

引用格式: 刘伟. 基于 $g-C_3N_4$ 异质结的光催化制氢技术研究进展 [J]. 南方能源建设, 2025, 12(3): 172-182. LIU Wei. Research progress of photocatalytic hydrogen production technology based on $g-C_3N_4$ heterojunction photocatalysts [J]. Southern energy construction, 2025, 12(3): 172-182. DOI: 10.16516/j.ceec.2025-104.

基于 $g-C_3N_4$ 异质结的光催化制氢技术研究进展

刘伟[✉]

(武汉商学院 机电工程学院, 湖北 武汉 430056)

摘要: [目的] 化石燃料的使用对地球气候环境与能源造成了巨大威胁。为缓解环境污染、应对气候变化、节约地球能源, 亟需发展可再生绿色能源的生成技术。[方法] 氢能源是一种零碳排放的清洁能源, 利用不竭的太阳光驱动的光催化制氢技术被视为绿色的能源制造技术, 具有减少碳排放与满足能源需要的双重应用潜力。高活性光催化剂是光催化产氢技术的核心研究内容。[结果] 文章阐述了基于石墨相氮化碳 ($g-C_3N_4$) 光催化剂产氢技术的研究进展, 讨论了 $g-C_3N_4$ 的结构、合成、优缺点及其改性策略。重点分析了基于金属氧化物、金属硫化物、金属氧酸盐、金属有机框架材料与 $g-C_3N_4$ 构建异质结的方法及其产氢性能与机理。[结论] 对 $g-C_3N_4$ 异质结光催化剂的制氢性能进行了总结与展望, 以期对未来氢能源建设方向提供一定参考。

关键词: 光催化制氢; $g-C_3N_4$; 光催化技术; 清洁能源; 异质结光催化剂

DOI: 10.16516/j.ceec.2025-104

文章编号: 2095-8676(2025)03-0172-11

CSTR: 32391.14.j.ceec.2025-104

中图分类号: TB33; TQ116.2+1



论文二维码

Research Progress of Photocatalytic Hydrogen Production Technology Based on $g-C_3N_4$ Heterojunction Photocatalysts

LIU Wei[✉]

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhan Business University, Wuhan 430056, Hubei, China)

Abstract: [Objective] The use of fossil fuels poses a significant threat to the earth's climate and energy. To mitigate environmental pollution, address climate change, and conserve earth's energy resources, there is an urgent need to develop renewable green energy generation technologies. [Method] Hydrogen energy is a zero-carbon emission clean energy source. Photocatalytic hydrogen production technology driven by inexhaustible sunlight was regarded as a green energy generation technology, which has the dual application potential of reducing carbon emissions and meeting energy needs. High-activity photocatalysts were the core of research in photocatalytic hydrogen production technology. [Result] The paper focuses on recent research progress on hydrogen production made on graphitic nitrogen carbide ($g-C_3N_4$) photocatalysts, and discusses the structure, synthesis, advantages, disadvantages, and modification strategies of $g-C_3N_4$ photocatalysts. The methods of heterojunction construction based on metal oxides, metal sulfides, oxometallates, metal-organic framework materials and $g-C_3N_4$ and their hydrogen production properties and mechanisms are analyzed. [Conclusion] The hydrogen production properties of $g-C_3N_4$ heterojunction photocatalysts are summarized and prospected in order to provide some reference for the future hydrogen energy construction direction.

Key words: photocatalytic hydrogen production; $g-C_3N_4$; photocatalytic technology; clean energy; heterojunction photocatalyst

2095-8676 © 2025 Energy China GEDI. Publishing services by Energy Observer Magazine Co., Ltd. on behalf of Energy China GEDI.

This is an open access article under the CC BY-NC license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

收稿日期: 2025-04-08 修回日期: 2025-05-01

基金项目: 湖北省教育厅科学技术研究项目“基于 $In_2O_3/g-C_3N_4$ 自芬顿的全氟化合物低碳降解技术与调控机制研究”(Q20234602)。

0 引言

全球发展对化石燃料(石油、煤炭和天然气等)的高度依赖正引发二氧化碳过度排放及地球资源加速耗竭的巨大危机,将对人类生存和发展构成严重威胁。其引起的温室效应加剧及气候变化等问题已引起全球共同重视。我国在2020年第七十五届联合国大会上宣布,力争2030年前二氧化碳排放达到峰值,努力争取2060年前实现碳中和目标。2024年,党的二十届三中全会审议通过了《中共中央关于进一步全面深化改革、推进中国式现代化的决定》,强调要完善生态文明制度体系,协同推进降碳、减污、扩绿、增长,积极应对气候变化。因此,探索和发展可再生绿色能源生产技术迫在眉睫^[1-2]。

氢能源因其清洁、可再生、高燃烧值(140 MJ/kg)和净零碳排放的优点,被视为低碳发展和解决能源与环境问题的理想燃料。氢气在大气中含量极低,人工合成是制备氢气的重要途径。目前,氢气的生产技术主要有3种:(1)电解法;(2)热化学法;(3)光化学法。光化学法主要指光催化分解水产氢的技术^[3]。电解法水制氢技术是通过电能将水分解为氢气和氧气。热化学法可以由一次能源提供热量分解水的过程实现制氢,也可以将化石燃料(如甲烷、柴油等)加热使其蒸汽重组得到氢气。光化学法中,利用可再生太阳能的光催化水解制氢被视为绿色和具有前景的制氢技术,具有减少碳排放与满足能源需要的双重潜力。

光催化制氢技术起源于1972年Fujishima和Honda利用半导体TiO₂单晶电极光催化分解水产生氢气的研究^[4]。光催化水解制氢主要基于3个步骤:(1)受光激发的半导体光催化剂产生光生电子与空穴对;(2)光生电子和空穴的转移;(3)光催化剂表面活性位点发生氧化、还原反应,生成氧气和氢气。为了实现光催化水解产氢,半导体光催化剂的导带(CB)底电位必须比H⁺/H₂的还原电位(0 V vs. NHE)更负,才能将H⁺还原为H₂。而价带(VB)顶电位应比H₂O/O₂的氧化电位(1.23 V vs. NHE)更正,才能将H₂O氧化为O₂^[5]。光催化剂的带隙须大于1.23 eV,才能引发光催化水分解反应^[6]。因此,有必要探索和设计高效水解制氢性能的光催化剂以推进清洁氢能源的生产与发展。

作为聚合半导体的石墨相氮化碳(g-C₃N₄)因其

带隙宽度适中(约2.7 eV)、优异的化学和热稳定性、无毒性、强机械性能、成本低廉、合成方法便捷等优点,成为光催化剂研究的重点,在光催化水分解、消毒、有机合成、污染物降解等方面获得了广泛研究。本文将重点探讨最近几年基于g-C₃N₄光催化剂的产氢研究进展,包括g-C₃N₄的结构与性质、g-C₃N₄的优缺点及改性策略、g-C₃N₄基异质结光催化剂产氢性能的讨论、对基于g-C₃N₄的光催化剂制氢技术的总结与展望。

1 g-C₃N₄ 结构与光催化性能

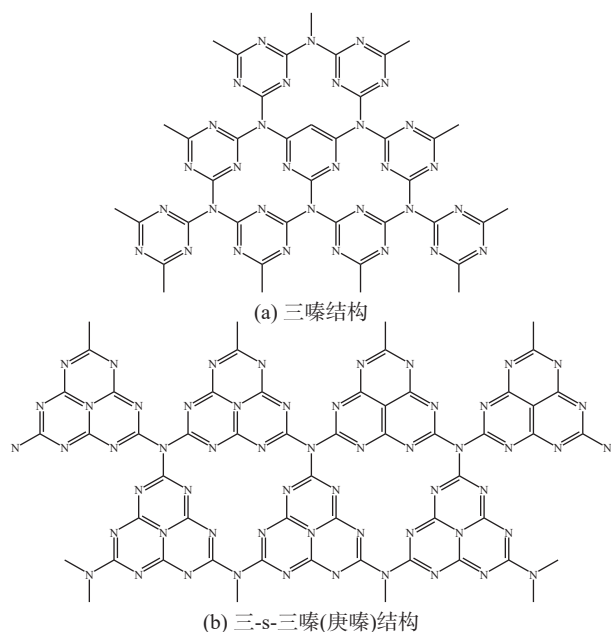
1.1 g-C₃N₄ 的诞生与发展

氮化碳(C₃N₄)的合成可追溯至1834年Berzelius的研究,它被认为是最古老的人工合成聚合物之一。Pauling团队以及Redemann团队分别于1937年及1940年揭示出聚合氮化碳以庚嗪核(C₆N₇)为基本结构单元的组成特征。1996年,Hemley等人^[7]研究了C₃N₄五个不同的相,即α-C₃N₄、β-C₃N₄、立方C₃N₄、准立方C₃N₄和石墨相C₃N₄(g-C₃N₄),他们发现高度凝缩和类似石墨层状结构的g-C₃N₄是环境条件下稳定存在的结构。2009年,Wang等人^[8]首次使用g-C₃N₄作为光催化剂进行水解制氢获得了成功,自此,对基于g-C₃N₄的光催化制氢研究进入新阶段,研究热度逐年攀升。

1.2 g-C₃N₄ 的结构与合成

g-C₃N₄是由叔胺桥连的三嗪单元与三-s-三嗪(庚嗪环)通过π电子共轭形成聚合结构。如图1所示。三嗪和庚嗪环都是平面的,因此聚合的g-C₃N₄具有层状结构,层与层之间以范德华力连接。由于g-C₃N₄每一层中的原子以强共价键的蜂窝状排列,具有与石墨的相似特征,因此其被称为“石墨”相氮化碳。与石墨的共价连接不同,在g-C₃N₄结构中,所有庚嗪环的原子都共享π-π堆积。由于三-s-三嗪单元(庚嗪环)具有较高的缩合度以及多重芳香杂环的结构,因此,三-s-三嗪结构的g-C₃N₄被认为是在环境中最稳定的相^[9]。通常采用热聚合缩合法来合成g-C₃N₄。通过对具有C-N成键结构的富氮小分子如尿素、三聚氰胺、双氰胺、硫脲等有机化合物进行热处理,即可合成g-C₃N₄。当氰胺或尿素被加热至350℃后,通过聚合与重排形成了三嗪核基本单元,继续加热至390℃时,聚合成庚嗪核基本单元,再加热至

520 °C 左右, 庚嗪核基本单元进行缩合反应产生了 $g-C_3N_4$ 聚合物。加热至 600 °C, $g-C_3N_4$ 则变得不稳定, 加热至 700 °C 时, $g-C_3N_4$ 会分解为氰基碎片。因此, $g-C_3N_4$ 可以在 600 °C 以下稳定存在, 具有较好的热稳定性^[10]。



三嗪结构 三-s-三嗪(庚嗪)结构

图 1 $g-C_3N_4$ 的三嗪和三-s-三嗪(庚嗪环)结构
Fig. 1 The triazine and tris-triazine (heptazine ring) structures of $g-C_3N_4$

1.3 $g-C_3N_4$ 的半导体性能与改性策略

$g-C_3N_4$ 结构中的碳(C)和氮(N)原子以 sp^2 杂化形成了 $\pi-\pi$ 共轭体系。N 原子和 C 原子的 $2p$ 轨道重叠形成了 $g-C_3N_4$ 的 VB 和 CB。理论计算得出, $g-C_3N_4$ 的 CB 能级范围在 $-0.9 \sim -1.1$ eV, VB 能级范围在 $1.8 \sim 1.6$ eV, 证明了其作为高效析氢光催化剂的潜力^[11]。

$g-C_3N_4$ 光催化剂的优势包括: (1) 组分简单, 结构中的 C 和 N 元素在地球上含量丰富, 合成方法简便, 因此其制备成本低; (2) 可吸收太阳光中的可见光; (3) 具有 2D 层状结构, 电子转移速率快; (4) 具有无毒、生物相容性、生态友好性和高热稳定性。此外, 由于其层间的范德华力和氢键作用, $g-C_3N_4$ 在大多数有机溶剂(醇类, 水, N,N-二甲基甲酰胺, 四氢呋喃, 甲苯和二乙醚)中均能稳定存在。这些优势使 $g-C_3N_4$ 材料备受青睐并被广泛用于光催化水解制氢、污染物降解、 CO_2 还原、固氮以及太阳能电池与超

级电容器制造等诸多领域^[12]。

然而 $g-C_3N_4$ 也具有以下缺点: (1) 由于在热缩合过程中的不完全脱氨基, $g-C_3N_4$ 的结构存在缺陷, 因此难以获取高结晶度, 不利于电子的层间转移, 使载流子复合加速, 从而抑制其活性; (2) $g-C_3N_4$ 结构中 N-H 基团的氢键导致其内部光生载流子的局域化, 降低了 $g-C_3N_4$ 的电导率, 阻碍光生电子传输, 导致其反应活性降低; (3) 结构缺陷充当促进其光生电子-空穴对的快速重组, 降低其光催化活性; (4) 比表面积小, 具有较少数量光催化反应活性中心。这些缺点导致 $g-C_3N_4$ 光催化活性受到抑制, 降低了它的光催化性能, 阻碍了其在光催化制氢技术中的应用。

为提升 $g-C_3N_4$ 的光催化活性, 多种改性策略已被研究者们成功提出。针对 $g-C_3N_4$ 的改性主要有 3 种途径: (1) 优化形貌结构; (2) 进行元素掺杂改性; (3) 异质结构建。例如, Chen 等人^[13] 优化了 $g-C_3N_4$ 结构, 利用溶剂热重结晶策略, 采用乙醇作为溶剂制备了平均厚度约为 1.5 nm 的超薄 $g-C_3N_4$ 纳米片, 在可见光($\lambda > 420$ nm)照射下表现出显著增强的光催化制氢性能($725.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。Luo 等人^[14] 通过共热解技术制备了钠掺杂的 $g-C_3N_4$, 研究发现, Na 掺杂不仅提高了 $g-C_3N_4$ 的光吸收能力, 还促进了光生载流子的分离和迁移。氢气析出速率($37.2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 是纯 $g-C_3N_4$ 的 14 倍。Wang 等人^[15] 将 Ru/RuS₂ 纳米粒子自组装在 $g-C_3N_4$ 纳米管表面形成异质结, 将其用于光催化制氢。复合物光催化产氢活性得到显著提升, 速率达到 $1409 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是纯 $g-C_3N_4$ 纳米管($17 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 的 82.88 倍, 其机理为异质结的形成促进载流子的生成和迁移, 为光催化提供更多活性位点, 使其活性增强。上述研究表明对 $g-C_3N_4$ 进行改性能够切实有效改善其光催化制氢的活性。在这些策略中, 异质结构的构建是一种既能够通过复合其他半导体增加活性位点, 又能够改善光吸收与载流子分离的策略, 是目前对 $g-C_3N_4$ 制氢研究较多的改性技术。

异质结构建的原理是, 将两种具有不同的费米能级或功函数的半导体耦合, 由于电子会从费米能级较高的半导体自发扩散到费米能级较低的半导体, 在异质界面处会形成内建电场。在光照下, 光生电子和空穴会在内建电场的作用下在 2 种半导体之间移动, 从而抑制载流子的复合。图 2 展示了 4 种

异质结类型。图 2(a) 为 I 型异质结示意图。光催化剂 1 的 VB 和 CB 电位分别高于和低于光催化剂 2 的 VB 和 CB, 光生电子和空穴会被分别集中在带隙能量较窄的光催化剂 2 的 CB 和 VB。这不仅可能加速电子与空穴的复合, 使其活性降低, 也使光催化剂 1 的作用减弱。图 2(b) 为 II 型异质结示意图。2 个耦合半导体显示交错的带隙结构, 光催化剂 1 和光催化剂 2 在光辐照下均产生电子和空穴, 光生电子从光催化剂 1 转移到光催化剂 2, 而光生空穴则向相反方向转移。因此, 电子和空穴分别在光催化剂 2 和光催化剂 1 上累积, 分别进行还原与氧化反应, 与 I 型相比, II 型异质结促进了光生电子-空穴的空间分离。图 2(c) 为直接 Z 型异质结示意图, 光催化剂 1 的光生电子与光催化剂 2 的空穴重新组成光生载流子, 使它们各自的 VB 和 CB 分别保留了光生空穴与电子, 使其可同时进行氧化与还原反应。由于促进电子与空穴的分离, 使催化剂能够发挥较强的反应驱动力, 因此, II 型和直接 Z 型异质结是目前研究较多的异质结类型^[16]。随着对异质结机理的深入探索, 2020 年, 余家国团队^[17]提出了 S 型异质结构。图 2(d) 为 S 型异质结示意图, 它与 II 型异质结类似但具有完全不同的电荷转移路径。当 2 种半导体紧密接触时, 光催化剂 2 中的电子会自发扩散

到光催化剂 1 中, 在界面区域分别形成电子耗尽层和电子积累层, 促进内电场的形成, 而该内电场则加速了光生电子从光催化剂 1 向光催化剂 2 的转移。此外, 2 种半导体接触时, 它们的费米能级调整至同一水平, 使其能带弯曲, 促使光催化剂 1 的导带电子和光催化剂 2 的价带空穴在界面处复合。在 S 型异质结中, 无用的电子和空穴通过复合被消除, 而光催化剂导带中强大的光生电子和价带中的空穴得以保留, 参与光催化反应。本文将重点对基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的异质结构建与其制氢性能进行综合讨论。

2 基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结的光催化制氢研究

目前, 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成可见光驱动复合光催化体系的材料主要包括金属氧化物、金属硫化物、金属含氧酸盐、金属有机框架材料等。

2.1 金属氧化物/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂

金属氧化物是经典的半导体材料。由于具有高热稳定性, 无毒性, 在光催化技术发展过程中已被广泛应用。窄带隙金属氧化物由于能被可见光激发, 备受研究者青睐, 常用于与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成异质结以增强电子转移, 使其制氢活性提升。陈烽等人^[18]采用原位光沉积-煅烧法制得了 Z 型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结光催化剂, 并使用体积比为 10% 的三乙醇胺作为

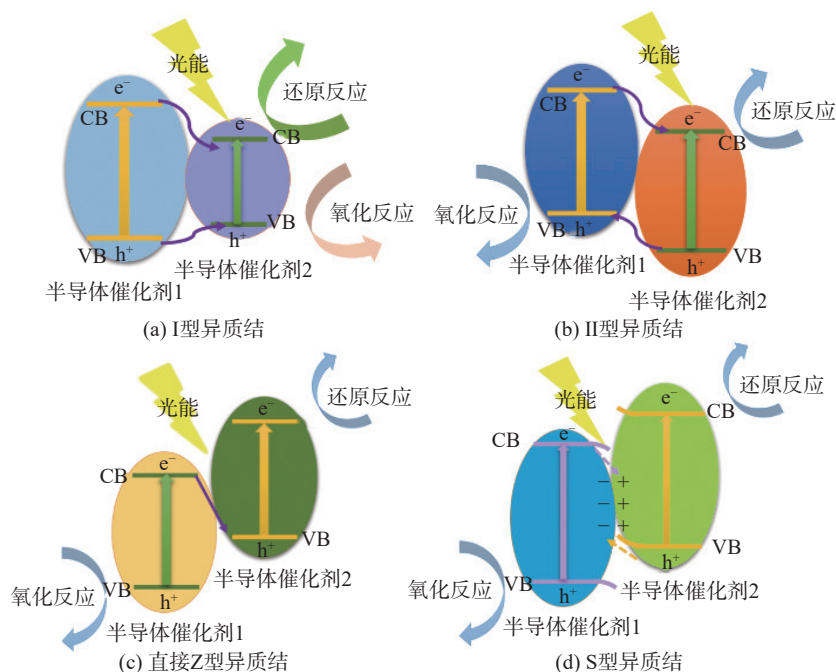


图 2 光催化剂的几种异质结

Fig. 2 Heterojunctions of photocatalysts

牺牲剂,进行光催化水解制氢。结果表明,负载 2.9% 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 时,异质结具有最高的产氢性能,速率达到 $1841.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的约 3.3 倍。他们提出,光催化性能的提升是原位沉积煅烧处理使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在催化剂中分散更均匀,并能增加 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积,为光催化反应提供了更多反应活性位点。此外,Z 型异质结的形成有效抑制了光生载流子的复合,使更多光生电子参与还原反应。

Yang 等人^[19]采用水热-混合煅烧法合成了 II 型 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结光催化剂,并在 10% 的三乙醇胺作为牺牲剂的条件下,进行了光催化水解制氢。结

果表明, In_2O_3 纳米颗粒的修饰,不仅提升了光催化剂的光吸收性能,也增强了光生电子的传输,增强了其光催化活性。该复合光催化剂表观量子效率为 5.27%,析氢速率达到 $3.1 \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 7.5 倍。

Wang 等人^[20]采用水热法制备了 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结复合材料,其可见光下的产氢速率为 $712.38 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 产氢速率的 10 倍,性能提升的原因在于复合材料比表面积获得提升,光生载流子分离效率得到提高,可见光吸收范围和光电流密度得到增加(图 3)。

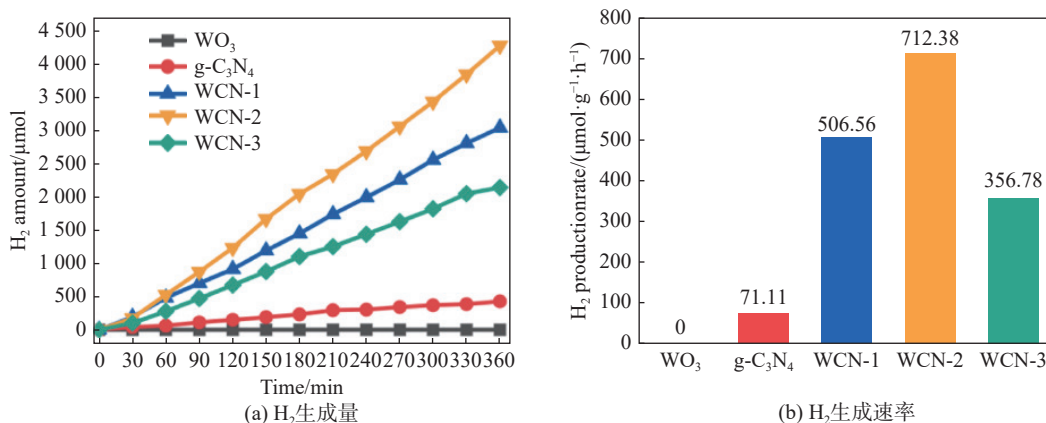


图 3 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结的 H_2 生成量及 H_2 生成速率^[20]

Fig. 3 H_2 production, and H_2 production rate for $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions^[20]

Chen 等人^[21]采用超声自组装法制备了 Co_3O_4 纳米片/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂,最佳组分的平均析氢速率达到 $134.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。研究结果表明,复合物光催化析氢活性增强是由于 Co_3O_4 纳米片与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间形成异质结,提高了光吸收能力,促进了光生电荷的分离,加速了电子转移,延长了激发电子的寿命。此外, Co_3O_4 纳米片/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 杂化物通过独特的 S 型异质结电荷转移机制,保留了较强的氧化还原能力,有利于氢气的析出。这项工作为光催化反应活性催化剂的设计提供了新策略。金属氧化物的类型众多,带隙之间的差异导致其与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的复合物表现出不同的析氢速率。

金属氧化物半导体材料与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可构建不同类型的异质结,能有效促进光生电子传输与利用。但是多数金属氧化物带隙较大,光吸收能力有限,颗粒易团聚,可通过优化合成方法来改善这些问题。

2.2 金属硫化物/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂

金属硫化物由于具有较窄的带隙宽度,对可见光响应能力更强,电子传输效率高,常用于修饰 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 从而对其进行改性。Li 等人^[22]通过一锅法设计制备了 Pd 单原子修饰的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}$ S 型异质结,通过原位辐照 X 射线光电子能谱、电子顺磁共振和开尔文探针力显微镜证实了该复合结构的电荷转移途径。采用密度泛函理论计算、高角度环形暗场扫描透射电子显微镜和 X 射线吸收精细结构鉴定了 Pd 单原子和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}$ 异质结构之间的电子相互作用,得益于异质结构与 Pd 单原子协同作用,促进了光生电子的快速迁移(1.05 ps)。氢气的最大析出速率为 $85.66 \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Xia 等人^[23]采用水热法-溶剂蒸发法制备了 $\text{MoS}_2/\text{CuS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 双 S 型异质结。最佳产氢速率可达 $1438 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($97 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 的 14.8 倍。研究表明, MoS_2/CuS 的

引入可以拓宽复合材料的光吸收范围,增加比表面积,降低产氢的活化能,提高材料的亲水性,具有优化的电荷转移路径和双还原位点,导致氢气生成的动力学增强。这项作为新型双S型异质结的发展提供了有价值的见解,展示了它们在储能和光热增强效应方面的潜力。Zhao等人^[24]采用超分子自组装-共聚法制备了 $\text{CoS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料,并用于水解制氢。实验结果表明,该异质结在可见光照射下的产氢速率为 $6.307 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产氢速率的28倍。异质结性能提升的原因在于 CoS_2 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成了紧密的II型异质结,促进了异质结界面上电荷的快速分离和转移,使其在太阳能驱动制氢方面具有巨大的潜力。Gao等人^[25]采用溶剂蒸发-物理混合法合成了 $\text{CuCo}_2\text{S}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结。在300 W 氙灯照射下,复合物的氢气生成速率达到 $2487 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,分别是纯 CuCo_2S_4 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的22.4倍和18倍。这是因为 CuCo_2S_4 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间的电子转移遵循S型异质结传输路径,不仅有利于光发电荷的空间分离,而且提高了光催化剂的氧化还原能力(图4)。

金属硫化物与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行异质结构建可改善快速的电子-空穴重组现象,使异质结具有更好的光吸收及较好的光催化产氢活性,但面对实际应用的需要,未来仍需在稳定性与高效性方面进行金属硫化物/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结的进一步探索。

2.3 金属氧酸盐/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂

近几年,金属氧酸盐由于合成简单、可见光吸收能力强以及光催化活性高等优点,也成为对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$

改性并高效制氢的选择之一。例如:Wang等人^[26]采用煅烧和水热法制备了含有表面缺陷的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{S}$ 型异质结光催化剂。结果表明, Bi_2MoO_6 表面缺陷不仅减小了带隙,而且促进了电荷的分离(图5),此外,他们利用电子顺磁共振和原位辐照 X 射线光电子能谱验证了S型异质结中光生电荷的转移机理,能带弯曲加速了光生电荷的分离和转移,增强了复合光催化剂的产氢活性,因此,2种优化方式使形成的复合光催化剂产氢效率达到 $2.29 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。Rahman等人^[27]采用水热法制备了 Zr-掺杂 $\text{TbFeO}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结构,促进了光生电子-空穴对的分离。模拟可见光照射下,4 h 内产氢速率为 $4864 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,比纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的速率高2.8倍。Wang等人^[28]制备了二维硫掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和一维 FeCo_2O_4 纳米棒组成的异质结,显示出增强的光催化产氢活性。由于具有良好的2D/1D非均相界面,有利于定向界面电子转移,使光生载流子的分离和迁移加速,增强了可见光吸收,减轻了电子-空穴对的复合情况,异质结产氢速率高达 $6303.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。该研究建立的2D/1D S-型异质结为开发高效碳基催化剂提供了有价值的见解,为各种能量转换和存储应用做出了研究基础。Ye等人^[29]采用高温煅烧法制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{SrTiO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂。模拟阳光照射4 h后,最佳析氢速率达到 $1733.13 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,远高于纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($0.15 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。他们提出的原理是,复合材料在半导体之间形成了高效的异质结构,从而增加了光催化活性位点。组分界面之间肖特基势垒的形成

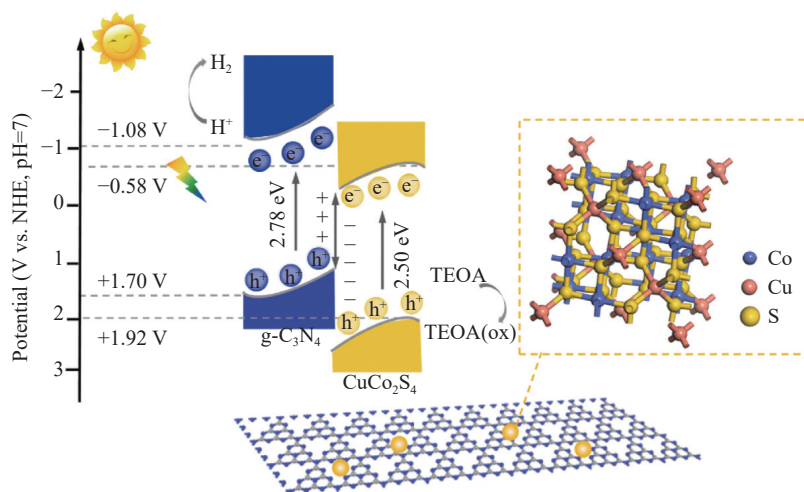


图4 $\text{CuCo}_2\text{S}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ S型异质结光催化产氢的机理^[25]

Fig. 4 Mechanism of photocatalytic H_2 production of $\text{CuCo}_2\text{S}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ S-scheme heterojunction^[25]

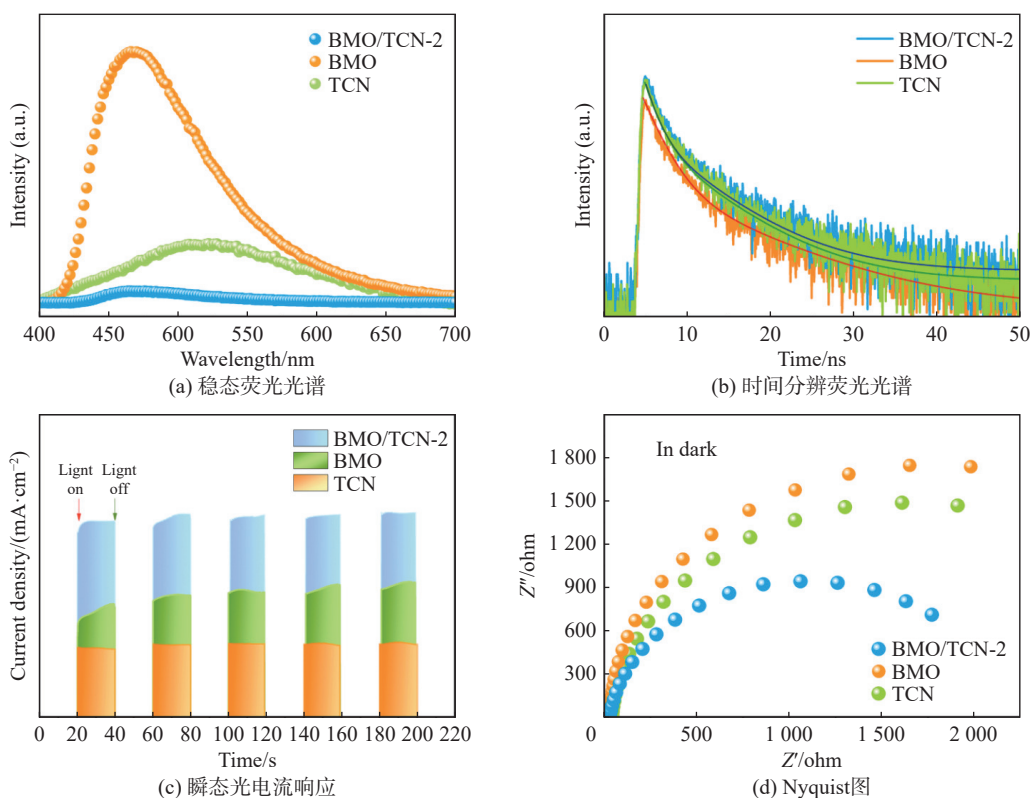


图 5 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 Bi_2MoO_6 及 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的稳态荧光光谱、时间分辨荧光光谱、瞬态光电流响应和 Nyquist 图^[23]

Fig. 5 Steady-state fluorescence spectra, time-resolved fluorescence spectra, transient photocurrent response and Nyquist diagram of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, Bi_2MoO_6 and $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples^[23]

抑制了电子的返回,降低了电子-空穴对的复合速率,进一步提高了光催化制氢效率。

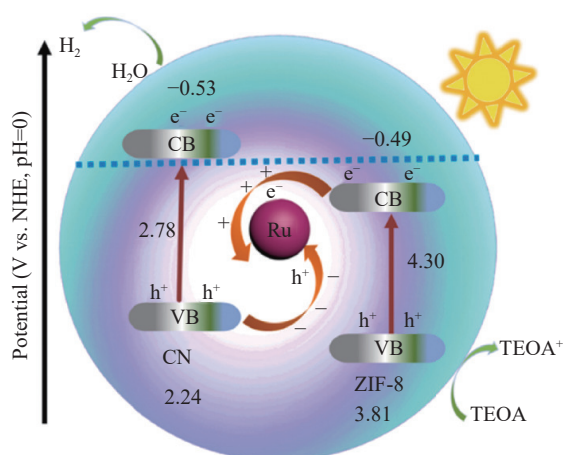
虽然金属硝酸盐与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成异质结有效增强了制氢效率,为产氢技术提供了新的思路,但也需要注意其易受热分解引起的产氢效率变化。

2.4 金属有机框架/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂

金属有机框架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一类多孔晶体材料,由多官能分子模块和金属离子或金属氧簇组成,将其与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结合,可为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 提供更多的光生电子转移途径,并增大其比表面积,能够显著提升 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化制氢活性。例如, Qureshi 等人^[30] 制备了 Ni-MOF-74 和硼掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的异质结,用于太阳能驱动制氢。MOF 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间价键能的微小差异促进了二者在接触界面的传质,增强了复合材料的光捕获能力,并且表现了较好的电子传输能力。优化的复合材料产氢速率为 $2190 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是硼掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的近 11 倍。同年,他们又制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ru}$ 纳米颗粒/ ZIF-8 异质结^[31]。

由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中三- s -三嗪的芳香环和 ZIF-8 中的咪唑环之间的 $\pi\text{-}\pi$ 堆叠相互作用, Ru 纳米颗粒在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZIF-8}$ 异质结中成功结合并产生协同效应, Ru 纳米颗粒提供了电子转移途径,增强了载流子分离并延长了光诱导电荷的寿命,因此,异质结的产氢量显著提高,达到 $5245 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ (图 6)。这项研究为优化 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化产氢活性和促进可持续能量转换提供了一种实用有效的策略。

Zhang 等人^[32] 采用超声凝胶自组装法制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ni-MOF}$ 异质结。Ni-MOF 的超薄纳米片结构有利于形成稳定的二维异质结。相反的表面电荷和匹配的能带差导致电荷从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 流向 Ni-MOF,形成界面内嵌电场。优化后的复合材料在可见光照射下制氢速率比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 高 2.1 倍。他们提出,活性的提升源于更高的光激发电荷分离和 Z-scheme 界面电荷转移带来的优越氧化还原能力。Ye 等人^[33] 制备了具有双 s 型异质结的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CoAl-LDH@MIL-53(Fe)}$ 三元光催化剂。该复合材料在可见光下表现

图6 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ru}$ 纳米颗粒/ZIF-8 异质结光催化制氢机理^[28]Fig. 6 Mechanism of photocatalytic hydrogen production of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ru}$ nanoparticles/ZIF-8 heterojunction^[28]

出优异的光催化性能,优化后的复合光催化剂的产氢速率高达 $1222.2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是单一异质结 $\text{CoAl-LDH40@MIL-53(Fe)}$ 的 7.1 倍。催化剂活性提升的

原因是双异质结的材料具有更小的带隙,更大的光电流密度和较低的载流子复合效率。 MIL-53(Fe) 是优秀的电子给体,而 CoAl-LDH 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是电子受体,它们协同促进了电子转移。这项研究为制备双异质结光催化剂以实现高效的光催化制氢提供了一种有效的策略。

部分 MOFs 能够改善 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积和增强其光生电子的转移,但也有部分 MOFs 载流子复合率高或具有不合适的带隙结构。需要进一步的研究合适的 MOF/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结来实现高效产氢及其机理的深入探索。

基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的异质结光催化制氢技术获得了较多研究成果,表 1 总结了基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 不同异质结体系的制氢性能。基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化制氢技术对于减少碳排放、推进氢能源的生产与应用奠定了研究基础,提供了实验与理论依据,具有较为广阔的应用前景。

表 1 不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结产氢性能的比较Tab. 1 Comparison of hydrogen production performance of different $g\text{-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions

| 光催化剂 | 合成方法 | 牺牲剂种类及含量 | 光源 | 产氢速率/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$ | 参考文献 |
|--|------------|--------------|----------|---|------|
| $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{II}$ 型异质结 | 热聚合法-水热法 | 10%三乙醇胺 | 300 W 氙灯 | 1 960 | [34] |
| $\text{SnO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{II}$ 型异质结 | 热聚合法 | 20%三乙醇胺 | 300 W 氙灯 | 2 569.5 | [35] |
| $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{Z}$ 型异质结 | 原位溶剂热法 | 10%三乙醇胺 | 300 W 氙灯 | 537.5 | [36] |
| $\text{Ag}_2\text{O}/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{Z}$ 型异质结 | 原位超声法 | 10%三乙醇胺 | 300 W 氙灯 | 7 966.16 | [37] |
| $\text{MnCo}_2\text{S}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{S}$ 型异质结 | 溶剂蒸发法 | 20%三乙醇胺 | 300 W 氙灯 | 2 979 | [38] |
| $\text{CuCo}_2\text{S}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{S}$ 型异质结 | 物理混合-溶剂蒸发法 | 20%三乙醇胺 | 300 W 氙灯 | 2 487 | [25] |
| $\text{SnS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{Z}$ 型异质结 | 热聚合-溶剂热法 | 20%三乙醇胺 | 300 W 氙灯 | 1 818.75 | [39] |
| $\text{Ag}_2\text{WO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{Z}$ 型异质结 | 水热法 | 10%三乙醇胺 | 350 W 氙灯 | 3 761.1 | [40] |
| $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{Z}$ 型异质结 | 原位化学沉积法 | 10%三乙醇胺 | 300 W 氙灯 | 6 032.5 | [41] |
| $\text{NiWO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{S}$ 型异质结 | 溶剂蒸发法 | 20%三乙醇胺 | 300 W 氙灯 | 2 546 | [42] |
| $\text{Zr-MOF}/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{Z}$ 型异质结 | 机械研磨和低温加热法 | 0.1 M 抗坏血酸溶液 | 300 W 氙灯 | 1 252 | [43] |

3 结论

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有适中的带隙,可吸收一定范围的可见光,其导带处于 $-0.9 \sim -1.1 \text{ eV}$, 具有较好的还原能力。它的制备方式简单且具有较好的稳定性,是一种极具潜力的光催化制氢材料。但 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 易发生层间堆叠,比表面积较小,缺陷中心较多使其光生电子与空穴重组率高,抑制了其光催化活性。合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基异质结是有效促进光生电子和空穴的空间分

离、提升其活性的方法。本文重点介绍了为应对气候变化与能源危机,基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的改性与光催化产氢性能的研究。

基于金属氧化物、金属硫化物、金属含氧酸盐、MOFs 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的异质结获得了较多关注,也取得了重要研究进展。然而光催化剂的团聚、稳定性不足、使用寿命短、光吸收范围有限等均抑制了各异质结的产氢效率,与实际应用要求存在较大差距。

在未来,节能与环保、高效规模化应用将是光催

化产氢技术面临的重要挑战,未来需要在以下方面进行深入研究:

1) 优化合成方式。发展新的实验技术以提高 $g-C_3N_4$ 的结晶度与比表面积,获取更多的反应活性位,提升 $g-C_3N_4$ 自身的光催化活性,研究使用无毒、元素含量丰富的半导体材料进行 $g-C_3N_4$ 的异质结改性,并对其物理化学性质进行进一步研究。

2) 提高异质结的稳定性与催化效率。通过调节光吸收、设计纳米尺寸、化学键合、控制反应环境条件等方法提高各类异质结的稳定性及催化反应的高效性。

3) 直接 Z 型异质结与 S 型异质结既能够促进光生电子与空穴的空间分离,又可以保证光催化剂的氧化还原能力,应在未来的光催化产氢中重点探索基于这两种异质结的光催化水解制氢应用。

4) 在异质结光催化剂的循环利用方面,需要开发可循环利用、可回收能力强的光催化产氢装置,以提高复合材料的耐用性,应对不同的环境应用要求。

5) 光催化产氢技术目前仍集中于基础研究阶段,较少进行实际应用,未来应在大中型反应器的设计、低成本制造、规模化与产业化应用探索更多可能。

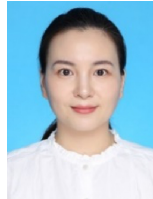
参考文献:

- [1] 尹碧波, 郑佳琦, 孙泽莹, 等. “双碳”目标下中国降碳减污扩绿增长协同: 效应测度、空间联系与区域差异 [J]. *环境科学研究*, 2025, 38(4): 713-723. DOI: [10.13198/j.issn.1001-6929.2025.03.02](https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2025.03.02).
YIN B B, ZHENG J Q, SUN Z X, et al. Synergistic growth of pollution reduction, carbon reduction, green expansion, and economic growth in China under the "dual carbon" goal: effect measurement, spatial connection, and regional differences [J]. *Research of environmental sciences*, 2025, 38(4): 713-723. DOI: [10.13198/j.issn.1001-6929.2025.03.02](https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2025.03.02).
- [2] 张丝钰, 张宁, 卢静, 等. 绿氢示范项目模式分析与发展展望 [J]. *南方能源建设*, 2023, 10(3): 89-96. DOI: [10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2023.03.009](https://doi.org/10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2023.03.009).
ZHANG S Y, ZHANG N, LU J, et al. Analysis and development outlook on the typical modes of green hydrogen projects [J]. *Southern energy construction*, 2023, 10(3): 89-96. DOI: [10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2023.03.009](https://doi.org/10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2023.03.009).
- [3] SHUAIBU A S, HAFEEZ H Y, MOHAMMED J, et al. Progress on $g-C_3N_4$ based heterojunction photocatalyst for H_2 production via photocatalytic water splitting [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2024, 1002: 175062. DOI: [10.1016/j.jallcom.2024.175062](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175062).
- [4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38. DOI: [10.1038/238037a0](https://doi.org/10.1038/238037a0).
- [5] BIE C B, WANG L X, YU J G. Challenges for photocatalytic overall water splitting [J]. *Chem*, 2022, 8(6): 1567-1574. DOI: [10.1016/j.chempr.2022.04.013](https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.04.013).
- [6] MA D D, ZHANG Z M, ZOU Y J, et al. The progress of $g-C_3N_4$ in photocatalytic H_2 evolution: from fabrication to modification [J]. *Coordination chemistry reviews*, 2024, 500: 215489. DOI: [10.1016/j.ccr.2023.215489](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215489).
- [7] CHAUHAN D K, JAIN S, BATTULA V R, et al. Organic motifs functionalization via covalent linkage in carbon nitride: an exemplification in photocatalysis [J]. *Carbon*, 2019, 152: 40-58. DOI: [10.1016/j.carbon.2019.05.079](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.079).
- [8] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nature materials*, 2009, 8(1): 76-80. DOI: [10.1038/nmat2317](https://doi.org/10.1038/nmat2317).
- [9] INAGAKI M, TSUMURA T, KINUMOTO T, et al. Graphitic carbon nitrides ($g-C_3N_4$) with comparative discussion to carbon materials [J]. *Carbon*, 2019, 141: 580-607. DOI: [10.1016/j.carbon.2018.09.082](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.082).
- [10] LIU W, WANG W, XU J S, et al. Photocatalytic elimination of environmental pollutants by immobilized $g-C_3N_4$ -based materials [J]. *Surfaces and interfaces*, 2025, 58: 105846. DOI: [10.1016/j.surfin.2025.105846](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.105846).
- [11] NASERI A, SAMADI M, POURJAVADI A, et al. Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$)-based photocatalysts for solar hydrogen generation: recent advances and future development directions [J]. *Journal of materials chemistry A*, 2017, 5(45): 23406-23433. DOI: [10.1039/C7TA05131J](https://doi.org/10.1039/C7TA05131J).
- [12] MAMBA G, MISHRA A K. Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) nanocomposites: a new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation [J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2016, 198: 347-377. DOI: [10.1016/j.apcatb.2016.05.052](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.052).
- [13] CHEN B Q, SUN X J, HONG Y Z, et al. A facile solvothermal recrystallization strategy engineering ultrathin $g-C_3N_4$ nanosheets for efficient boosting photocatalytic H_2 evolution [J]. *Renewable energy*, 2024, 237: 121747. DOI: [10.1016/j.renene.2024.121747](https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121747).
- [14] LUO H Y, JIA Y J, XIE Z K, et al. Sodium-doped carbon nitride for visible light-driven photocatalytic reforming lignocellulose into H_2 and chemicals [J]. *Chemical engineering science*, 2024, 299: 120409. DOI: [10.1016/j.ces.2024.120409](https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120409).
- [15] WANG X Y, YOU J H, REN J L, et al. Heterointerface and crystallinity engineering of Ru/RuS₂ dual co-catalysts for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2024, 345: 123722. DOI: [10.1016/j.apcatb.2024.123722](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123722).
- [16] YANG H. A short review on heterojunction photocatalysts:

- carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms [J]. *Materials research bulletin*, 2021, 142: 111406. DOI: [10.1016/j.materresbull.2021.111406](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406).
- [17] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst [J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543-1559. DOI: [10.1016/j.chempr.2020.06.010](https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.010).
- [18] 陈烽, 张成花, 金培岳, 等. 原位光沉积制备 Z 型 α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ 异质结及其可见光驱动光解水产氢性能 [J]. *无机化学学报*, 2022, 38(3): 469-478. DOI: [10.11862/CJIC.2022.045](https://doi.org/10.11862/CJIC.2022.045).
CHEN F, ZHANG C H, JIN P Y, et al. Preparation of Z-scheme α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ heterojunction based on *in-situ* photodeposition and photocatalytic activity for hydrogen production under visible light [J]. *Chinese journal of inorganic chemistry*, 2022, 38(3): 469-478. DOI: [10.11862/CJIC.2022.045](https://doi.org/10.11862/CJIC.2022.045).
- [19] YANG X H, YU W L, WANG W S, et al. Size modulation of plasmonic In₂O₃ nanocube optimized photocatalytic H₂ evolution over stack g-C₃N₄-In₂O₃ heterojunction [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2023, 48(91): 35599-35609. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2023.05.018](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.018).
- [20] WANG R, FU X N, GUO Y F, et al. WO₃/g-C₃N₄ synergistic photocatalysts for degradation and H₂ production [J]. *Ceramics international*, 2024, 50(24): 55714-55725. DOI: [10.1016/j.ceramint.2024.10.442](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.442).
- [21] CHEN S H, WANG W T, HOU Y, et al. Co₃O₄ nanosheet/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts for promoted H₂ evolution [J]. *ACS applied Nano materials*, 2023, 6(10): 8717-8725. DOI: [10.1021/acsanm.3c01083](https://doi.org/10.1021/acsanm.3c01083).
- [22] LI R J, LI H X, ZHANG X D, et al. S-scheme g-C₃N₄/CdS heterostructures grafting single Pd atoms for ultrafast charge transport and efficient visible-light-driven H₂ evolution [J]. *Advanced functional materials*, 2024, 34(38): 2402797. DOI: [10.1002/adfm.202402797](https://doi.org/10.1002/adfm.202402797).
- [23] XIA J H, GAO T, MA H X, et al. MoS₂/CuS/g-C₃N₄ double S-scheme with charge storage ability for efficient photocatalytic H₂ production [J]. *Ceramics international*, 2024, 50(22): 48814-48825. DOI: [10.1016/j.ceramint.2024.09.235](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.09.235).
- [24] ZHAO B X, XU J, LIU X M, et al. Noble metal-free CoS₂/g-C₃N₄ nanosheet composite photocatalysts for improved visible-light photocatalytic hydrogen production [J]. *Fuel*, 2025, 385: 134102. DOI: [10.1016/j.fuel.2024.134102](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.134102).
- [25] GAO T, LI C X, YUAN J, et al. Efficient H₂ production over CuCo₂S₄/g-C₃N₄ photocatalyst with S-scheme transfer route [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2024, 61: 275-283. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2024.02.246](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.246).
- [26] WANG Y Z, XING Z P, YANG Y, et al. Oxygen-defective Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ hollow tubulars S-scheme heterojunctions toward optimized photocatalytic performance [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2024, 653: 1566-1576. DOI: [10.1016/j.jcis.2023.09.152](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.09.152).
- [27] RAHMAN M U, NADEEM F, RAMZAN H, et al. Synergy of the heterojunction and defects engineering in Zr-doped TbFeO₃@g-C₃N₄ photo-nanocatalyst towards enhanced visible-light-driven antibiotics degradation and H₂ production [J]. *Composites part B: engineering*, 2024, 287: 111865. DOI: [10.1016/j.compositesb.2024.111865](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111865).
- [28] WANG H T, YU L L, PENG J H, et al. Experimental and theoretical investigation of sulfur-doped g-C₃N₄ nanosheets/FeCo₂O₄ nanorods S-scheme heterojunction for photocatalytic H₂ evolution [J]. *Nano research*, 2024, 17(9): 8007-8016. DOI: [10.1007/s12274-024-6823-y](https://doi.org/10.1007/s12274-024-6823-y).
- [29] YE X Y, ZHONG H Y, ZHANG Y M, et al. Ti₃C₂ MXene cocatalyst supported Ti₃C₂/SrTiO₃/g-C₃N₄ heterojunctions with efficient electron transfer for photocatalytic H₂ production [J]. *CrystEngComm*, 2024, 26(38): 5440-5451. DOI: [10.1039/D4CE00745J](https://doi.org/10.1039/D4CE00745J).
- [30] QURESHI W A, ALI R N, HAIDER S N U Z, et al. Construction of B doped g-C₃N₄/Ni-MOF-74 porous heterojunction with boosted carrier separation for photocatalytic H₂ generation [J]. *Materials today sustainability*, 2024, 25: 100679. DOI: [10.1016/j.mtsust.2024.100679](https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100679).
- [31] QURESHI W A, HAIDER S N U Z, ALI R N, et al. Room temperature preparation of novel g-C₃N₄/RuNP/ZIF-8 Z-scheme heterojunction for solar-light driven H₂ generation [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2024, 77: 808-816. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2024.06.056](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.056).
- [32] ZHANG L Y, WU J C, XU H Y, et al. Photocatalytic hydrogen evolution and tetracycline degradation over a novel Z-scheme Ni-MOF/g-C₃N₄ heterojunction [J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2024, 686: 133297. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2024.133297](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133297).
- [33] YE J Q, WAN Y Y, LI Y J, et al. Construction of dual S-scheme heterojunctions g-C₃N₄/CoAl-LDH@MIL-53(Fe) ternary photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ evolution [J]. *Applied surface science*, 2025, 684: 161862. DOI: [10.1016/j.apsusc.2024.161862](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161862).
- [34] 张进峰, 富笑男, 郭叶飞, 等. ZnO/g-C₃N₄ 复合光催化剂降解及产氢性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2023, 52(11): 2057-2067. DOI: [10.16553/j.cnki.issn1000-985x.20231011.009](https://doi.org/10.16553/j.cnki.issn1000-985x.20231011.009).
ZHANG J F, FU X N, GUO Y F, et al. Degradation and hydrogen production performance of ZnO/g-C₃N₄ composite photocatalyst [J]. *Journal of synthetic crystals*, 2023, 52(11): 2057-2067. DOI: [10.16553/j.cnki.issn1000-985x.20231011.009](https://doi.org/10.16553/j.cnki.issn1000-985x.20231011.009).
- [35] CHENG Y L, XU B G, SONG T, et al. SnO₂ promoted carrier separation in superior thin g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic degradation and H₂ generation [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2023, 48(73): 28343-28353. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2023.04.042](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.042).
- [36] LI C Q, GUO R F, YI W J, et al. Visible-light-driven inactivation of bacteria and H₂ generation catalyzed by oxygen-vacancy-rich one-dimensional/two-dimensional W₁₈O₄₉/g-C₃N₄ Z-scheme

- heterostructures [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2024, 16(14): 17432-17441. DOI: [10.1021/acsami.3c18143](https://doi.org/10.1021/acsami.3c18143).
- [37] NI F X, ZHANG A C, LU H, et al. Investigation into the performance of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ p-n heterojunction photocatalysts with efficient H_2 production activity [J]. *Journal of solid state chemistry*, 2024, 330: 124449. DOI: [10.1016/j.jssc.2023.124449](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124449).
- [38] SUN T, LI C X, BAO Y P, et al. S-scheme $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction photocatalyst for H_2 production [J]. *Acta physico chimica sinica*, 2023, 39(6): 2212009. DOI: [10.3866/PKU.WHXB202212009](https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202212009).
- [39] CHENG Y L, HE J C, YANG P. Construction of layered SnS_2 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanoarchitectonics towards pollution degradation and H_2 generation [J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2024, 680: 132678. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2023.132678](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132678).
- [40] KAVITHA T, RENUKADEVI S, VEERASAMY R. Facile synthesis, characterization and optical properties of Ag_2WO_4 incorporated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrid composites for H_2 production [J]. *Journal of materials science: materials in electronics*, 2024, 35(27): 1827. DOI: [10.1007/s10854-024-13569-2](https://doi.org/10.1007/s10854-024-13569-2).
- [41] 芦涛, 张安超, 孙志君, 等. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料光催化产氢性能及机理 [J]. *功能材料*, 2024, 55(6): 6128-6137. DOI: [10.3969/j.issn.1001-9731.2024.06.016](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-9731.2024.06.016).
- LU T, ZHANG A C, SUN Z J, et al. Mechanism and photocatalytic hydrogen production performance of $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites [J]. *Journal of functional materials*, 2024, 55(6): 6128-6137. DOI: [10.3969/j.issn.1001-9731.2024.06.016](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-9731.2024.06.016).
- [42] WANG W Q, LI C X, FAN J, et al. Fabrication of $\text{NiWO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ S-scheme heterojunction photocatalyst for enhanced H_2 evolution [J]. *Surfaces and interfaces*, 2024, 44: 103811. DOI: [10.1016/j.surfin.2023.103811](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103811).
- [43] XING H M, SHI J, YANG W T, et al. Constructing Z-scheme heterojunctions of $\text{Zr-MOF}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ for highly efficient photocatalytic H_2 production under visible light [J]. *New journal of chemistry*, 2023, 47(47): 21685-21691. DOI: [10.1039/D3NJ03923D](https://doi.org/10.1039/D3NJ03923D).

作者简介:



刘伟

刘伟 (第一作者, 通信作者)

BRID: 07908.00.86512

1986-, 女, 武汉商学院讲师, 武汉理工大学环境科学与工程专业博士, 主要从事 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基光催化剂设计合成与环境应用等研究工作(e-mail)molly0711@126.com。

(编辑 徐嘉铖)