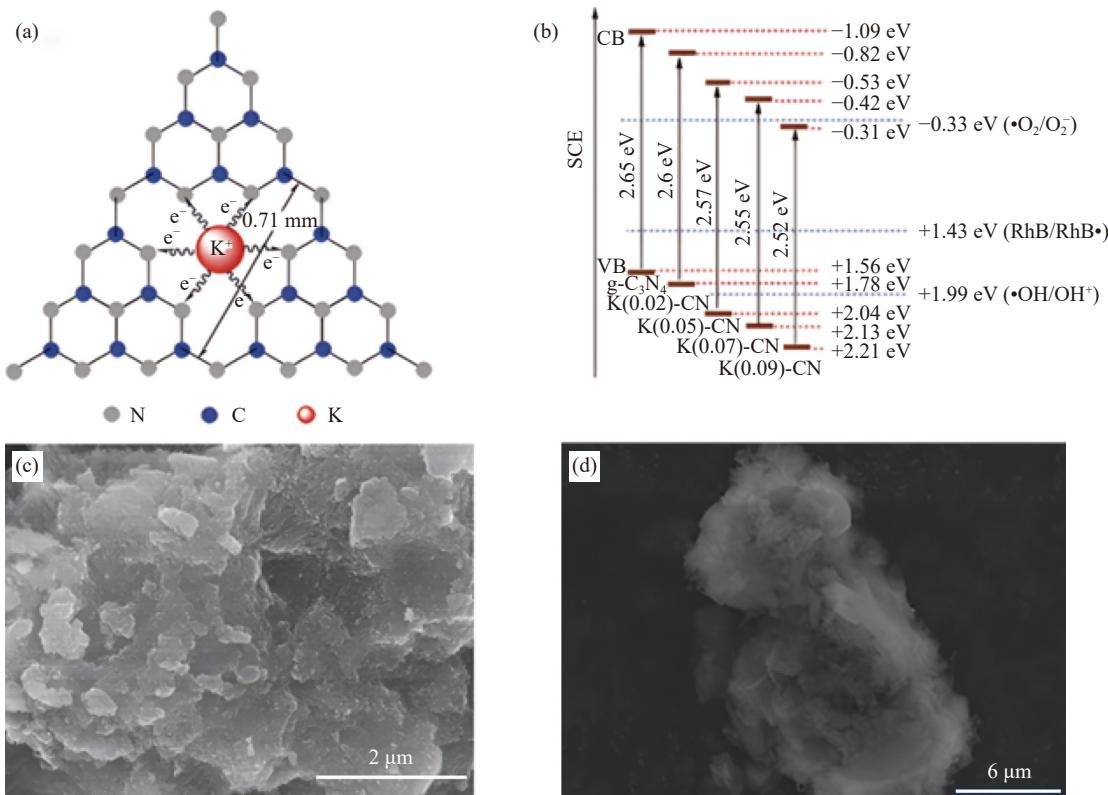
1.2.1 金属掺杂

通过引入金属杂质,可以改变材料的电子结构,调节能带位置和能级分布,从而促进光生电荷的分离和传输过程。此外,金属杂质还可以作为活性位点参与光催化反应的催化过程,进一步增强催化性能。因此,金属杂质的引入被广泛应用于改善材料的光催化性能,并展示出巨大的潜力^[27-28]。其中碱金属离子,如K和Na被配位到g-

C₃N₄结构中,这可以明显改善电荷载流子的转移、运输和分离效率,以诱导空间电荷载流子分布,增强光催化氧化反应^[29]。

例如,Hu等^[30]使用双氰胺单体和氢氧化钾作为前体,制备出带隙可调的钾掺杂石墨相氮化碳,如图4(a)所示,K掺杂后明显改变石墨相氮化碳的CB和VB电位,如图4(b)所示,从-1.09 eV和+1.56 eV分别调节到-0.31 eV和+2.21 eV。从而可以高效形成•OH和•O²⁻,这是罗丹明B(RhB)降解的主要原因,并且在g-C₃N₄中添加K会抑制晶体生长,增加表面积,并提高光生电子和空穴的分离速率。在K(0.05)-CN的情况下其最高的速率常数比g-C₃N₄高6.4倍,由此可见在K掺杂后RhB在可见光下的光降解和矿化能力显著提高。

为了进一步证明碱金属改性的有效性,Hu等^[30]同样利用该方法合成了Na掺杂g-C₃N₄催化剂。结果表明Na掺杂也会改变其能带结构,光催化活性得到明显增强。由此证明碱金属改性是一种制备能带结构可调的氮化碳光催化剂的可行方法。Xiong等^[31]进一步研究了掺杂的K和Na原子的位



SCE—Saturated calomel electrode; RhB—Rhodamine B

图4 (a) K(x)-CN中K离子的可能掺杂位点;(b)所制备的g-C₃N₄和K(x)-CN的带隙结构;(c)g-C₃N₄的SEM图像;(d)K(0.05)-CN的SEM图像^[30]

Fig. 4 (a) Possible doping site for K ions in K(x)-CN; (b) Band gap structures of as-prepared g-C₃N₄ and K(x)-CN; (c) SEM image of g-C₃N₄; (d) SEM image of K(0.05)-CN^[30]

置及对光催化性能的作用。通过引入 K 原子或 Na 原子, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的带隙被缩小。掺入 K 原子的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表现出更强的可见光吸收和更强的氧化能力, 如图 5 所示, K 原子进入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 层间, Na 原子分布在平面内。同时, K 原子与相邻两层的原子采用化学键的方式结合, 形成电荷输送通道和桥接层, 有助于电荷载流子的转移和分离。Na 原子与平面内的 N 原子以离子键结合, 增加了平面的电子密度, 导致高载流子重组。

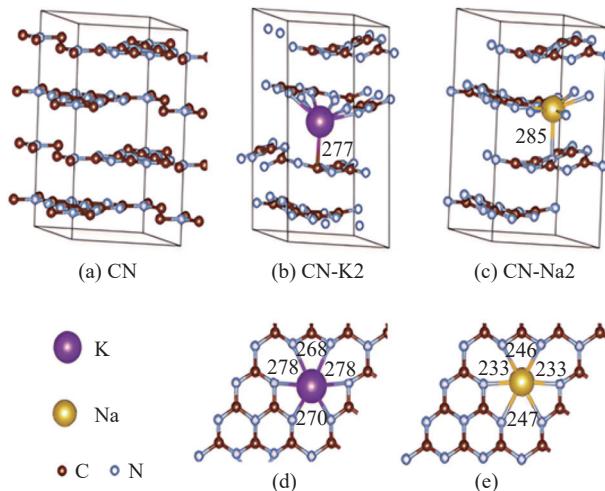


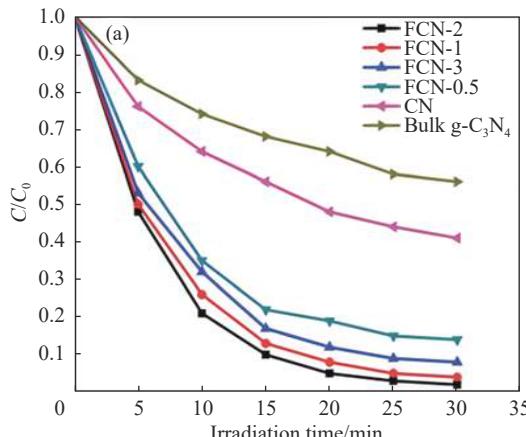
图 5 CN (a)、CN-K2 (b) 和 CN-Na2 (c) 的晶体结构; ((d), (e))

图 5(b) 和图 5(c) 中掺杂层的俯视图(所选距离以 pm 为单位标记)^[31]

Fig. 5 Crystal structures of CN (a), CN-K2 (b) and CN-Na2 (c); ((d), (e))

Top views of the doped layers in Fig. 5(b) and Fig. 5(c), respectively

(Selected distances are marked in pm units)^[31]



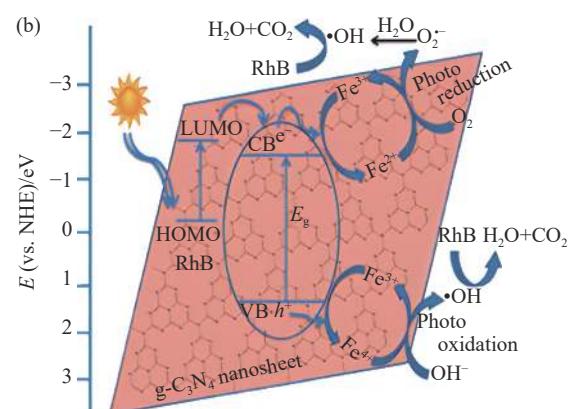
E_g —Optical band gap of the material; LUMO—Lowest unoccupied molecular orbital; HOMO—Highest occupied molecular orbital;
 C/C_0 —Absorbance after degradation/original absorbance; E —Electrode potential; NHE—Standard hydrogen electrode

图 6 (a) 块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片、纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 Fe 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片在阳光照射下对水溶液中罗丹明 B (RhB) 降解的光催化活性对比;
(b) 在阳光照射下 Fe 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片在水溶液中降解 RhB 的高光催化活性示意图^[33]

Fig. 6 (a) Comparison of the photocatalytic activities of bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$, pure and Fe-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets for the degradation of Rhodamine B (RhB) in aqueous solution under sunlight irradiation; (b) Schematic diagram of the high photocatalytic activity of Fe-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets for the degradation of RhB in aqueous solution under sunlight irradiation^[33]

除碱金属掺杂外, 其他金属掺杂如 Pd、Fe、Cu 等也已广泛应用于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的改性中, Wang 等^[32] 将 Pd 掺杂到石墨相氮化碳中, 使改性后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性提高了 15 倍, 并且 Pd 原子与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中 6 个空腔的吡啶氮原子紧密配位, 进一步提高了光催化剂的稳定性。虽然贵金属掺杂可以提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性, 但是受限制于贵金属高昂的价格阻碍了其实际应用。因此, 研究人员开始使用其他过渡金属掺杂的改性策略, 例如, Tonda 等^[33] 采用了一种简便且低成本的方法合成出具有增强光催化性能的 Fe 掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。当铁掺杂含量在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片中达 2mol% 时降解 RhB 效果最好(图 6(a)), 光催化性能分别高于散装 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片 7.5 倍和 4 倍。催化性能提升的作用机制如图 6(b) 所示, Fe 掺杂后能捕获光生电子和空穴, 促进了光生电荷载体的分离, 并推动界面电子转移。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的还原电位位于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带 (CB) 和价带 (VB) 之间。光照后, 激发到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带中的光生电子会被 Fe^{3+} 捕获, 与 O_2 发生反应, 将其还原为 $\text{O}_{2\cdot}^-$ 。同时生成的价带空穴将 OH^- 或 H_2O 分子氧化成 $\cdot\text{OH}$, 从而提高了光催化活性。

金属掺杂缺陷与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 反应, 获得电子并形成共价键, 这导致电荷极化并改变了掺杂位点周围的电子分布, 从而加速了电子转移速率。实际上, 由于在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中, 阳离子与被认为是孤立电



子对的负电荷的 N 原子之间存在强耦合相互作用, 因此 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可以轻松地结合和固定金属阳离子。具体来说, 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 有机框架中, 高密度的 N 基大环单元包含 6 个孤立电子对, 这些电子对可以与金属离子形成稳定的化学配位键。当碱金属离子(如 K^+ 和 Na^+) 和过渡金属离子(如 Fe^{3+}) 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 配位时, 这会显著提高载流子的分离和迁移速率。这样一来, 光生电子和空穴在空间中的分布被诱导, 从而增强了光催化氧化还原能力。

1.2.2 非金属掺杂

非金属掺杂是一种备受关注的方法, 能在保持 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的非金属特性的同时改善其性能。非金属元素具有高电离能和高电负性, 使它们能够与其他化合物形成共价键, 并从中获取电子。这种方法的优势在于避免了金属离子的化学状态变化对材料性能的影响, 可以有效地改善 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的性能, 并为其带来新的功能。通过掺杂, 可以调节材料的能带结构, 增强光吸收能力, 促进光生电荷的分离和传输, 并提高催化活性。

磷掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是通过双氰胺与含磷离子液体混合物聚缩合得到的。磷杂原子取代了结构中的碳原子, 导致 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构改变, 降低光带隙能, 提高导电性^[34]。在后续的研究中 Zhang 等^[35] 采用 P 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 使用相同的原料, 结果分析表明其 P 掺杂后, 对 RhB 和阿莫西林(MO) 降解表现出明显的增强光催化活性。尽管使用离子溶液(BmimPF6) 作为 P 源可以实现 P 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 但这种方法存在成本高、掺杂量有限和性能受限

等缺点。因此, 寻找更有效的掺杂方法以改善 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的性能是必要的。Hu 等^[36] 采用了以双氰胺和磷酸氢二铵为前驱的合成策略制备掺磷 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。P 掺杂有效抑制晶体生长, 降低带隙能量, 并提高光生电子和空穴的分离效率, 对光催化应用有积极作用。磷掺杂位点受磷源影响, 间质性 P 掺杂(形成两个 P—N 键)比替代性 P 掺杂(P 原子取代碳原子, 与 3 个 N 原子形成键)电子-空穴分离效率更高, 具有更高的光催化活性。掺入磷元素改善了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能, 间质性 P 掺杂方法对 RhB 降解率提高 4 倍, 相比之下替代性 P 掺杂提高 1.8 倍。

除磷元素在掺杂中的应用以外, 硫掺杂也被用于修饰 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构, 用于增强光吸收率、氧化还原电位、电荷载流子迁移率, 从而增强光反应性能。Liu 等^[37] 首先使用气态硫在 450°C 下处理纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末, 成功制备了硫掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 硫取代形成的独特电子结构使硫掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有增加的 VB 宽度、CB 最小值的提高和略微降低的吸光度, 表现出出色的光还原和光氧化性能, 在波长 $\lambda > 300 \text{ nm}$ 和 420 nm 下, H_2 演化的光反应性分别比 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 高 7.2 倍和 8.0 倍。

Ma 等^[38] 利用介电隔离层放电(DBD)产生等离子体, 并在 H_2S 存在的条件下原位合成了 S/g-C₃N₄ 催化剂。通过使用 H_2S 和等离子体处理, 成功地在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的晶格中引入了更多的硫, 这对催化剂的结构、光学性质和电子结构产生了显著影响。如图 7(a) 所示, 与传统烘烤法制备的硫掺杂

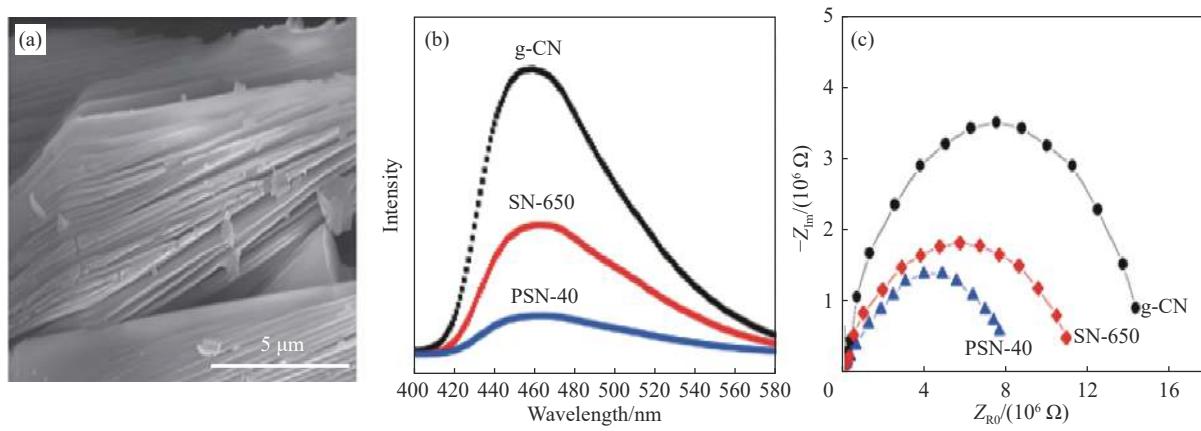


图 7 (a) 介电隔离层放电(DBD)法 40 min 制备的硫掺杂碳氮化物(PSN-40)的 SEM 图像; 已制备的原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (g-CN)、650°C 制备的硫掺杂碳氮化物(SN-650)和 PSN-40 的光致发光图谱(PL) (b) 和电化学阻抗谱(EIS) (c)^[38]

Fig. 7 (a) SEM image of sulfur doped carbon nitride (PSN-40) prepared by dielectric isolation layer discharge (DBD) method for 40 min; Photoluminescence spectroscopy (PL) (b) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) (c) of as-prepared original $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (g-CN), sulfur doped carbon nitride prepared at 650°C (SN-650) and PSN-40^[38]

碳氮化物(SN)相比，通过DBD方法制备的硫掺杂碳氮化物(PSN)由于等离子体产生的大量离子附着在材料层上，导致层间出现排斥力，从而使g-C₃N₄层之间发生分离现象。通过与图7(b)中的发光光谱图进行比较，可以看出PSN的发光强度低于SN，这表明电荷分离效率更高。此外，从交流阻抗谱(EIS)图中可以看出，PSN的电阻小于SN和纯g-C₃N₄，这进一步证实了硫掺杂含量的增加降低了催化剂的电阻，并提高了电子传输效率，见图7(c)。

Fan等^[39]也制备了具有增强光催化活性的S掺杂g-C₃N₄多孔棒。硫的协同效应和特殊结构使S掺杂g-C₃N₄比块状g-C₃N₄具有更大的表面积、更宽的光吸收范围和更窄的带隙，从而提高了其光催化活性。总的来说，这些研究结果表明，硫掺杂的g-C₃N₄是一种具有巨大潜力的光催化材料。

1.2.3 多元素共掺杂

与单一元素掺杂相比，共掺杂或三掺杂也是一种增强光催化活性的方法，它可以结合多种单一掺杂剂的优点，并已被广泛应用于改性TiO₂中^[40-42]。最近，研究人员开始越来越关注双重掺杂g-C₃N₄，也即通过共掺杂非金属或金属离子来实现的掺杂方法，结果表明该方法能够显著影响材料的结构和光学性能。

Hu等^[43]使用双氰胺、硝酸铁和磷酸氢二铵制备了金属/非金属掺杂的g-C₃N₄。研究表明，磷原子掺入形成P—N键，Fe原子与N原子配位。通过Fe和P共掺杂的协同效应，抑制晶体生长，增大表面积，缩小带隙，提高光电荷分离效率，催化活性显著提升。Fe(0.5%)/P-CN在可见光下的RhB降解速率常数为0.0245 min⁻¹，是g-C₃N₄的6.6倍，产氢能力达到150.6 μmol·h⁻¹。另外，Zhang等^[44]将碳和铁共同掺杂到g-C₃N₄中，使它的带隙变窄并获得更积极的价带电位，进而提高可见光驱动的光催化能力。实验结果表明，相比于单掺杂g-C₃N₄和未掺杂的g-C₃N₄，C和Fe共掺杂的g-C₃N₄在可见光照射下对RhB降解的光催化效率提高了14倍。

研究人员设计开发了一种三掺杂框架结构，即将3种不同的杂原子组合对g-C₃N₄改性，以改善其在光催化方面的性能^[45]。通过引入这些杂原子，可以调节g-C₃N₄的电子结构和化学反应活性，从而提高其光催化活性和稳定性。Ma等^[46]进行

了一项研究，通过水热处理的方法，合成了S-Co-O三元掺杂的g-C₃N₄纳米棒(Co-SNO)。这种材料在缺氧条件下表现出极好的可见光催化活性。S和Co掺杂抑制石墨相氮化碳的晶体生长，增强材料比表面积，降低带隙能量，提高光生电子和空穴的分离效率。氧掺杂提高了石墨相氮化碳的吸附能力，并捕获光生电子光生空穴，在缺氧条件下Co-SNO表现出最高的RhB降解常数，是CN和Co、S掺杂的g-C₃N₄(Co-SN)的13倍和3倍，达到了0.026 min⁻¹，该研究为无氧光催化材料的设计和制造提供了新的见解，无氧光催化剂可用于在各种环境中缺氧去除有机污染物，如RhB、MO、甲基蓝(MB)和苯酚。

2 g-C₃N₄ 缺陷调控合成策略

2.1 聚合前调节

聚合前调节是一种重要的策略，通过在聚合反应之前对条件进行控制，可以在聚合物氮化碳(CN)形成的早期阶段引入所需的缺陷，是一种自上而下的方法，可轻松在光催化材料表面或基体中引入空位，前提是选择适当的添加剂进行缺陷设计。在合成石墨相氮化碳光催化剂时，可以在聚合前通过将g-C₃N₄与化学物质在特定条件下进行反应，引入缺陷并改变其结构和性能。这些缺陷位点可以增加催化剂的可见光吸收能力，提高光生电荷分离效率，并改善催化活性。调节合成条件和选择合适的前驱体可以精确控制g-C₃N₄的缺陷密度和类型，从而优化其光催化性能。其中，热处理合成是生产有缺陷CN最广泛应用的手段之一，另外化学还原也可通过引入特定的化学物质，调整材料的结构和性质。此外，溶剂热合成也是一个备受青睐的方法，通过在溶剂中控制温度和压力，精确地调控合成过程，从而达到期望的材料特性。

2.1.1 热处理

热处理是通过在高温下直接煅烧得到CN，而无需使用添加剂或添加特殊的蚀刻剂的一种方法。这种方法的独特之处在于它能够有选择性地去除特定原子，从而引发CN中的缺陷形成。在高温条件下，键的断裂加速，原子从晶格中逸出，最终形成具有缺陷结构的CN。这简单而直接的热处理合成路径为制备具有特定空位的CN提供了一种有效途径。

Di等^[47]基于两种热处理工艺，在表面引入碳

的有限缺陷，成功合成了多孔超薄的 CN。由于连续的煅烧过程，各片材上的多个键发生断裂，从而实现了碳空位的形成。这一方法为制备具有多孔结构的超薄 CN 提供了一种有效途径。Yang 等^[48]通过在 KCl 介质中进行热聚合，并在 600℃ 进行焙烧后，迅速通过液氮淬灭，成功制备了一种具有氮空位和电荷通道修饰的分层多孔 g-C₃N₄ 光催化剂。猝灭处理的应用导致了高比表面积和多级多孔结构的形成，而 K 离子的掺杂则构建了电子转移通道和缺陷，实现了电子在面内结构和相邻层中的分布和转移，为光催化性能的显著提升创造了条件。

酸蚀和碱蚀也是构建有缺陷的 CN 的有效手段。具体而言，通过对 CN 进行酸或碱的预处理，随后对处理后的样品进行煅烧，从而引入缺陷结构。这一过程为在 CN 中引入缺陷提供了一种可行的途径。例如，Yu 等^[14]采用一步式 KOH 辅助路线，用于制备具有氮缺陷的 g-C₃N_x。在这个方法中，通过在尿素或其他富含氮气的预聚物的热聚合过程中选择性地引入两种类型的氮缺陷，实现了 g-C₃N_x 的制备。氮缺陷的引入导致了 g-C₃N_x 的吸收边缘红移，其红移大小取决于氮缺陷的数量，可以通过调整 KOH、尿素的比例来控制。此外，使用其他碱化合物（如 NaOH 和 Ba(OH)₂）也可以获得类似的结果，显示了该方法的通用性。

2.1.2 化学还原

在缺陷调控的过程中，化学还原是一种关键方法，它利用多种还原剂如 NaBH₄、CaH₂、N₂H₄，甚至还包括还原性溶剂，如乙二醇、甘油等^[49-50]，通过引发化学反应，有效地实现了对材料结构的调整，引入或调控缺陷位点。这种方法通过引入外部还原剂或溶剂，促使材料表面或结构中的缺陷形成或调控，从而改变其电子结构和性质。通过化学还原，能够更精确地控制缺陷的类型和分布，从而调整材料的性质。

在高温条件下，高还原性盐类能够在原位产生活性物质，并破坏 CN 的分子结构。NaBH₄作为一种经典的还原剂，通过 NaBH₄ 还原法可以与 CN 反应，实现对氮空位和硼掺杂的同时引入^[51]。Zhao 等^[50]采用在惰性气氛中进行简单煅烧的方法，成功地在 CN 和 NaBH₄ 混合物中引入了 B 掺杂和氮缺陷。在煅烧过程中，由 NaBH₄ 释放的活性氢和硼与 CN 骨架中的 C 和 N 原子发生反应，产生氨和烷烃气体。最终形成 BH_x，其中氨基（—NH₂）

通过分解并断裂 C—N—C 键引入氰基（N≡C—），同时硼原子掺杂到碳位点。这一过程通过一系列复杂的反应步骤实现了对 CN 结构的精确调控。Liu 等^[52]在惰性气氛下用 NaBH₄ 加热将氰基引入 g-C₃N₄，通过引入氰基修饰制备出高光催化活性的 g-C₃N₄ 纳米片，Tian 等^[53]通过 KOH 辅助尿素的热聚合，将氰基掺入 g-C₃N₄ 框架中，制造出具有丰富氰基的 g-C₃N₄。通过氰基的引入扩大了可见光的吸收范围，提高了传导带，改善了光激发的电荷载流子的产生、分离和传输，从而大大提高了催化剂在可见光下的光催化活性。

2.1.3 溶剂热法

CN 在纳米片形成过程中会发生聚合度降低的现象，易于导致缺陷并影响光催化活性。如果缺陷无法得到控制，可能成为光诱导激子重组的结合位点，从而损害材料的光催化活性。为避免这种情况，Lin 等^[54]采用含氟溶剂热处理方法来控制 CN 纳米片的缺陷。溶剂热处理有利于聚合物聚合反应末端氨基的缩合，导致结晶度的提高和缺陷的减少。此外，氟的加入刺激了氮空位的生成，氮空位作为一个活性反应中心，修饰后的 CN 纳米片的光活性大大提高。

2.2 聚合时调节

在聚合过程中调控缺陷的方法亦是一种重要的策略。通过在聚合阶段有意地调节反应条件，例如温度、反应时间和反应环境，可以实现对 CN 结构的有序控制，进而引入特定的缺陷。这种自下而上的方法是一种比在聚合前引入缺陷更广泛的缺陷工程方法，不仅使我们能够控制和定向地引入缺陷，而且为定制化 CN 材料的设计提供了更灵活的手段。

2.2.1 热处理

在聚合过程中通过调整温度，可以在分子水平上改变 CN 的结构。其中，热处理合成是最直接、简单的方法之一，通过在高温下直接煅烧 CN 的前体，可以获得具有缺陷结构的 CN。这一方法为定向调控 CN 的性质提供了一种便捷而有效的途径。

Niu 等^[55]通过提高合成 CN 的缩聚温度成功地引入了氮空位缺陷结构，反应将双氰胺前体的缩聚温度提高到 600℃。同时，一些研究结果表明，破坏晶体 CN 的原子有序排列可以提高其旋光性^[56]。因此，Han 等^[57]通过直接煅烧尿素晶体并

合理减小粒径的方法成功制备了缺陷丰富的非晶 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化材料。为了有效地调节尿素的尺寸，他们开发了一种抗溶剂生长技术，通过添加乙醚将尿素从甲醇超饱和溶液中结晶出较小尺寸的晶体。在抗溶剂生长过程中，尿素晶体的尺寸被减小，然后通过煅烧得到氮缺陷修饰的CN材料。

研究发现通过在热处理过程中引入多种溶剂，可以调整 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的结构，产生结构上的缺陷。通过添加特定的盐形成不同的反应环境可以有效地促进氮空位的形成，Deng等^[58]通过在热缩聚过程中引入 KH_2PO_4 创造出微酸性环境，有助于促进氮空位的生成。与此同时，Chen等^[59]在将氟化铵与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 混合后进行水热处理时发现，氟原子从三嗪环上夺取电子，导致附近C—N的化学键减弱，从而使 $\text{N}_{2\text{C}}$ 位点的原子逃逸，形成氮空位。

2.2.2 还原处理法

通过在聚合过程中，提供一种还原性气氛是控制缺陷型 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中氮空位浓度的一种方法，使用还原性气氛，如氢气(H_2)、氨气(NH_3)或其他化学物质，可以有效控制氮空位的生成。还原性气氛可以抑制氮原子的缺失和损失，减少缺陷的

形成，从而控制氮空位的浓度。这种方法可以通过调节气氛中的氢气或氨气的浓度和聚合温度来实现。适当的还原性气氛可以促进氮原子的固定和稳定，从而控制氮空位的形成。

例如，Cui等^[60]通过简单的一步氨热聚合工艺制备缺陷型石墨相氮化碳，在550°C的氨气气氛中，将一定量的硫氰酸铵(NH_4SCN)加热2 h，加热速率为5°C·min⁻¹，得到了缺陷型 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品。与在氮气气氛中制备的原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比，这些样品具有更好的分散片状形貌、较大的表面积、更多的介孔结构和较高的结晶度。在可见光照射下，缺陷型 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 显示出比原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 更高的光催化水分解产氢速率，约为原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的6倍，这种制备方法为制备高性能的缺陷型 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂提供了一种有效途径。在Tu等^[61]的研究中，他们使用三聚氰胺作为原料，在550°C下进行4 h的热缩聚制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 块状材料。随后，又在氢气气氛下，将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 块体在475°C至550°C之间加热，制备了具有不同氮空位密度的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片，测验结果表明，在 CO_2 还原速率方面表现最佳，为6.21 μmol·h⁻¹，是原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (1.48 μmol·h⁻¹)的4.2倍，氮化碳改性的各种参数和应用见表1^[62-71]。

表1 氮化碳改性的各种参数和应用

Table 1 Various parameters and applications of carbon nitride modification

Control strategy	Type of defect	Add substances	E_g/eV	BET/(m ² ·g ⁻¹)	Application	Ref.
Pre-polymerization adjustment	Carbon vacancy (C_v)	Ar	2.79	160	HER	[62]
	C_v	CO_2	2.84	147	No oxidization	[63]
	Nitrogen vacancy (N_v)	HNO_3	2.78	421.59	HER, pollutant removal	[64]
	N_v , nitrogen and cyanide vacancies ($-\text{C}\equiv\text{N}$)	NaBH_4	2.71	53.7	HER	[65]
	N_v	NaBH_4	2.66	56.05	No removal	[66]
	N_v	H_2	2.0	-	HER	[67]
Polymerization time adjustment	N_v	N_2	2.78	67.5	No removal	[68]
	N_v	N_2	2.07	65.6	Overall water splitting	[69]
	C_v	Acetone	2.33	153.78	HER	[70]
	C_v	-	2.92	75.24	Nitrogen fixation	[71]

Notes: BET—Specific surface area; HER—Hydrogen evolution reaction.

3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 缺陷浓度的调节

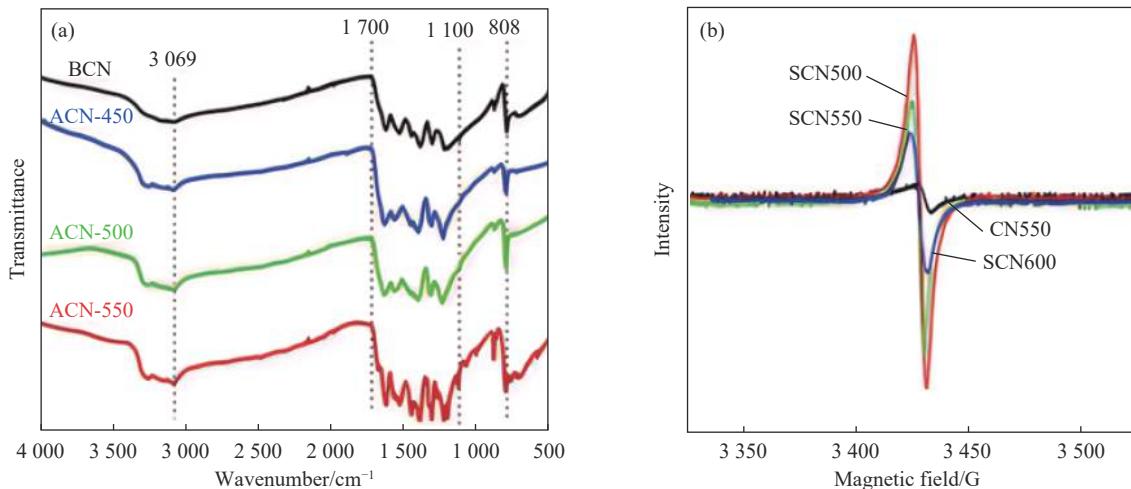
在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的缺陷调控过程中，缺陷浓度的调控对材料性能的影响至关重要。较低的缺陷浓度可能导致光吸收不足，限制了光生载流子的生成，因此，适度的缺陷浓度可以提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收效率，从而增强其催化性能。然而，较高的缺陷浓度可能导致 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的结晶度下降，由于缺陷通常与晶体结构的完整性相对抵触。此外，较高的

缺陷浓度还有可能成为载流子复合的中心，意味着光生载流子更容易在缺陷附近重新组合，而不是参与催化反应。这可能导致光能量的损失，降低整体催化效率。因此，如何精确地调控 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的缺陷浓度对于优化其光催化性能至关重要。

在热聚合处理引入缺陷时，调整焙烧过程中的温度、升温时间和升温速率等参数，可以影响缺陷的形成和浓度。通常情况下，随着煅烧温度

的升高, 光催化材料中的氮缺陷数量呈增加的趋势。主要是在升温过程中材料结构经历一系列变化, 在较高的温度下, 反应速率通常会增加, 有利于促进缺陷的形成。此外, 高温下的能量更充足, 有助于打破原子键, 使缺陷更容易形成。因此, 通过提高煅烧温度, 我们可以有效地调控材料中氮缺陷的数量, 从而影响其光催化性能。Meng 等^[72]通过使用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对在不同温度下合成的氮化碳纳米片进行了表征如图 8(a)所示, 研究表明, 在合成过程中, 氮化碳的基本结构得以保留。在样品中观察到峰值强度增加。这一现象表明催化剂表面的活性位点和

缺陷数量的明显增加。峰值强度的上升通常与活性位点的增加及缺陷的存在相关联。因此, 样品的峰值强度增加证明了在温度升高的同时缺陷浓度得到提升。然而, 需要注意的是, 不同的研究结果可能存在一定的变化, 例如, Bai 等^[73]发现, 通过三硫氰尿酸和三聚氰胺直接煅烧获得氮缺陷和 S 原子掺杂材料(SCN), 在 CN 结构中引入氮缺陷和 S 原子, 增加了 CN 的层间相互作用, 层间距离减小, 聚合度增加, 结晶度提高, EPR 信号的强度随着温度的升高逐渐降低, 表明氮缺陷的量却相应减少(图 8(b))。这表明了缺陷浓度的调控并非一成不变的线性关系。



ACN-450, ACN-500, ACN-550—Nitrogen-deficient carbon nitride calcined in NH₃ at 450℃, 500℃, 550℃ for 2 h; CN550—Polymer carbon nitride obtained at 550℃; SCN500, SCN550, SCN600—N-defective nitride carbons obtained by heating at 500℃, 550℃, and 600℃, respectively

图 8 (a) 不同温度下合成的缺氮氮化碳(ACN)及块状氮化碳(BCN)的红外图谱^[72]; (b) 聚合物氮化碳(CN)和含 N 缺陷氮化碳(SCN)在不同煅烧温度下的电子顺磁共振(EPR)图谱^[73]

Fig. 8 (a) FTIR spectra of nitrogen-deficient carbon nitride (ACN) and bulk carbon nitride (BCN) synthesized at different temperatures^[72];
(b) Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra for polymer carbon nitride (CN) and N-deficient carbon nitride (SCN) at different calcination temperatures^[73]

此外, 采用不同的引入缺陷方法, 如溶剂、固体材料或还原气体, 也为调控缺陷浓度提供了多样化的途径。通过调整溶剂或添加剂的浓度, 能够更灵活地控制缺陷的生成, 改变缺陷的浓度。例如 Duan 等^[74]研究发现随着乙酸铵用量增加, 氮元素百分比逐渐降低, 表明氮缺陷浓度增加。然而, 在这一过程中, 确保前驱体和添加剂充分混合均匀是控制缺陷浓度引入的关键。

4 g-C₃N₄ 在光催化中的实际应用

4.1 光催化制氢

尽管 CN 可以在可见光照射下催化水的还原

产生氢气, 但其产率较低且无法满足工业应用的要求。这是由于 CN 的可见光吸收能力有限, 催化活性位点的比表面积较小, 并且光生载体的分离和利用效率也较低。研究表明, 引入缺陷可以有效提高 CN 的光催化产氢速率。

Zhang 等^[75]通过简单的一步策略成功合成了一种新型的多孔缺陷修饰的 g-C₃N₄ 材料(P-DCN)。这种材料是通过聚合冷冻干燥双氰胺(DCDA)和 NH₄Cl 混合物得到的, 其中多孔结构和缺陷同时引入到 g-C₃N₄ 的框架中。这使 P-DCN 在可见光照射下显示出明显增强的光催化 H₂ 性能(20.9 μmol·h⁻¹)。与通过直接热聚合 DCDA 制备的

纯 g-C₃N₄ 相比，合成的 P-DCN 材料表现出高出 26 倍的 H₂ 演化反应活性。此外，与多孔石墨氮化碳 (P-CN) 和缺陷修饰的 g-C₃N₄ (DCN) 相比，P-DCN 分别展示了 2.0 倍和 1.8 倍的 HER 活性。这种显著增强的光催化性能是由于 P-DCN 具有更大的比表面积，这增加了催化剂与反应物之间的接触面积，提供了更多的反应活性位点。其次，P-DCN 材料具有增强的光收集能力，使其能够更有效地吸收可见光能量。最后，P-DCN 表现出改善的电荷分离效率，有助于抑制电子-空穴对的复合反应，从而增强光催化活性。这项工作通过引入多孔结构和缺陷修饰，改善光催化材料的性能，为可持续能源和环境治理等领域提供可行的解决方案。

另外，Guo 等^[76] 通过元素掺杂的调控方式，通过磷酸辅助水热法形成三聚氰胺-三聚氰胺超分子前驱体加热处理后得到具有微纳米结构的六边形 g-C₃N₄ (P-TCN)。随后通过磷的引入导致带隙变窄，电导率增加，并抑制光生电子空穴对的重组，从而增强光诱导电荷载体的分离和迁移，提高了可见光制氢性能。测试结果表明，P-TCN 的平均析氢速率为 67 μmol·h⁻¹，约为块状氮化碳 GCN (9 μmol·h⁻¹) 的 7 倍。

4.2 降解有机污染物

近年来，罗丹明 B(RhB) 作为印染废水中的典型有机污染物备受关注^[77]。通过利用 g-C₃N₄ 作为主体构建三相复合材料，已经取得了显著的去除效果，远远超过传统的 CN 材料。然而，尽管取得了一定的成就，但仍存在一些挑战和限制^[78]。因此，最新的研究方向在于寻找更具有效性的替代材料或改进现有材料的性能，以进一步提高罗丹明 B 的去除效率，并且致力于降低其潜在的毒性和致癌性。通过引入含缺陷的碳氮材料在光催化过程中显示出增强的污染物去除能力。通过引入缺陷，CN 的光催化活性得到提升，使其能够更有效地降解污染物。这种缺陷增强的 CN 材料能够捕获更多的光生载流子并促进其分离和利用，从而加速污染物的降解过程。

Di 等^[47] 成功地制备了具有表面 C 缺陷有限的多孔超薄 CN 材料。这种多孔超薄结构赋予改性 CN 更大的比表面积，从而缩短了载流子从内部到表面的传输距离。此外，引入的表面 C 缺陷能够捕获光生电子，提高了电子空穴的分离和利用

效率。与原始 CN 相比，经过缺陷改性的 CN 具有更正的价带最大位置，增强了光生空穴的氧化能力，对 RhB 的降解率提高了 25.7 倍。

Fang 等^[79] 通过水热煅烧方法成功制备了具有可调氮空位的中空管状 g-C₃N₄ (TCN)。在氮空位缺陷和中空管状结构的协同作用下提高了催化剂性能，测试发现 HER 转化率达到 235.68 μmol·g⁻¹·h⁻¹，优于原始 CN 和 TCN。同时，提出了光催化降解四环素 (CTC) 的可能反应机制，并展示了对 CTC 的优异光催化降解能力，对环境修复具有重要意义。

4.3 光催化脱硝

相对于传统的金属氧化物催化剂，碳氮材料 (CN) 作为一种非金属可见光响应的降解 NO_x 的光催化剂受到了广泛关注。然而，由于 CN 对于目标反应物 (O₂ 和 NO) 的吸附和活化能力有限，可见光吸收容量较低，电子空穴复合速率较高，因此无法有效去除 NO_x^[80-81]。引入缺陷结构可以很好地解决上述问题，使 NO 能够被完全氧化为 HNO₃，从而实现有效的 NO_x 去除。

Wang 等^[68] 采用软化学方法原位合成了一系列 N 空位浓度可调的具有多孔壁结构的 g-C₃N₄ 微管，研究发现 g-C₃N₄ 表面 N-空位作为反应物的吸附活化和光诱导电子捕获的特定位点，同时增强 g-C₃N₄ 的光吸收能力。通过氮空位的引入增加了 O₂ 和 NO 分子在材料表面的吸附量，而且还实现了对氧气分子的解离活化作用，被活化形成硝基化合物 (—NO₂)，在光照作用下，吸附态中间产物被 O₂^{·-} 和 H⁺ 氧化为 NO₃[·]。实验测试结果与原始 CN 相比，改性的 CN 微管表现出更高的 NO 去除率和表观反应速率常数，分别提高了 1.8 倍和 2.6 倍。

总的来说，通过引入 N 空位和调控形态，改性的 g-C₃N₄ 材料在光催化活性方面表现出了明显的增强效果，尤其是对于 NO_x 的降解反应。这项研究为改进光催化材料的设计提供了可行的策略。N 缺陷和其他修饰的协同作用也一样可以提高 CN 光催化对 NO 的去除，Cao 等^[66] 成功地在碳氮材料 (CN) 中引入了氮缺陷和硼酸盐基团，在提高 CN 的光催化性中起关键作用，当 NaBH₄ 溶液使用浓度达到 1.32 mol/L 时表现出最高的 NO 去除效率，达到 44.1%，这主要是氮缺陷改善了 CN 结构，吸收波长更长的光，促进电子与空穴分离。硼酸盐装饰增强氧吸附，改善自由基生成。增加载流子和氧化性自由基，在两者的协同作用下缺

陷硼酸盐修饰氮化碳(PCN)在空气污染治理方面有巨大应用前景。

4.4 光催化细菌消毒

水中存在多种病原微生物,如病毒、细菌、微藻、原生动物和真菌,可能引发严重水传播疾病,如霍乱、痢疾、人类腹泻等^[82-84]。传统消毒方法产生致突变和致癌的副产物,如醛、羧酸、溴酸盐等,因此需要无毒替代方法,在这方面,光催化材料氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)近年来已被证明在水中对微生物细胞进行灭菌是有效的。

然而,快速的载流子复合速度限制了CN光催化消毒的有效性。但研究发现,氮空位的存在使改性CN呈正电荷,从而有利于捕获带负电荷的大肠杆菌。此外,氮空位的存在可以降低CN的固有带隙,增加CN的可见光吸收范围并减少电子和空穴的复合。*Liu*等^[83]成功制备了氮缺陷多孔CN超薄纳米片,多孔和空位修饰的CN纳米片具有强光吸收能力和锐利边缘,导致对细菌膜的物理损伤。可见光照射下,光激发的电子转移至导带,产生具有高氧化能力的活性氧化物种。这些物质攻击并破坏细菌膜,导致大肠杆菌死亡。在可见光下杀菌率约为纯CN的4.4倍。同样*Xu*等^[85]成功制备了具有分级结构和氮缺陷的微管纳米多孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (TPCN)。TPCN具有一维中空结构和良好发展的多孔性,增加了比表面积和暴露活性位点,提供了多重光反射和散射通道,并促进了快速和远距离的电荷迁移。氮缺陷的引入改善了光吸收和电子结构,促进了TPCN的电荷转移,从而使更多的反应物质(如 h^+ 和 $\bullet\text{O}_2^-$)在体系中形成,具有强大的氧化能力,可有效灭活大肠杆菌细胞。因此,TPCN表现出高效的可见光光催化消毒特性。这种分级结构设计和原位缺陷工程相结合的方法为制备基于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的高效光催化剂提供了新的思路。

5 结论与展望

石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是一种具有特殊结构的新型光催化材料,近年来得到了广泛的应用,如 NO_x 去除、 CO_2 还原、 N_2 光固定、有机降解和 H_2 制备等方面。然而,原始的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在光量子效率低和电荷快速重组的问题,导致其光催化活性不理想。缺陷工程是一种有效的策略,可以通过调节 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子和结构性质来提高其光吸收能力和电荷分离效率,进而提高其光催化活性。

本文总结了缺陷 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在光催化领域的最新研究进展。如N空位、C空位及元素掺杂等不同的缺陷类型研究现状,介绍了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 缺陷引入的策略,包括在聚合反应之前对条件进行精确控制及在聚合时有意地调节反应条件,例如温度、反应时间和反应物比例等操作,将空位缺陷引入CN中,如直接热处理、水处理、溶剂热处理和气体还原处理,同时对缺陷浓度的调节进行总结概括。这些缺陷可增宽光吸收带、改善电荷转移、延长载流子寿命和优化氧化还原能力。空位通常可作为光诱导电子的储层,促进电荷分离,并可作为捕获位点将捕获的光激发电子转移到解离的 O_2 上,生成活性氧。然而,过多的缺陷会导致电荷复合,从而不利于光催化。因此, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的缺陷工程因其广泛的应用前景而备受关注,然而在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 缺陷调控的发展过程中,尚需要加强以下几个方面的研究:

(1) 创新缺陷调控策略,特别是制备工艺,微调控缺陷位置和浓度,将缺陷工程与特定形貌相结合,优化电子能带结构。例如,引入空位缺陷会导致带隙变窄,这意味着导带(CB)下降,价带(VB)上升,从而减弱了材料的氧化还原能力。因此,光催化剂需要在宽光吸收范围和强大的氧化还原性能之间寻求平衡。因此,要充分利用这些优势并避免空位缺陷可能带来的缺点,需要进行合理的设计;

(2) 虽然掺杂元素的引入可以缩小 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度,由于光吸收范围以间接带隙的形式扩大,导致可见光区域的吸收强度不够。因此,需要研究开发直接带隙的掺杂元素和掺杂方法来解决这个问题;

(3) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有更大的比表面积、更强的电子-空穴对转移能力和更高的载流子分离效率。因此,它们有着广泛的应用前景。可以利用元素掺杂与纳米结构制造的结合,包括纳米片、中间结构、纳米棒、纳米管和纳米纤维等特定形态,这有望大幅提升材料的光催化性能。

参考文献:

- [1] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability? [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159-7329.

- [2] MA Y, WANG X, JIA Y, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9987-10043.
- [3] CHEN X, SHEN S, GUO L, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6503-6570.
- [4] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2009, 25(17): 10397-10401.
- [5] ZHANG X, XIE X, WANG H, et al. Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C₃N₄ nanosheets for bioimaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(1): 18-21.
- [6] DONG F, ZHAO Z, XIONG T, et al. In situ construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 11392-11401.
- [7] 徐杨, 刘成宝, 郑磊之, 等. 高结晶度 g-C₃N₄ 在光催化领域的研究进展 [J]. 材料导报, 2024, 3(1): 1-20.
XU Yang, LIU Chengbao, ZHENG Leizhi, et al. Research progress of high crystallinity g-C₃N₄ in photocatalysis[J]. *Materials Reports*, 2024, 3(1): 1-20(in Chinese).
- [8] WANG Y, CHEN J, LIU L, et al. Novel metal doped carbon quantum dots/CdS composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(4): 1618-1625.
- [9] TAY Q, WANG X, ZHAO X, et al. Enhanced visible light hydrogen production via a multiple heterojunction structure with defect-engineered g-C₃N₄ and two-phase anatase/brookite TiO₂[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 342: 55-62.
- [10] FU J, MO Z, CHEN H, et al. Three coordinate nitrogen (N_{3c}) vacancies from in-situ hydrogen bond breaking over polymeric carbon nitride for efficient photocatalysis[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(2): 109495.
- [11] YE X, CHEN Y, YANG N, et al . WC_{1-x}-coupled 3D porous defective g-C₃N₄ for efficient photocatalytic overall water splitting [J]. *Solar RRL*, 2019, 3 (5): 1800341.
- [12] WANG K, FU J, ZHENG Y. 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.
- [13] WANG X, 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.
- [14] YU H, SHI R, ZHAO Y, et al. Alkali-assisted synthesis of nitrogen deficient graphitic carbon nitride with tunable band structures for efficient visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(16): 1605148.
- [15] YANG P, ZHU Z H, WANG R, et al. Carbon vacancies in a melon polymeric matrix promote photocatalytic carbon dioxide conversion[J]. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, 2019, 58(4): 1134-1137.
- [16] LI F, YUE X, ZHANG D, et al. Targeted regulation of exciton dissociation in graphitic carbon nitride by vacancy modification for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 292: 120179.
- [17] SHAO W, WANG L, WANG H, et al. Efficient exciton dissociation in heterojunction interfaces realizing enhanced photoresponsive performance[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(11): 2904-2910.
- [18] LIU Y, XIAO C, LI Z, et al. Vacancy engineering for tuning electron and phonon structures of two-dimensional materials[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(23): 1600436.
- [19] NIU P, QIAO M, LI Y, et al. Distinctive defects engineering in graphitic carbon nitride for greatly extended visible light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 73-81.
- [20] IGLESIAS D, GIULIANI A, MELCHIONNA M, et al. N-doped graphitized carbon nanohorns as a forefront electrocatalyst in highly selective O₂ reduction to H₂O₂[J]. *Chem*, 2018, 4(1): 106-123.
- [21] LIN F, WANG T, REN Z, et al. Central nitrogen vacancies in polymeric carbon nitride for boosted photocatalytic H₂O₂ production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 636: 223-229.
- [22] XIE Y, LI Y, HUANG Z, et al. Two types of cooperative nitrogen vacancies in polymeric carbon nitride for efficient solar-driven H₂O₂ evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118581.
- [23] DONG G, JACOBS D L, ZANG L, et al. Carbon vacancy regulated photoreduction of NO to N₂ over ultrathin g-C₃N₄ nanosheets[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 515-524.
- [24] LIU M, ZHANG D, HAN J, et al. Adsorption enhanced photocatalytic degradation sulfadiazine antibiotic using porous carbon nitride nanosheets with carbon vacancies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 123017.
- [25] LIANG Q, LI Z, HUANG Z H, et al. Hydrogen evolution: Holey graphitic carbon nitride nanosheets with carbon vacancies for highly improved photocatalytic hydrogen production[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(44): 6952.
- [26] WANG J, HUANG J, XIE H, et al. Synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ with enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution by a simple method[J]. *International Journal of Hydrogen*

- [Energy](#), 2014, 39(12): 6354-6363.
- [27] ZHENG Y, LIN L, WANG B, et al. Graphitic carbon nitride polymers toward sustainable photoredox catalysis[J]. [Angewandte Chemie International Edition](#), 2015, 54(44): 12868-12884.
- [28] XU J, BRENNER T, CHEN Z, et al. Upconversion-agent induced improvement of g-C₃N₄ photocatalyst under visible light[J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2014, 6(19): 16481-16486.
- [29] ZHANG M, BAI X, LIU D, et al. Enhanced catalytic activity of potassium-doped graphitic carbon nitride induced by lower valence position[J]. [Applied Catalysis B: Environmental](#), 2015, 164: 77-81.
- [30] HU S, LI F, FAN Z, et al. Band gap-tunable potassium doped graphitic carbon nitride with enhanced mineralization ability[J]. [Dalton Transactions](#), 2015, 44(3): 1084-1092.
- [31] XIONG T, CEN W, ZHANG Y, et al. Bridging the g-C₃N₄ interlayers for enhanced photocatalysis[J]. [ACS Catalysis](#), 2016, 6(4): 2462-2472.
- [32] WANG N, WANG J, HU J, et al. Design of palladium-doped g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic activity toward hydrogen evolution reaction[J]. [ACS Applied Energy Materials](#), 2018, 1(6): 2866-2873.
- [33] TONDA S, KUMAR S, KANDULA S, et al. Fe-doped and -mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2014, 2(19): 6772-6780.
- [34] ZHANG Y, MORI T, YE J, et al. Phosphorus-doped carbon nitride solid: Enhanced electrical conductivity and photocurrent generation[J]. [Journal of the American Chemical Society](#), 2010, 132(18): 6294-6295.
- [35] ZHANG L, CHEN X, GUAN J, et al. Facile synthesis of phosphorus doped graphitic carbon nitride polymers with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. [Materials Research Bulletin](#), 2013, 48(9): 3485-3491.
- [36] HU S, MA L, YOU J, et al. A simple and efficient method to prepare a phosphorus modified g-C₃N₄ visible light photocatalyst[J]. [RSC Advances](#), 2014, 4(41): 21657-21663.
- [37] LIU G, NIU P, SUN C, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄[J]. [Journal of the American Chemical Society](#), 2010, 132(33): 11642-11648.
- [38] MA L, HU S, LI P, et al. In situ synthesis of sulfur doped carbon nitride with enhanced photocatalytic performance using DBD plasma treatment under H₂S atmosphere[J]. [Journal of Physics and Chemistry of Solids](#), 2018, 118: 166-171.
- [39] FAN Q, LIU J, YU Y, et al. A simple fabrication for sulfur doped graphitic carbon nitride porous rods with excellent photocatalytic activity degrading RhB dye[J]. [Applied Surface Science](#), 2017, 391: 360-368.
- [40] ROOSE B, PATHAK S, STEINER U. Doping of TiO₂ for sensitized solar cells[J]. [Chemical Society Reviews](#), 2015, 44(22): 8326-8349.
- [41] NASIR M, BAGWASI S, JIAO Y, et al. Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO₂ prepared through hydrothermal method[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2014, 236: 388-397.
- [42] SHEN X Z, LIU Z C, XIE S M, et al. Degradation of nitrobenzene using titania photocatalyst co-doped with nitrogen and cerium under visible light illumination[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2009, 162(2): 1193-1198.
- [43] HU S, MA L, YOU J, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of g-C₃N₄ photocatalysts co-doped with iron and phosphorus[J]. [Applied Surface Science](#), 2014, 311: 164-171.
- [44] ZHANG S, LI J, ZENG M, et al. Bandgap engineering and mechanism study of nonmetal and metal ion codoped carbon nitride: C+Fe as an example[J]. [Chemistry-A European Journal](#), 2014, 20(31): 9805-9812.
- [45] HU S, MA L, XIE Y, et al. Hydrothermal synthesis of oxygen functionalized S-P codoped g-C₃N₄ nanorods with outstanding visible light activity under anoxic conditions[J]. [Dalton Transactions](#), 2015, 44(48): 20889-20897.
- [46] MA H, ZHAO S, LI S, et al. A facile approach to synthesizing S-Co-O tridoped g-C₃N₄ with enhanced oxygen-free photocatalytic performance via a hydrothermal post-treatment[J]. [RSC Advances](#), 2015, 5(97): 79585-79592.
- [47] DI J, JIE X X, LI X, et al. Constructing confined surface carbon defects in ultrathin graphitic carbon nitride for photocatalytic free radical manipulation[J]. [Carbon](#), 2016, 107: 1-10.
- [48] YANG X, YANG H, HO W, et al. Promoting the photocatalytic NO oxidation activity of hierarchical porous g-C₃N₄ by introduction of nitrogen vacancies and charge channels [J]. [Applied Catalysis B: Environmental](#), 2024, 344: 123604.
- [49] LIAO J, CUI W, LI J, et al. Nitrogen defect structure and NO⁺ intermediate promoted photocatalytic NO removal on H₂ treated g-C₃N₄[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2020, 379: 122282.
- [50] ZHAO D, DONG C L, WANG B, et al. Synergy of dopants and defects in graphitic carbon nitride with exceptionally modulated band structures for efficient photocatalytic oxygen evolution[J]. [Advanced Materials](#), 2019, 31(43): 1903545.

- [51] GU Z, CUI Z, WANG Z, et al. Carbon vacancies and hydroxyls in graphitic carbon nitride: Promoted photocatalytic NO removal activity and mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 279: 119376.
- [52] LIU G, ZHAO G, ZHOU W, et al. In situ bond modulation of graphitic carbon nitride to construct p-n homojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(37): 6822-6829.
- [53] TIAN J, WANG D, LI S, et al. KOH-assisted band engineering of polymeric carbon nitride for visible light photocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(1): 594-603.
- [54] LIN W, LU K, ZHOU S, et al. Defects remodeling of g-C₃N₄ nanosheets by fluorine-containing solvothermal treatment to enhance their photocatalytic activities[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 474: 194-202.
- [55] NIU P, LIU G, CHENG H M. Nitrogen vacancy-promoted photocatalytic activity of graphitic carbon nitride[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(20): 11013-11018.
- [56] KANG Y, YANG Y, YIN L C, et al. An amorphous carbon nitride photocatalyst with greatly extended visible-light-responsive range for photocatalytic hydrogen generation[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(31): 4572-4577.
- [57] HAN Q, CHENG Z, WANG B, et al. Significant enhancement of visible-light-driven hydrogen evolution by structure regulation of carbon nitrides[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 5221-5227.
- [58] DENG Y, ZHOU Z, ZENG H, et al. Phosphorus and potassium co-doped g-C₃N₄ with multiple-locus synergies to degrade atrazine: Insights into the depth analysis of the generation and role of singlet oxygen[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320: 121942.
- [59] CHEN Z, CHEN W, LIAO G, et al. Flexible construct of N vacancies and hydrophobic sites on g-C₃N₄ by F doping and their contribution to PFOA degradation in photocatalytic ozonation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 428: 128222.
- [60] CUI Y, ZHANG G, LIN Z, et al. Condensed and low-defected graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 413-419.
- [61] TU W, XU Y, WANG J, 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.
- [62] GHOLIPOUR M R, BÉLAND F, DO T O J A S C, et al. Post-calcined carbon nitride nanosheets as an efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5: 213-220.
- [63] LI Y, HO W, LYU K, et al. Carbon vacancy-induced enhancement of the visible light-driven photocatalytic oxidation of NO over g-C₃N₄ nanosheets[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 380-389.
- [64] CHE H, LIU L, CHE G, et al. Control of energy band, layer structure and vacancy defect of graphitic carbon nitride by intercalated hydrogen bond effect of NO₃⁻ toward improving photocatalytic performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 209-219.
- [65] WEN Y, QU D, AN L, et al. Defective g-C₃N₄ prepared by the NaBH₄ reduction for high-performance H₂ production[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(2): 2343-2349.
- [66] CAO J, ZHANG J, DONG X A, et al. Defective borate-decorated polymer carbon nitride: Enhanced photocatalytic NO removal, synergy effect and reaction pathway[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 249: 266-274.
- [67] TAY Q, KANHERE P, NG C F, et al. Defect engineered g-C₃N₄ for efficient visible light photocatalytic hydrogen production[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(14): 4930-4933.
- [68] WANG Z, HUANG Y, CHEN M, et al. Roles of N-vacancies over porous g-C₃N₄ microtubes during photocatalytic NO_x removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(11): 10651-10662.
- [69] ZENG Y, LI H, LUO J, et al. Sea-urchin-structure g-C₃N₄ with narrow bandgap (~2.0 eV) for efficient overall water splitting under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 249: 275-281.
- [70] JIANG L, LI J, WANG K, et al. Low boiling point solvent mediated strategy to synthesize functionalized monolayer carbon nitride for superior photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118181.
- [71] CAO S, FAN B, FENG Y, 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.
- [72] MENG F, TIAN W, TIAN Z, et al. Enhanced photocatalytic organic pollutant degradation and H₂ evolution reaction over carbon nitride nanosheets: N defects abundant materials[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 851:

- 158360.
- [73] BAI X, LI M, LI J, et al. Chemical cutting of network nodes in polymeric carbon nitride for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen generation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(1): 691-701.
- [74] DUAN Y, WANG Y, GAN L, et al. Amorphous carbon nitride with three coordinate nitrogen (N_{3C}) vacancies for exceptional NO_x abatement in visible light[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(19): 2004001.
- [75] ZHANG D, GUO Y, ZHAO Z. Porous defect-modified graphitic carbon nitride via a facile one-step approach with significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226: 1-9.
- [76] GUO S, DENG Z, LI M, et al. Phosphorus-doped carbon nitride tubes with a layered micro-nanostructure for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(5): 1830-1834.
- [77] 曹一达, 刘成宝, 陈丰, 等. $CeO_2/BiOI/g-C_3N_4$ 三相复合材料的制备及可见光催化降解 RhB 性能研究 [J]. 材料导报, 2023, 37(3): 136-142.
- CAO Yida, LIU Chengbao, CHEN Feng, et al. Preparation of $CeO_2/BiOI/g-C_3N_4$ composite and its photocatalytic degradation property for RhB under visible light[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(3): 136-142(in Chinese).
- [78] 于巧玲, 刘成宝, 金涛. 等. $CuS/CQDs/g-C_3N_4$ 复合材料的合成及其光催化性能研究 [J]. 材料导报, 2024, 3(1): 1-15.
- YU Qiaoling, LIU Chengbao, JIN Tao, et al. Synthesis and photocatalytic properties of $CuS/CQDs/g-C_3N_4$ [J]. *Materials Reports*, 2024, 3(1): 1-15(in Chinese).
- [79] FANG H X, GUO H, NIU C G, et al. Hollow tubular graphitic carbon nitride catalyst with adjustable nitrogen vacancy: Enhanced optical absorption and carrier separation for improving photocatalytic activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 126185.
- [80] ZHU J, CARABINEIRO S A C, SHAN D, et al. Oxygen activation sites in gold and iron catalysts supported on carbon nitride and activated carbon[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 274(2): 207-214.
- [81] HONG Z, SHEN B, CHEN Y, et al. Enhancement of photocatalytic H_2 evolution over nitrogen-deficient graphitic carbon nitride[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(38): 11754-11761.
- [82] XU J, WANG Z, ZHU Y. Enhanced visible-light-driven photocatalytic disinfection performance and organic pollutant degradation activity of porous $g-C_3N_4$ nanosheets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(33): 27727-27735.
- [83] LIU H, MA S, SHAO L, et al. Defective engineering in graphitic carbon nitride nanosheet for efficient photocatalytic pathogenic bacteria disinfection[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 261: 118201.
- [84] ZHAO H, YU H, QUAN X, et al. Fabrication of atomic single layer graphitic- C_3N_4 and its high performance of photocatalytic disinfection under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 152-153: 46-50.
- [85] XU J, WANG Z, ZHU Y. Highly efficient visible photocatalytic disinfection and degradation performances of micro-tubular nanoporous $g-C_3N_4$ via hierarchical construction and defects engineering[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 49: 133-143.