

功能材料

# 超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片的制备及其光催化性能

张直峰, 王介楷, 张颖, 马明, 王凯, 杨佳佳\*

(山西师范大学 生命科学学院, 山西 太原 030031)

**摘要:** 以 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 KMnO<sub>4</sub> 为氧化剂, 通过对热聚合法合成的原始石墨相氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 超声辅助氧化剥离, 制备了超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片。基于 HRTEM、XRD、AFM、XPS 表征, 考察了超声辅助氧化剥离对原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形貌、结构的影响; 通过可见光催化降解刚果红分析了超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片的光催化性能; 通过 UV-Vis-DRS、EIS、PL 探究了超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片光催化性能的增强机制。结果表明, 对原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 超声辅助氧化剥离 6 h, 可获得比表面积为 58.45 cm<sup>2</sup>/g、厚度为 1.08 nm 的超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片, 此超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片 (质量浓度为 200 mg/L) 对刚果红水溶液 (质量浓度为 20 mg/L) 在 120 min 时可实现 83.1% 的降解率, 具有良好的光催化性能, 其原因在于超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片比原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 更有利于催化活性位点的暴露与光生载流子的分离传输。

**关键词:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 超薄纳米片; 超声辅助氧化剥离; 光催化; 功能材料

中图分类号: TB383.1; O643.36; O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 09-1925-09

## Preparation and photocatalytic performance of ultrathin oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets

ZHANG Zhifeng, WANG Jiekai, ZHANG Ying, MA Ming, WANG Kai, YANG Jiajia\*

(School of Life Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, Shanxi, China)

**Abstract:** Ultrathin oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets were prepared from ultrasound-assisted oxidative exfoliation of thermally polymerized graphite phase carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KMnO<sub>4</sub> as oxidant. The effects of ultrasound-assisted oxidative exfoliation on the morphology and structure of pristine g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were investigated by HRTEM, XRD, AFM and XPS. The ultrathin oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets were further evaluated for its photocatalytic performance on Congo Red degradation under visible light, followed by analysis on its photocatalytic activity enhancement mechanism by means of UV-Vis-DRS, EIS and PL. The results showed that the ultrathin oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with a specific surface area of 58.45 cm<sup>2</sup>/g and thickness of 1.08 nm was obtained from 6 h ultrasound-assisted oxidative exfoliation of pristine g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The degradation rate of Congo Red aqueous solution with a mass concentration of 20 mg/L catalyzed by the ultrathin oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets (mass concentration of 200 mg/L) was 83.1% at 120 min. This good photocatalytic performance was attributed to the fact that the ultrathin oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets had more active sites exposed and was more conducive to the separation and transport of photogenerated carriers than the pristine g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Key words:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; ultrathin nanosheets; ultrasound-assisted oxidative exfoliation; photocatalysis; functional materials

石墨相氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 作为一种可见光响应碳基半导体光催化剂, 因具有吸收光谱范围宽、结构可调、物理化学稳定性高、绿色廉价等特性, 在

光催化水解制氢、CO<sub>2</sub> 转化、环境污染物处理等领域展现出广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。但采用常规热聚合法制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 通常存在可见光响应范围窄、电子-

收稿日期: 2023-06-29; 定用日期: 2023-07-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230527

基金项目: 山西省基础研究计划项目 (202203021221123)、山西省回国留学人员科研项目 (2022-122)

作者简介: 张直峰 (1980—), 男, 副教授, E-mail: zzfsx2012@126.com。联系人: 杨佳佳 (1983—), 女, 副教授, E-mail: jjyang2009@126.com。

空穴复合率高、载流子传输效率低等缺陷。特别是,采用热聚合法合成的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  由于比表面积小、分散性差,严重限制了其表面活性位点的暴露及在液相催化反应体系中的应用<sup>[4-5]</sup>。

为克服上述不足,改进  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的制备技术是提高其光催化性能的有效策略<sup>[6]</sup>。目前,为了获得具有高效催化性能的薄层  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片,各种制备策略相继被提出。例如:次氯酸氧化剥离制备法<sup>[7]</sup>、高温氟化辅助剥离法<sup>[8]</sup>、以甲基吡啶酮为溶剂的探针超声剥离法<sup>[9]</sup>、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  热回流氧化法<sup>[10]</sup>、氢氩混合氛围下超声剥离与高温煅烧两步合成法<sup>[11]</sup>、 $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化法以及三聚氰胺泡沫与尿素无模板热缩聚法等<sup>[12-13]</sup>。这些方法为热剥离或液相剥离制备形貌可控的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片提供了有效的策略,但制备的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片厚度在 2 nm 以上。通过简便方法制备厚度尺寸更小的超薄  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片仍然是一个挑战。作为由三均三嗪为主体结构单元组成的一种聚合物<sup>[14-15]</sup>, $g\text{-C}_3\text{N}_4$  具有与二维石墨烯类似的片层结构<sup>[16]</sup>。因此,借鉴氧化剥离制备薄层氧化石墨烯的技术方法并加以物理辅助剥离是获得超薄  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片的一种新的尝试。

为实现厚度  $\approx 1$  nm 的超薄  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片的制备,本文提出一种基于超声辅助氧化剥离制备超薄氧掺杂  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片策略,分析超声辅助氧化剥离对  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  形貌、结构、催化性能的影响,通过光催化降解有机染料刚果红考察所制备超薄氧掺杂  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片的催化活性及应用性能,以期为规模化精细制备具有优异光催化性能的超薄  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片提供一种技术路径。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三聚氰胺、刚果红,AR,北京百灵威科技有限公司;磷酸、高锰酸钾、浓硫酸(质量分数 98%)、过氧化氢(质量分数 30%)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(BQ)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA),AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;二氯二氢荧光素二乙酸酯(DCFH-DA),AR,上海生工生物工程股份有限公司;所用其他试剂均为市售分析纯。

JEM 1200EX 透射电子显微镜(HRTEM),日本电子株式会社;D8 Advance X 射线衍射仪(XRD),Multi Mode 8 原子力显微镜(AFM),德国 Bruker 公司;Varian 660 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 Varian 公司;ESCALAB MK II X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Scientific 公司;JASCO V-660 紫外-可见分光光度计,日本分光株式会社;CHI660E 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;

Cary Eclipse 荧光分光光度计,美国 Agilent 公司;KQ-50DE 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;HSX-F300 氙灯光源(300W,滤光片  $\lambda > 420$  nm),北京纽比特科技有限公司;Autosorb-iQ2-MP 全自动比表面和孔径分布分析仪,美国康塔仪器公司;Zetasizer Nano ZSE 纳米粒度电位仪,英国 Malvern 公司;Vario III 元素分析仪(EA),德国 Elementar 公司。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 原始 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备

称取 10 g 三聚氰胺于坩埚中,于马弗炉中以  $2.5$   $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热,温度达到  $550$   $^\circ\text{C}$  时保温 4 h,冷却至室温后,获得淡黄色粉末,即为原始  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,产率为 58%。

#### 1.2.2 超薄氧掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的制备

向玻璃锥形瓶中依次加入 10 mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、120 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、1 g 原始  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  粉末,混匀后,在搅拌下以  $1$  g/min 的速率加入 3 g  $\text{KMnO}_4$  以保持氧化过程在较为温和的条件下进行,混合液于室温下分别超声(功率 100 W)3、6、9、12 h 后,将各时间收集的反应混合液缓慢倒入 130 g 含 1 mL 过氧化氢的冰块上,待冰块完全融化后离心(6000 r/min),收集沉淀物用超纯水洗涤至中性,于超纯水中用再生纤维素透析袋(截留相对分子质量 5 kDa)充分透析,离心获得超薄氧掺杂  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片,  $80$   $^\circ\text{C}$  干燥 12 h 备用,产率为 15%。

### 1.3 结构表征

HRTEM 测试:工作电压为 200 kV。XRD 测试:  $\text{Cu-K}\alpha$  射线(40 kV, 25 mA),扫描范围  $5^\circ\sim 80^\circ$ ,扫描速率  $5$  ( $^\circ$ )/min。平均水合粒径测试:样品分散于超纯水中制备成质量浓度为 0.2 g/L 的分散液,通过纳米粒度电位仪(He-Ne 气体激光器波长 633 nm)获得样品的平均水合粒径。FTIR 测试:溴化钾压片法,扫描范围  $4000\sim 400$   $\text{cm}^{-1}$ 。XPS 测试:  $\text{Mg-K}\alpha$  激发源( $h\nu = 1253.6$  eV),阳极电压 9 kV,电流 18.5 mA,分析室能量固定为 100 eV,真空度维持在  $1\times 10^{-7}\sim 1\times 10^{-8}$  Pa,以污染碳(284.8 eV)为基准校正电位移。AFM 测试:扫描速率设定为 1 Hz,扫描范围 5  $\mu\text{m}$ ; BET 测试: 77 K 下  $\text{N}_2$  吸附。EA 测定 C、N、O、H 元素的质量分数(O 元素采用 TCD 检测模式),并采用归一法计算 4 种元素的质量分数。

### 1.4 性能测试

UV-Vis-DRS 测试:以  $\text{BaSO}_4$  为标准参比,波长范围 300~700 nm。电化学阻抗谱(EIS)和瞬态光电流测试(TPC):采用电化学工作站,以 Pt 丝电极和  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ (饱和 KCl)电极作为对电极和参比电极,样品沉积于 ITO 玻璃作为工作电极,0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液作为电解液,在  $100$   $\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $+0.5$  V

电压下, 测试样品电化学阻抗谱及光电流响应谱。PL 测试: 以超纯水为测试溶剂, 样品质量浓度为 1 g/L, 激发波长 370 nm, 激发波长与发射波长狭缝均为 5 nm, 波长范围 400~600 nm。ROS 产生效率测试: 吸取 0.25 mL 浓度为 1 mmol/L 的 DCFH-DA 甲醇溶液加入到 1 mL 浓度为 10 mmol/L 的 NaOH 水溶液中, 充分混匀, 室温下避光静置 30 min 后加入 3.75 mL 磷酸钠缓冲液 (pH=7.4, 100 mmol/L), 混匀, 制得检测光致活性氧 (ROS) 的荧光探针 (DCFH-DA)。分别向 4 mL 质量浓度为 20 mg/L 的原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和超声辅助氧化剥离 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片水分散液中加入 0.01 mL DCFH-DA, 混匀后 300 W 氙灯光源照射 10 min (光源距样品 20 cm), 用荧光分光光度计检测样品分散液的荧光强度 (激发波长 488 nm, 发射波长 525 nm, 激发波长与发射波长的狭缝均设置为 10 nm)。

## 1.5 可见光催化性能测试

### 1.5.1 可见光催化降解刚果红

将制得的 10 mg 超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片分散于 50 mL 质量浓度为 20 mg/L 刚果红水溶液中, 待反应液在避光条件下磁力搅拌 30 min 达到吸附平衡后, 300 W 氙灯光源照射 120 min (光源距样品 20 cm), 通过循环冷却水控制反应液温度在 25 °C 左右, 间隔时间取样, 用紫外-可见分光光度计于

554 nm 波长下测定反应液吸光度, 计算反应液中刚果红的质量浓度, 采用下式计算刚果红的降解率:

$$R/\% = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100$$

式中:  $R$  为降解率, %;  $\rho_0$  和  $\rho_t$  分别为刚果红水溶液的初始质量浓度和  $t$  时刻的质量浓度, mg/L。

### 1.5.2 可见光催化活性物质测试

50 mL 刚果红水溶液 (质量浓度为 20 mg/L、pH=7) 中分别加入 200  $\mu$ L 0.25 mmol/L 的 EDTA、TBA、BQ 水溶液, 再加入 10 mg 超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片, 吸附平衡 30 min 后, 300 W 氙灯光源照射 120 min (光源距样品 20 cm), 测试刚果红降解率。

### 1.5.3 应用性能分析

将 10 mg 超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片分散在 50 mL 质量浓度均为 20 mg/L 的刚果红、中性红、亚甲基蓝、直接湖蓝水溶液中 (pH=7), 按照 1.5.1 节催化反应条件, 120 min 后分析染料降解率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超声辅助氧化剥离对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形貌结构的影响

图 1 为原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和剥离样品的 HRTEM 图及 AFM 图, 以及超声辅助氧化剥离时间对原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 平均厚度、平均水合粒径及比表面积的影响。

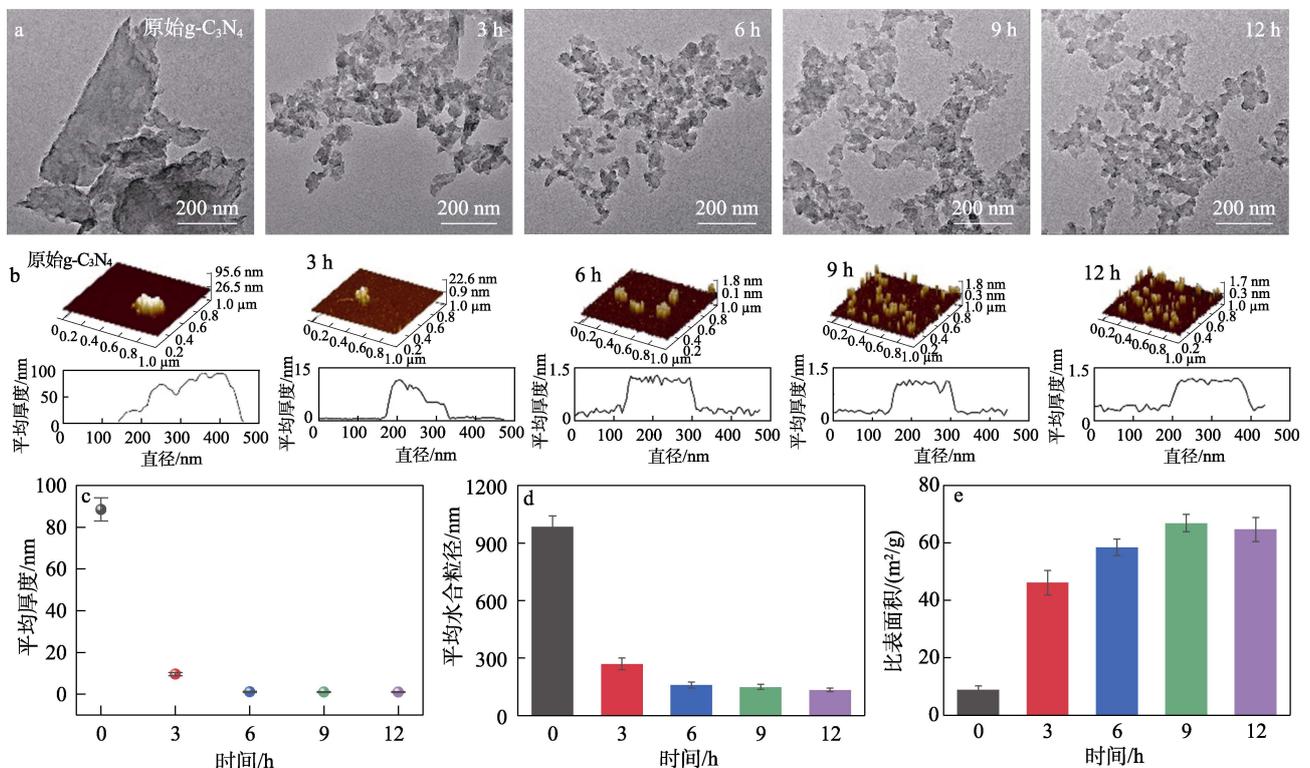


图 1 原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和剥离样品的 HRTEM 图 (a) 及 AFM 图 (b); 超声辅助氧化剥离时间对原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 平均厚度 (c)、平均水合粒径 (d) 及比表面积 (e) 的影响

Fig. 1 HRTEM (a) and AFM (b) images of pristine g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ultrasound-assisted oxidative exfoliated samples; Effects of ultrasound-assisted oxidative exfoliation time on average thickness (c), average hydrated particle size (d) and specific surface area (e) of pristine g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

由图 1a 可知,与原始  $g-C_3N_4$  相比,超声辅助氧化剥离的  $g-C_3N_4$  呈现为明显的薄层结构。由图 1b 可知,超声辅助氧化剥离使原始  $g-C_3N_4$  的平均厚度明显减小。从图 1c 可知,原始  $g-C_3N_4$  (0 h) 平均厚度约为 88.46 nm,而超声辅助氧化剥离 3、6、9、12 h 获得样品的厚度逐渐减小,分别为 9.58、1.08、0.98、0.96 nm。同时,随着超声辅助氧化剥离时间的延长,获得的样品平均水合粒径逐渐也从 985.65 nm 减小至 134.58 nm (图 1d)。

经  $N_2$  吸附对原始  $g-C_3N_4$  及超声辅助氧化剥离样品的 BET 比表面积分析显示 (图 1e),原始  $g-C_3N_4$  和超声辅助氧化剥离 3、6、9、12 h 后样品的 BET 比表面积分别为 8.84、46.18、58.45、66.85、64.59  $cm^2/g$ 。超声辅助氧化剥离不仅降低了原始  $g-C_3N_4$  的厚度和平均水合粒径,还扩大了其比表面

积。同时还发现,超声辅助氧化剥离 6 h 后,样品的厚度、平均水合粒径及比表面积不再明显变化,说明将原始  $g-C_3N_4$  超声辅助氧化剥离 6 h 即可制备成超薄纳米片。

图 2 为原始  $g-C_3N_4$  和超声辅助氧化剥离样品的 XRD 谱图、FTIR 谱图、XPS 全谱、元素质量分数分布图以及原始  $g-C_3N_4$  和超声辅助氧化剥离样品高分辨 C 1s、N 1s 及 O 1s XPS 谱图。由图 2a 可知,原始  $g-C_3N_4$  与超声辅助氧化剥离  $g-C_3N_4$  在  $2\theta=13.18^\circ$  和  $27.48^\circ$  处均有两个特征衍射峰,分别对应共轭芳烃体系的面内三嗪堆积及层间堆积<sup>[17]</sup>,表明超声辅助氧化剥离后  $g-C_3N_4$  的晶体结构得以保持。但随着超声辅助氧化剥离时间的延长, $2\theta=27.48^\circ$  处的衍射峰随之变宽且强度降低,说明超声辅助氧化剥离缩小了  $g-C_3N_4$  的层间距<sup>[18]</sup>,与 BET 及 AFM 分析结果相吻合。

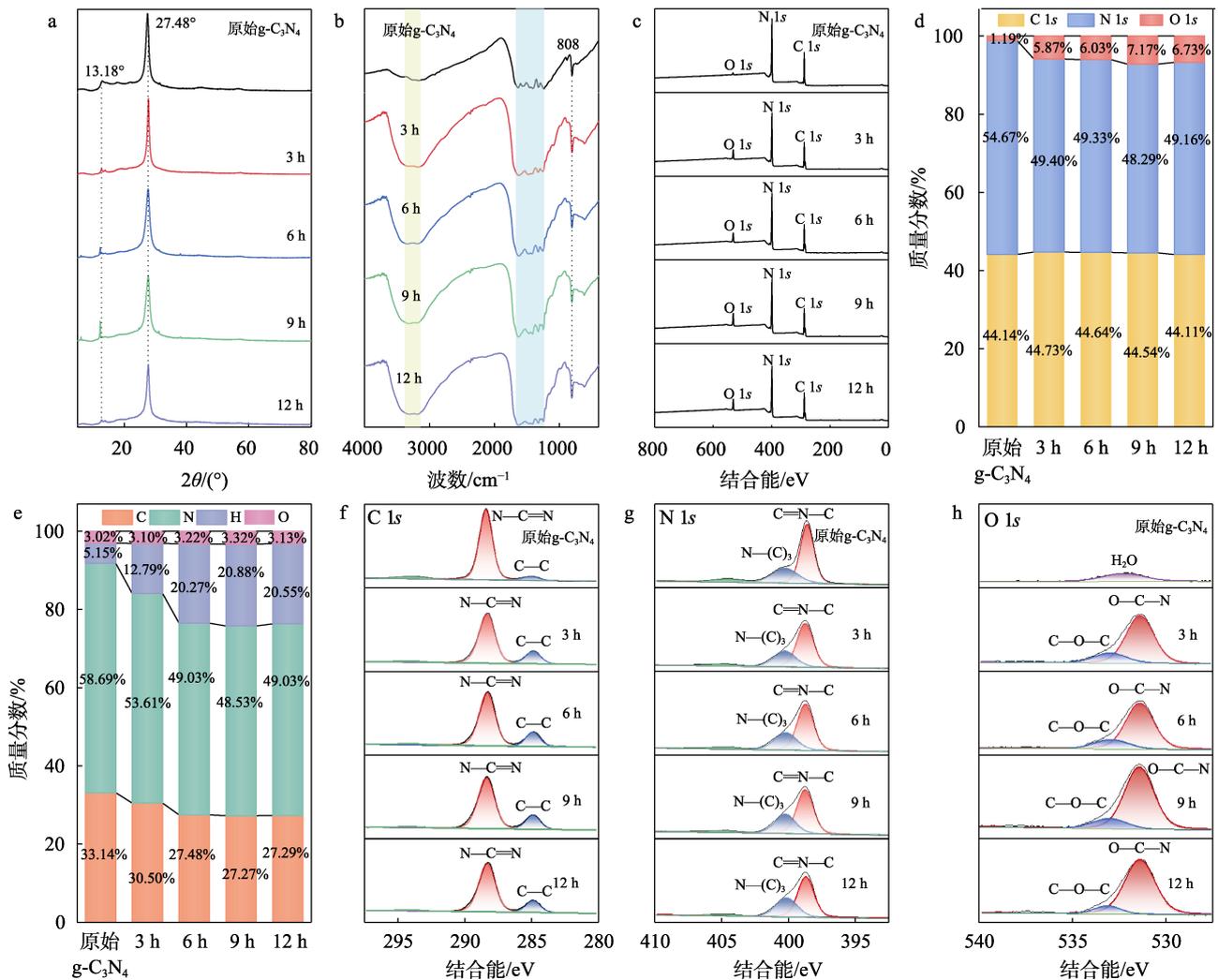


图 2 原始  $g-C_3N_4$  和超声辅助氧化剥离样品的 XRD 谱图 (a)、FTIR 谱图 (b)、XPS 全谱 (c) 及元素质量分数分布图 (d); 原始  $g-C_3N_4$  与超声辅助氧化剥离样品的质量分数 (e)、高分辨 C 1s (f)、N 1s (g) 及 O 1s (h) 的 XPS 谱图  
 Fig. 2 XRD patterns (a), FTIR spectra (b), full XPS survey spectra (c) and elemental mass fractions of pristine  $g-C_3N_4$  and ultrasound-assisted oxidative exfoliated samples (d); Mass fractions (e) as well as high resolution C 1s (f), N 1s (g) and O 1s (h) XPS spectra of pristine  $g-C_3N_4$  and ultrasound-assisted oxidative exfoliated samples

从图 2b 可以看出, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 剥离前后在 808 cm<sup>-1</sup> 处均具有一个明显的吸收峰, 归属于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 三均三嗪结构单元的伸缩振动<sup>[19]</sup>, 而位于 1200~1600 cm<sup>-1</sup> 之间强的吸收峰归属于 C—N 及 C=N 键的伸缩振动; 与原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, 超声辅助氧化剥离 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 位于 3000~3300 cm<sup>-1</sup> 之间对应羟基伸缩振动的吸收峰明显增强, 说明超声氧化剥离赋予 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 更多的羟基基团<sup>[20]</sup>。

由图 2c 可见, 超声辅助氧化剥离前后 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 主要由 C、N、O 元素组成。与原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, 超声辅助氧化剥离的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中 N 元素质量分数下降而 O 元素质量分数增加 (图 2d), 意味着 O 可能通过取代 N 掺杂入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构中<sup>[21]</sup>。元素分析证实 (图 2e), 与原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, 超声辅助氧化剥离样品中 N 元素质量分数明显下降, 而 O 元素质量分数增加, 进一步说明超声辅助氧化剥离使 O 掺杂于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构中。由图 2f、图 2g 可知, 超声氧化辅助剥离的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 均具有相似的典型特征峰。在 C 1s 的 XPS 谱图中, 位于 284.8 和 288.0 eV 处的特征峰分别对应于 C—C 键和 sp<sup>2</sup> 杂化氮 (N—C=N)<sup>[22]</sup>; 而在 N 1s 的 XPS 谱图中, 位于 398.5 和 400.2 eV 处的特征峰分别归属于三嗪环中 sp<sup>2</sup> 杂环 N 原子的 (C—N=C) 和桥连 N 原子的 [N—(C)<sub>3</sub>]<sup>[23]</sup>。通过比较特征峰峰面积百分比变化可知, 随着超声辅助氧化剥离时间的延长, 位于 284.8 eV 的 C—C 特征峰随之增加, 表明超声辅助氧化剥离后 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的聚合度增加<sup>[24]</sup>。此外, 超声辅助氧化剥离样品位于 398.5 eV 的 C=N—C 峰面积下降, 进一步表明 C=N—C 芳香环中的 N 可能被 O 所取代<sup>[25]</sup>。以上推测进一步通过高分辨 O 1s 的 XPS 谱图分析证实。从图 2h 可知, 超声辅助氧化剥离后 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 531.4 eV 处归属于 O—C—N 键的特征峰增强, 表明超声辅助氧化剥离使部分 C=N—C 键氧化, 从而使 O 掺杂

到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构中。以上结果说明, O 掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片可通过超声辅助氧化剥离简单制备。

表 1 为不同方法合成 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的平均厚度比较结果。从表 1 可知, 与液体剥离法<sup>[26]</sup>、热缩聚法<sup>[12]</sup>、超声辅助液体剥离法<sup>[9]</sup>、回流剥离法<sup>[10]</sup>、双氧水热表面处理法<sup>[27]</sup>、自上而下酸化法<sup>[28]</sup>等相比, 采用超声辅助氧化剥离可使 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片厚度进一步缩小至 1 nm 左右。

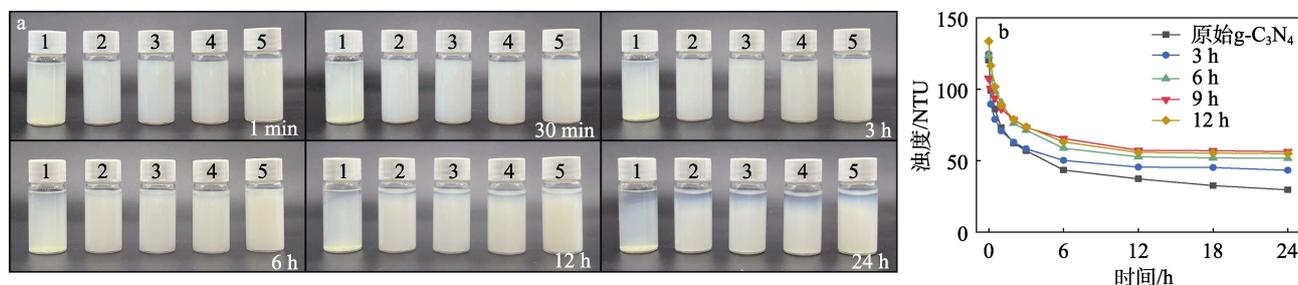
表 1 不同方法合成 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的平均厚度比较

Table 1 Comparison of average thickness of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by different methods

g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	方法	平均厚度/nm	参考文献
二维层状	液体剥离法	<10	[26]
纳米片	热缩聚法	4.5	[12]
纳米片	超声辅助液体剥离法	8~10	[9]
纳米片	回流剥离法	2~3	[10]
超薄纳米片	双氧水热表面处理	5.36~6.94	[27]
超薄纳米片	自上而下酸化法	3	[28]
纳米片	液体剥离法	2	[7]
超薄纳米片	超声辅助氧化剥离	1.08	本研究

## 2.2 超声辅助氧化剥离对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 分散性的影响

增强 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在水中的分散性对于拓展其在光催化中的应用至关重要<sup>[16]</sup>。图 3a 为原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与超声辅助氧化剥离样品在水中 24 h 的分散稳定性照片。从图 3a 可知, 原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 经超声辅助氧化剥离后, 在水中 24 h 内可较好地保持分散稳定性。图 3b 为原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与超声辅助氧化剥离样品水分散液 24 h 浊度变化趋势图。从图 3b 可知, 与超声辅助氧化剥离样品相比, 原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 分散液的浊度变化相对明显, 表明超声辅助氧化剥离提高了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在水中的分散性, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 较高的分散性能更有利于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在水中与反应物之间发生相互作用。



1 为原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2~5 为超声辅助氧化剥离 3、6、9、12 h 的样品

图 3 原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与超声辅助氧化剥离样品在水中 24 h 的分散稳定性 (a) 及浊度变化 (b)

Fig. 3 Dispersion stability (a) and turbidity change (b) of pristine g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ultrasound-assisted oxidative exfoliated samples in water for 24 h

为考察超声辅助氧化剥离对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化活性的影响, 分析了原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和剥离样品对有机染料

刚果红的光催化降解性能。图 4a 为原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和超声辅助氧化剥离不同时间 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片对刚果红

的降解率对比结果图。

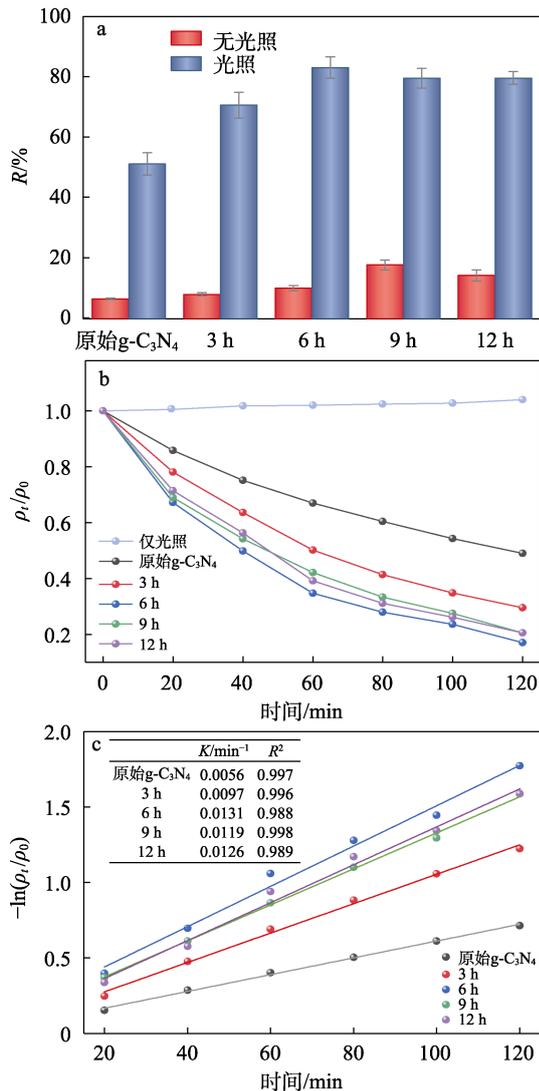


图 4 原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和超声辅助氧化剥离  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片对刚果红的降解率 (a)、动力学曲线 (b)、降解动力学模型 (c)

Fig. 4 Degradation rates (a), degradation kinetic curves (b), and degradation kinetic model (c) of Congo Red by pristine  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and ultrasound- assisted oxidative exfoliated  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheets

从图 4a 可知, 无光照下, 原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  及超声辅助氧化剥离  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  对刚果红无明显降解作用, 而在可见光源照射下, 加入原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和超声辅助氧化剥离 3、6、9 和 12 h 的样品, 在 120 min 时刚果红降解率分别为 51.1%、70.6%、83.0%、79.5%、79.6%。图 4b 为刚果红降解动力学曲线。由图 4b 可知, 在不添加  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  时, 因光照导致的刚果红降解可忽略不计; 而加入  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  后, 刚果红随着光催化反应时间的延长逐渐被降解, 且超声辅助氧化剥离  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  对刚果红具备更高的降解率; 且催化反应过程符合准一级动力学模型 [  $-\ln(\rho_t/\rho_0)=Kt$ ,  $\rho_0$  为初始时刚果红的质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $\rho_t$  为  $t$  时刻刚果红的质量浓度  $\text{mg/L}$ ;  $K$  为降解速率常数,  $\text{min}^{-1}$  ]。图

4c 为准一级动力模型拟合曲线。经计算, 原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和超声辅助氧化剥离 3、6、9 和 12 h 样品对刚果红的  $K$  分别为 0.0056、0.0097、0.0131、0.0119、0.0126  $\text{min}^{-1}$ 。超声辅助氧化剥离  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片的光催化活性与原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  相比明显增强, 且超声辅助氧化剥离 6 h 后  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光催化活性不再明显变化。

### 2.3 超薄氧掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片光催化性能增强机理

为探明超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片光催化性能增强机理, 进一步对比分析了超声辅助氧化剥离 6 h 获得的氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片与原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光电性能。图 5a 为原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片 (6 h) 的 UV-Vis DRS 图。从图 5a 可知, 原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在 300~460 nm 之间具有一个明显的吸收峰, 而超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片在 460~560 nm 之间呈现出第二吸收峰, 说明超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片可以进一步吸收 460~560 nm 之间的可见光。通过 Kubelk-Munk 方程计算表明<sup>[29]</sup>, 原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  带隙 ( $E_g$ ) 为 2.79 eV, 而超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片带隙为 2.91 eV (图 5a 插图), 归因于尺寸效应导致的导带和价带位移<sup>[30]</sup>。带隙的增加意味着超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光生电子、空穴具有更强的氧化还原能力。图 5b 为原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片 (6 h) 的 XPS 价带谱图。从图 5b 可知, 原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  及超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片从价带 (VB) 能级到费米能级 ( $E_F$ ) 的能量差分别为 2.20 eV、2.26 eV。图 5c 为原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片的价带能级 ( $E_{VB}$ )、导带能级 ( $E_{CB}$ ) 及  $E_g$  结构图。从图 5c 可以看出, 与原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  相比, 超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的  $E_{VB}$  正移了 0.06 eV, 而  $E_{CB}$  负移了 0.06 eV。由此可得, 原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的氧化及还原电位分别为 -0.59 和 2.20 eV, 而超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的氧化及还原电位分别为 -0.65 和 2.26 eV。超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) 和羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 的标准氧化还原电位分别为 2.74 eV ( $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ )、-0.33 eV ( $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ )<sup>[31]</sup>。在光催化反应中, 光催化剂的氧化电位低于被还原化合物的还原电位时, 光催化还原反应才能发生, 而光催化剂的还原电位须高于被氧化化合物的氧化电位时, 光催化还原反应才能发生<sup>[32]</sup>。原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片的最大还原电位 (2.20 与 2.26 eV) 均低于水分子的氧化电位 (2.74 eV), 二者难以催化水分子产生羟基自由基; 而原始  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片的氧化电位 (-0.59 与 -0.65 eV) 均低于溶解氧的还原电位 (-0.33 eV), 因此可以与溶解氧反应并生成超氧自由基, 超薄氧掺杂  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  较低的氧化电位更有利于超氧自由基的生成。半导体光催化剂的催化性能与光生载流子的分离、复合及传输效率密不可分<sup>[33]</sup>。图 5d 为 EIS 分析

结果。由图 5d 可知, 超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片比原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有更小的 EIS 曲线圆弧半径, 表明超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 电子-空穴具有更高的分离效率。图 5e 为通过光电流响应测试结果图。从图 5e 可知, 与原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, 超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片的光电流密度明显增加, 表明可产生更多的光生载流子, 提高了光生载流子的传输效率。PL 光谱分析可用于表征光生电子-空穴对的复合率。从 PL 光谱分析结果可知 (图 5f), 相比于原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片的光致发光强度明显降低, 表明光生电子-空穴对能更好地分离, 降低了电子-空穴复合率<sup>[34]</sup>。

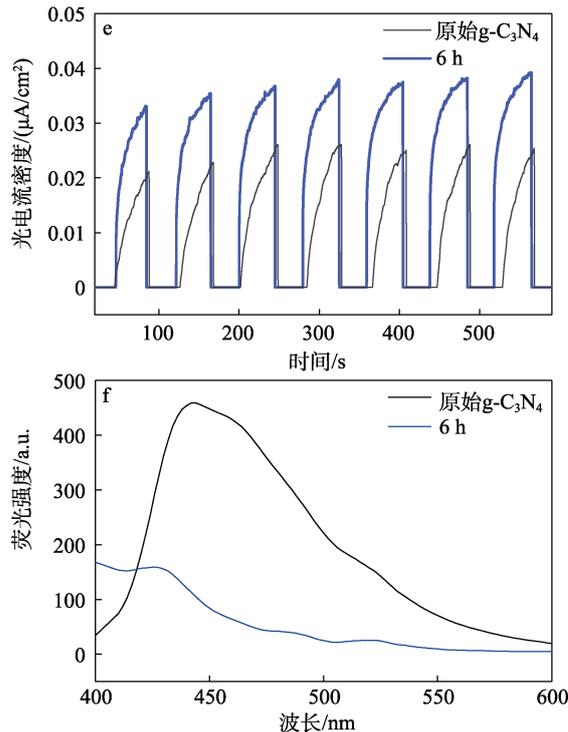
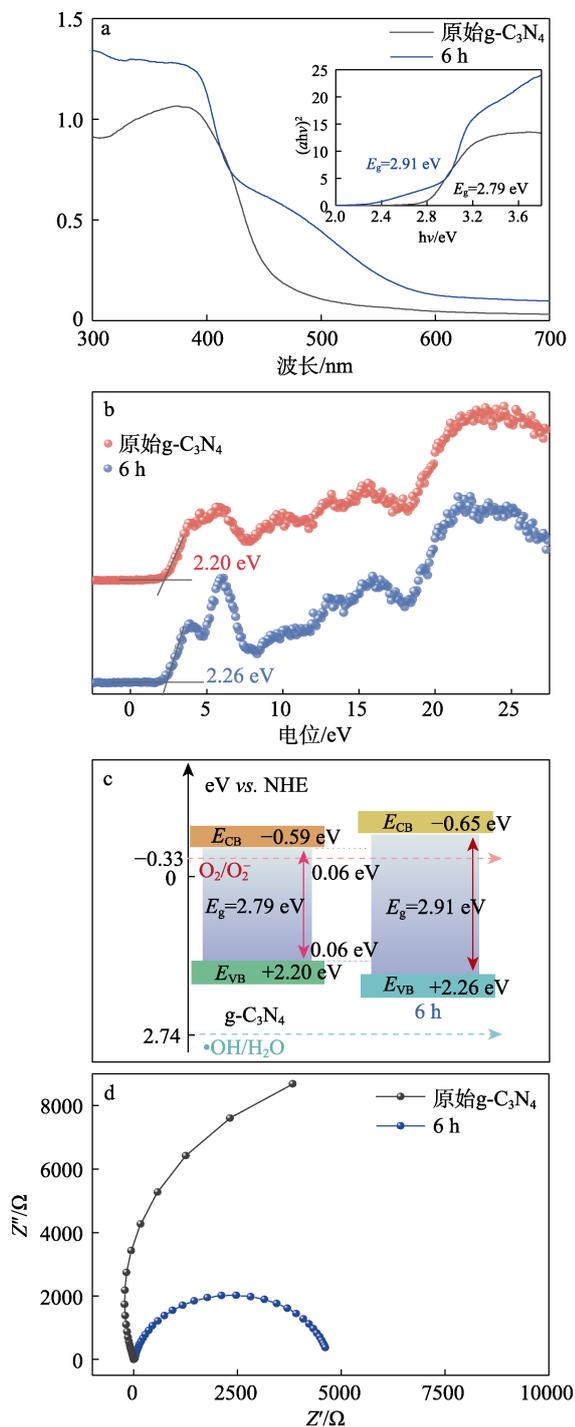


图 5 原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片 (6 h) 的 UV-Vis DRS 光谱 (插图为 Mott-Schottky 图) (a)、XPS 价带谱 (b)、 $E_{VB}$ ,  $E_{CB}$  和  $E_g$  结构图 (c)、EIS 谱图 (d)、光电流响应谱 (e) 及 PL 谱图 (f)

Fig. 5 UV-Vis DRS spectra (insert is the Mott-Schottky plots) (a), XPS valence band spectra (b), structural figure of  $E_{VB}$ ,  $E_{CB}$  and  $E_g$  (c), EIS profiles (d), photocurrent-response profiles (e) and PL spectra (f) of pristine g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ultrasound-assisted oxidative exfoliated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets (6 h)

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化降解有机污染物关键还依赖于光致活性物质的产生。通过 DCFH-DA 探针分析超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片光致活性氧 (ROS) 的产生性能。图 6a 为采用 DCFH-DA 探针检测原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和剥离 6 h 超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片分散液荧光强度曲线。

从图 6a 可知, 与原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, 超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 呈现了更高的荧光信号, 说明超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片具有更强的光致 ROS 产生性能。进一步以 EDTA、TBA、BQ 分别作为  $h^+$  (空穴)、 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2$  捕获剂<sup>[35]</sup>, 通过活性物质捕获实验分析显示 (图 6b), 相比于催化体系中加入 EDTA 和 TBA, 加入 BQ 后刚果红降解率明显下降, 说明光催化产生的  $\cdot O_2$  在超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片催化降解刚果红过程中发挥着主要作用, 这与 XPS 价带谱分析结果一致。

从以上结果可知, 超声辅助氧化剥离增加了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积, 比表面积增加可提供更多的活性位点<sup>[5]</sup>。薄层纳米片结构可缩小光生载流子的传输距离, 提高 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光生载流子传输效率。通过

XPS 分析证实，超声辅助氧化剥离过程会使 C—N=C 氧化而将 O 元素掺杂到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构单元中。O 可作为富电子中心促进载流子分离<sup>[36-37]</sup>。

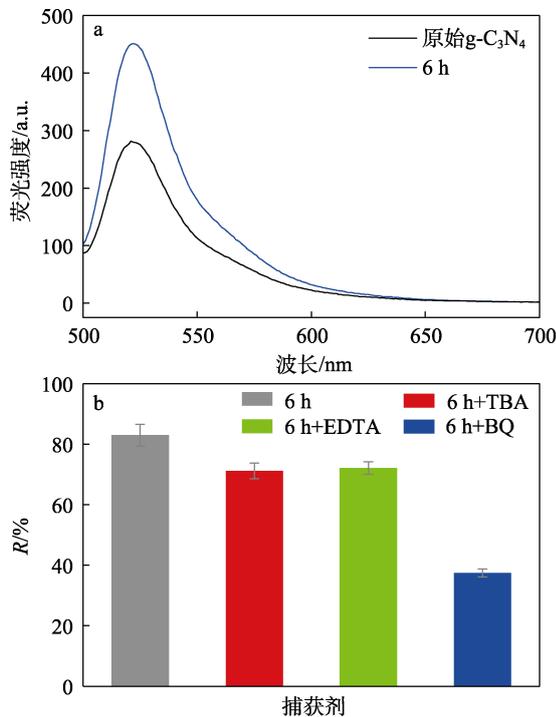


图 6 原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片 ROS 产生效率 (a); 活性物质捕获剂对超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片降解刚果红的影响 (b)

Fig. 6 ROS efficiency of pristine g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ultrathin oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets (a); Degradation rates of ultrathin oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets to Congo Red with different scavengers (b)

以上协同效应使制备的超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片比原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有更高的光催化活性(如图 7 所示)。

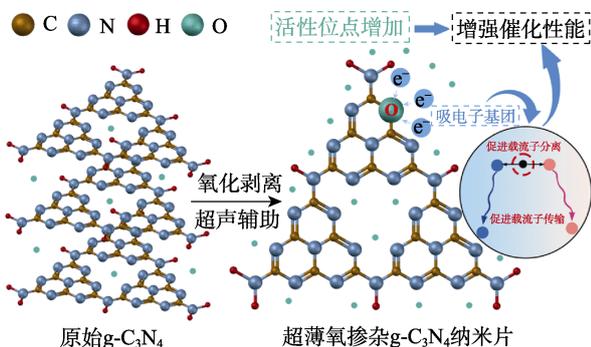


图 7 超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片光催化性能增强机制  
Fig. 7 Mechanism of enhancement of photocatalytic properties of ultrathin oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets.

#### 2.4 超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片的应用性能

图 8 为剥离 6 h 超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片对不同有机染料的降解结果。从图 8 可知，在可见光照

射下，制备的超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片不仅可以实现对酸性染料刚果红的有效降解，还可以用于碱性染料亚甲基蓝、中性红、直接湖蓝的催化降解，在 120 min 时对 4 种有机染料的降解率分别为 83.1%、82.9%、86.2%、53.7%。此外，与文献报道的壳聚糖/CdS 复合催化剂<sup>[38]</sup>、BiFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒<sup>[39]</sup>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/氧化石墨烯(GO)复合催化剂<sup>[40]</sup>、酸刻蚀 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[41]</sup>等纳米催化剂相比，制备的超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片在相对较低的用量下即可实现对刚果红的有效光催化降解，具有潜在的应用性能。

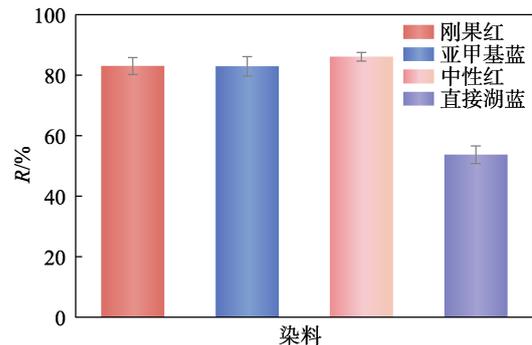


图 8 超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片降解有机染料  
Fig. 8 Degradation of organic dyes by ultrathin oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets

### 3 结论

(1) 通过对原始 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 超声辅助氧化剥离 6 h，可简单制备出比表面积为 58.45 cm<sup>2</sup>/g 且平均厚度约为 1.0 nm 的超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片，为基于异质结组装、分子掺杂、表面改性等策略构建复合纳米光催化剂提供了一种超薄 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米材料；

(2) 超声辅助氧化剥离可有效扩展 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积，并同时实现氧元素的掺杂，提高了载流子的分离和传输效率，进而增强可见光催化性能，所制备的超薄氧掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片可高效降解刚果红等有机染料，具备良好的潜在应用性能。

#### 参考文献:

- [1] HUANG H M, JIANG L B, YANG J J, *et al.* Synthesis and modification of ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalytic energy and environmental applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 173: 113110.
- [2] LIU M X, ZHANG J Y, ZANG X L. Application of graphite carbon nitride in the field of biomedicine: Latest progress and challenges[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 281: 125925.
- [3] MO F (莫凡). Investigation on covalent modification of graphitic carbon nitride and photocatalytic application for elimination of antibacterial drug[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学), 2022.
- [4] NGUYEN T K A, PHAM T T, GENDENSUREN B, *et al.* Defect engineering of water-dispersible g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts by chemical oxidative etching of bulk g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prepared in different calcination atmospheres[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022,

- 103: 232-243.
- [5] YAO C K, YUAN A, WANG Z S, *et al.* Amphiphilic two-dimensional graphitic carbon nitride nanosheets for visible-light-driven phase-boundary photocatalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(21): 13071-13079.
- [6] ZHU M S, ZHAI C Y, SUN M, *et al.* Ultrathin graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet as a promising visible-light-activated support for boosting photoelectrocatalytic methanol oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 108-115.
- [7] YANG S B, GONG Y J, ZHANG J S, *et al.* Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(17): 2452-2456.
- [8] MA F K, SUN C L, SHAO Y L, *et al.* One-step exfoliation and fluorination of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with enhanced photocatalytic activities[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(8): 3061-3067.
- [9] YUAN Y J, SHEN Z K, WU S T, *et al.* Liquid exfoliation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets to construct 2D-2D MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 246: 120-128.
- [10] WANG K C, SONG S W, ZHANG Q F, *et al.* Fabrication of protonated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets as promising proton conductive materials[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(51): 7414-7417.
- [11] YU T, HU Z M, WANG H M, *et al.* Enhanced visible-light-driven hydrogen evolution of ultrathin narrow-band-gap g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(5): 2118-2128.
- [12] ZHANG J H, HOU Y J, WANG S J, *et al.* A facile method for scalable synthesis of ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for efficient hydrogen production[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(37): 18252-18257.
- [13] GAO S Y, PAN L L, KONG W G, *et al.* Engineering in-plane  $\pi$ -conjugated structures in ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for enhanced photocatalytic reduction performance[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 610: 155574.
- [14] YU W W (于伟伟). Construction of graphitic carbon nitrides and their photocatalytic performance for hydrogen production from water splitting[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2022.
- [15] YANG B (杨斌). Structure control and photocatalytic performance study of ultrathin graphitic carbon nitride[D]. Shihezi: Shihezi University (石河子大学), 2022.
- [16] DUAN X Y (段贤扬), XU J H (徐继红), HE M Q (何梦奇), *et al.* Preparation of 2D graphite phase carbon nitride nanosheets and their photocatalytic performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(1): 83-90.
- [17] JIA X W, LI Y F, LIU X C, *et al.* Highly crystalline sulfur and oxygen co-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets as an advanced photocatalyst for efficient hydrogen generation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(16): 5136-5142.
- [18] GUO H, SHU Z, CHEN D H, *et al.* One-step synthesis of S-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for improved visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemical Physics*, 2020, 533: 110714.
- [19] LIU J X (刘金香), CHEN Z G (陈子庚), XIE S B (谢水波), *et al.* Adsorption properties and mechanism of U(VI) onto oxidized graphitic carbon nitride nanomaterials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(7): 1446-1452.
- [20] DU X R, ZOU G J, WANG Z H, *et al.* A scalable chemical route to soluble acidified graphitic carbon nitride: An ideal precursor for isolated ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(19): 8701-8706.
- [21] BAI J R, WANG Z L, ZHOU P, *et al.* Rapid thermal surface engineering of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for efficient hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 539: 148308.
- [22] LI J H, SHEN B, HONG Z H, *et al.* A facile approach to synthesize novel oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with superior visible-light photoreactivity[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(98): 12017-12019.
- [23] HAN C C, SU P F, TAN B, *et al.* Defective ultra-thin two-dimensional g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 581: 159-166.
- [24] MEDEIROS T V D, PORTO A O, BICALHO H A, *et al.* The effects of chemical and thermal exfoliation on the physico-chemical and optical properties of carbon nitrides[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(24): 7622-7631.
- [25] WEN J Q, ZHANG S Y, LIU Y G, *et al.* Formic acid assisted fabrication of oxygen-doped rod-like carbon nitride with improved photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 624: 338-347.
- [26] MA L T, FAN H Q, LI M M, *et al.* A simple melamine-assisted exfoliation of polymeric graphitic carbon nitrides for highly efficient hydrogen production from water under visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(44): 22404-22412.
- [27] BAI J R, WANG Z L, ZHOU P, *et al.* Rapid thermal surface engineering of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for efficient hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 539: 148308.
- [28] WANG L Y, HONG Y Z, LIU E L, *et al.* A bottom-up acidification strategy engineered ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets towards boosting photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Carbon*, 2020, 163: 234-243.
- [29] BABU P, MOHANTY S, NAIK B, *et al.* Synergistic effects effects of boron and sulfur co-doping into graphitic carbon nitride framework for enhanced photocatalytic activity in visible light driven hydrogen generation[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(11): 5936-5947.
- [30] MA L (马琳), ZHAO Y F (赵艳锋), ZHANG C L (张春龙), *et al.* Synthesis and photocatalytic performance of sulfate modified graphitic carbon nitride[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(5): 898-904.
- [31] WOOD P M. The potential diagram for oxygen at pH 7[J]. *Biochemical Journal*, 1988, 253(1): 287-289.
- [32] CIBULKA R. Strong chemical reducing agents produced by light[J]. *Nature*, 2020, 580(7801): 31-32.
- [33] MARTHA S, MANSINGH S, PARIDA K M, *et al.* Exfoliated metal free homojunction photocatalyst prepared by a biomediated route for enhanced hydrogen evolution and Rhodamine B degradation[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1(8): 1641-1653.
- [34] LIU Y Y, ZHANG Y, SHI L. One-step synthesis of S-doped and nitrogen-defects co-modified mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with excellent photocatalytic hydrogen production efficiency and degradation ability[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 641: 128577.
- [35] CHEN K, ZHANG X M, YANG X F, *et al.* Electronic structure of heterojunction MoO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst for oxidative desulfurization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 263-273.
- [36] WEN J, ZHANG S, LIU Y, *et al.* Formic acid assisted fabrication of Oxygen-doped rod-like carbon nitride with improved photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 624: 338-347.
- [37] SAKA C. Surface modification with oxygen doping of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoparticles by carbon vacancy for efficient dehydrogenation of sodium borohydride in methanol[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122444.
- [38] ZHU H, JIANG R, XIAO L, CHANG Y, *et al.* Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1): 933-940.
- [39] PATNAIK S P, BEVHERA A, MARTHA S, *et al.* Synthesis, photoelectrochemical properties and solar light-induced photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, 20(1): 10.
- [40] JO W K, KUMAR S, ISAACS M A, *et al.* Cobalt promoted TiO<sub>2</sub>/GO for the photocatalytic degradation of oxytetracycline and Congo Red[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201: 159-168.
- [41] KUMAR A, SINGH S, KHANUJA M. A comparative photocatalytic study of pure and acid-etched template free graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on different dyes: An investigation on the influence of surface modifications[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 243: 122402.