

C₃N₅ 基光催化材料研究现状：合成、结构及改性策略

雷琬莹, 杨鑫鑫, 赵 亮, 吴 攀, 谭自强, 杜 易, 高 智

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 半导体光催化能够将可再生的太阳能转化为化学能, 是解决能源危机和环境污染的技术之一。C₃N₅ 作为一种二维层状聚合物材料, 具有优异的可见光吸收能力、较低电子传输阻力以及良好的化学稳定性。然而, 表面活性位点密度偏低和载流子复合率偏高抑制了 C₃N₅ 的光催化活性, 限制了工业化的应用。基于此, 首先总结了 C₃N₅ 的合成与结构, 接着详细综述了近年来提升其光催化性能的改性策略: 形貌调控、氮空位修饰、元素掺杂、构建异质结等, 最后讨论了 C₃N₅ 材料现阶段制约点和未来能源转化领域的发展方向。

关键词: 富氮氮化碳; 光催化性能; 合成; 结构; 改性策略

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)01-0136-12

网络出版时间: 2024-11-20



能源短缺和环境恶化问题促使科学家探索高效的技术获取绿色无污染的能源, 以实现世界碳中和的目标^[1-3]。光催化是将丰富可再生的太阳能直接转化为化学能, 是一种潜在的可大规模利用的解决能源和环境难题的技术^[4-6]。而寻求太阳能转化率高且稳定的光催化材料诱导不同化学反应如水裂解生成氢气(H₂)^[7]、CO₂ 还原为碳氢化合物燃料^[8]、降解有机污染物^[9]、细菌消毒^[10]等是此技术的关键。常见的光催化材料中金属氧化物(如 TiO₂^[11-12]、Cu₂O^[13-14])的禁带较宽, 不利于对太阳光的吸收与转化; 硫化物(如 CdS^[15])易发生光腐蚀现象, 不利于光生电子-空穴对的分离与转移。氮化碳材料因其优异的物理化学性能、合适的能带结构和低成本的制备等优势成为光催化领域广泛研究的一类材料^[4, 16]。常见氮化碳材料如 g-C₃N₄ 的研究表明随着碳氮含量的改变, 其光响应能力以及能带结构会随之发生改变, 进而影响光催化性能^[17-18]: 氮含量低的氮化碳材料(C₁N₂C₂N₄)光电特性较弱; 氮含量高的氮化碳材料 C₃N₆(3.20 eV)、C₃N₇(3.05 eV)的光谱响应范围较窄且稳定性较差。

C₃N₅ 作为一种禁带宽度较窄(~1.7 eV)、结构可

调和稳定性良好的氮化碳材料, 有望成为太阳能转换的“新星”材料。C₃N₅ 中额外的氮元素在结构中形成了更多键能较强的 C=N 键, 增强了材料的稳定性; 且高密度的不饱和电子有助于优化材料的光电特性, 提高材料的半导体特性。然而, 体相 C₃N₅ 材料存在表面活性位点密度低、导带(CB)位置偏低、价带(VB)位置偏高、载流子复合率高等问题。目前可以通过以下改性措施改善 C₃N₅ 材料的性能: 1) 形貌调控: 构建低维 C₃N₅ 纳米材料, 有效增大材料比表面积, 提高表面活性位点密度; 2) 空位修饰: 引入缺陷能级, 改变材料的 VB 和 CB 位置, 同时暴露出周围更多的不饱和位点, 提高表面反应效率; 3) 元素掺杂: 形成新的杂质能级, 优化分子结构的同时提高光利用率, 有利于提高载流子分离率; 4) 构建异质结构: Schottky 结及 II 型、Z 型、S 型等异质结, 实现载流子在空间上有效分离的同时保证强氧化还原能力。基于此, 首先介绍 C₃N₅ 的合成方法和结构特点, 随后详细综述了近年来 C₃N₅ 材料的改性策略: 形貌调控、氮空位修饰、元素掺杂、异质结构构建等, 最后提出关于 C₃N₅ 光催化剂未来可能会面临的机遇与挑战。

收稿日期: 2024-05-13。 修订日期: 2024-06-12。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51902443); 陕西省自然科学基金研究计划一般项目(2024JC-YBQN-0155); 陕西省教育厅重点科研项目计划项目(22JY039)。

第一作者: 雷琬莹(1991—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-05-13. Revised date: 2024-06-12.

First author: LEI Wanying (1991—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: leiwy@xauat.edu.cn

1 C_3N_5 的合成

C_3N_5 材料可由富含 N 元素的有机材料如 2,5,8-三氨基-s-七嗪(密勒胥)、3-氨基-1,2,4-三氮唑(3AT)、5-氨基-1H-四氮唑(5AT)和乙二胺(EDA)等作为前驱体在特定条件下通过热聚合反应制备而成。热聚合操作简单,反应条件可控且装置简便^[19-23],是制备 C_3N_5 纳米材料最常见的方式之一。表 1 总结了目

前合成 C_3N_5 材料的方法及相关参数。Kumar 等^[20]以合成的密勒胥为前驱体,在 450 °C 发生热聚合反应,其中密勒胥分子结构中的氨基($-NH_2$)相互连接形成偶氮键($N \cdots H-N$),最终形成以偶氮连接三嗪环为基本结构的聚合物,即 C_3N_5 材料。此方法的难点主要在于前驱体密勒胥的合成过程较为复杂且耗时较长^[24-28]。如图 1 所示,3AT 在 500 °C 热分解产生的氰胺分子($-N \equiv C-NH_2$)会发生热缩聚反应,

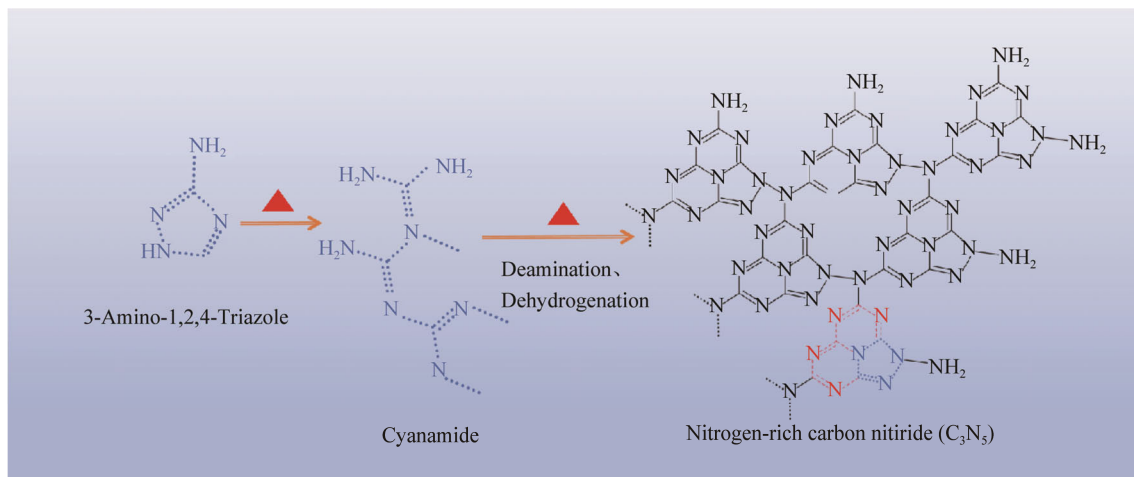


图 1 以 3AT 前驱体合成 C_3N_5 的流程示意图

Fig. 1 Process of synthesis of C_3N_5 using 3AT precursor

表 1 目前 C_3N_5 材料的合成方法及相关参数

Table 1 Summary of the synthesis method and related parameters of C_3N_5 material at present

Photocatalyst	Precursor	Method	Temperature/°C	Time/h	Atmosphere	Ref.
C_3N_5	EDA	Polymerization	600	4	Air	[23]
C_3N_5	Melem hydrazine	Thermal Deammoniation	450	2	Air	[20]
Pd- C_3N_5	Melem hydrazine	Thermal Deammoniation	450	2	Air	[24]
CdS/ C_3N_5	Melem hydrazine	Polymerization	500	3	Air	[25]
rGO- C_3N_4 / C_3N_5	Melem hydrazine	Polymerization	550	3	Air	[26]
Ag ₃ PO ₄ / C_3N_5	Melem hydrazine	Polymerization	450	2	Air	[27]
C_3N_5 /CdS/Ag	Melem hydrazine	Polymerization	450	2	Air	[28]
C_3N_5	5AT	Self-assembly	400	4	N ₂	[21]
TiO ₂ / C_3N_5	5AT	Polymerization	500	3	Air	[29]
N _x - C_3N_5	3AT	Templating strategy	500		Ar	[30]
RN- C_3N_5	3AT	Templating strategy	500	3	Air	[31]
C_3N_5	3AT	Polymerization	500	3	Air	[32]
C_3N_5	3AT	Templating strategies	500	3	Air	[33]
C_3N_5	3AT	Hydrothermal	500	3	Air	[34]
Ultrathin C_3N_5	3AT	Polymerization	550	3	Air	[35]
P- C_3N_5	3AT	Polymerization	550	4	Air	[36]
S- C_3N_5	3AT	Polymerization	550	3	Air	[37]
N- C_3N_5	3AT	Polymerization	550	4	Ar	[38]
K- C_3N_5	3AT	Polymerization	500	3	Air	[39]
C_3N_5 -C	3AT	Polymerization	600	2	N ₂	[40]
B- C_3N_5	3AT	Polymerization	550	3	Air	[41]
$C_3N_{5-x}O$	3AT	Polymerization	500	3	Ar	[42]
$C_3N_{5-x}CN$	3AT	Polymerization	500	3	Ar	[43]
Nb ₂ O ₅ / C_3N_5	3AT	Polymerization	550	3	Air	[44]
Co ₃ O ₄ / C_3N_5	3AT	Polymerization	550	2	Air	[45]

形成以三嗪环连接三唑环为基本结构的 C_3N_5 聚合物^[21]。增加前驱体中 N 元素含量可以降低热聚合反应温度, 如 5AT 可以在 400 °C 热分解生成 $-N\equiv C-NH_2-$ 和胍酸分子(H_2N-NH_2), 二者发生热缩聚后形成 C_3N_5 聚合物^[22–29]。此方法的难点在于制备过程中需要将 5AT 前驱体浸渍在硬模板中进行碳化, 酸洗硬模板后得到 C_3N_5 材料, 此模板去除过程繁琐且不太友好。此外, 乙二胺前驱体在 600 °C 时能够分解释放出氨(NH_3), 与四氯化碳(CCl_4)反应也可以制备 C_3N_5 。但有毒的 HCl 气体产生和较低的合成效率制约了此种方法的应用^[23]。虽然热聚合反应操作简便, 但以上前驱体的制备过程中会出现胍等有毒物质的生成且过程复杂繁琐。因此, 寻找清洁友好的富氮前驱体或者探索新型的合成策略是目前制备 C_3N_5 的研究重点之一。

2 C_3N_5 的结构

如图 2a~图 2c 所示, C_3N_5 的结构类型可分为三嗪三唑^[21]、偶氮连接三嗪^[20]和末端三唑^[30]3 种。其中, 前 2 种结构是分别以三嗪环连接三唑环和以偶氮连接三嗪环为基本单元形成的片层状 C_3N_5 聚合

物材料, 层间通过范德华力结合; 而末端三唑结构则是在末端氨基基团上附着游离的三唑环单元。与常见 C_3N_4 材料的基本单元(图 2d)存在明显不同的是, 在 C_3N_5 的三嗪三唑结构和末端三唑结构中, 三唑环取代了 C_3N_4 中三嗪环的结构位置, 三唑环中的氮(N)原子 p 轨道与三嗪环 π 体系发生的 p- π 共轭效应, 较三嗪环结构间 π - π 共轭效应更强, 电荷发生快速分散后扩大其 π 共轭体系, 使分子轨道中最低空轨道和最高占据轨道能级更接近, 有助于形成更窄的带隙结构, 提高对太阳光的利用率^[31–40]; 此外, 三唑环还具有更高浓度的不饱和 N 位点, 有利于表面反应的动力学过程, 进一步优化其光(电)催化活性^[41–46]。而在 C_3N_5 的偶氮连接三嗪结构中, 氮氮双键($-N=N-$)具有的 π 轨道与三嗪环 π 轨道会发生反复重叠, 一方面通过增强的 π - π 共轭效应加快电子的转移与分离^[16], 另一方面作为电子陷阱缩小了能级间的能量差距加快电子跃迁运动, 进一步拓宽材料的光吸收范围^[17]。综上, C_3N_5 材料的结构与其他石墨相氮化碳材料的结构具有一致性, 都属于二维结构^[47–49], 但基本结构类型和成键方式不同, 因此, 其在光催化领域有着潜在的应用前景。

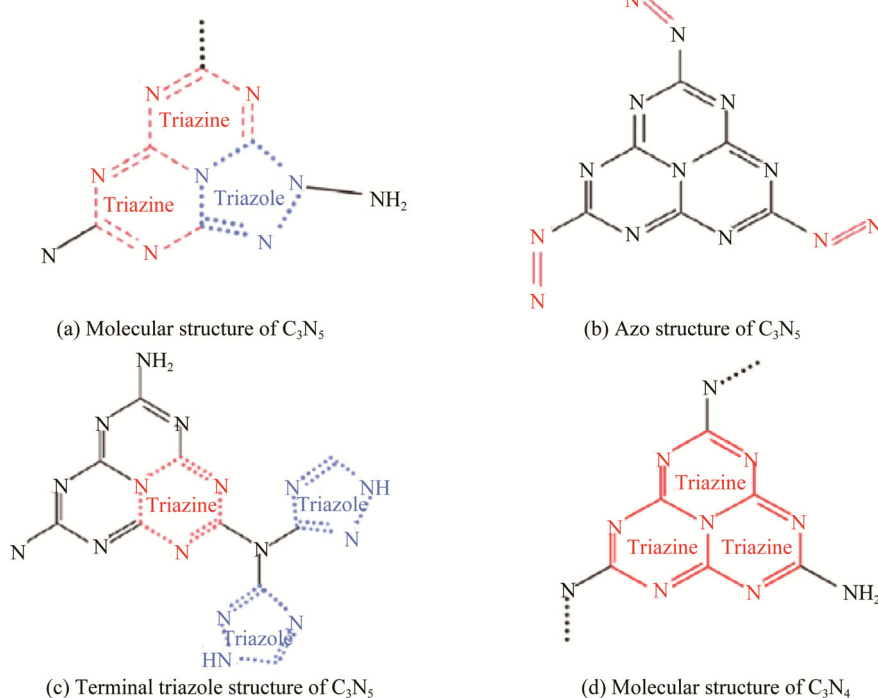


图 2 C_3N_5 的结构类型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of structure types of C_3N_5

3 C_3N_5 的改性策略

体相 C_3N_5 光催化剂的性能受制于: 1) 较低的比表面积 ($<5 \text{ m}^2/\text{g}$)限制了表面活性位点的暴露, 不

利于表面反应的进行^[46, 50–51]; 2) 光生电子和空穴寿命较短($<100 \text{ ps}$), 不利于其分离过程^[46, 50–52]; 3) CB 和 VB 电位分别位于 $\sim 0.7 \text{ eV}$ 和 $\sim 1.0 \text{ eV}$, 不利于强氧化还原反应的进行^[32]。近年来, 主要通过形貌调控、

氮空位修饰、元素掺杂、异质结构建等改性策略优化以上问题, 提升 C_3N_5 材料的光催化活性^[47]。

3.1 形貌调控

材料的形貌特征与其性能密切相关, C_3N_5 的片层堆叠会引起比表面积减小, 反应活性位点减少, 制约表面反应进行^[52]。因此, 减少 C_3N_5 的片层数或者厚度是提高材料比表面积, 增多反应位点的有效策略之一。与体相 C_3N_5 (厚度 124.4 nm; 比表面积 $3.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 相比, 通过液相剥离技术制备的少层 C_3N_5 纳米片具有更薄的厚度 (1.2 nm) 和更大的比表面积 ($46.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 有利于 CO_2 发生吸附; 表面效应使光生电子-空穴快速转移至表面, 提高了 CO_2 还原生成 CO ($30.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 CH_4 ($16.8 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) 的产量^[32]; 通过水热反应和二次煅烧后形成的 C_3N_5 薄片具有更大的比表面积 (约 $155 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 其紫外可见吸收边发生蓝移, 拓宽了材料的光吸收范围, 表现出优异的析氢性能^[35]。少层 C_3N_5 材料优异的光催化活性主要源于较大的比表面积为表面氧化还原反应提供更多活性位点, 同时提高了材料的光吸收率^[47-48]。与 2D 纳米片相比, 一维 (1D) 纳米结构具有更大的长径比和比表面积的双重优势。独特的结构使电荷沿径向通道发生定向传输, 加快了电荷转移与分离^[21, 31]; 而较大的比表面积和丰富活性位点有效缩短了载流子从体相到表面的传输路径, 从而抑制电子-空穴对的重组过程^[32, 53]。比表面积为 $393 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 C_3N_5 纳米介孔棒, 其载流子快速迁移至表面, 为氧活化提供充足光生电子, 加快生成活性氧 (ROS) 过程, 较强的光电流密度 ($11.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和较高的氧还原反应 (ORR) 活性与此结论相应证^[21]。性能增强主要源于: 1) 1D 材料的比表面积增大, 小尺寸效应增强, 更有利于表面吸附、扩散过程, 保证了表面反应的持续进行; 2) 1D C_3N_5 独特的径向电荷转移

通道有效抑制了光生电子-空穴对的复合, 进而提高了材料光催化效率^[31]。此外, 零维 (0D) C_3N_5 量子点 (3 nm) 拥有良好的亲水基团 ($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等), 既有利于表面的吸附作用, 也增强 C_3N_5 与吸附分子间的相互作用, 进一步提高表面分子活化和转化速率, 从而提升催化剂活性^[34]。

由此可见, 构建不同结构的 C_3N_5 材料, 一方面能有效提高材料比表面积, 增大材料表面活性位点密度, 加快表面氧化还原反应的进行; 另一方面能有效缩短电荷传输路径的同时抑制载流子重组过程, 加快电荷转移速率, 从而实现优化 C_3N_5 性能的目标。

3.2 氮空位修饰

引入氮空位不仅有助于优化 C_3N_5 能带结构, 提高其光利用率的同时增强氧化还原能力^[54]; 还有助于提高 C_3N_5 表面活性位点密度, 加快表面反应速率的同时抑制光生电子-空穴对的复合^[42-43, 46, 54-56], 是提高光催化剂活性的有效策略之一。如图 3a 所示, 氮空位修饰会加剧 C_3N_5 分子结构的不对称性^[54], 引起强烈的面内极化现象, 导致电荷密度的再分布, 加快表面氧化还原反应速率, 最终提高 ROS 产率^[42]。此外, C_3N_{5-x} 具有较大比表面积 ($61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 而且禁带宽度由 2.05 eV 缩小至 1.63 eV, 进一步提高光吸收能力^[43]。在紫外-可见光吸收光谱中氮空位修饰后 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁方式发生改变的同时 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带发生右移现象 (图 3b), 表明氮空位修饰有利于增强材料光吸收能力, 同时促进载流子的有效分离与转移, 光催化降解四环素的速率为 0.0342 min^{-1} , H_2O_2 产率达 $1359 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

氮空位的引入能够改变 C_3N_5 的能带结构, 拓宽材料光吸收范围; 同时会加剧 C_3N_5 分子结构的不对称性, 引起面内极化现象, 提高载流子的分离与转移效率, 从而提高其光催化性能。

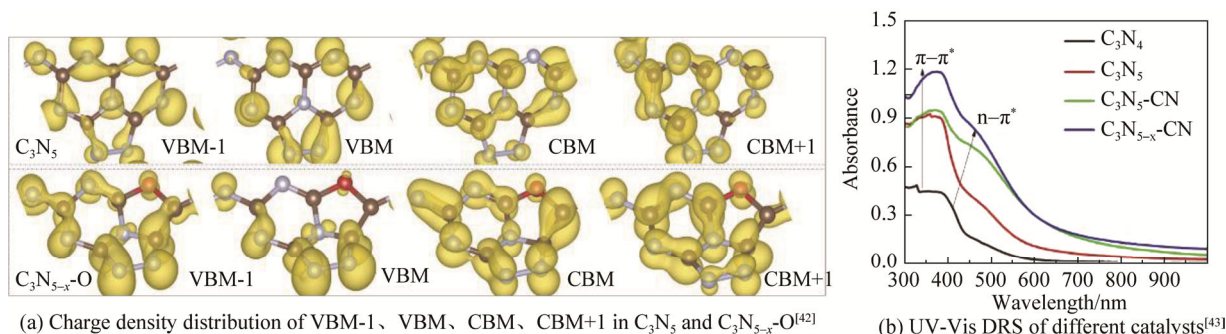


图 3 C_3N_{5-x} 的电荷密度分布图和紫外可见漫反射光谱

Fig. 3 Charge density distribution and UV-Vis diffuse reflection spectroscopy (DRS) of C_3N_{5-x}

3.3 元素掺杂

掺杂元素一方面能优化分子结构, 形成杂质能

级的同时提高光利用率^[36, 57]; 另一方面能在材料内构建新活性中心, 加速表面氧化还原过程的同时作

为电子供体进一步提高其分离效率,也是改变 C_3N_5 电子结构的有效策略之一^[24,58–60]。金属钾(K)元素掺杂 C_3N_5 有利于增强材料的光吸收能力,这归因于掺杂 K^+ 后,材料内部产生内部电场,非均匀分布且带有孤对电子的 N 原子发生强烈的相互作用,形成较窄的带隙结构(1.8 eV)^[39]。此外,引入金属钴(Co)元素有助于表面活性中心的形成,Co—N 键的形成意味着构建了新的表面活性中心,进一步加快氧化还原过程;同时, C_3N_5 —Co 材料的比表面积增大,表明活性位点的密度增大,有利于表面吸附分子间的相互作用,进而表现出增强的过硫酸盐活化率^[60]。除金属元素外,非金属元素掺杂也可对 C_3N_5 能带结构实现优化。非金属硼(B)元素掺入 C_3N_5 后的 TC 降解效率达 88.6%,这归因于 B 元素的掺入提高了材料的可见光响应能力,并且随掺入量的改变,本体材料 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子发生跃迁后激活 $n \rightarrow \pi^*$ 电子随之发生跃迁,使 C_3N_5 的带隙由 2.17 eV 缩小至 1.98 eV,如图 4a 所示,增强材料的可见光捕获能力,从而提

高催化性能^[49]。然而,过高的 B 掺杂可增大禁带宽度至 2.11 eV,同时容易构成载流子的复合中心,抑制催化活性^[57]。另一方面,非金属硫(S)元素掺杂有利于提高光生载流子分离率。图 4b 高分辨光电子能谱(XPS)表明 S 在 C_3N_5 结构中形成 C—S—C 键和 S—O 键,最高占据轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)分别由从 0.92 eV 和 -1.02 eV 变化至 1.06 eV 和 -0.76 eV,对 NO 的去除率提高了近 5 倍^[37]。此外,非金属氧(O)元素掺入 C_3N_5 ,增强了表面与反应物 O_2 间的极化现象(图 3a),更有利于 O_2 的吸附和活化过程,生成 H_2O_2 性能可达 $0.615 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[42]。

由此可见,金属元素掺杂有利于提高材料的光电特性,增强光吸收能力的同时可以提供额外的活性中心,加快表面吸附和氧化还原反应过程;非金属元素掺杂一方面有利于实现对 C_3N_5 禁带宽度的有效调控,另一方面通过形成新的化学键,加快载流子分离与转移,进一步优化 C_3N_5 的光催化活性。

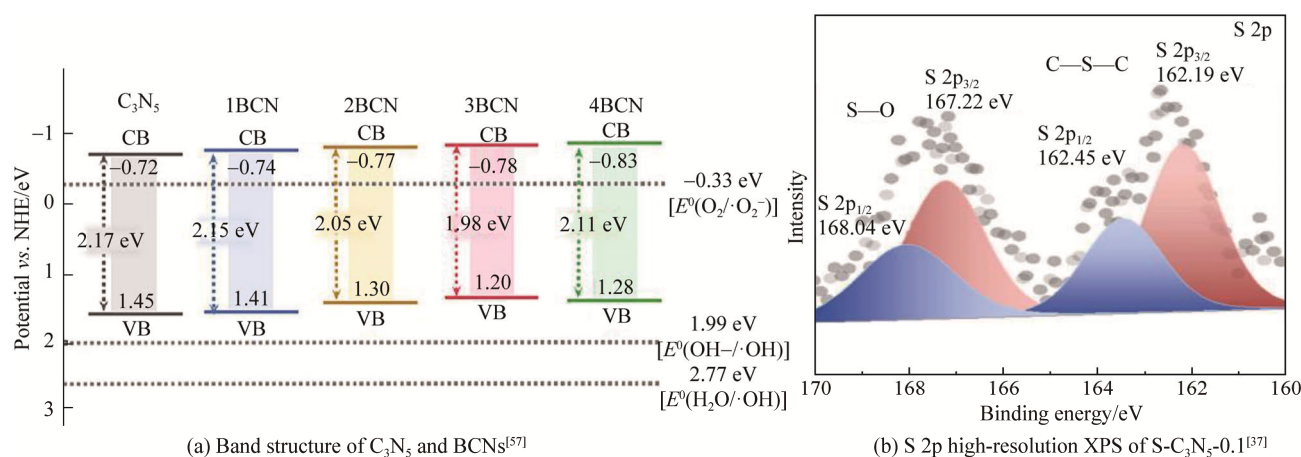


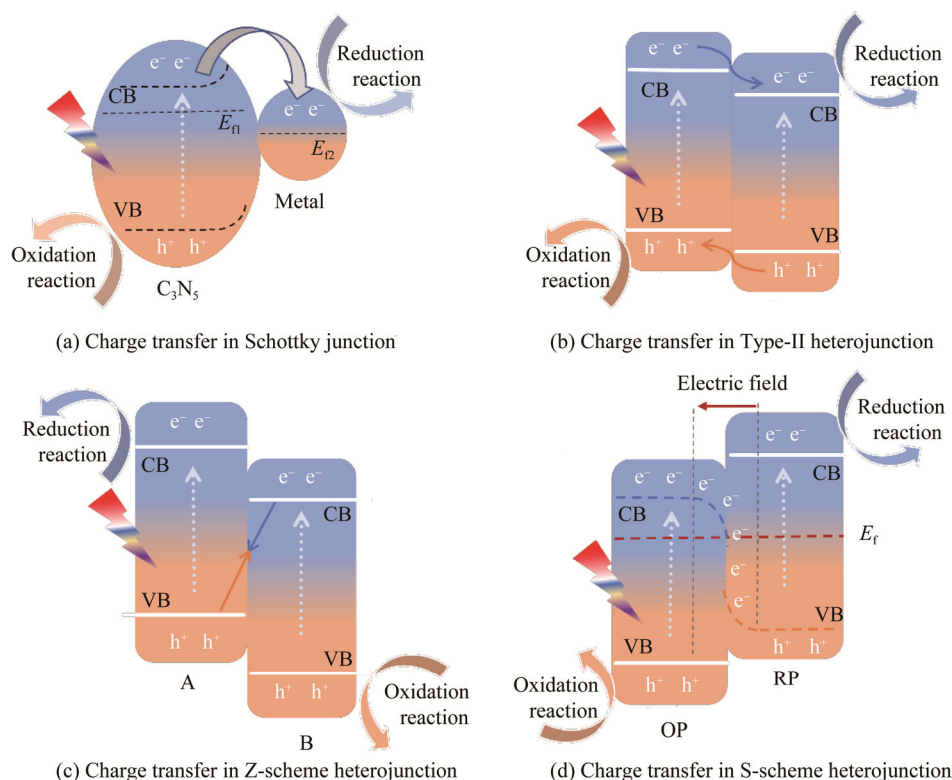
图 4 B- C_3N_5 的能带结构图和 S- C_3N_5 的 XPS 谱
Fig. 4 Band structures of B- C_3N_5 and the XPS spectra of S- C_3N_5

3.4 异质结构建

C_3N_5 是窄带隙半导体材料,通过与不同材料复合构建异质结,在实现光生电子—空穴对在空间上有效分离的同时保证其表面氧化还原反应的高效进行,解决了单一 C_3N_5 材料载流子易复合问题,进一步提高光催化性能^[4,16,61]。本节根据材料类型将 C_3N_5 基复合材料分为:金属/ C_3N_5 和半导体/ C_3N_5 2 类。

3.4.1 金属/ C_3N_5 如图 5a 所示,当金属颗粒与 C_3N_5 接触时,光生电子从具有较高 Fermi 能级的 C_3N_5 转移至金属颗粒,直至金属和 C_3N_5 的 Fermi 能级相平,并在界面处形成 Schottky 势垒抑制电子

的回流^[62–63]。粒径约 20 nm 的钯(Pd)金属颗粒沉积到 C_3N_5 上的光催化还原速率是 C_3N_5 的 7.5 倍^[24]。这主要归因于:1) 在可见光下,金属颗粒发生局域表面等离子体共振效应,增强了材料的可见光吸收能力;2) 金属颗粒作为发生表面氧化还原反应的活性位点,由 C_3N_5 迁移至金属上的光生电子会直接参与表面氧化还原反应,不发生积累过程^[62];3) Schottky 结的形成有效降低载流子复合,优化光催化性能。由此可见,在光照条件下,金属/ C_3N_5 构建的 Schottky 结有效地降低载流子复合率,同时使载流子最大程度地参与到表面氧化还原反应之中,进而使复合材料催化性能更优^[63–64]。

图 5 C_3N_5 基异质结的电子转移路径Fig. 5 Schematic diagram of the electron transfer path of C_3N_5 -based heterojunction

3.4.2 半导体/ C_3N_5 半导体/ C_3N_5 异质结的电子能带结构较为复杂。本小节主要介绍 II 型、Z 型和 S 型的 C_3N_5 基异质结。如图 5b 所示, II 型异质结的 VB 和 CB 能级交错分布, 其电荷转移路径为: 半导体 A 上的光生电子自发迁移至半导体 B 的 CB 上; 光生空穴则沿反方向由 B 迁移至 A 的 VB 上, 实现载流子在空间上的有效分离^[65-68]。 C_3N_5 和 BiOBr 构建的 II 型异质结在可见光照射 60 min 后磺胺甲恶唑的分解率可达 94.2%^[69]。降解增强的机理: C_3N_5 具有较高的 CB 电位, 光生电子自发转移至 BiOBr 上; 空穴迁移方向与之相反。富集在 BiOBr 上的光生电子会与吸附在表面的 O 原子发生氧化反应生成超氧自由基($\cdot O_2^-$); C_3N_5 上富集的光生空穴会与吸附在表面的水(H_2O)分子发生还原反应生成羟基($\cdot OH$)等活性物质, 二者均有助于对磺胺甲恶唑的有机转化过程。由此可见, II 型异质结既可以增加整体催化剂光生电子-空穴对的数量, 又在一定程度上抑制了电荷复合过程^[68]。但从动力学排斥力和热力学能量损失角度出发, 载流子在 II 型异质结迁移过程中会影响迁移效率和材料的光氧化还原能力^[70]。

为保证材料氧化还原能力, Z 型异质结在保留 II 型交错能带结构的基础上改变了电荷转移路径, 如图 5c 所示: 半导体 A 中较弱还原性的光生空穴

和 B 中具有较弱氧化性的光生电子在界面处发生似字母“Z”路径的复合过程, 使 A 中光生电子和 B 中光生空穴分别保留在了较高还原氧化能力的 CB 和 VB 上, 提高复合体系载流子分离率的同时保留其高氧化还原性能^[70-71]。 TiO_2 与 C_3N_5 纳米片层复合后具有更强的光电流密度和更小的阻抗, 表明通过构建 Z 型异质结^[72]提高了复合材料光生电子-空穴对的分效率。此外, 在 TiO_2 的电子强还原能力和 C_3N_5 的空穴强氧化能力协同效应下, 复合材料光催化去除 NO 性能是单一 C_3N_5 的 10 倍。一般来说, 氮化碳类材料具有相似的 $\pi-\pi$ 共轭体系, 形成范德华异质结后可以增加复合材料表面活性位点的数量, 促进后续表界面反应的进行, 优化复合材料催化活性, C_3N_5 纳米棒与 C_3N_4 纳米片构建的 Z 型异质结^[73]对甲基橙的去除率达 99.6%, 这主要源于: 1) 由于 C_3N_5 的 CB 与 C_3N_4 的 VB 能带位置较接近, 在光照条件下, 棒状 C_3N_5 上 CB 的电子会沿径向快速传输至片状 C_3N_4 的 VB 上与其空穴发生复合, 分别保证了 C_3N_5 的强氧化性能和 C_3N_4 的强还原性能; 2) C_3N_4 的加入有效延长了 C_3N_5 的 $\pi-\pi$ 共轭体系, 在表面暴露更多不饱和的 N 原子活性位点, 加快表面反应进行^[73-75]。金属有机框架材料具有丰富的孔结构, 可以调控反应物在其表面的吸附和活化, 提

高表面反应活性, $\text{NH}_2\text{-UiO-66/C}_3\text{N}_5$ 构建的 Z 型异质结在可见光下的析氢速率为 $3936 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 分别是 C_3N_5 和 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的 2.7 倍和 48.6 倍^[35]。在可见光照射下, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 和 C_3N_5 分别形成电子-空穴对, 在内置电场作用下, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的光生电子迁移至 C_3N_5 上复合其光生空穴, 同时 C_3N_5 光生电子在助催化剂铂(Pt)的作用下与表面吸附 H^+ 反应生成 H_2 ; $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 光生空穴被牺牲剂三乙醇胺(TEOA)快速消耗。 $\text{NH}_2\text{-UiO-66/C}_3\text{N}_5$ 异质结电荷转移途径不仅提高了光生电子-空穴对的分离效率, 还充分利用了 C_3N_5 的电子强还原性和 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的空穴强氧化性, 加快反应效率。在构建单异质结的基础上, 双 Z 型异质结的建立可以进一步加快载流子分离, $\text{C}_3\text{N}_5/\text{BiFeO}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 三元双 Z 型复合材料的光催化性能增强机理为: 1) BiFeO_3 的光生电子分别快速迁移至 C_3N_5 和 ZnIn_2S_4 并与其 VB 上的空穴快速复合, 通过增多载流子分离路径的方式有效抑制复合; 2) 在二元双 Z 型复合材料中, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的转化效率变高的同时生成多种活性氧, 如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 和 $^1\text{O}_2$ 等, 均有利于有机物的降解^[76]。由此可见, Z 型异质结在保证材料氧化还原能力的前提下实现了低载流子复合率的目标, 但 Z 型异质结界面处的电荷转移效率高低会受到界面相互作用的直接影响^[77–79]。

S 型异质结解决了界面处弱相互作用引起的载流子迁移率低的问题, 如图 5d 所示, 当氧化型半导体(OP)和还原型半导体(RP)复合后, 由于 Fermi 能级的差异性, 接触界面处形成内建电场, 进一步促进 OP 中的电子和 RP 中的空穴的复合, 既实现了光生载流子的高效空间分离, 又确保了材料的氧化还原性能。将 Bi_2WO_6 量子点原位生长在 C_3N_5 纳米片上成功构建 S 型异质结, 当 Bi_2WO_6 和 C_3N_5 接触时, C_3N_5 中电子自发向 Bi_2WO_6 迁移, 直至 2 种材料的 Fermi 能级相平, 此时, Bi_2WO_6 表面带负电, C_3N_5 表面带正电, 形成的内建电场促进光生电子从 Bi_2WO_6 到 C_3N_5 的转移; 与此同时 C_3N_5 和 Bi_2WO_6 的能带分别发生向上和向下弯曲现象, 这有助于 Bi_2WO_6 的电子和 C_3N_5 的空穴发生复合。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{C}_3\text{N}_5$ 异质结通过内建电场和能带弯曲效应, 在分别保证 Bi_2WO_6 和 C_3N_5 强氧化还原能力下实现了光生电子-空穴空间分离率, 表现高达 0.065 l min^{-1} 的光还原反应动力学参数, 分别是 C_3N_5 和 Bi_2WO_6 的 13 倍和 5 倍^[80]。由此可见, S 型异质结不仅通过内建电场促进光生电子的快速转移, 还借助能带弯曲现象

和静电作用使较弱的光生电子和空穴发生复合, 增强复合材料催化性能^[80–82]。

综上所述, 构建如 Schottky 结、II、Z 型和 S 型等多种异质结是加速电荷分离和转移, 延长电子-空穴对寿命并实现材料氧化还原能力最大化的可行性策略之一。其中, 构建具有 Schottky 结的 C_3N_5 基复合材料可以有效地降低载流子复合率, 同时使载流子最大程度地参与到表面氧化还原反应之中^[63]; 构建具有 II 型异质结的 C_3N_5 基复合材料有助于提高表面光生电子-空穴对密度; 同时在一定程度上抑制了载流子的复合过程; 构建具有 Z 型异质结的 C_3N_5 基复合材料不仅有助于保留材料的强氧化还原能力, 而且降低了载流子复合率; 构建具有 S 型异质结的 C_3N_5 基复合材料在内建电场的驱动下, 进一步提高载流子分离率, 同时保持强氧化还原能力, 最大程度地保证材料的光催化性能。

4 总结与展望

C_3N_5 作为石墨相氮化碳材料的一类, 具有独特的分子结构, 高密度的 N 活性位点, 较窄的能带结构和良好的稳定性, 在光催化领域有潜在的应用前景。本文综述了由不同富氮前驱体通过热聚合反应合成具有不同结构类型的 C_3N_5 材料, 并通过形貌调控、空位修饰、掺杂元素以及构建异质结等改性策略优化其催化性能的研究进展。虽然目前研究人员对于 C_3N_5 的研究逐步丰富化, 但相较于其他半导体催化剂体系的丰富性, 其在合理制备 C_3N_5 纳米材料、构建独特的复合体系、明确性能增强内在机制以及应用需求领域等 4 个方面仍需进一步探索:

1) C_3N_5 是以不同含氮材料如密勒胍、3AT、5AT 和乙二胺等作为前驱体, 通过热聚合反应制备形成的有机半导体材料, 其基本结构可以分为 3 种: 三嗪三唑、偶氮连接三嗪或末端三唑。但合成 C_3N_5 的过程中会形成有毒的副产物如氰类、胺类及酸类等, 需要额外的后续处理技术, 不符合绿色可持续发展战略; 另一方面, 热聚合过程中的反应参数如前驱体种类、煅烧温度、时间以及助催化剂类型等与合成的 C_3N_5 的结构类型、形貌之间的关系不明确, 不利于进一步优化调控。因此, 探索新型且绿色清洁的合成工艺, 以及深入探究材料结构的精准调控是实现工业化应用及基础科研关键问题。

2) C_3N_5 是还原性半导体, 具有较高的稳定性, 但其体相结构较低的比表面积($\sim 5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)不利于表面反应的进行、较短的光生载流子寿命不利于电子-

空穴对的有效分离、较窄的禁带宽度(~ 1.7 eV)不利于强氧化还原反应的进行, 较低的催化性能限制了 C_3N_5 材料的大规模应用。通过形貌调控可以提高 C_3N_5 的表面活性位点密度、通过氮空位修饰和元素掺杂可以优化 C_3N_5 的能带结构、提高太阳能的利用率。此外, 异质结的构建可以实现载流子在空间上的有效分离, 同时保留各组分较强的氧化还原能力, 这些策略的发展有利于进一步提高 C_3N_5 材料的催化性能。但合成具有特定形貌且结构均匀的 C_3N_5 材料仍是形貌调控的难点; 针对氮空位修饰和元素掺杂, 如何精准控制空位/杂元素的引入位点及浓度, 以及深入探究空位/杂元素的浓度和位点与光催化性能间的构效关系是实现定向调控的难题。此外, 构建丰富的多元异质结, 通过多元协同作用达到进一步优化 C_3N_5 基复合材料催化性能的目的。

3) 为更好地提高 C_3N_5 基复合材料的催化性能, 需要进一步探究材料表/界面处的原子结构和电子结构对性能的影响机制, 先进的表征技术如球差透射电子显微镜、X 射线同步辐射仪以及原位检测技术有助于探究光催化反应过程中材料结构和中间产物种类及浓度的变化, 时间和空间分辨光谱技术有利于阐明载流子的分离、复合和迁移过程。研究 C_3N_5 基催化材料的结构改变及催化反应过程有助于为后续设计和开发高效的光催化体系提供理论指导。

4) 在环境修复领域, 如污染水处理、重金属还原、抗生素类污染物降解等方面, 需要进一步优化 C_3N_5 材料的合成工艺, 实现简易绿色且规模化的制备, 探索不同含氮前驱体热缩合的内在过程, 开发新型的合成策略以获得具有高催化性能和稳定性的 C_3N_5 纳米材料; 另一方面在水裂解领域应侧重于利用废水和海水代替纯净水, 以此实现可持续性发展战略。

在能源催化领域, 如精细化工、甲烷转换、 CO_2 和 N_2 还原等方面, 需要优化催化反应的选择性问题。借助理论模拟和原位监测表征探明内在反应机制, 阐明催化的热力学和动力学过程, 有利于设计和开发具有高选择性的 C_3N_5 催化剂, 达到提高目标产物产率的目的。

参考文献:

[1] WANG X C, BLECHERT S, ANTONIETTI M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis[J]. *ACS Catal*, 2012, 2(8): 1596–1606.

[2] VIDYASAGAR D, GHUGAL S G, UMARE S S, et al. Extended π -conjugative n-p type homostructural graphitic carbon nitride for photodegradation and charge-storage applications[J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 7186.

[3] ZHOU Y S, WU Y, WU H Y, et al. Fast hydrogen purification through graphitic carbon nitride nanosheet membranes[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 5852.

[4] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g- C_3N_4)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(12): 7159–7329.

[5] WANG S J, ZHANG J Q, LI B, et al. Engineered graphitic carbon nitride-based photocatalysts for visible-light-driven water splitting: A review[J]. *Energy Fuels*, 2021, 35(8): 6504–6526.

[6] WANG S J, ZHANG J Q, LI B, et al. Morphology-dependent photocatalysis of graphitic carbon nitride for sustainable remediation of aqueous pollutants: A mini review[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(3): 107438.

[7] PRAUS P, ŘEHÁČKOVÁ L, ČÍŽEK J, et al. Synthesis of vacant graphitic carbon nitride in argon atmosphere and its utilization for photocatalytic hydrogen generation[J]. *Sci Rep*, 2022, 12(1): 13622.

[8] COMETTO C, UGOLOTTI A, GRAZIETTI E, et al. Copper single-atoms embedded in 2D graphitic carbon nitride for the CO_2 reduction[J]. *NPJ 2D Mater Appl*, 2021, 5: 63.

[9] ASHFAQ M H, IMRAN M, HAIDER A, et al. Antimicrobial potential and rhodamine B dye degradation using graphitic carbon nitride and polyvinylpyrrolidone doped bismuth tungstate supported with in silico molecular docking studies[J]. *Sci Rep*, 2023, 13(1): 17847.

[10] ZHAO Y B, ZHANG P, YANG Z C, et al. Mechanistic analysis of multiple processes controlling solar-driven H_2O_2 synthesis using engineered polymeric carbon nitride[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 3701.

[11] WANG H, WANG Y Q, ZHANG Y, et al. Photoelectrochemical immunosensor for detection of carcinoembryonic antigen based on 2D TiO_2 nanosheets and carboxylated graphitic carbon nitride[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 27385.

[12] SCHNEIDER J, MATSUOKA M, TAKEUCHI M, et al. Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanisms and materials[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(19): 9919–9986.

[13] JIANG D H, XUE J B, WU L Q, et al. Photocatalytic performance enhancement of CuO/Cu_2O heterostructures for photodegradation of organic dyes: Effects of CuO morphology[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 211: 199–204.

[14] CHEN R T, PANG S, AN H Y, et al. Charge separation via asymmetric illumination in photocatalytic Cu_2O particles[J]. *Nat Energy*, 2018, 3(8): 655–663.

[15] XU H Q, YANG S Z, MA X, et al. Unveiling charge-separation dynamics in CdS /metal-organic framework composites for enhanced photocatalysis[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(12): 11615–11621.

[16] YANG X X, YE Y L, SUN J D, et al. Recent advances in g- C_3N_4 -based photocatalysts for pollutant degradation and bacterial disinfection: Design strategies, mechanisms, and applications[J]. *Small*, 2022, 18(9): e2105089.

[17] LÓPEZ-SALAS N, ALBERO J. C_xN_y : New carbon nitride organic photocatalysts[J]. *Front Mater*, 2021, 8: 772200.

[18] LEI W Y, MI Y, FENG R J, et al. Hybrid 0D–2D black phosphorus

- quantum dots-graphitic carbon nitride nanosheets for efficient hydrogen evolution[J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 552–561.
- [19] SUN H R, GUO F, PAN J J, et al. One-pot thermal polymerization route to prepare N-deficient modified g-C₃N₄ for the degradation of tetracycline by the synergistic effect of photocatalysis and persulfate-based advanced oxidation process[J]. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126844.
- [20] KUMAR P, VAHIDZADEH E, THAKUR U K, et al. C₃N₅: A low bandgap semiconductor containing an azo-linked carbon nitride framework for photocatalytic, photovoltaic and adsorbent applications[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(13): 5415–5436.
- [21] KIM I Y, KIM S, JIN X Y, et al. Ordered mesoporous C₃N₅ with a combined triazole and triazine framework and its graphene hybrids for the oxygen reduction reaction (ORR)[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(52): 17135–17140.
- [22] PALETSKY A A, BUDACHEV N V, KOROBENICHEV O P. Mechanism and kinetics of the thermal decomposition of 5-aminotetrazole[J]. *Kinet Catal*, 2009, 50(5): 627–635.
- [23] VINU A, ARIGA K, MORI T, et al. Preparation and characterization of well-ordered hexagonal mesoporous carbon nitride[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(13): 1648–1652.
- [24] MOHAMMADIKISH M, MOSLEH N. Functionalization of graphitic C₃N₅ with Pd nanoparticles: An efficient photocatalyst for Suzuki-Miyaura coupling reaction[J]. *Applied Organomet Chem*, 2023, 37(10): e7177.
- [25] ALAM K M, JENSEN C E, KUMAR P, et al. Photocatalytic mechanism control and study of carrier dynamics in CdS@C₃N₅ core-shell nanowires[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(40): 47418–47439.
- [26] LIU D, YAO J, CHEN S T, et al. Construction of rGO-coupled C₃N₄/C₃N₅ 2D/2D Z-scheme heterojunction to accelerate charge separation for efficient visible light H₂ evolution[J]. *Appl Catal B Environ*, 2022, 318: 121822.
- [27] YIN H F, CAO Y, FAN T L, et al. *In situ* synthesis of Ag₃PO₄/C₃N₅ Z-scheme heterojunctions with enhanced visible-light-responsive photocatalytic performance for antibiotics removal[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 754: 141926.
- [28] TEYMOURINIA H, ALSHAMSI H A, AL-NAYILI A, et al. Photocatalytic degradation of chlorpyrifos using Ag nanoparticles-doped g-C₃N₅ decorated with dendritic CdS[J]. *Chemosphere*, 2023, 344: 140325.
- [29] THARUMAN S, BALAKUMAR V, VINODHINI J, et al. Visible light driven photocatalytic performance of 3D TiO₂/g-C₃N₅ nanocomposite via Z-scheme charge transfer promotion for water purification[J]. *J Mol Liq*, 2023, 371: 121101.
- [30] MANE G P, TALAPANENI S N, LAKHI K S, et al. Highly ordered nitrogen-rich mesoporous carbon nitrides and their superior performance for sensing and photocatalytic hydrogen generation[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(29): 8481–8485.
- [31] WANG H Y, LI M X, LU Q J, et al. A mesoporous rod-like g-C₃N₅ synthesized by salt-guided strategy: As a superior photocatalyst for degradation of organic pollutant[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(1): 625–631.
- [32] ZHANG J L, LI Z, HE J, et al. Reinforced photogenerated electrons in few-layer C₃N₅ for enhanced catalytic NO oxidation and CO₂ reduction[J]. *ACS Catal*, 2023, 13(1): 785–795.
- [33] GUJRAL H S, SINGH G, YANG J H, et al. Mesoporous titanium carbonitride derived from mesoporous C₃N₅ for highly efficient hydrogen evolution reaction[J]. *Carbon*, 2022, 195: 9–18.
- [34] ZENG X W, HOU M K, ZHU P, et al. G-C₃N₅-dots as fluorescence probes prepared by an alkali-assisted hydrothermal method for cell imaging[J]. *RSC Adv*, 2022, 12(41): 26476–26484.
- [35] WU B Y, SUN T K, LIU N, et al. Modulation of Z-scheme heterojunction interface between ultrathin C₃N₅ nanosheets and metal-organic framework for boosting photocatalysis[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022: 26742–26751.
- [36] HU C, LIN Y H, YOSHIDA M, et al. Influence of phosphorus doping on triazole-based g-C₃N₅ nanosheets for enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(21): 24907–24915.
- [37] ZHANG J L, LI Z, LIU B, et al. Insights into the role of C-S-C bond in C₃N₅ for photocatalytic NO deep oxidation: Experimental and DFT exploration[J]. *Appl Catal B Environ*, 2023, 328: 122522.
- [38] CAI S, ZUO X X, ZHAO H Y, et al. Evaluation of N-doped carbon for the peroxymonosulfate activation and removal of organic contaminants from livestock wastewater and groundwater[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(16): 9171–9183.
- [39] DEBNATH B, SINGH S, HOSSAIN S M, et al. Visible light-driven highly selective CO₂ reduction to CH₄ using potassium-doped g-C₃N₅[J]. *Langmuir*, 2022, 38(10): 3139–3148.
- [40] LONG J Q, WEI L, HUANG H Z, et al. Facile fabrication of biochar-coupled g-C₃N₅/C and its enhanced photocatalytic properties[J]. *J Phys Chem Solids*, 2022, 171: 111029.
- [41] LI K, CAI W, ZHANG Z C, et al. Boron doped C₃N₅ for photocatalytic nitrogen fixation to ammonia: The key role of boron in nitrogen activation and mechanism[J]. *Chem Eng J*, 2022, 435: 135017.
- [42] FU C, WU T, SUN G W, et al. Dual-defect enhanced piezocatalytic performance of C₃N₅ for multifunctional applications[J]. *Appl Catal B Environ*, 2023, 323: 122196.
- [43] FU C, ZHAO M Y, CHEN X, et al. Unraveling the dual defect effects in C₃N₅ for piezo-photocatalytic degradation and H₂O₂ generation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2023, 332: 122752.
- [44] LIAO W N, YANG Z Q, WANG Y, et al. Novel Z-scheme Nb₂O₅/C₃N₅ photocatalyst for boosted degradation of tetracycline antibiotics by visible light-assisted activation of persulfate system[J]. *Chem Eng J*, 2023, 478: 147346.
- [45] ZHANG X W, LI D, LI M Y, et al. Flower-like Co₃O₄/C₃N₅ composite as solid-phase microextraction coating for high-efficiency adsorption and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in water[J]. *Chem Eng J*, 2022, 443: 136293.
- [46] CHU X Z, SATHISH C I, YANG J H, et al. Strategies for improving the photocatalytic hydrogen evolution reaction of carbon nitride-based catalysts[J]. *Small*, 2023, 19(41): e2302875.
- [47] 雷婉莹, 赵亮, 周彤, 等. WO₃ 基光催化剂的改性策略现状与展望[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(1): 322–332.
- LEI Wanying, ZHAO Liang, ZHOU Tong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(1): 322–332.
- [48] LEI W Y, ZHOU T, PANG X, et al. Low-dimensional MXenes as noble metal-free co-catalyst for solar-to-fuel production: Progress and prospects[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 114: 143–164.

- [49] 周彤, 赵亮, 薛世翔, 等. 硫化锡(Sn_xS_{8-x})的能带调控及其可见光催化生成 H_2O_2 性能[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(1): 109–121.
ZHOU Tong, ZHAO Liang, XUE Shixiang et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(1): 109–121.
- [50] PANIGRAHI P, PS A, LEE H, et al. Identification of selected persistent organic pollutants in agricultural land by carbon nitride (C_3N_5) based nano sensors[J]. Adv Theory Simul, 2024, 7(2): 2300697.
- [51] ZHANG J L, JING B H, TANG Z Y, et al. Experimental and DFT insights into the visible-light driving metal-free C_3N_5 activated persulfate system for efficient water purification[J]. Appl Catal B Environ, 2021, 289: 120023.
- [52] VUONG H T, NGUYEN D V, PHUONG L P, et al. Nitrogen-rich graphitic carbon nitride (g- C_3N_5): Emerging low-bandgap materials for photocatalysis[J]. Carbon Neutralization, 2023, 2(4): 425–457.
- [53] MA C, YU Z G, WEI J J, et al. Metal-free ultrathin C_3N_5 photocatalyst coupling sodium percarbonate for efficient sulfamethoxazole degradation[J]. Appl Catal B Environ, 2022, 319: 121951.
- [54] LI M X, LU Q J, LIU M L, et al. Photoinduced charge separation via the double-electron transfer mechanism in nitrogen vacancies g- C_3N_5 /BiOBr for the photoelectrochemical nitrogen reduction[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(34): 38266–38274.
- [55] WU L X, SUN C, JIAO S C, et al. Internal electric-field-driven CoAl-LDH coupled N-rich carbon nitride of C_3N_5 for improved photocatalytic performance[J]. Ind Eng Chem Res, 2023, 62(6): 2729–2740.
- [56] GAN W, FU X C, JIN J C, et al. Nitrogen-rich carbon nitride (C_3N_5) coupled with oxygen vacancy TiO_2 arrays for efficient photocatalytic H_2O_2 production[J]. J Colloid Interface Sci, 2024, 653(Pt B): 1028–1039.
- [57] TONG Y, HUANG S J, ZHAO X C, et al. Peroxymonosulfate activation by boron doped C_3N_5 metal-free materials with $n \rightarrow \pi^*$ electronic transitions for tetracycline degradation under visible light: Insights into the generation of reactive species[J]. Chem Eng J, 2024, 480: 147693.
- [58] TONG Y, GAO P, XU J C, et al. Cobalt doped nitrogen-vacancies-rich C_3N_5 with optimizing local electron distribution boosts peroxymonosulfate activation for tetracycline degradation: Multiple electron transfer mechanisms[J]. Chemosphere, 2023, 339: 139549.
- [59] 赵芳, 倪刚, 赵雅琼, 等. Fe, N 共掺杂 TiO_2/SiO_2 复合材料的制备及光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(6): 802–807.
ZHAO Fang, NI Gang, ZHAO Yaqiong, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(6): 802–807.
- [60] HE P, GU C Y, TANG B L, et al. Expedition degradation of SMX by high-valent cobalt-oxo species derived from cobalt-doped C_3N_5 -activated peroxymonosulfate with the assistance of visible light[J]. Sep Purif Technol, 2022, 301: 122009.
- [61] 庞欣, 薛世翔, 周彤, 等. 二维黑磷基纳米材料在光催化中的应用[J]. 化学进展, 2022, 34(3): 630–642.
PANG Xin, XUE Shixiang, ZHOU Tong, et al. Prog Chem, 2022, 34(3): 630–642.
- [62] SHEN J C, LUO C H, QIAO S S, et al. Single-atom Cu channel and N-vacancy engineering enables efficient charge separation and transfer between C_3N_4 interlayers for boosting photocatalytic hydrogen production[J]. ACS Catal, 2023, 13(9): 6280–6288.
- [63] DU X, LIU Q Q, CHENG M, et al. Single-atom Pt decorated g- C_3N_5 nanorods as highly efficient photocatalyst for H_2 evolution and wastewater purification[J]. Int J Hydrog Energy, 2024, 53: 353–363.
- [64] 周彤, 刘雪, 赵亮, 等. Ti_3C_2/In_4SnS_8 肖特基异质结用于高效光催化生成 H_2O_2 和 Cr(VI)还原[J]. 物理化学学报, 2024, 40(10): 2309020.
ZHOU Tong, LIU Xue, ZHAO Liang, et al. J Phys Chem C, 2024, 40(10): 2309020.
- [65] DEBNATH B, HOSSAIN S M, SADHU A, et al. Construction of a 2D/2D g- C_3N_5 /NiCr-LDH heterostructure to boost the green ammonia production rate under visible light illumination[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(32): 37076–37087.
- [66] YANG J, LONG J Q, HUANG H Z, et al. Synthesis of visible-light driven CeO_2 /g- C_3N_5 heterojunction with enhanced photocatalytic performance for organic dyes[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2023, 660: 130846.
- [67] YI F T, LIU J, LIANG G P, et al. Insight into the enhanced degradation mechanism of g- C_3N_4 /g- C_3N_5 heterostructures through photocatalytic molecular oxygen activation in Van der Waals junction and excitation[J]. J Alloys Compd, 2022, 905: 164064.
- [68] CAI Z Q, HUANG Y N, JI H D, et al. Type-II surface heterojunction of bismuth-rich $Bi_4O_5Br_2$ on nitrogen-rich g- C_3N_5 nanosheets for efficient photocatalytic degradation of antibiotics[J]. Sep Purif Technol, 2022, 280: 119772.
- [69] WEI W, GONG H Y, SHENG L, et al. Highly efficient photocatalytic activity and mechanism of novel Er^{3+} and Tb^{3+} co-doped BiOBr/g- C_3N_5 towards sulfamethoxazole degradation[J]. Ceram Int, 2021, 47(17): 24062–24072.
- [70] HUANG F, LI G, FAN T T, et al. Alkali solution-induced growth of novel 2D-type $Bi_4O_5I_2$ /g- C_3N_5 /Bi $_2$ O $_2$ CO $_3$ heterojunction materials to enhance photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater[J]. Appl Surf Sci, 2024, 643: 158674.
- [71] RAJENDRAN S, CHELLAPANDI T, USHAVIPINACHANDRAN V, et al. Sustainable 2D Bi $_2$ WO $_6$ /g- C_3N_5 heterostructure as visible light-triggered abatement of colorless endocrine disruptors in wastewater[J]. Appl Surf Sci, 2022, 577: 151809.
- [72] ZHANG J L, TAO H C, WU S S, et al. Enhanced durability of nitric oxide removal on TiO_2 (P25) under visible light: Enabled by the direct Z-scheme mechanism and enhanced structure defects through coupling with C_3N_5 [J]. Appl Catal B Environ, 2021, 296: 120372.
- [73] LIU S L, BU Y F, CHENG S, et al. Preparation of g- C_3N_5 /g- C_3N_4 heterojunction for methyl orange photocatalytic degradation: Mechanism analysis[J]. J Water Process Eng, 2023, 54: 104019.
- [74] YANG X L, QIAN F F, ZOU G J, et al. Facile fabrication of acidified g- C_3N_4 /g- C_3N_4 hybrids with enhanced photocatalysis performance under visible light irradiation[J]. Appl Catal B Environ, 2016, 193: 22–35.
- [75] SU N, CHENG S S, ZHANG P F, et al. High-efficiency charge separation of Z-scheme 2D/2D C_3N_4/C_3N_5 nonmetal VdW heterojunction photocatalyst with enhanced hydrogen evolution activity and stability[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(97): 41010–41020.
- [76] JAGAN G, SARAVANAKUMAR K, LI J B, et al. Novel double Z-scheme g- C_3N_5 /BiFeO $_3$ /ZnIn $_2$ S $_4$ heterojunction system with enhanced visible-light-induced photo-Fenton activity towards sulfamethoxazole degradation[J]. Chem Eng J, 2023, 471: 144707.

- [77] WANG X, WU K L, CAO W, et al. Z-scheme strategy in polymeric graphitic C₃N₅/CdS core-shell heterojunction drives long-lived carriers separation for robust visible-light hydrogen production[J]. *Adv Materials Inter*, 2023, 10(5): 2201627.
- [78] JIN Z B, WEI T T, HUANG J Y, et al. Fabrication of direct Z-scheme heterojunction between Zn_{0.5}Cd_{0.5}S and N-rich graphite carbon nitride for boosted H₂ production[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(43): 22711–22721.
- [79] YIN H F, YUAN C Y, LV H J, et al. Fabrication of 2D/1D Bi₂WO₆/C₃N₅ heterojunctions for efficient antibiotics removal[J]. *Powder Technol*, 2023, 413: 118083.
- [80] LI S J, CAI M J, LIU Y P, et al. *In situ* construction of a C₃N₅ nanosheet/Bi₂WO₆ nanodot S-scheme heterojunction with enhanced structural defects for the efficient photocatalytic removal of tetracycline and Cr(VI)[J]. *Inorg Chem Front*, 2022, 9(11): 2479–2497.
- [81] VADIVEL S, FUJII M, RAJENDRAN S. Novel S-scheme 2D/2D Bi₄O₅Br₂ nanoplatelets/g-C₃N₅ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity towards organic pollutants removal[J]. *Environ Res*, 2022, 213: 113736.
- [82] LI S J, WANG C C, CAI M J, et al. Designing oxygen vacancy mediated bismuth molybdate (Bi₂MoO₆)/N-rich carbon nitride (C₃N₅) S-scheme heterojunctions for boosted photocatalytic removal of tetracycline antibiotic and Cr(VI): Intermediate toxicity and mechanism insight[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 624: 219–232.

Synthesis, Structure and Modification of C₃N₅-Based Photocatalysts—A Short Review

LEI Wanying, YANG Xinxin, ZHAO Liang, WU Pan, TAN Ziqiang, DU Yi, GAO Zhi

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

C₃N₅ as a two-dimensional (2D) layered polymer material has great prospects in the field of energy storage due to the excellent light absorption, low electron transfer resistance, and environmental friendliness, etc. However, several drawbacks such as the high charge carrier recombination rate, weak reduction ability and low density of surface reactive sites give rise to a poor photoactivity, restricting the large-scale application. Recent researches focus on the synthesis and the detailed molecular structure of C₃N₅, as well as the various modification strategies to promote the photocatalytic activity. It is thus necessary to provide a general guidance for designing high-efficient C₃N₅ catalyst systems based on the existing results.

C₃N₅ is commonly prepared by thermal polymerization method in the presence of organic materials precursors that contains a large amount of nitrogen element like melem hydrazine, 3-Amino-1,2,4-Triazole, 5-Amino-1h-Tetrazol, etc.

C₃N₅ has three structures like triazine-triazole structure, azo structure and terminal triazole structure. The unique structures and bonding types of C₃N₅ endow it with a promising possibilities for photocatalytic applications.

Various modification strategies including morphology control, nitrogen vacancy creation, element doping and heterojunction construction in promoting the photocatalytic activity of C₃N₅ are discussed. Morphology control is beneficial to improving the specific surface area and enhancing the density of surface reactive site of C₃N₅. Nitrogen vacancy and element doping favors optimizing the band structure and improving the utilization of solar energy. Heterojunction construction like the Schottky junction, type-II, Z-scheme and S-scheme C₃N₅-based heterojunctions enable the efficient spatial separation of charge carriers and maintain the intense redox capabilities.

Summary and prospects C₃N₅ as a two-dimensional (2D) layered polymer material has advantages such as the unique structures, larger amount of nitrogen active sites, narrower band structure and excellent chemical stability. It is more favorable to the development prospects of C₃N₅ in various photocatalytic fields. This review summarizes the synthesis and molecular structure of C₃N₅, and the modification strategies developed to improve the photocatalytic performance of C₃N₅ nanomaterials in recent years, including morphology control, nitrogen vacancy creation, element doping and heterojunction construction. However, compared with the abundance of other semiconductor catalyst systems, a research on C₃N₅ still needs to be further explored in terms of rational preparation, construction of unique composite systems, elucidation of the intrinsic mechanism, and the application areas, etc.

In rational preparation, the eco-friendly and cost-effective large-scale preparation of C₃N₅ nanomaterials is still a challenge. The relationship between the reaction parameters in the thermal polymerization process and the resulting morphology structure is unclear, which hinders an ability to optimise and control the process further. Also, the synthesis of C₃N₅ inevitably results in the formation of toxic by-products, necessitating the development of supplementary follow-up treatment technology. The optimization of the rational synthesis of C₃N₅ for environmentally and large-scale preparation is more in line with sustainable development strategies.

In the construction of unique composite systems, the precise regulation is a pivotal concern, both in terms of industrial applications and fundamental scientific research. Until now, it becomes a challenge to elucidate the precise conformational relationship between vacancy/elemental sites density and photocatalytic performance, representing a significant obstacle to further performance optimization. The advancement of the precise regulation is instrumental in enhancing the catalytic performance of C₃N₅-based materials.

In the elucidation of the intrinsic mechanism, it is essential to investigate the atomic and electronic structures at the

material/interface level in order to clarify the performance of the reaction process. This provides a theoretical foundation for the subsequent design and development of efficient photocatalysts. It is thus necessary to employ advanced characterizations like environmental transmission electron microscopy, aberration scanning transmission electron microscopy, synchrotron radiation and in-situ spectroscopy. The structural configurations for catalysts and the formation of intermediates during photoreaction can be monitored. The fine update is more beneficial to optimizing the properties of the catalyst material.

In the context of application areas,, the optimization of selectivity in catalytic reactions represents a crucial challenge for designing high-efficient photocatalytic systems. In the context of energy catalysis, such as methane conversion and CO_2/N_2 reduction, a detailed understanding of the intrinsic reaction mechanism and kinetic processes elucidated by theoretical simulation and in-situ monitoring is beneficial for the design and development of C_3N_5 catalysts with a high selectivity and a purpose of improving the yield of the target product. In the context of environmental remediation, the utilization of wastewater and seawater instead of purified water for hydrogen production from water is another way to achieve a sustainable development strategy. The design and development of C_3N_5 -based materials with a high selectivity can facilitate their broader range of applications.

Keywords nitrogen-rich carbon nitride; photocatalytic performance; synthesis; structure; modification strategies