

二苯氨基脲掺杂 $g-C_3N_4$ 的制备及其光催化性能

邵 萌^{1,2}, 王忆非^{1,2,3}, 王 莹⁴, 车广波^{1,2,3}, 周天瑜^{1,3,4}

- (1. 吉林师范大学 环境友好材料制备与应用教育部重点实验室, 长春 130103;
2. 吉林师范大学 化学学院, 吉林 四平 136000; 3. 吉林师范大学 工程学院, 吉林 四平 136000;
4. 吉林省产品质量监督检验院, 长春 130012)

摘要: 针对石墨相氮化碳($g-C_3N_4$ 或 CN)的可见光吸收和活性位点暴露能力有限且光生载流子极易复合, 进而限制 CN 基光催化材料活性的问题, 采用尿素作为前驱体, 二苯氨基脲作为掺杂试剂, 通过一步热聚合法制备一种新型二苯氨基脲掺杂 CN(BCN)的光催化剂。通过氮气吸附-解吸测试、Fourier 变换红外(FT-IR)光谱、X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱、光致发光(PL)光谱和电化学阻抗分析(EIS)对 BCN 光催化剂进行表征。结果表明, 与 CN 相比, BCN 光催化剂可显著提升可见光吸收能力和光生电子空穴对分离效率, 比表面积约为原来的 2 倍; BCN 光催化剂在可见光照射下的产氢速率为 $588.7 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$, 约为原 CN 的 2.0 倍, 对四环素的光降解率为 74%, 对应速率常数约为原 CN 的 1.5 倍。研究结果可为开发新型氮化碳光催化剂、氢能源生产和抗生素污染修复提供有益参考。

关键词: 石墨相氮化碳; 光催化; 二苯氨基脲; 产氢; 四环素; 降解

中图分类号: O643 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2024)04-0999-09

Preparation of Diphenylaminourea Doped $g-C_3N_4$ and Its Photocatalytic Performance

TAI Meng^{1,2}, WANG Yifei^{1,2,3}, WANG Ying⁴, CHE Guangbo^{1,2,3}, ZHOU Tianyu^{1,3,4}

- (1. Key Laboratory of Preparation and Application of Environmental Friendly Materials, Ministry of Education, Jilin Normal University, Changchun 130103, China;
2. College of Chemistry, Jilin Normal University, Siping 136000, Jilin Province, China;
3. College of Engineering, Jilin Normal University, Siping 136000, Jilin Province, China;
4. Jilin Province Product Quality Supervision and Inspection Institute, Changchun 130012, China)

Abstract: Aiming at the problem that the visible light absorption and active site exposure capacity of graphitic phase carbon nitride ($g-C_3N_4$ or CN) were limited, and the photogenerated carriers were easy to recombine, which limited the activity of CN-based photocatalytic materials. A new type of diphenylaminourea doped CN (BCN) photocatalyst was prepared by a one-step thermal polymerization method using urea as a precursor and diphenylaminourea as dopant. The BCN photocatalyst was

收稿日期: 2023-12-30.

第一作者简介: 邵 萌(1997—), 女, 汉族, 硕士研究生, 从事光催化材料设计开发和应用的研究, E-mail: 3508103379@qq.com.

通信作者简介: 王忆非(1989—), 女, 汉族, 博士, 助理研究员, 从事光催化材料设计开发和应用的研究, E-mail: kyewyf@163.com;

周天瑜(1989—), 女, 汉族, 博士, 副教授, 从事分子印迹材料及催化材料设计开发和应用的研究, E-mail: tianyuzhou@jlnu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22004047)、中国博士后科学基金(批准号: 2023731299)和吉林省人力资源与社会保障厅项目(批准号: 2023337).

characterized by using nitrogen adsorption-desorption test, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis DRS), photoluminescence spectroscopy (PL), electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that compared with CN, the BCN photocatalyst can significantly improve visible-light absorption capacity and separation efficiency of photogenerated electron-hole pair, and the specific surface area is about twice that of the original. The hydrogen production rate of the BCN photocatalyst under visible light irradiation is $588.7 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$, which is about twice that of the original CN, and the photodegradation rate is 74% for tetracycline, corresponding to rate constant of about 1.5 times that of the original CN. This research results can provide useful references for the development of novel CN photocatalysts, hydrogen energy production and antibiotic pollution remediation.

Keywords: graphite phase carbon nitride; photocatalysis; diphenylaminourea; hydrogen production; tetracycline; degradation

0 引言

目前,能源短缺和环境危机问题长期阻碍现代社会的可持续发展,也与碳达峰和碳中和的实现背道而驰^[1-2].因此,亟待开发可持续的清洁能源生产和环境修复技术.光催化太阳能转换技术具有高效、绿色、经济等优势,被认为是解决全球能源短缺和环境危机最有效的策略之一^[3-7],该技术实际应用的关键取决于获得高效、耐用、经济、环保、稳定的光催化剂.在光催化材料中,石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$ 或CN)作为一种无金属半导体光催化材料受到人们广泛关注,它具有原料价格低廉、制备简单、化学和热稳定性良好、禁带宽度($E_g \approx 2.7 \text{ eV}$)较窄且能带结构可调节等优点,因此在光降解、光催化产 H_2 和 H_2O_2 、光催化固氮以及 CO_2 还原等领域应用广泛.但纯CN存在一些缺点,如比表面积小、活性位点暴露少、对太阳光利用率低以及光生电子和空穴易复合等,从而极大限制了它在光催化领域的应用^[8].

为克服这些缺点,可通过掺杂^[9-10]、构建异质结^[11]、调控形貌^[12]和构建缺陷^[13-14]等策略改善单一CN的性能.掺杂可有效调节材料的形貌、光吸收范围和光生载流子复合程度;掺杂可调控CN形貌,增大比表面积以增加反应活性位点^[15];种类丰富的掺杂剂能参与CN结构,有利于电子空穴的分离和转移,有效抑制光生载流子复合;掺杂还能调节CN能级结构,从而调节禁带宽度,提升光吸收能力和范围^[16].研究表明,将不同结构的小分子与尿素共融,所构筑的掺杂型CN可显著提高光催化性能^[17].如人们利用喹啉-2,4-二胺^[18]和水杨酸^[19]等小分子与尿素聚合制备了性能显著提升的CN光催化剂^[20-22].如图1所示的二苯氨基脲是一种含有2个苯环的富氮类物质,其上的氨基可通过胺醛缩合与尿素反应,目前,采用该物质改性CN的研究尚未见文献报道.

基于此,本文以二苯氨基脲为小分子掺杂剂,尿素为前驱体,通过一步热聚合构筑光催化性能降解显著提升的新型CN光催化剂.通过对该光催化剂进行结构、形貌、光电性质和活性物质捕获实验等表征测试分析,研究该光催化剂的产氢和降解性能及其提升机制.

1 实验

1.1 试剂

尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)、四环素($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$)和二苯氨基脲($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$)购自美国阿拉丁试剂有限公司,抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)和EDTA-2Na($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$)购自国药集团化学试剂有

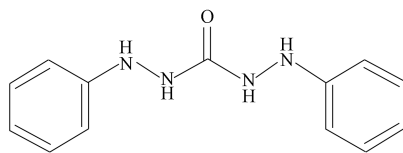


图 1 二苯氨基脲结构

Fig. 1 Structure of diphenylaminourea

限公司, 其他试剂均为国产分析纯试剂.

1.2 仪器

UV-2700 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司); JSM-7800F 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司); F-7100 型荧光光谱仪(日本日立公司); ESCALAB250XI 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); KSL-1100X-S 型马弗炉(合肥科晶有限公司); 3H-2000PS1 型全自动气体吸附仪(美国康塔公司); CHI660C 型电化学工作站(上海辰华仪器公司); GC-2014 型气相色谱(日本岛津公司); IBH-TemPro 型荧光寿命测试系统(美国 IBH-TemPro JV 公司).

1.3 光催化剂的合成

采用一步热诱导共聚法制备光催化剂: 将 20 g 尿素和 20 mg 二苯氨基脒置于坩埚中, 混合物加热至 150 °C 获得澄清溶液. 冷却至室温后, 将混合物置于马弗炉中, 以 5 °C/min 加热至 600 °C 并保持 3 h. 冷却至室温后, 将固体研磨成粉末即制得二苯氨基脒掺杂的 CN, 记为 BCN. 采用相同方法制备 CN, 但在制备过程中不加入二苯氨基脒. 反应过程如图 2 所示.

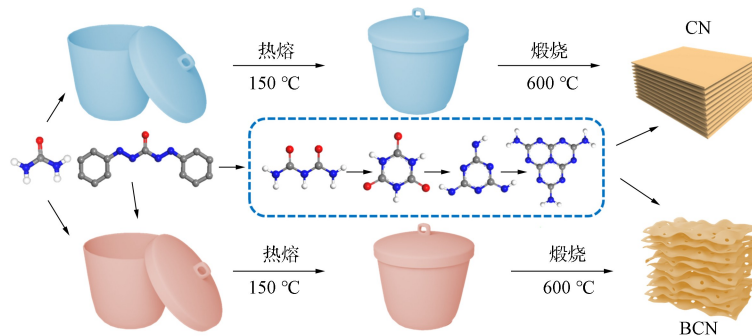


图 2 BCN 的合成过程

Fig. 2 Synthesis process of BCN

1.4 光催化实验

为考察制备的光催化剂对四环素(TC)的光降解效果, 选择 300 W Xe 灯(截止滤光片滤除紫外光)为可见光光源, 并在反应过程中通过循环水以避免 Xe 灯产热而影响光降解. 将 10 mg 的 BCN 或 CN 分别分散于 TC(10 mg/L, 50 mL)溶液中, 混合后在避光条件下搅拌 30 min, 达到吸附-解吸平衡后开灯, 每隔一定时间取 1.5 mL 混合液用滤头(0.22 μm)过滤, 滤液用紫外-可见分光光度计在 358 nm 波长下分析 TC 吸光度变化.

利用光催化析氢实验研究光催化剂在常压下的活性. 将 30 mg 样品均匀加入到含有体积分数为 10% 三乙醇胺(TEOA, 牺牲剂)和质量分数为 3% Pt(共催化剂)的 100 mL 水溶液中. 采用 300 W、波长大于 420 nm 的 Xe 灯作为可见光源, 循环水条件下保持系统温度为 20 °C. 产生的 H₂ 通过气相色谱法检测.

1.5 活性物种捕获实验

通过在 TC 溶液中加入不同猝灭剂以检测光催化降解过程中产生的活性物质. 捕获实验过程与光催化降解实验相似, 分别加入 1 mmol/L 的异丙醇(IPA)、抗坏血酸(L-AA)和 EDTA-2Na 作为猝灭剂, 分别捕获 ·OH, O₂⁻ 和 h⁺.

2 结果与讨论

2.1 结构与成分

通过 X 射线衍射(XRD)测试分析样品的晶相, 结果如图 3 所示. 由图 3 可见, 2 个样品在 13.2° 和 27.6° 处均出现 2 个典型特征峰, 分别对应 CN 基材料的 100 和 002 晶面. 这 2 个特征峰来源于三氮平面上的重复单元和层间堆叠, 表明加入二苯氨基脒未破坏 CN 的主骨架, 但 002 晶面的峰值强度降低, 宽度变宽, 表明掺杂二苯氨基脒改变了 CN 平面的层间堆叠.

CN 和 BCN 的扫描电子显微镜(SEM)照片和 X 射线能谱(EDS)分别如图 4 和图 5 所示. 由图 4 和图 5 可见: CN 呈块状堆叠结构(图 4(A)), BCN 呈更细碎的块状堆叠结构(图 5(A)); 2 个样品均含 C, N, O 3 种元素(图 4(B)~(D), 图 5(B)~(D)).

用氮气吸附-解吸实验研究 2 种材料的比表面积和孔径情况, 结果如图 6 所示. 由图 6 可见, 与纯 CN ($45.0 \text{ m}^2/\text{g}$) 相比, BCN ($96.8 \text{ m}^2/\text{g}$) 具有更大的比表面积和孔体积, 显著增加的比表面积和细碎的边缘结构非常有利于吸附和催化位点接触污染物, 从而提升光催化性能^[23-24].

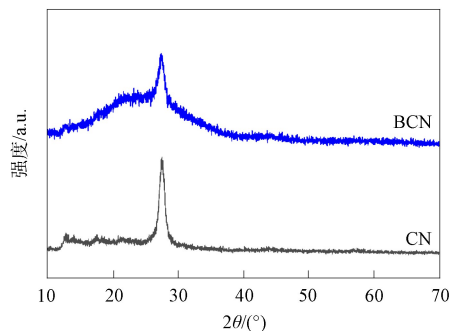


图 3 CN 和 BCN 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of CN and BCN

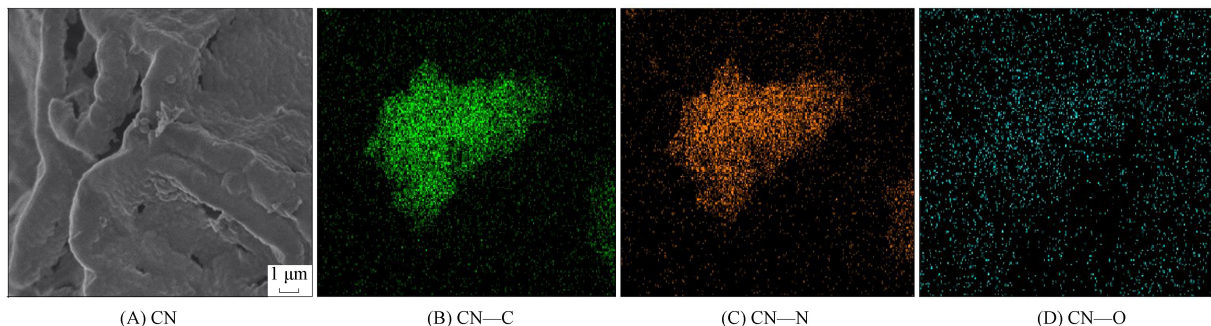


图 4 CN 的 SEM 照片和 EDS

Fig. 4 SEM image and EDS of CN

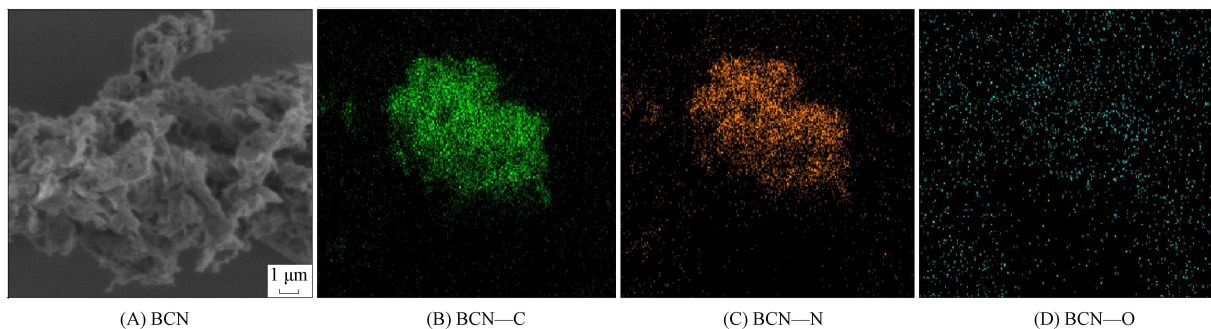


图 5 BCN 的 SEM 照片和 EDS

Fig. 5 SEM image and EDS of BCN

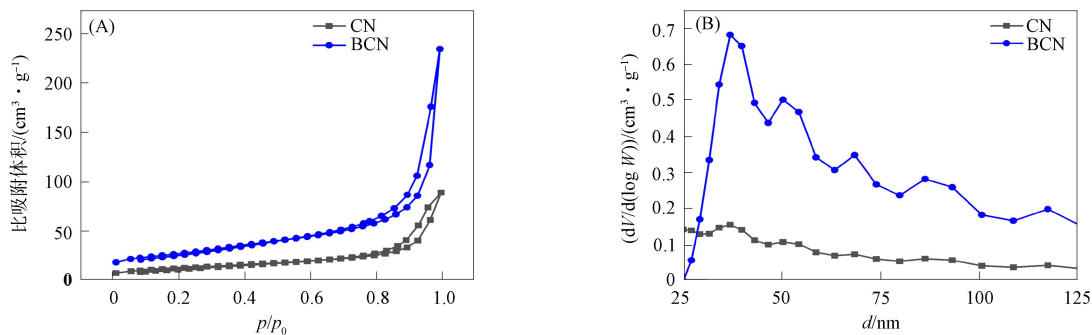


图 6 CN 和 BCN 的氮气吸附-解吸等温线(A)和孔体积(B)

Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (A) and pore volume (B) of CN and BCN

CN 和 BCN 的 Fourier 变换红外(FT-IR)光谱如图 7 所示. 由图 7 可见: 2 个样品在 $3\ 000 \sim 3\ 700 \text{ cm}^{-1}$ 内存在明显吸收, 对应—OH 和—NH₂ 的伸缩振动^[25]; 在 $1\ 250 \sim 1\ 750 \text{ cm}^{-1}$ 和 810 cm^{-1}

处的特征峰分别对应芳香 CN 杂环单元和三嗪单元的伸缩振动^[26]. 这些相似的 FT-IR 光谱表明, 引入二苯氨基脒未对 CN 的官能团产生明显影响.

2.2 光电性质

采用紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱仪测试材料的光吸收性能, 结果如图 8(A)所示. 由图 8(A)可见, 与 CN 相比, BCN 在可见光范围内的吸收明显增强^[27], 且整体吸收峰出现红移, 进一步表明加入二苯氨基脒有助于提高催化剂对可见光的吸收能力^[28]. 根据公式

$$A(h\nu - E_g)n/2 = \alpha h\nu$$

计算得到 CN 和 BCN 的带隙(E_g)如图 8(B)所示, 其值分别为 2.67, 2.17 eV. 由图 8(B)可见, 加入二苯氨基脒缩小了 E_g , 有利于电子从价带 VB 向导带 CB 跃迁, 促进了光催化反应. 由 Mott-Schottky 曲线(图 8(C))可见, CN 和 BCN 均为典型的 n 型半导体, 平带电位 E_f 分别为 -0.89, -0.77 eV(相对于 Ag/AgCl), 因此, CN 和 BCN 的 E_{CB} 分别为 -0.79, -0.67 eV(相对于 NHE). 根据

$$E_g = E_{VB} - E_{CB}$$

计算 CN 和 BCN 的 E_{VB} 分别为 1.88, 1.50 eV, CN 和 BCN 的能带如图 8(D)所示.

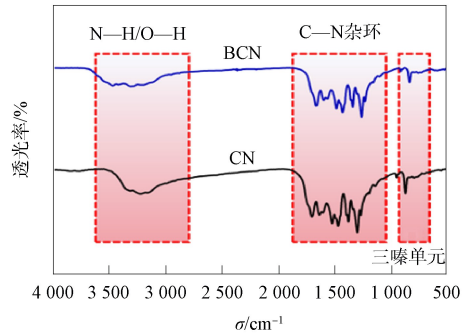


图 7 CN 和 BCN 的 FT-IR 光谱
Fig. 7 FT-IR spectra of CN and BCN

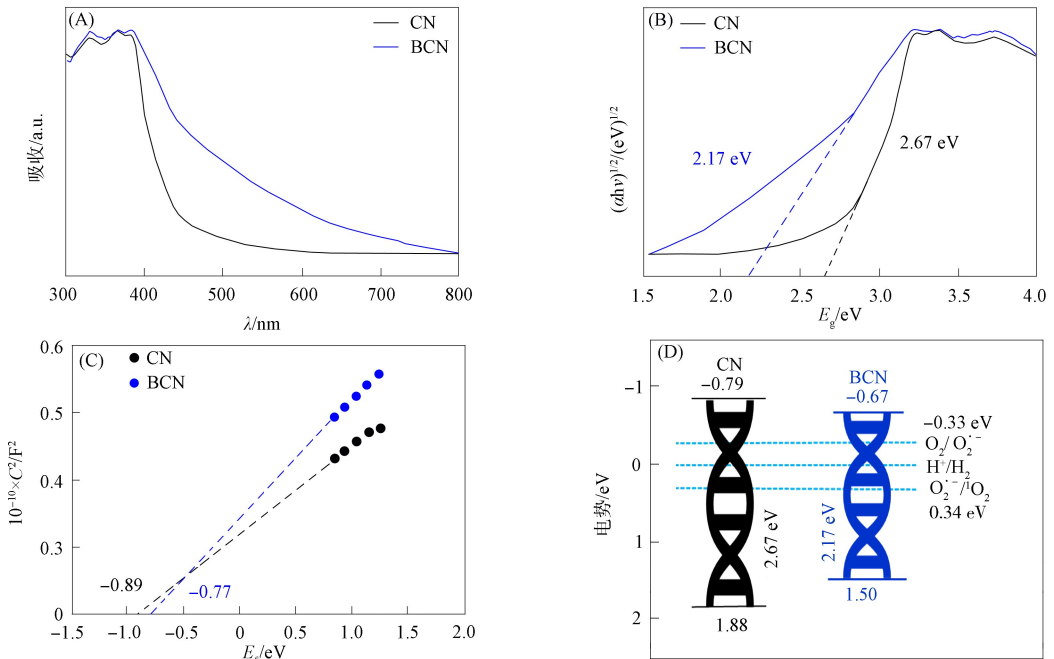


图 8 CN 和 BCN 的 UV-Vis DRS(A)、带隙(B)、Mott-Schottky 曲线(C)和能带结构(D)

Fig. 8 UV-Vis DRS (A), bandgap (B), Mott-Schottky curves (C) and energy band structure (D) of CN and BCN

通过光致发光光谱(PL)技术研究掺入二苯氨基脒对 CN 材料中载流子分离和迁移行为的影响. CN 和 BCN 的 PL 光谱如图 9 所示. 由图 9 可见, 掺杂二苯氨基脒后, BCN 样品的 PL 峰被明显猝灭, 同时在 520 nm 附近出现另一个明显的 PL 猝灭信号, 根据 UV-Vis DRS 结果和文献^[29]分析, 这可能是 $n-\pi^*$ 跃迁结果. 表明掺杂二苯氨基脒可有效抑制载流子复合, 同时产生新的电子跃迁模式. 为进一步证明上述观点, 将 CN 和 BCN 粉末和悬浮液在紫外-可见光下照射, 结果如图 10 所示. 由图 10 可见, 其结果与 PL 光谱结果一致, 说明与 CN 相比, BCN 粉末和悬浮液的 PL 明显较弱, 从而证实了其载体重组效率明显受到抑制.

CN 和 BCN 催化剂的电化学阻抗(ELS)光谱如图 11 所示, 其中 CN 和 BCN 的内阻分别为 36, 38 Ω ,

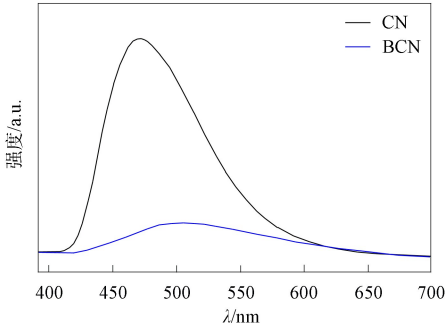


图 9 CN 和 BCN 的 PL 光谱

Fig. 9 PL spectra of CN and BCN

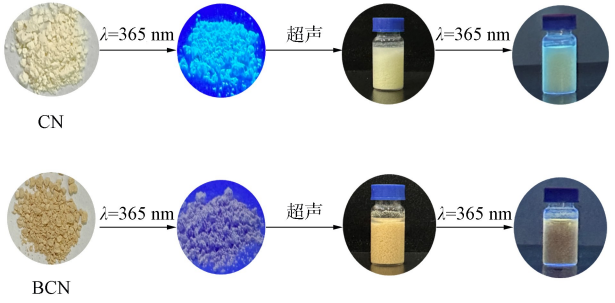


图 10 365 nm 光照下 CN 和 BCN 粉末和悬浮液的 PL 照片

Fig. 10 PL photographs of CN and BCN powder and suspension under 365 nm light irradiation

电阻分别为 358,20 Ω. 由图 11 可见, 与光降解的趋势一致, BCN 显著小于 CN 的电化学阻抗半径, 表明 BCN 具有更小的电化学阻抗, 进一步说明掺杂二苯氨基脒可有效降低电荷迁移阻抗, 促进电荷迁移^[30].

2.3 光催化性能

2.3.1 光降解 TC

为考察光催化剂对污染物的去除行为, 在可见光照射下, 测定 CN 和 BCN 对 TC 的降解性能, 结果如图 12 所示.

由图 12(A)可见, TC 的自降解作用可忽略不计, 在 100 min 内, CN 和 BCN 对 TC 的降解率分别为 53% 和 74%. 可见, 加入二苯氨基脒可显著提升 CN 对 TC 的光催化降解性能. 这可能归因于 BCN 具有更大的比表面积、更有效的电子空穴分离效率和更低的光生电子-空穴复合率. 由图 12(B)可见,

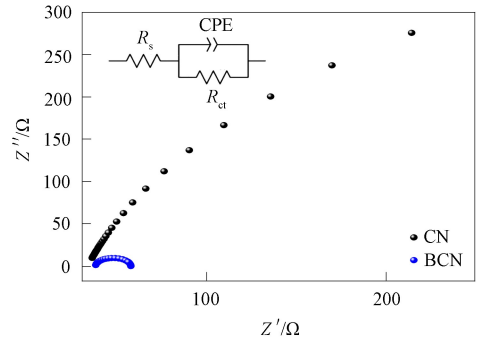


图 11 CN 和 BCN 的 EIS 光谱

Fig. 11 EIS spectra of CN and BCN

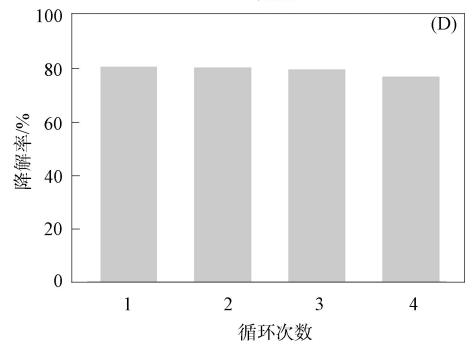
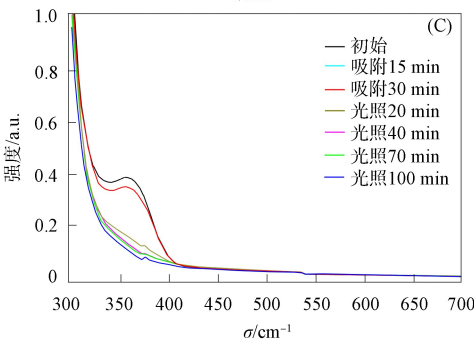
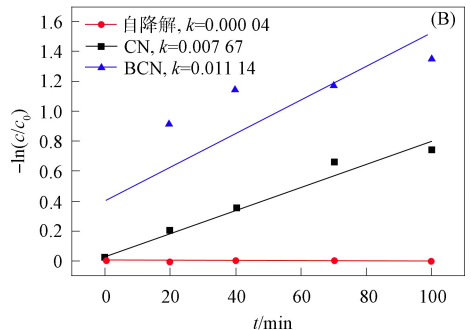
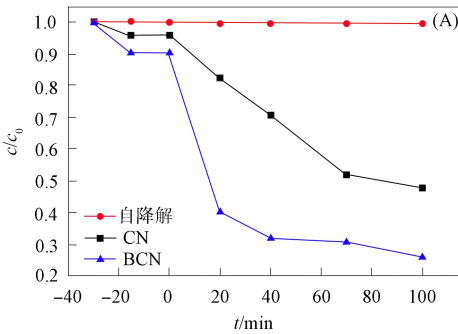


图 12 光催化剂的降解效果(A)、对应的降解速率(B)、BCN 降解 TC 过程的紫外-可见光谱(C)和循环实验(D)

Fig. 12 Degradation effect of photocatalysts (A), corresponding degradation rate (B),

UV-Vis spectra of degradation process of TC by BCN (C) and cyclic experiments (D)

BCN 约为 CN 降解速率常数 k 的 1.5 倍。由图 12(D)可见, 经 4 次循环后, BCN 对 TC 的降解率略降低, 这可能是循环回收过程中, 细小尺寸的催化剂损失所致, 表明 BCN 样品具有良好的稳定性和实用性。

2.3.2 活性物种

通过在反应过程中加入不同猝灭剂, 研究不同自由基对 BCN 光降解 TC 的影响, 结果如图 13 所示。与空白体系对比, 分别添加 *L*-AA, EDTA-2Na 和 IPA 用于猝灭 $O_2^{\cdot-}$, h^+ 和 $\cdot OH$ 。由图 13 可见, 添加猝灭剂后, BCN 光催化降解 TC 效果均明显受到抑制作用, 因此 $O_2^{\cdot-}$, $\cdot OH$ 和 h^+ 在 BCN 降解 TC 过程中均是主要活性物质, 其贡献顺序为 $h^+ > O_2^{\cdot-} > \cdot OH$ 。

2.3.3 光催化产氢

BCN 光催化剂的产氢速率和产氢量如图 14 所示。由图 14(A)可见, BCN 比纯 CN 有更高的光催化产氢性能, BCN 的光催化产氢速率为 $588.7 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$, 约为原 CN ($292.3 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$) 的 2.0 倍。由图 14(B)可见, 在相同时间内, BCN 均明显高于 CN 的析氢量。上述实验结果表明, 掺杂二苯氨基脒可显著提高 CN 的光催化性能。

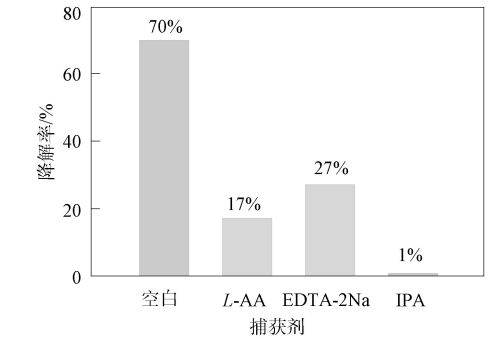
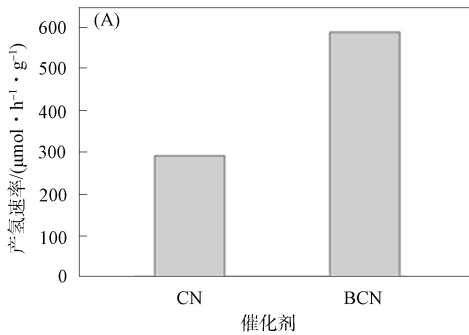


图 13 不同自由基对 BCN 光催化降解 TC 的影响

Fig. 13 Effect of different free radicals on photocatalytic degradation of TC by BCN

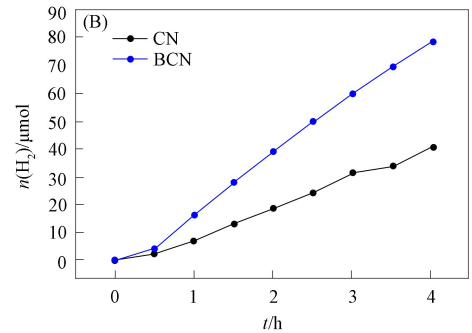


图 14 BCN 光催化剂的产氢速率(A)和产氢量(B)

Fig. 14 Hydrogen rate (A) and production (B) of BCN photocatalysts

2.4 光催化机理

光催化剂的产氢降解机理如图 15 所示。由图 15 可见, 掺杂二苯氨基脒后的 BCN 有更细碎的结构以及更小的带隙结构, 较窄的带隙和较大的比表面积共同促进了光生激子的分离和光生载流子的迁

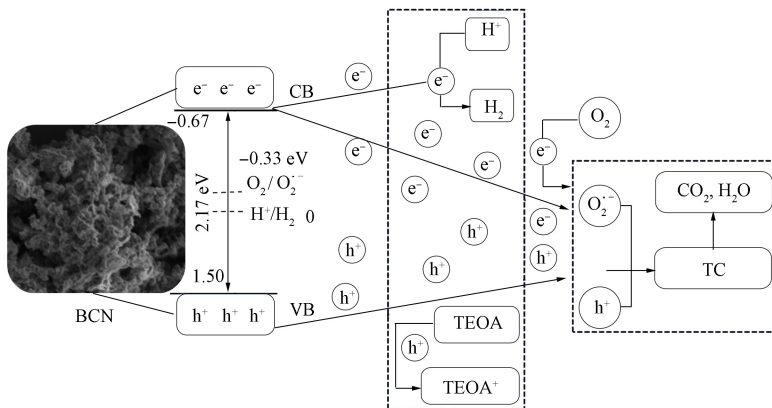


图 15 光催化剂的产氢降解机理

Fig. 15 Hydrogen production and degradation mechanism of photocatalyst

移,在可见光照射下,带负电的电子跃迁到导带(CB),还原水中的氢离子产生氧气,同时与大气中的氧气发生还原反应产生超氧自由基.带正电的空穴留在价带(VB)与活性氧共同促进了污染物 TC 的降解.

综上所述,本文以尿素为前驱体,制备了二苯氨基脒掺杂的新型 BCN 光催化剂.该 BCN 光催化剂具有较大的比表面积,提升了可见光吸收强度和吸收范围,明显改善了电荷行为.使得改性后的 CN 提供了更暴露的活性位点、更窄的带隙、更低的电化学迁移阻抗、更高的电子空穴分离效率和更低的载流子复合率.BCN 约为 CN 的光催化降解速率常数的 1.5 倍,产氢速率约为 2.0 倍.该研究为改性 CN 基光催化应用于氢能源生产和抗生素污染修复提供了新思路.

参 考 文 献

- [1] LIN J K, TIAN W J, GUAN Z Y, et al. Functional Carbon Nitride Materials in Photo-Fenton-Like Catalysis for Environmental Remediation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32: 2201743-1-2201743-31.
- [2] CHEN J B, KANG N X, FAN J J, et al. Carbon Nitride for Photocatalytic Water Splitting to Produce Hydrogen and Hydrogen Peroxide [J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 26: 101028-1-101028-16.
- [3] CHENG L, ZHANG H W, LI X, et al. Carbon-Graphitic Carbon Nitride Hybrids for Heterogeneous Photocatalysis [J]. *Small*, 2021, 17: 2005231-1-2005231-22.
- [4] 胡长朝,蔡露,李钰,等. $\text{NH}_2\text{-UiO-66/BiOBr/Bi}_2\text{S}_3$ 光催化剂的合成及其光催化性能 [J]. *西华大学学报(自然科学版)*, 2022, 41(4): 1-10. (HU C C, CAI L, LI Y, et al. Study on Synthesis and Photocatalytic Performance of $\text{NH}_2\text{-UiO-66/BiOBr/Bi}_2\text{S}_3$ Photocatalyst [J]. *Journal of Xihua University (Natural Science Edition)*, 2022, 41(4): 1-10.)
- [5] 许汐龙,方嘉,衣程程,等. 金属有机骨架材料吸附 CO_2 的研究进展 [J]. *西华大学学报(自然科学版)*, 2024, 43(2): 39-49. (XU X L, FANG J, YI C C, et al. Research Progress of CO_2 Adsorption Technology of Metal-Organic Frameworks Materials [J]. *Journal of Xihua University (Natural Science Edition)*, 2024, 43(2): 39-49.)
- [6] 宋志强,王玉高,张宇姝,等. 活性炭/金属有机骨架复合吸附材料的制备及其 CH_4/N_2 吸附分离性能研究 [J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(5): 163-175. (SONG Z Q, WANG Y G, ZHANG Y S, et al. Study on Preparation of Activated Carbon/Metal-Organic Frameworks Composite Adsorbent Materials and Their CH_4/N_2 Adsorption and Separation Performance [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(5): 163-175.)
- [7] 董双石,付绍珠,于洋,等. 还原氧化石墨烯复合方式对 Ag-TiO_2 基光电极电子传输性能的影响 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2020, 50(1): 234-242. (DONG S S, FU S Z, YU Y, et al. Effect of Reduced Graphene Oxide Composite Method on Electron Transport Performance of Ag-TiO_2 Based Photoelectrodes [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2020, 50(1): 234-242.)
- [8] XING Y, WANG X, HAO S, et al. Recent Advances in the Improvement of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Based Photocatalytic Materials [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32: 13-20.
- [9] ZHAO S, LIU Y P, WANG Y Y, et al. A Self-assembly Strategy to Synthesize Carbon Doped Carbon Nitride Microtubes with a Large π -Electron Conjugated System for Efficient H_2 Evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 447: 137436-1-137436-9.
- [10] TONG C, JING L Q, XIE M, et al. C—O Band Structure Modified Broad Spectral Response Carbon Nitride with Enhanced Electron Density in Photocatalytic Peroxymonosulfate Activation for Bisphenol Pollutants Removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 432: 128663-1-128663-17.
- [11] LI X B, KANG B B, DONG F, et al. Enhanced Photocatalytic Degradation and $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ Production Performance of S-PCN/ $\text{WO}_{2.72}$ S-Scheme Heterojunction with Appropriate Surface Oxygen Vacancies [J]. *Nano Energy*, 2021, 81: 105671-1-105671-11.
- [12] BAO H, WANG L, LI G, et al. Carrier Engineering of Carbon Nitride Boosts Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. *Carbon*, 2021, 179: 80-88.
- [13] HUO T T, BA G, DENG Q H, et al. A Dual Strategy for Synthesizing Carbon/Defect Comodified Polymeric Carbon Nitride Porous Nanotubes with Boosted Photocatalytic Hydrogen Evolution and Synchronous Contaminant Degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 287: 119995-1-119995-12.
- [14] LUO L, WANG K R, GONG Z Y, et al. Bridging-Nitrogen Defects Modified Graphitic Carbon Nitride Nanosheet

- for Boosted Photocatalytic Hydrogen Production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 27014-27025.
- [15] LI C M, ZHOU T X, YAN M, et al. Intramolecular π -Conjugated Channel Expansion Achieved by Doping Cross-Linked Dopants into Carbon Nitride Frameworks for Propelling Photocatalytic Hydrogen Evolution and Mechanism Insight [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9: 60-69.
- [16] YU Y, YAN W, GAO W Y, et al. Aromatic Ring Substituted g-C₃N₄ for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 17199-17203.
- [17] KIM H, GIM S, JEON T H, et al. Distorted Carbon Nitride Structure with Substituted Benzene Moieties for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activities [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 40360-40368.
- [18] CHEN Z H, LI S S, PENG Y N, et al. Tailoring Aromatic Ring-Terminated Edges of g-C₃N₄ Nanosheets for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution with Simultaneous Antibiotic Removal [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10: 5470-5479.
- [19] ZHOU C Y, HUANG D L, XU P, et al. Efficient Visible Light Driven Degradation of Sulfamethazine and Tetracycline by Salicylic Acid Modified Polymeric Carbon Nitride via Charge Transfer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1077-1086.
- [20] ZHOU T Y, SHI J M, LI G J, et al. Advancing $n\pi^*$ Electron Transition of Carbon Nitride via Distorted Structure and Nitrogen Heterocycle for Efficient Photodegradation: Performance, Mechanism and Toxicity Insight [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 632: 285-298.
- [21] ZHOU T Y, LI T T, HOU J Y, et al. Tailoring Boron Doped Intramolecular Donor-Acceptor Integrated Carbon Nitride Skeleton with Propelling Photocatalytic Activity and Mechanism Insight [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136643-1-136643-13.
- [22] SHI J M, TAI M, HOU J Y, et al. Intramolecular D-A Structure and $n\pi^*$ Transition Co-promoted Photodegradation Activity of Carbon Nitride: Performance, Mechanism and Toxicity Insight [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 141029-1-141029-14.
- [23] GAO X M, SHU C, ZHANG C, et al. Substituent Effect of Conjugated Microporous Polymers on the Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 2404-2411.
- [24] CHEN L, WANG Y X, CHENG S, et al. Nitrogen Defects/Boron Dopants Engineered Tubular Carbon Nitride for Efficient Tetracycline Hydrochloride Photodegradation and Hydrogen Evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 303: 120932-1-120932-9.
- [25] DONG H J, ZUO Y, XIAO M Y, et al. Limbic Inducted and Delocalized Effects of Diazole in Carbon Nitride Skeleton for Propelling Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 56273-56284.
- [26] DU J, LI S Y, DU Z, et al. Boron/Oxygen-Codoped Graphitic Carbon Nitride Nanomesh for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127114-1-127114-9.
- [27] WANG X, ZHAO Y N, TAN H Q, et al. Foamer-Derived Bulk Nitrogen Defects and Oxygen-Doped Porous Carbon Nitride with Greatly Extended Visible-Light Response and Efficient Photocatalytic Activity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 23866-23876.
- [28] FEI T, QIN C C, ZHANG Y W, et al. A 3D Peony-Like Sulfur-Doped Carbon Nitride Synthesized by Self-assembly for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 20481-20491.
- [29] ZHAO G G, LI B W, YANG X N, et al. Two Birds with One Stone: Engineering Polymeric Carbon Nitride with $n\pi^*$ Electronic Transition for Extending Light Absorption and Reducing Charge Recombination [J]. *Advanced Powder Materials*, 2023, 2: 100077-1-100077-8.
- [30] CHE H N, GAO X, CHEN J, et al. Iodide-Induced Fragmentation of Polymerized Hydrophilic Carbon Nitride for High-Performance Quasi-homogeneous Photocatalytic H₂O₂ Production [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60: 25546-25550.