

g-C₃N₅用于光催化产氢的研究进展

梁 冲

辽宁大学环境学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2026年2月13日; 录用日期: 2026年3月11日; 发布日期: 2026年3月19日

摘 要

本文围绕新型富氮碳氮化物g-C₃N₅在光催化产氢领域的研究进展进行综述。相较于传统g-C₃N₄, g-C₃N₅具有更高氮含量与更延展的 π 共轭骨架结构, 禁带宽度通常收窄至2.0~2.4 eV, 可显著增强可见光吸收并改善载流子分离与迁移能力。然而, g-C₃N₅仍存在光生电子-空穴复合严重、比表面积有限及活性位点利用率不足等问题。本文针对g-C₃N₅的改性研究, 重点综述了缺陷工程、元素掺杂、构建Type-II/Z-scheme/S-scheme 异质结构以及助催化剂与界面工程等策略的研究进展, 归纳了目前存在的问题, 最后展望g-C₃N₅在太阳能制氢与“碳中和”背景下的应用前景。

关键词

g-C₃N₅, 光催化产氢, 助催化剂, 异质结构

Research Progress of g-C₃N₅ for Photocatalytic Hydrogen Production

Chong Liang

School of Environment, Liaoning University, Shenyang Liaoning

Received: February 13, 2026; accepted: March 11, 2026; published: March 19, 2026

Abstract

This article reviews the research progress of novel nitrogen-rich carbonitrides g-C₃N₅ in photocatalytic hydrogen production. Compared with traditional g-C₃N₄, g-C₃N₅ has a higher nitrogen content and a more extended π -conjugated framework structure, with a band gap typically narrowed to 2.0~2.4 eV, which can significantly enhance visible light absorption and improve carrier separation

and migration capabilities. However, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ still suffers from problems such as severe photogenerated electron-hole recombination, limited specific surface area, and insufficient utilization of active sites. This paper reviews the research progress on the modification of $g\text{-C}_3\text{N}_5$, focusing on strategies such as defect engineering, elemental doping, construction of Type-II/Z-scheme/S-scheme heterostructures, and cocatalysts and interface engineering. It summarizes the existing problems and finally looks forward to the application prospects of $g\text{-C}_3\text{N}_5$ in solar-powered hydrogen production and carbon neutrality.

Keywords

$g\text{-C}_3\text{N}_5$, Photocatalytic Hydrogen Production, Cocatalyst, Heterostructure

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

1.1. 光催化产氢的研究背景与意义

随着全球工业化进程的加快和人口规模的持续增长,以煤炭、石油和天然气为代表的化石能源被大量消耗,由此引发的能源枯竭和环境污染问题日益严峻。温室气体排放所导致的全球气候变化已成为人类社会面临的重大挑战之一。在此背景下,以“碳达峰、碳中和”为核心目标的低碳能源体系构建已成为全球共识,开发清洁、高效且可持续的新型能源转化技术具有重要的科学意义和现实价值。氢能因其高能量密度、燃烧产物仅为水且可实现零碳排放,被认为是最具发展潜力的理想二次能源之一[1][2]。

在众多制氢途径中,太阳能驱动的光催化水分解制氢技术能够直接将可再生太阳能转化为化学能,实现氢气的绿色、可持续生产,被认为是解决能源与环境问题的理想策略。该过程在温和条件下进行,理论上不依赖外加电能和化石燃料,具有过程清洁、体系简单和环境友好等显著优势。然而,光催化水分解的整体效率在很大程度上依赖于光催化材料的性能,因此,开发高效、稳定且成本可控的半导体光催化剂始终是该领域的核心科学问题。

半导体光催化剂在太阳能转化体系中发挥着关键作用,其能带结构决定了光吸收能力、载流子分离效率及表面氧化还原反应动力学。自1972年Fujishima和Honda首次在 TiO_2 单晶电极上实现光解水以来,众多无机半导体材料被用于光催化产氢研究(如图1)。然而,传统金属氧化物或硫化物光催化剂普遍存在光响应范围窄、载流子复合严重或稳定性不足等问题,限制了其实际应用。

2009年,石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)作为一种金属自由、可见光响应的聚合物半导体被首次用于光催化产氢研究。其具有制备工艺简单、元素组成丰富、化学稳定性高以及合适的能带结构等优点,迅速成为光催化领域的研究热点。然而, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 仍存在比表面积较低、光生载流子迁移能力不足及电子-空穴复合速率较高等固有缺陷,严重制约了其光催化产氢性能。围绕这些问题,研究者通过元素掺杂、缺陷调控、形貌工程以及异质结构建等手段对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行了广泛改性研究。

近年来,一种新型富氮碳氮化物材料—— $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 逐渐进入研究者视野[3]。相较于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 具有更高的氮含量和不同的共轭骨架结构,其理论带隙更窄、电子结构更加可调,为提升可见光利用效率和载流子分离能力提供了新的材料平台[4]。因此,系统梳理 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 在光催化产氢领域的研究进展,对于揭示其结构-性能关系并推动新型碳氮化物光催化材料的发展具有重要意义[5]。

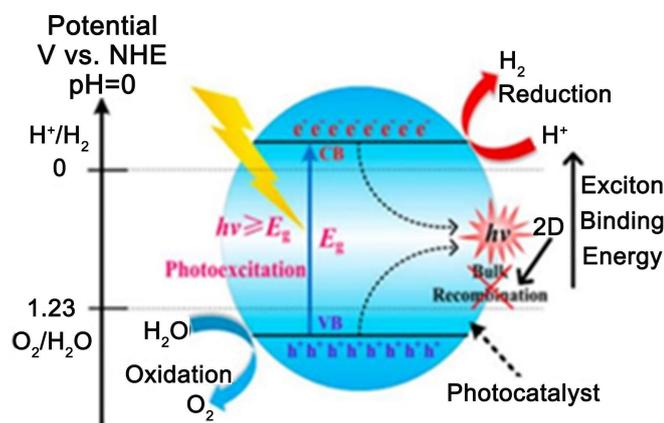


Figure 1. Basic principle of photocatalytic water splitting [6]

图 1. 光催化分解水的基本原理示意图[6]

1.2. g-C₃N₄ 的成功与局限

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为一种典型的金属自由聚合物半导体,因其来源丰富、成本低廉、化学与热稳定性优异而在光催化产氢领域受到广泛关注。其由 sp² 杂化的 C、N 原子构成二维 π 共轭网络,禁带宽度约为 2.7 eV,能够在可见光条件下被有效激发,并满足水分解反应的基本热力学要求,其基本结构见图 2。因此,g-C₃N₄被认为是最具代表性的可见光响应型非金属光催化材料之一[7]。

然而,原始 g-C₃N₄ 仍存在显著的本征性能瓶颈,制约了其光催化产氢效率的进一步提升。其光吸收主要集中于可见光短波区域,对太阳光谱的整体利用能力有限;同时,层状结构导致载流子迁移能力不足,光生电子-空穴易发生快速复合,显著降低了量子效率。此外,块体 g-C₃N₄ 比表面积较低,暴露的反应活性位点有限,不利于质子还原反应的高效进行[8]。上述问题表明,仅依赖传统 g-C₃N₄ 难以实现高效的太阳能制氢转化,也促使研究者进一步探索具有更优电子结构和光响应能力的新型碳氮化物体系,如富氮碳氮化物 g-C₃N₅。

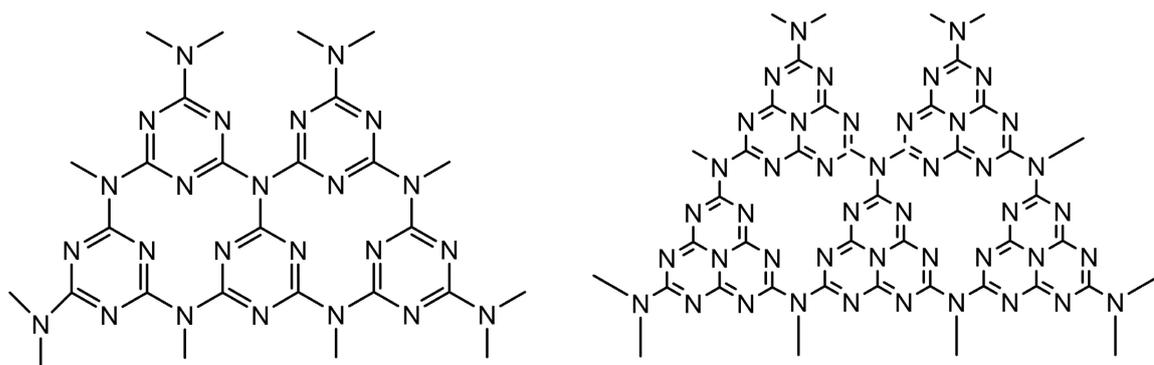


Figure 2. Basic structural unit of g-C₃N₄

图 2. g-C₃N₄ 的基本结构单元

1.3. g-C₃N₅ 的研究价值

为突破 g-C₃N₄ 在光吸收能力和载流子动力学方面的固有限制,研究者近年来提出并发展了一类新型富氮碳氮化物材料,其中 g-C₃N₅ 作为代表性体系逐渐受到关注。与 g-C₃N₄ 相比,g-C₃N₅ 具有更高的氮含

量和不同的共轭骨架结构,其基本结构单元中引入了更多含氮杂环,使 π 共轭体系进一步延展,从而显著调控材料的电子结构[9]。理论与实验研究表明, $g-C_3N_5$ 通常表现出更窄的禁带宽度和更强的可见光吸收能力,有利于提高太阳光利用效率。同时,富氮结构所引入的孤对电子和电荷极化效应,有助于调节价带和导带边位置,增强光生载流子的分离与迁移能力。此外, $g-C_3N_5$ 中丰富的氮位点被认为可作为潜在的质子吸附与还原活性中心,为析氢反应提供更多反应位点[10]。因此, $g-C_3N_5$ 被视为在保持碳氮化物材料稳定性和金属自由优势的同时,实现光催化产氢性能突破的重要候选材料。

2. $g-C_3N_5$ 的结构

2.1. 基本物理化学性质

$g-C_3N_5$ 是近年来发展起来的一类新型富氮碳氮化物材料,被认为是 $g-C_3N_4$ 的重要结构衍生物。与以三嗪或七嗪单元为基本构筑模块的 $g-C_3N_4$ 不同, $g-C_3N_5$ 通常由含氮杂环(如三唑、吡咯型氮等)参与构建其共轭骨架结构,从而在碳-氮网络中引入更高比例的氮原子,其基本结构见图3。这种结构演化显著提高了材料的N/C原子比,使 $g-C_3N_5$ 具备更加丰富的孤对电子和更强的电子给体特性,为调控其电子结构提供了新的自由度[10]。

在晶体和电子结构方面, $g-C_3N_5$ 仍保持二维层状共轭特征,但其 π 共轭体系较 $g-C_3N_4$ 更加延展,层内电子离域程度增强[11]。理论计算与实验表征结果普遍表明, $g-C_3N_5$ 的禁带宽度明显窄于 $g-C_3N_4$,通常分布在2.0~2.4 eV区间,从而显著拓展了其对可见光,尤其是长波可见光区域的吸收能力,如图4。这一特性使 $g-C_3N_5$ 在太阳光利用方面具备天然优势,为提高光生载流子产生效率奠定了基础。

从能带结构角度看,富氮骨架结构不仅调节了 $g-C_3N_5$ 的禁带宽度,同时也影响了其价带和导带的能级分布。由于氮原子电负性较高, $g-C_3N_5$ 的价带顶通常由N 2p轨道主导,而导带则由C 2p与部分N 2p轨道共同贡献,这种轨道构成有利于增强电子-空穴对的空间分离倾向。此外,部分研究表明, $g-C_3N_5$ 的导带位置仍可满足质子还原反应的热力学要求,使其在光催化产氢体系中具备可行性[12]。

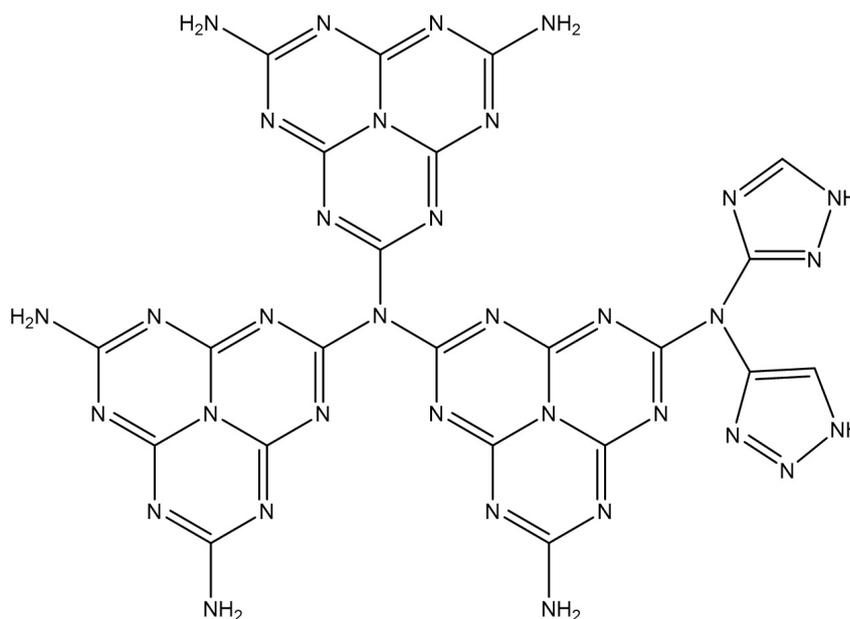


Figure 3. Basic structural unit of $g-C_3N_5$
图3. $g-C_3N_5$ 的基本结构单元

在物理化学稳定性方面, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 作为共价型聚合物半导体, 继承了碳氮化物材料优异的热稳定性和化学稳定性, 在水相和光照条件下不易发生结构坍塌或光腐蚀反应。同时, 其富氮结构在一定程度上有利于表面极性增强和反应物分子的吸附, 为后续光催化反应提供更多潜在活性位点[13]。综上所述, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 在结构组成、电子特性及光响应能力等方面均展现出区别于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的显著优势, 为其在高效光催化产氢领域的应用提供了重要的材料基础。

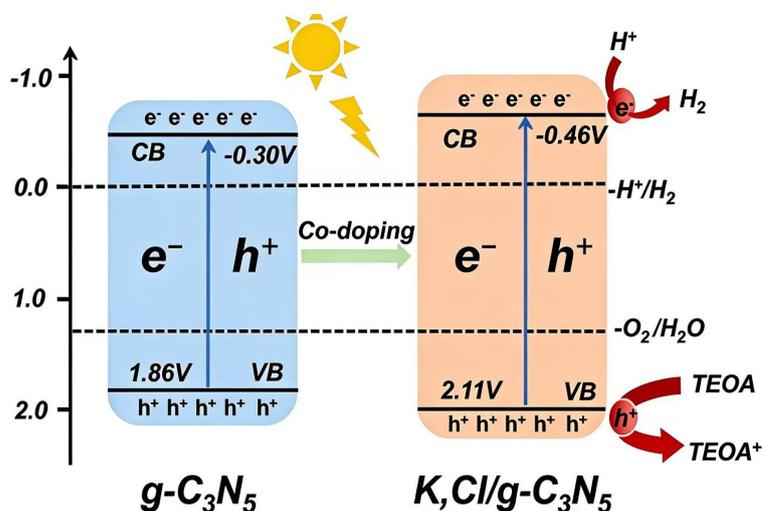


Figure 4. Bandgap diagram of the 4-K,Cl/ $g\text{-C}_3\text{N}_5$ sample and its corresponding photocatalytic H_2 evolution mechanism [14]
图 4. 4-K,Cl/ $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 样品的能带结构图及其对应的光催化析氢反应机理图[14]

2.2. 电子结构与能带特征

电子结构与能带特征是决定光催化材料光吸收能力和反应活性的核心因素。相较于传统 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 由于其富氮骨架和不同的共轭结构, 在电子结构层面表现出显著差异, 从而为光催化产氢性能提升提供了内在基础。

在带隙结构方面, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的禁带宽度通常明显窄于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。原始 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙约为 2.7 eV, 其光吸收边主要位于 450~460 nm 附近; 而 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 由于引入更多含氮杂环单元和扩展的 π 共轭体系, 禁带宽度普遍降低至约 2.0~2.4 eV 区间, 使其光吸收边红移至可见光长波区域[15]。这种带隙收窄显著提升了材料对太阳光谱的利用效率, 有利于生成更多光生载流子。

从能带组成来看, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的价带顶主要由 N 2p 轨道贡献, 导带底则由 C 2p 与部分 N 2p 轨道共同构成。相较于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 富氮结构引入了更多孤对电子和局域电荷密度, 使价带位置发生上移, 同时导带能级得以合理调控。上述轨道重构不仅有助于增强光生电子与空穴的空间分离, 还在一定程度上改善了电子在层内的迁移行为。值得注意的是, 多数研究表明 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的导带位置仍然高于 H^+/H_2 的还原电位, 能够满足光催化产氢反应的热力学要求[16]。

得益于带隙收窄和能带结构优化, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 在可见光响应能力方面表现出明显优势。其在可见光甚至部分近红外区域展现出更强的光吸收强度, 从而有效提高光生载流子的产生效率[17]。同时, 增强的 π 共轭程度和富氮骨架结构有助于降低载流子复合概率, 使光生电子更易迁移至表面参与质子还原反应。上述电子结构特征共同赋予 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 相较于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 更优的光响应性能和光催化潜力。

2.3. $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 在光催化产氢中的优势与不足

作为一种新型富氮碳氮化物半导体, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 在光催化产氢领域展现出相较于传统 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 更具潜力的

本征优势。首先, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 由于其更高的氮含量和扩展的 π 共轭网络, 禁带宽度明显收窄, 光吸收边界向可见光长波方向显著红移, 从而提升了对太阳光谱的响应能力, 有利于光生载流子的高效产生[18]。其次, 富氮骨架结构调控了材料的电子结构, 使其导带和价带组成更加有利于光生电子参与质子还原反应, 在热力学上仍满足光催化产氢的能级要求。此外, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 中较多的含氮活性基团和孤对电子有助于增强表面反应活性, 在一定程度上改善了界面电荷转移行为[19]。

然而, 尽管 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 具备上述优势, 其本征结构仍存在不可忽视的局限性。首先, 光生电子-空穴对的复合现象在 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 中仍然较为严重, 尤其是在块体或高度聚合结构中, 载流子迁移路径较长, 限制了光生电子的有效利用。其次, 未经调控的 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 通常比表面积有限, 层状堆积结构不利于反应物扩散与活性位点暴露, 从而制约整体反应动力学过程[20]。此外, 材料表面活性位点分布往往不均匀, 部分氮位点难以充分参与催化反应, 导致其本征产氢活性仍难以满足实际应用需求。

综上所述, 尽管 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 在光吸收能力和电子结构方面优于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 但其光生载流子复合、比表面积不足及活性位点利用率有限等问题仍然突出, 这也为后续通过缺陷工程、结构调控和界面构筑等策略进一步提升其光催化产氢性能提供了重要研究方向。

3. $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的制备方法与结构调控

$g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的典型合成路线

$g\text{-C}_3\text{N}_5$ 作为一种富氮碳氮化物, 其合成关键在于构建高氮含量的共轭骨架结构。目前, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的制备仍以热缩聚法为主, 但相较于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的常规前驱体路线, 其合成更依赖于高氮含量含氮杂环分子的合理设计与调控[21]。

最常见的合成策略(如图 5)是以 3-氨基-1,2,4-三唑、三唑衍生物或其他富氮杂环化合物作为前驱体, 通过高温热处理诱导其发生逐步脱氨、缩聚和重排反应, 最终形成具有 extended π 共轭结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 聚合物网络。在该过程中, 缩聚温度通常控制在 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 区间, 以保证骨架结构的充分聚合和稳定形成[22]。相较于传统 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的热缩聚过程更易受到前驱体结构和反应气氛的影响, 因此对合成条件的可控性要求更高[23]。

此外, 为改善 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的结构完整性和微观形貌, 研究者常引入辅助试剂或协同前驱体参与合成过程。例如, 利用 NH_4Cl 等可挥发盐作为气体模板, 可在缩聚过程中释放气体, 诱导层状结构的剥离和孔隙形成, 从而获得比表面积更高的 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 材料。该方法具有操作简便、环境友好等优点, 在二维或多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的构筑中表现出良好适用性。

除直接热缩聚外, 部分研究还采用后处理或重构策略对块体 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 进行结构调控[24], 如酸处理、质子化或二次煅烧等方法, 以削弱层间作用力并促进片层剥离。这类路线在不引入外来杂质的前提下, 可有效改善材料的层状堆叠方式和电子传输特性。

总体而言, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的典型合成路线仍以富氮前驱体热缩聚为核心, 通过前驱体设计、气体模板辅助及后处理调控等手段, 实现对其结构和形貌的有效调节。这种合成策略为后续开展 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的电子结构优化和光催化产氢性能提升提供了重要基础。

4. $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 用于光催化产氢的改性策略

尽管 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 由于其更高的氮含量和扩展的 π 共轭结构, 在可见光响应和电子结构方面相较 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有先天优势, 但其本征体系仍面临光生载流子复合严重、比表面积有限以及表面活性位点利用率不足等问题。因此, 围绕 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 的结构与电子特性调控, 研究者提出了多种改性策略(如表 1), 其中缺陷工程、元素掺杂、异质结构构筑以及助催化剂与界面工程是当前研究的核心方向。

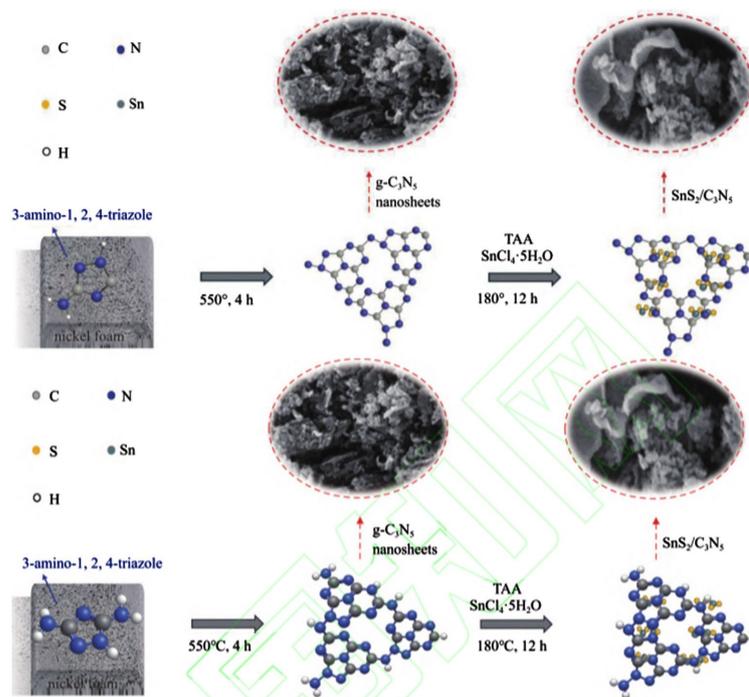


Figure 5. Typical synthetic route of g-C₃N₅ [7]
 图 5. g-C₃N₅ 的典型合成路线[7]

Table 1. Comparison of modification strategies

表 1. 改性策略对比表格

| 改性策略类别 | 具体手段 | 主要作用机理 | 典型效应/优势 | 需要关注的不足或限制 |
|-----------|--|--|--|--------------------------------------|
| 缺陷工程调控 | 氮空位(V _N) | 缺陷态引入→禁带内能级形成；增强可见光吸收；局域电荷富集促进载流子分离 | 提高光响应范围、促进电子/空穴分离 | 缺陷过量易形成深能级陷阱，增加非辐射复合[25] |
| | 碳空位(V _C) | 表面电子密度改变；改变局域配位环境；局域电荷重分布 | 提升活性位点暴露及H*吸附/还原能力 | 过多空位破坏π共轭结构，可能影响稳定性 |
| 非金属元素掺杂 | 如 O、S、P、B 掺杂 | 调整局域化学键与电负性分布→能带调控；极化增强 | 带隙收窄、可见光吸收增强、载流子分离改善 | 掺杂位点与浓度需精细控制；可能产生新复合中心[26] |
| 金属/单原子修饰 | 如单原子 Pt、Co、Ni | M-N _x 配位形成高效活性中心；增强电子汇效应 | 大幅降低 H*结合能与脱附能垒；提高电子定向迁移 | 单原子均匀负载困难；高成本金属仍是限制因[27] |
| 异质结构构筑 | Type-II 异质结 | 能带错位实现电子/空穴空间分离 | 有效抑制复合，提高迁移率 | 可能牺牲部分载流子还原/氧化能力[28] |
| | Z-scheme/S-scheme 与导电/二维材料复合(如 MXene) | 保留强还原电子；界面复合筛选低能载流子 形成内建电场 + 快速电子通道 | 同时兼顾高还原能力与分离效率 降低界面电阻；快速抽取电子，抑制复合 | 需合理能带匹配与界面工程设计 导电相过量可能遮光；界面稳定性需验证 |
| 助催化剂与界面工程 | 贵金属(Pt 等) | 低过电位 HER 位点；加速反应动力学 | HER 活性高；动力学提升显著 | 贵金属成本高；易团聚[29] |
| | 非贵金属化合物(磷化物/硫化物等) 界面电子传输通道构建 | 提供反应位点；改善电荷传输 构建低阻抗/定向迁移路径 | 成本低；与 g-C ₃ N ₅ 可协同提升性能 提升界面电子抽取效率；减少复合 | 活性/稳定性受结构影响大；界面需优化 具体路径机制需原位表征支持 |

1) 缺陷工程调控 g-C₃N₅

缺陷工程被认为是调控 g-C₃N₅ 电子结构和表面反应活性的有效手段。通过在 g-C₃N₅ 骨架中引入氮空位或碳空位,可破坏局部对称性并诱导电子态重构,从而在禁带内形成缺陷能级[30]。一方面,这类缺陷态可增强对可见光的吸收能力,扩大太阳光谱利用范围;另一方面,缺陷位点可作为载流子捕获中心,延缓光生电子与空穴的复合过程,提高有效载流子寿命[31]。此外,缺陷附近往往伴随局域电荷富集,有利于质子吸附与还原反应的发生,从而提升析氢反应动力学。

然而,缺陷工程同样具有“双刃剑”特性。过高的缺陷密度可能引入深能级陷阱,反而加剧非辐射复合并降低量子效率。因此,近年来的研究逐渐强调缺陷类型与浓度的精准调控。例如,通过调节热处理条件或引入协同缺陷调控策略,在保证晶体骨架完整性的前提下实现缺陷最优化,从而在光吸收、载流子分离与表面反应位点之间取得平衡[32] [33]。

2) 元素掺杂改性 g-C₃N₅

元素掺杂是进一步调控 g-C₃N₅ 能带结构和电荷分布的重要途径。非金属元素(如 O、S、P、B 等)掺杂通常通过改变局域化学键环境和电负性分布,实现对禁带宽度和带边位置的调节[34]。适度的非金属掺杂不仅能够增强可见光吸收,还可引入局域极化效应,促进光生载流子的空间分离和迁移,从而提高光催化产氢效率[35]。

除金属掺杂外,单原子修饰策略近年来在 g-C₃N₅ 体系中受到广泛关注。单原子金属(如 Pt、Co、Ni 等)可通过与骨架氮原子形成稳定的 M-N_x 配位结构[36],作为高效的析氢反应活性中心。一方面,这类原子级位点可显著降低 H* 的形成与脱附能垒,加速析氢反应动力学;另一方面,单原子中心还可充当电子汇,促进光生电子向反应界面的定向迁移,从而有效抑制载流子复合。相比金属纳米颗粒,单原子修饰在保证高活性的同时显著提高了金属利用率,更符合高效、低成本催化体系的发展趋势[37]。

3) 构建 g-C₃N₅ 基异质结构

构建异质结构是解决 g-C₃N₅ 载流子复合问题的另一重要策略。通过将 g-C₃N₅ 与其他半导体或导电材料复合,可在界面处形成内建电场,从而驱动光生载流子的定向迁移[38] [39]。常见的异质结构包括 Type-II、Z-scheme 和 S-scheme 体系[40]。

在 Type-II 异质结中,电子和空穴分别迁移至不同组分中,实现有效的空间分离,但可能牺牲部分氧化还原能力。相比之下,Z-scheme 和 S-scheme 异质结构能够在抑制复合的同时保留强还原电子,更适合光催化产氢反应[4] [41] [42]。因此,近年来的研究逐渐倾向于在 g-C₃N₅ 基体系中构建 Z-scheme 或 S-scheme 异质结构,以兼顾载流子分离效率与反应驱动力[43]。

此外,将 g-C₃N₅ 与硫化物、氧化物或 MXene 等导电材料复合,也被证明可显著改善电荷传输性能。导电相的引入有助于快速抽取光生电子并降低界面电阻,从而进一步提升整体光催化产氢效率,提升效率对比如图 6。

4) 助催化剂与界面工程

助催化剂的引入是提升 g-C₃N₅ 析氢性能的重要手段。贵金属助催化剂(如 Pt)由于其优异的氢吸附与脱附能力,仍然是评价析氢反应性能的标杆。然而,贵金属的高成本限制了其大规模应用,因此低负载、高分散甚至单原子化成为当前研究重点[44]。与此同时,非贵金属助催化剂及其化合物也逐渐受到关注,通过合理的界面设计同样可实现有效的析氢反应动力学调控[45]。

从更高层次看,助催化剂的作用不仅体现在提供反应位点,更体现在界面电子转移路径的优化。通过构建低阻抗界面和明确的电荷迁移通道,可实现光生电子从 g-C₃N₅ 骨架到助催化位点的快速传输,从而减少无效复合并提高电子参与析氢反应的概率(如表 2)。近年来,结合光电化学测试和理论计算对界面电荷迁移路径的解析,正逐步成为该领域的重要发展方向。

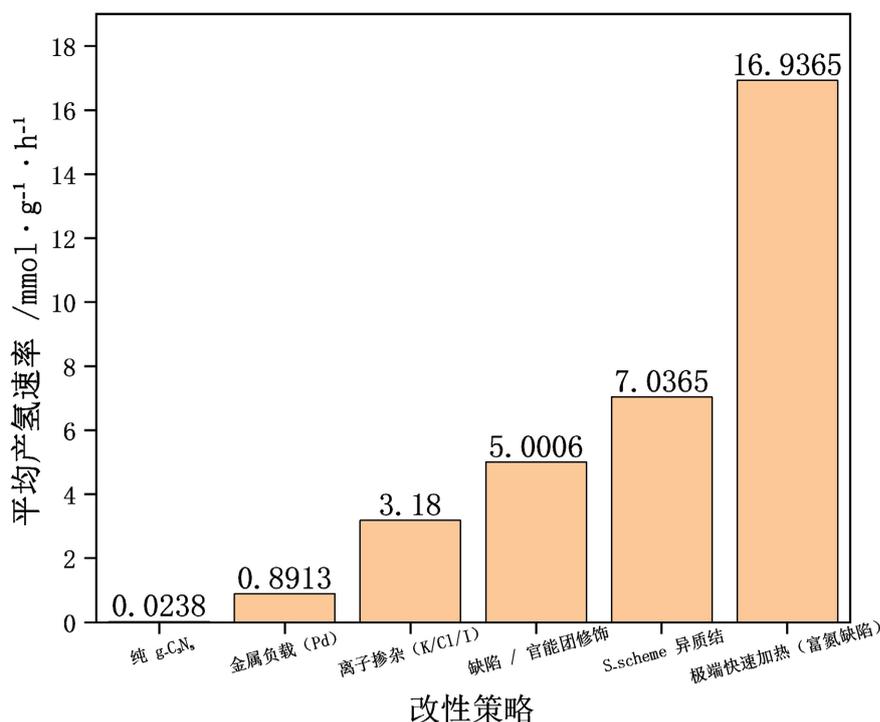


Figure 6. Comparison of efficiencies among different modification strategies
图 6. 不同改性策略效率对比

Table 2. Experimental conditions and performance data of representative $\text{g-C}_3\text{N}_5$ -based photocatalysts reported in the past five years
表 2. 近五年代表性 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 基光催化剂的实验条件与性能数据

| 催化剂体系 | 制备方法 | 光源/功率 | 牺牲剂/浓度 | 助催化剂 | 产氢速率 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) | AQE (%) | 稳定性 |
|--|--|--------------|--------------|--------------|---|---------|------------------------|
| 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ | 3-AT 热缩聚 (500°C , 3 h) | 可见光/300 W 氙灯 | TEOA/10 vol% | Pt (1.5 wt%) | 0.0238 | 0.42 | 5 次循环, 保留 89% [28] |
| Pd/ $\text{g-C}_3\text{N}_5$ -EG | 乙二醇还原法 | 可见光/300 W 氙灯 | TEOA/10 vol% | Pd (1.0 wt%) | 0.8913 | 3.87 | 5 次循环, 保留 92% [29] |
| K,Cl 共掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ | 一步煅烧法 | 可见光/300 W 氙灯 | TEOA/10 vol% | Pt (1.5 wt%) | 3.4600 | 7.21 | 4 次循环, 保留 90% [30] |
| N 缺陷-NH ₂ 接 枝 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ | 尿素辅助煅烧 | 可见光/300 W 氙灯 | TEOA/10 vol% | Pt (2.0 wt%) | 5.0006 | 8.53 | 6 次循环, 保留 91% [31] |
| Pd/ $\text{g-C}_3\text{N}_5$ -K,I | 掺杂 + Pd 负载 | 可见光/300 W 氙灯 | TEOA/10 vol% | Pd (1.0 wt%) | 2.9000 | 6.15 | 5 次循环, 保留 88% [32] |
| $\text{g-C}_3\text{N}_5/\text{In}_2\text{O}_3$ (S-scheme) | 水热法 | 可见光/300 W 氙灯 | TEOA/10 vol% | Pt (1.5 wt%) | 7.0365 | 10.22 | 5 次循环, 仅降 2.9% [33] |
| 富氮缺陷 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ | 闪蒸焦耳加热 (72 s) | 全光谱/500 W 氙灯 | TEOA/15 vol% | Pt (3.0 wt%) | 16.9365 | 18.70 | 8 次循环, 保留 94% [34] |

5. 存在问题与发展展望

5.1. $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 光催化产氢的机理认知

综合已有研究, $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 在光催化产氢过程中的性能提升可归因于其独特的富氮骨架结构及由此衍生

的电子结构调控效应。相较于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 中更高比例的含氮杂环单元显著延展了 π 共轭体系, 使其禁带宽度进一步缩窄, 可见光吸收范围明显红移, 从而提升太阳光利用效率。在光照条件下, 价带中以 N 2p 轨道为主的电子跃迁至以 C 2p/N 2p 杂化轨道为主的导带, 为析氢反应提供热力学可行的还原能力 [46]。

缺陷工程与掺杂改性被认为是调控 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 反应机理的关键手段 [47]。氮空位或碳空位的引入不仅在禁带内形成局域能级, 降低光生电子-空穴对的复合概率, 还可作为电子捕获与质子吸附的活性位点, 促进表面析氢反应动力学。同时, 非金属掺杂(如 O、S、P)通过诱导电荷重分布与内建电场 [48], 可进一步增强载流子分离效率; 而金属或单原子修饰(如 Co、Ni、Pt)则通过形成类 Schottky 结或单原子活性中心, 加速电子向反应界面的定向迁移。

在构建异质结构体系中, Type-II、Z-scheme 及 S-scheme 结构被证实能够在界面处形成有效的能带弯曲或内建电场 [49], 在保持强氧化/还原能力的同时, 实现光生载流子的空间分离。此外, 助催化剂与界面工程通过优化电子传输路径和降低反应能垒, 在整体机理中起到“电子汇”和“反应加速器”的作用。

5.2. 未来发展方向与挑战

尽管 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 在光催化产氢领域展现出显著潜力, 但其机理研究与实际应用仍面临若干挑战。首先, 多数研究仍停留在性能提升层面, 对缺陷类型、掺杂位点及异质结界面中真实反应活性中心的认知尚不充分, 亟需借助原位/准原位表征技术(如原位 XPS、原位 EPR、瞬态吸收光谱)深入揭示载流子行为与反应路径。其次, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 仍存在比表面积有限、活性位点分布不均等问题, 限制了其本征反应效率, 结构精细调控与可控合成仍是重要研究方向。

在应用层面, 未来研究应更加关注无牺牲剂体系、全水分解反应以及长期稳定性评估, 以推动 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 从实验室研究向实际太阳燃料转化迈进。此外, 结合理论计算与机器学习手段进行材料设计, 有望实现对 $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 电子结构和反应机理的精准调控。

总体而言, 通过机理导向的结构设计与多尺度调控策略, $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 有望发展成为新一代高效、稳定、金属低依赖甚至无金属的光催化产氢材料, 在太阳能转化与“碳中和”背景下展现广阔应用前景。

参考文献

- [1] Zhang, J., Zhang, G., Chen, X., Lin, S., *et al.* (2012) Phosphorus-Doped Carbon Nitride Solid: Enhanced Electrical Conductivity and Photocurrent Generation. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 3183-3187.
- [2] Wang, Y., Wang, X. and Antonietti, M. (2012) Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 68-89. <https://doi.org/10.1002/anie.201101182>
- [3] Su, N., Cheng, S., Zhang, P., *et al.* (2022) High-Efficiency Charge Separation of Z-Scheme 2D/2D $\text{C}_3\text{N}_4/\text{C}_3\text{N}_5$ Nonmetal VdW Heterojunction Photocatalyst with Enhanced Hydrogen Evolution Activity and Stability. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 41010-41020.
- [4] Wang, R., Zhang, K., Zhong, X. and Jiang, F. (2022) Z-Scheme $\text{LaCoO}_3/\text{C}_3\text{N}_5$ for Efficient Full-Spectrum Light-Simulated Solar Photocatalytic Hydrogen Generation. *RSC Advances*, **12**, 24026-24036. <https://doi.org/10.1039/d2ra03874a>
- [5] Zhang, G., Lan, Z., Lin, L., Lin, S. and Wang, X. (2016) Overall Water Splitting by Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Photocatalysts without Using Sacrificial Agents. *Chemical Science*, **7**, 3062-3066. <https://doi.org/10.1039/c5sc04572j>
- [6] Pan, J.B., Shen, S., Zhou, W., Tang, J., *et al.* (2020) Recent Progress in Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Acta Physica Sinica*, **36**, Article 1905068.
- [7] Gao, Z.Q., Wang, L.L., Wang, L., Huang, J.W., She, H.D. and Wang, Q.Z. (2019) Construction of Heterostructured $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ Composites for Efficacious Photocatalytic Hydrogen Evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 24407-24417. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.211>
- [8] Xu, Q., Zhang, L., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A. and Jaroniec, M. (2018) Direct Z-Scheme Photocatalysts:

- Principles, Synthesis, and Applications. *Materials Today*, **21**, 1042-1063. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.008>
- [9] Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A. and Xie, J. (2016) Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₅): A Promising Photocatalyst for Hydrogen Evolution. *Small*, **12**, 6640-6647.
- [10] Zhang, J.L., Wang, H.H., Ou, Y.L., *et al.* (2024) Preparation and Performance of g-C₃N₄/g-C₃N₅ Homojunction Photocatalyst Activated Peroxymonosulfate for Ceftriaxone Sodium Degradation. *Diamond & Related Materials*, **148**, Article 111402.
- [11] Yin, G.L., Yang, X.Y., Zhu, Y.Z., *et al.* (2025) Ultrathin Porous Carbon Nitride with Nitrogen Vacancies for Enhanced Hydrogen Evolution. *Langmuir*, **41**, 14275-14286.
- [12] Zhao, D., Wang, Y., Dong, C.L., Huang, Y.C., Chen, J., *et al.* (2020) Defect-Rich g-C₃N₅ Nanosheets for Efficient Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Advanced Materials*, **32**, Article 1903545.
- [13] Chen, Y., Ji, S., Wang, Y., Dong, J., Chen, W., *et al.* (2017) Single-Atom Catalysts: Synthetic Strategies and Electrochemical Applications. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 12370-12373.
- [14] Liu, F.T., Zhang, Q.Y., Chen, C.C., *et al.* (2023) Theoretical Design and Experimental Study—A Novel Direct Z-Scheme V₂O₅/C₃N₅ Heterojunction for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **257**, Article 112385. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112385>
- [15] Augustin, A., Yesupatham, M.S., Dhileepan, M.D., Son, S., Ravindran, E., Neppolian, B., *et al.* (2024) Construction of Organic-Inorganic Hybrid Composites Derived from C₃N₅ Incorporated with CeO₂ for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Energy Advances*, **3**, 2604-2612. <https://doi.org/10.1039/d4ya00476k>
- [16] Nguyen, T.D., Le-Duy, N., Doan, Q.T., Hoang, L.T. and Lee, T. (2025) Improving Photocatalytic Hydrogen Production over Pd Nanoparticles Decorated with G-C₃N₅ Photocatalyst. *Processes*, **13**, Article 235. <https://doi.org/10.3390/pr13010235>
- [17] Wang, C., Lu, Y., Wang, Z.Q., Liao, H.W., *et al.* (2024) Salt-Assisted Construction of Hydrophilic Carbon Nitride for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **350**, Article 123902.
- [18] Zhao, B., Zhang, B., Liu, X., Mou, Z., *et al.* (2024) Synergistic Carbon Defect Modulation in Porous Carbon Nitride Nanotubes for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, **12**, 8149-8154.
- [19] Ma, T.Y., Ran, J., Dai, S., Jaroniec, M. and Qiao, S.Z. (2015) Phosphorus-Doped Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 4646-4650.
- [20] Han, L., Peng, C., Huang, J., Sun, L., Wang, S., Zhang, X., *et al.* (2021) Noble-Metal-Free Ni₃S₂-C₃N₅ Hybrid Nanosheet with Highly Efficient Photocatalytic Performance. *Catalysts*, **11**, Article 1089. <https://doi.org/10.3390/catal11091089>
- [21] Ng, S., Foo, J.J. and Ong, W. (2024) Isotype Heterojunction: Tuning the Heptazine/Triazine Phase of Crystalline Nitrogen-Rich C₃N₅ Towards Multifunctional Photocatalytic Applications. *Materials Horizons*, **11**, 408-418. <https://doi.org/10.1039/d3mh01115a>
- [22] Xu, H., Xiao, R., Huang, J., Jiang, Y., Zhao, C. and Yang, X. (2021) *In Situ* Construction of Protonated G-C₃N₄/Ti₃C₂ MXene Schottky Heterojunctions for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. *Chinese Journal of Catalysis*, **42**, 107-114. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(20\)63559-8](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(20)63559-8)
- [23] Wang, X.J., Tian, X., Li, F., Zhao, J., Li, Y., Liu, R., *et al.* (2015) The Synergy between Ti Species and G-C₃N₄ by Doping and Hybridization for the Enhancement of Photocatalytic H₂ Evolution. *Dalton Transactions*, **44**, 17859-17866. <https://doi.org/10.1039/c5dt03370e>
- [24] Yin, G.-L., Yang, X.-Y., Zhu, Y.-Z., *et al.* (2025) Gas-Template Synthesis of Ultrathin Porous Carbon Nitrides for Photocatalytic Redox Reactions. *Langmuir*, **41**, 14275-14286.
- [25] Zhang, L., Wang, Q., Si, R., Song, Z., Lin, X., Banis, M.N., *et al.* (2021) New Insight of Pyrrole-Like Nitrogen for Boosting Hydrogen Evolution Activity and Stability of Pt Single Atoms. *Small*, **17**, Article 2004453. <https://doi.org/10.1002/sml.202004453>
- [26] Yin, G.L., Yang, X.Y., Zhu, Y.Z., *et al.* (2025) NH₄Cl Gas-Template Synthesis of Ultrathin Porous g-C₃N₄ for Photocatalytic Redox Reactions. *Langmuir*, **41**, 14275-14286.
- [27] Mohapatra, L., Paramanik, L., Choi, D., Yoo, S.H., *et al.* (2025) Advancing Photocatalytic Performance for Enhanced Visible-Light-Driven H₂ Evolution and Cr(VI) Reduction of g-C₃N₄ through Defect Engineering via Electron Beam Irradiation. *Applied Surface Science*, **685**, 161996.
- [28] Peng, C., Han, L.X., Huang, J.M., Wang, S.Y., *et al.* (2022) Comprehensive Investigation on Robust Photocatalytic Hydrogen Production over C₃N₅. *Chinese Journal of Catalysis*, **43**, 410-420. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(21\)63813-5](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(21)63813-5)
- [29] Li, X., Wang, Y., Zhang, L., *et al.* (2025) Improving Photocatalytic Hydrogen Production over Pd Nanoparticles Decorated with g-C₃N₅ Photocatalyst. *Processes*, **13**, Article 235.

- [30] Zhang, Y., Liu, J., Chen, L., *et al.* (2025) K⁺ and Cl⁻ Codoped g-C₃N₅ as a Catalyst for the Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Applied Nano Materials*, **8**, 5678-5687.
- [31] Wang, H., Li, S., Zhao, J., *et al.* (2024) Unraveling the Dual-Capture Strategy in Surface-Grafted NH₂ on N-Defected g-C₃N₅ for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **63**, 16789-16798.
- [32] Chen, J., Sun, W., Zhou, L., *et al.* (2024) Fabrication of a High-Efficiency Hydrogen Generation Pd/C₃N₅-K, I Photocatalyst through Synergistic Effects of Planar and Spatial Carrier Separation. *Journal of Materials Chemistry C*, **12**, 16543-16552.
- [33] 张明, 李华, 王芳, 等. g-C₃N₅/In₂O₃ S-scheme 异质结光催化剂的制备及高效产氢性能[J]. 材料导报, 2025, 39(24): 240102-240108.
- [34] 陈云, 林强, 黄敏, 等. 闪蒸焦耳加热快速制备富氮缺陷 g-C₃N₅ 及其光催化产氢性能[J]. 无机材料学报, 2025, 40(8): 897-904.
- [35] Gong, Y., Xu, Z., Wu, J., Zhong, J., *et al.* (2024) Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production Performance of g-C₃N₄ with Rich Carbon Vacancies. *Applied Surface Science*, **657**, 159790.
- [36] Kamalakannan, S., Balasubramanian, N. and Neppolian, B. (2025) Impact of Phosphorus Doping on Triazine- and Triazole-Based Mesoporous C₃N₅, C₃N₆, and C₃N₇ with Excellent Photocatalytic Hydrogen Production. *Langmuir*, **41**, 11394-11406. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c00152>
- [37] Zhang, J., Wang, H.H., Ou, Y.L., Tu, H., *et al.* (2024) Preparation and Performance of g-C₃N₄/g-C₃N₅ Homojunction Photocatalyst Activated Peroxymonosulfate for Ceftriaxone Sodium Degradation. *Diamond & Related Materials*, **148**, Article 111402.
- [38] Ma, M., Li, J., Zhu, X., Liu, K., Huang, K., Yuan, G., *et al.* (2023) Enhancing Multifunctional Photocatalysis with Acetate-Assisted Cesium Doping and Unlocking the Potential of Z-Scheme Solar Water Splitting. *Carbon Energy*, **6**, e447. <https://doi.org/10.1002/cey2.447>
- [39] Gao, Y.N., Shi, M., Yang, J.X., Wang, Y.J. and Liu, B. (2025) Fabrication of SnS₂/C₃N₅ Heterojunction Photocatalyst for Highly Efficient Hydrogen Production and Organic Pollutant Degradation. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **53**, 336-346. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(24\)60507-4](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(24)60507-4)
- [40] Wu, B.Y., Sun, T.K., Liu, N., *et al.* (2022) Modulation of Z-Scheme Heterojunction Interface between Ultrathin C₃N₅ Nanosheets and Metal-Organic Framework for Boosting Photocatalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 26742-26751. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c04729>
- [41] Liu, D., Yao, J., Chen, S., Zhang, J., Li, R. and Peng, T. (2022) Construction of rGO-Coupled C₃N₄/C₃N₅ 2D/2D Z-Scheme Heterojunction to Accelerate Charge Separation for Efficient Visible Light H₂ Evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **318**, Article 121822. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121822>
- [42] Wang, B.H., Qiao, H., Guan, P.L., Yang, B.S. and Liu, B. (2022) Fabrication of CdS/C₃N₅ Photocatalyst for Enhanced H₂ Production. *Composite Interfaces*, **2022**, Article 2076363.
- [43] Yang, H.X., Li, W., Jiang, Y.Y., Wei, Q.M., *et al.* (2023) Diethylenetriamine-CdS Hybrid Materials (CdS-DETA) Loaded Nitrogen-Rich Carbon Nitride (g-C₃N₅) for Enhanced Hydrogen Production and Photocatalytic Degradation: Enhancement Based on Band Bending. *Separation and Purification Technology*, **304**, Article 122375. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122375>
- [44] Li, M.X., Lu, Q.J., Liu, M.L., *et al.* (2020) Photoinduced Charge Separation via the Double-Electron Transfer Mechanism in Nitrogen Vacancies G-C₃N₅/BiOBr for the Photoelectrochemical Nitrogen Reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 38266-38274. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11894>
- [45] Li, S.J., Wang, C.C., Cai, M.J., Liu, Y.P., *et al.* (2022) 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. *Journal of Colloid and Interface Science*, **624**, 219-232. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.151>
- [46] Yin, H.F., Yuan, C.Y., Lv, H.J., Zhang, K.Y., *et al.* (2023) Fabrication of 2D/1D Bi₂WO₆/C₃N₅ Heterojunctions for Efficient Antibiotics Removal. *Powder Technology*, **413**, Article 118083. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118083>
- [47] Li, S.J., Cai, M.J., Liu, Y.P., Zhang, J.L., *et al.* (2022) *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). *Inorganic Chemistry Frontiers*, **9**, 2479-2497. <https://doi.org/10.1039/d2qi00317a>
- [48] Wei, W., Gong, H., Sheng, L., Wu, H., Zhu, S., Feng, L., *et al.* (2021) Highly Efficient Photocatalytic Activity and Mechanism of Novel Er³⁺ and Tb³⁺ Co-Doped BiOBr/g-C₃N₅ towards Sulfamethoxazole Degradation. *Ceramics International*, **47**, 24062-24072. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.116>

- [49] Yin, H.F., Yuan, C.Y., Lv, H.J., Zhang, K.Y., *et al.* (2023) The Interface Design of (0D/2D/1D) Ag₂O/BiOI/C₃N₄ Dual Z-Scheme Heterostructures with Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity. *Separation and Purification Technology*, **308**, Article 122815. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122815>