

超薄 ZnIn₂S₄/质子化 g-C₃N₄ 二维异质结构中界面电子相互作用促进 CO₂ 光还原

殷钰淇¹, 叶雨龙¹, 王俊洁¹, 杨乐容¹, 丁 薇¹,
王兵冰¹, 陈志明², 刘亚子^{1,*}

(1. 南京师范大学 环境学院, 江苏 南京 210023; 2. 江苏科兴项目管理有限公司, 江苏 南京 210009)

摘要: 利用可再生的太阳能将 CO₂ 还原为高附加值的化学品和燃料, 对于缓解温室效应并实现碳中和具有重要意义。通过静电自组装策略, 在 pH=3 条件下将带负电的超薄 ZnIn₂S₄(ZIS) 纳米片与质子化带正电的 g-C₃N₄(pCN) 复合, 精准构建了具有 2D/2D 面对面构型的 ZnIn₂S₄/p-g-C₃N₄(ZIS/pCN) 异质结, 实现了对异质结界面的可控构筑。在无牺牲剂和贵金属助催化剂的条件下, 体积比为 5 : 3 的最佳复合材料 ZIS/pCN(5 : 3) 在气固反应中表现出显著增强的 CO₂ 还原本征活性, CO 和 CH₄ 生成速率分别达 14.72 μmol·g⁻¹·h⁻¹ 和 1.42 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 分别为 ZIS 的 10.2 倍和 7.5 倍, 并展现出较好的光稳定性。X 射线光电子能谱(XPS)及系列光电化学表征结果表明, 该异质结可拓宽可见光吸收范围, 并通过界面电子相互作用形成内建电场, 显著提升电荷分离效率与反应动力学, 为设计高效稳定的光催化 CO₂ 还原材料提供了可靠的界面工程方案。

关键词: 超薄质子化 g-C₃N₄; 静电自组装; 2D/2D 面对面异质结; 无牺牲剂; 气-固相 CO₂ 光还原

中图分类号: X51; X701 文献标识码: A

Interfacial Electron Interactions in Ultrathin ZnIn₂S₄/ Protonated g-C₃N₄ 2D Heterostructures for Enhanced CO₂ Photoreduction

YIN Yuqi¹, YE Yulong¹, WANG Junjie¹, YANG Lerong¹, DING Wei¹,
WANG Bingbing¹, CHEN Zhiming², LIU Yazhi^{1,*}

(1. College of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China; 2. Jiangsu Kexing Project Management Co., Ltd., Nanjing 210009, China)

Abstract: The utilization of renewable solar energy to convert CO₂ into high-value-added chemicals and fuels is of great significance for mitigating the greenhouse effect and achieving carbon neutrality. Although ZnIn₂S₄ (ZIS) is a promising photocatalyst for CO₂ reduction, its practical application is severely limited by rapid photogenerated carrier recombination and photocorrosion. Constructing heterojunctions with g-C₃N₄ (CN) is an effective strategy; however, conventional methods often result in poor interfacial contact and complex reaction systems. In this study, an electrostatic self-assembly strategy was employed to combine negatively charged ultrathin ZIS nanosheets with protonated, positively charged g-C₃N₄ (pCN) at pH 3, forming a ZnIn₂S₄/pCN (ZIS/pCN) heterojunction with a 2D/2D face-to-face configuration and enabling controllable interface engineering. Without the use of sacrificial agents or noble-metal cocatalysts, the optimal ZIS/pCN(5 : 3) composite exhibited

收稿日期: 2026-02-12

修回日期: 2026-04-20

接受日期: 2026-04-22

DOI: 10.20078/j.eep.20260410

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20251870); 江苏省高校基础科学(自然科学)研究重大资助项目(23KJA610005)

第一作者: 殷钰淇(2002—), 女, 重庆涪陵人, 硕士研究生, 主要研究方向为光催化 CO₂ 还原。E-mail: yuqiyan0802@163.com

*通讯作者: 刘亚子(1981—), 女, 江苏南通人, 副教授, 主要研究方向为基于环境功能材料的新污染物控制研究、太阳能驱动下的零碳能源转换技术等。E-mail: yazi.liu@njnu.edu.cn

significantly enhanced photocatalytic activity for CO₂ photoreduction in a gas-solid reaction system, achieving CO and CH₄ evolution rates of 14.72 and 1.42 μmol·g⁻¹·h⁻¹, respectively, which are 10.2 and 7.5 times higher than those of pure ZIS, along with good photostability. Among the composites, ZIS/pCN (5 : 3) also showed the highest CH₄ selectivity, indicating that the optimized 2D/2D heterojunction kinetically favors a multi-electron transfer pathway. This composite effectively addresses the intrinsic limitations of single-component materials, including severe charge recombination and active-site masking in ZIS, as well as the poor interfacial contact in conventional heterojunctions. Optical characterizations, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and photoelectrochemical analyses demonstrate that the heterojunction broadens visible-light absorption and establishes a built-in electric field through interfacial electron interactions. Upon light irradiation, both pCN and ZIS are excited to generate electron-hole pairs. Driven by the built-in electric field, charge carriers follow a possible S-scheme transfer pathway at the interface, in which high-energy electrons retained in the conduction band of pCN reduce CO₂ to CO and CH₄, while holes in the valence band of ZIS participate in water oxidation to supply protons for the reaction. The 2D/2D face-to-face configuration provides a large and intimate contact interface, serving as a continuous pathway for charge transfer and significantly reducing transport resistance. This unique heterostructure markedly enhances charge separation efficiency and reaction kinetics. This work provides a reliable interface engineering strategy for the design of efficient and stable photocatalysts for CO₂ reduction, highlighting the synergistic effects of precisely constructed heterojunctions in boosting photocatalytic performance.

Keywords: Ultrathin protonated g-C₃N₄; Electrostatic self-assembly; 2D/2D face-to-face heterojunction; No sacrificial agent; Gas-solid phase CO₂ photoreduction

0 引 言

将大气中过量的二氧化碳(CO₂)高效转化为高附加值的碳氢燃料,是应对全球气候变化与能源可持续性挑战的核心战略之一,也与我国碳达峰、碳中和目标高度契合。在此背景下,光催化CO₂还原技术因能够直接利用太阳能驱动反应、过程绿色温和,成为当前的研究前沿^[1]。该技术的实用化进程,从根本上依赖于开发出兼具高活性、高选择性与良好稳定性的半导体光催化剂。

在各种半导体催化剂中,硫铟锌(ZnIn₂S₄, ZIS)因宽光谱响应、合适的能带结构和丰富的活性位点而备受关注^[2-3]。ZIS的导带(CB)位置满足CO₂还原为CO/CH₄的热力学要求,因此对CO₂还原反应具有一定的催化活性^[4]。然而,近期研究表明,ZIS本征光催化效率受到以下关键因素的限制。(1)光生载流子严重复合:ZIS层间存在势垒,阻碍了载流子在层间的有效迁移^[5],同时ZIS晶体内部存在大量硫缺陷,这些缺陷充当复合中心,导致大多数光生载流子在未到达反应位点就已发生复合,以热能或荧光形式耗散,量子效率低^[6];(2)活性位点被掩盖:ZIS制备过程中,ZIS

纳米片在范德华力作用下发生堆叠,使活性位点被遮蔽,难以暴露于反应物中,降低了催化效率^[7];(3)光腐蚀导致的稳定性问题:在光照条件下,ZIS的光生空穴具有强氧化性,若未能及时被反应物或牺牲剂消耗,会氧化催化剂本身的S²⁻,破坏催化剂结构,导致催化活性迅速下降^[8-9]。为克服上述缺陷,构建异质结是有效的改性策略,其核心在于通过能带工程促进界面电荷分离,并可能协同优化反应路径。

在可供与ZIS耦合的半导体材料中,石墨相氮化碳(g-C₃N₄, CN)因来源丰富、制备简便、化学性质稳定以及具备可见光响应(带隙约2.7 eV)等特性而成为代表性材料^[10]。前期研究已证实,通过水热法、煅烧法或超声辅助法构建的ZnIn₂S₄/g-C₃N₄(ZIS/CN)复合材料,其光催化CO₂还原性能相较于单一组分均有显著提升^[11]。例如,Li等^[12]报道的S型异质结将CO产率提升至单一组分的数倍;Zhang等^[13]的研究则强调了引入硫空位对增强CO₂吸附与电荷分离的协同作用。然而,现有研究工作仍存在明显局限:(1)传统合成方法难以精确控制异质结界面的微观结构,水热法易导致氮化碳纳米片无序堆叠^[12],煅烧法高温处理易

引起氮化碳纳米片团聚和活性位点损失^[14], 超声辅助法难以实现均匀复合且界面结合力较弱, 导致界面接触不紧密、电荷传输阻力较大^[15]; (2) 为获得可观的产率, 多数研究依赖于水相体系或牺牲剂(如三乙醇胺、甲醇等)或贵金属助催化剂(如 Pt、Au), 该方法会掩盖异质结的本征活性, 并增加成本与实验复杂性^[13, 16]; (3) 针对气-固相无牺牲剂条件下的本征活性探究仍较为缺乏, 难以客观评价异质结界面结构对光催化性能的贡献^[11]。

针对上述问题, 本研究旨在通过精密的界面设计与可控的合成策略, 实现 ZIS/CN 异质结光催化剂性能的实质性突破。本研究采用静电自组合法, 利用超薄 ZIS 纳米片与质子化处理后的 p-g-C₃N₄(pCN) 在特定 pH 下的相反表面电荷, 驱动二者自发且紧密的复合, 构建界面接触的 2D/2D 面对面异质结, 以最大限度降低界面电荷传输势垒; 在无任何牺牲剂与贵金属助催化剂的条件下, 于气-固相体系中评估催化剂性能, 以揭示其本征活性; 并通过系统调控 ZIS 与 pCN 比例, 结合光谱与光电化学表征, 阐明异质结结构对光生载流子分离效率的调控机制。本研究为开发高效、稳定的光催化 CO₂ 还原材料提供了新的界面工程思路与坚实的实验依据。

1 实验材料与amp;方法

1.1 试剂与仪器

本研究所用试剂包括无水乙醇 C₂H₅OH (>99%)、超纯水、硫代乙酰胺(C₂H₅NS, 购自南京化学试剂股份有限公司)、氯化锌(ZnCl₂, 购自阿拉丁)、三氯化铟(InCl₃, 购自阿拉丁)、尿素(CO(NH₂)₂, 购自国药集团化学试剂有限公司)、盐酸(HCl, 购自国药集团化学试剂有限公司)、丙三醇(C₃H₈O₃, 购自国药集团化学试剂有限公司), 上述试剂均为分析纯。

本研究所用主要仪器包括马弗炉(KSL-1100X-S, 合肥科晶材料技术有限公司)、超纯水机(NURO-20T, 南京优普环保设备有限公司)、pH 计(PB-10, 南京安秀仪器设备有限公司)、数控超声波清洗器(KQ5200DE, 昆山市超声仪器有限公司)、磁力搅拌器(SN MS-3D, 上海尚普仪器有限公司)、电子分析天平(AUY220, 日本岛津公司(SHIMADZU))、离心机(PLS-SXE3000, 北京泊菲莱科技有限公司)、真空干燥箱(XMTD-8222, 江苏新浩洁实验仪器有限公司)、氙灯(PLS-SXE3000,

北京泊菲莱科技有限公司)、全自动在线微量气体分析系统(Labsolar 6A, 北京泊菲莱科技有限公司)、气相色谱仪(GC9790 II (PLF-01), 浙江福立分析仪器有限公司)。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 制备超薄 ZnIn₂S₄(ZIS) 纳米片

将 20 mL 丙三醇与 80 mL 超纯水加至锥形瓶中, 另配置 1.8 mol/L 盐酸溶液, 并将盐酸溶液滴加至锥形瓶中, 边加边搅拌, 调节混合溶液至 pH=2。在搅拌的条件下, 向锥形瓶中加入 2 mmol ZnCl₂、2 mmol InCl₃、8 mmol 硫代乙酰胺(TAA), 超声混合均匀。随后将锥形瓶放入油浴锅, 保持恒定转速, 加热至 80 °C 反应 2 h。冷却至室温后, 分别用超纯水和无水乙醇各洗 3 次沉淀物后, 置于真空干燥箱中, 60 °C 干燥 12 h, 制得 ZIS。

1.2.2 制备超薄质子化 g-C₃N₄(pCN)

取 20 g 尿素置于有盖坩埚中, 于马弗炉中升温至 550 °C 后煅烧 4 h, 然后冷却至室温, 制得块状多孔氮化碳(CN)。研磨后置于无盖坩埚中, 升温至 500 °C 保温 8 h, 冷却至室温后制得超薄 CN。称取 100 mg 超薄 CN 放入烧杯中, 加入 200 mL 盐酸溶液(1 mol/L)超声分散 1 h, 搅拌 2 h 后于真空泵抽滤洗涤直至滤液 pH=7, 放置于真空干燥箱中干燥, 制得 pCN。

1.2.3 制备超薄 ZnIn₂S₄/p-g-C₃N₄(ZIS/pCN)

取 100 mg ZIS 加至 200 mL 超纯水中, 超声分散 30 min 后用 1.8 mol/L 盐酸溶液调节 pH=3, 得到 0.5 mg/mL 混合溶液 a。同理, 将 100 mg pCN 加至 200 mL 超纯水, 超声分散 30 min 后用 1.8 mol/L 盐酸溶液调节 pH=3, 得到 0.5 mg/mL 混合溶液 b。然后各取 50 mL 溶液 a 于 3 个烧杯中, 分别向其中加入 10、30、50 mL 溶液 b, 搅拌后洗涤、抽滤并干燥, 制得 5 : 1、5 : 3 和 5 : 5 复合比例的 ZnIn₂S₄/p-g-C₃N₄ 复合光催化剂, 并命名为 ZIS/pCN (5 : 1)、ZIS/pCN (5 : 3) 和 ZIS/pCN (5 : 5)。

1.3 催化剂的表征

使用 Zetasizer Lab 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪, 测量材料的 Zeta 电位, 并以此为依据选择合成复合光催化剂的最佳 pH 条件。使用 D/max 2500/PC 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对催化剂的晶相组成与结构进行分析, 扫描范围 2θ 为 5°~90°, 测试靶材为铜靶, 扫描速率为 10(°)/min。使用 FEI Talos 200X 型透射电子显微镜对催化剂表面微观结构进行分析, 该表征方法的样品制备如下: 取少

量样品分散于无水乙醇中, 超声 10 min, 滴加至碳支持膜铜网并自然晾干, 测试得到透射电子显微镜图(TEM)和高分辨透射电子显微镜图(HRTEM)。使用美国 Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对催化剂样品表面元素组成和化学价态进行分析, 激发源为单色化 Al K α X 射线 ($h\nu = 1486.6$ eV), 用 Avantage 软件进行峰拟合, 测得的数据用 284.8 eV 处的 C 1s 峰为标准进行校正。使用型号为 Cary 5000 紫外可见分光光度计测定了紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱, 测试范围为 200~800 nm, 配备 Φ 60 mm 积分球, 以 BaSO₄ 为参比, 将粉末样品压实于样品池中。使用 F-7000 荧光分光光度计对催化剂进行稳态光致发光(PL)分析, 激发波长为 280 nm, 激发和发射狭缝宽度为 5 nm, 扫描速度为 240 nm/min。

1.4 光电化学测试

使用上海辰华电化学工作站(CHI660C)分析样品的 Mott-Schottky 曲线、电化学阻抗(EIS)、瞬态光电流响应(i-t)、线性扫描伏安(LSV)曲线和循环伏安(CV)曲线。电极片制备过程如下: 首先, 将 10 mg 样品分散于 200 μ L 乙醇和 40 μ L 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液中, 并超声 30 min。然后将混合溶液均匀涂抹在 1 cm \times 1 cm 的氟化氧化锡导电玻璃(FTO)上, 在 60 $^{\circ}$ C 下烘干, 制备成电极片。三电极反应体系由以下电极构成: 工作电极是负载催化剂的 FTO 片, Ag/AgCl 电极作为参比电极, Pt 电极作为对电极。将三电极浸入 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液(pH=7)中进行电化学测试。Mott-Schottky 测试频率为 1 kHz, 振幅为 10 mV, 电位范围为-1.0~1.0 V(vs. Ag/AgCl)。EIS 的频率范围为 0.01 Hz~1 000.00 kHz, 振幅为 5 mV, 在开路电位下测试。瞬态光电流响应测试使用 300 W 氙灯, 配备 AM 1.5 G 滤光片, 偏压为 0 V(vs. Ag/AgCl), 光暗周期为 20 s。LSV 和 CV 的扫描速率均为 10 mV/s, 电位范围均为-1.2~1.2 V(vs. Ag/AgCl)。

1.5 光催化 CO₂ 还原性能测试

光催化 CO₂ 还原使用光化学反应仪器 Labsolar 6A, 在体积为 370 mL 的封闭反应器中进行。将 10 mg 催化剂加至 1 mL H₂O 中, 超声分散均匀。然后将混合溶液滴涂在玻璃纤维膜上, 在 60 $^{\circ}$ C 下真空干燥 30 min。反应系统通过真空泵抽真空、CO₂ 吹扫置换空气后, 注入 80 kPa 的 CO₂(99.999%)作为反应气体。同时, 在反应器中

加入 1 mL 的 H₂O, 在光照射下产生水蒸气。300 W 氙灯作为反应器顶部的光源, 并通入循环冷凝水使反应温度保持在 25 $^{\circ}$ C。在反应过程中, 每隔 0.5 h 从反应器中自动抽取 0.6 mL 气体注入气相色谱仪(色谱柱为 TDX-01 碳分子筛填充柱)中进行定性定量分析。其中还原产物 H₂ 由内置热导检测器(TCD, $T=120$ $^{\circ}$ C)测得, CO、CH₄ 等还原产物由内置氢火焰离子化检测器(FID1, $T=160$ $^{\circ}$ C)测得。光催化还原的 CO 等气体的产率采用外标法计算。使用标准气体(CO、CH₄、H₂)建立校正曲线, 峰面积与浓度的线性相关系数 $R^2 > 0.999$ 。所有光催化 CO₂ 还原实验均在相同条件下独立重复 3 次, 图表中的误差棒即代表标准差。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌和结构

为探究特定 pH 下通过相反的表面电荷, 驱动 ZIS 和 pCN 二者自发、紧密地复合, 从而构建界面接触优异的 2D/2D 面对面异质结, 分别在不同 pH 条件下对 CN、pCN 以及 ZIS 进行 Zeta 电位测试。通常情况下, CN 带负电, 与同样带负电的 ZIS 互相排斥^[17]。因此本研究在酸性条件下将 CN 质子化, 使其转变为 pCN 而带正电, 利用静电吸引合成 ZIS/pCN 复合材料(图 1(a))。从图 1(b)可知, 在 pH=3 时, pCN 带正电, ZIS 带负电, 且二者电位差较大, 最适合进行静电自组装。

为了揭示光催化剂的形貌与结构并解释 ZIS/pCN 复合材料优异的光催化性能的原因, 对 ZIS、pCN 以及 ZIS/pCN 进行系列表征。图 1(c)是 ZIS、pCN 和不同 pCN 含量的 ZIS/pCN 的 XRD 谱图。ZIS 的 XRD 图谱呈现 3 个峰, 与标准卡片(ZIS JCPDS NO.65-2023)对比后发现, ZIS 在 21.6 $^{\circ}$ 、27.7 $^{\circ}$ 和 47.2 $^{\circ}$ 的特征衍射峰对应于六方晶体结构的(006)、(102)和(110)晶面^[18]。pCN 的 XRD 图谱在 27.5 $^{\circ}$ 附近的特征衍射峰为 CN 由共轭芳香族体系的层间堆积产生的(002)晶面^[19]。ZIS/pCN 的 XRD 谱图中显示出 ZIS 和 pCN 特征衍射峰, 表明二者复合成功。ZIS/pCN 对应于 pCN 相似衍射峰未发生明显偏移现象, 但峰强度降低了, 可能是 pCN 被分散, 从而减少了三嗪单元层间周期性的相关长度^[20]。对于 ZIS/pCN 在 27.6 $^{\circ}$ 处的特征衍射峰属于 pCN(002)反射峰和 ZIS(102)反射峰的重叠, 该特征衍射峰强度随着 pCN 投加量的增加而逐渐增强。该图中未发现其他杂峰, 表明

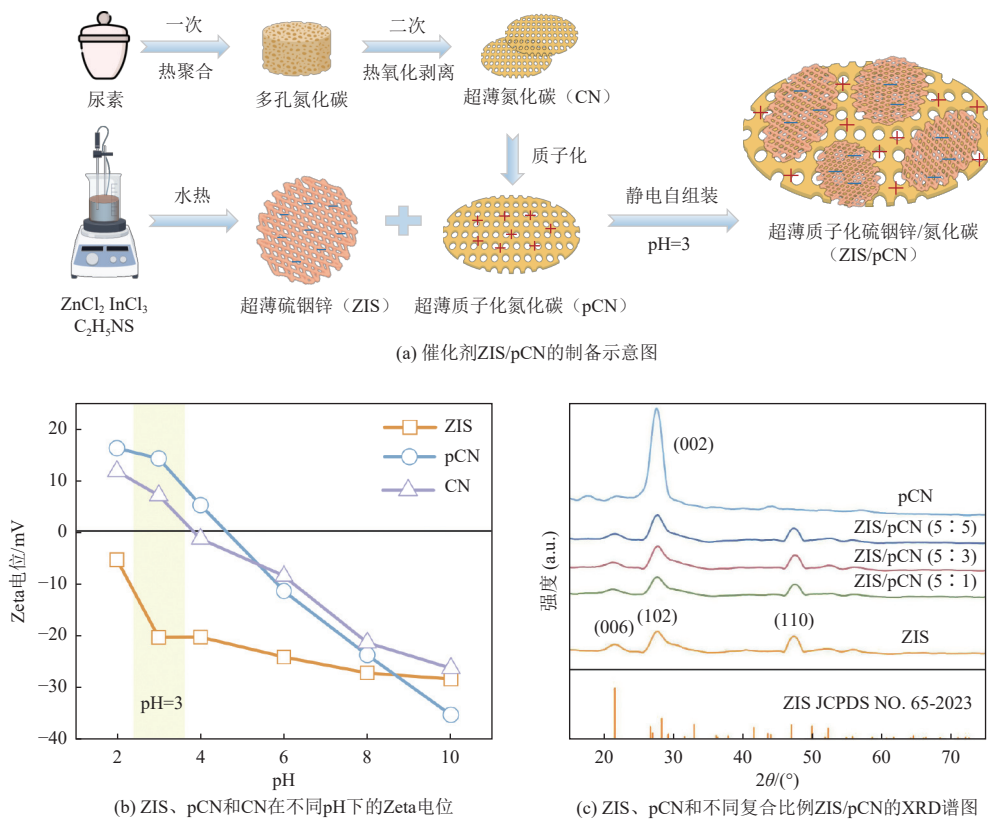


图 1 ZIS、pCN 和 ZIS/pCN 的制备示意图、Zeta 电位和 XRD 图谱

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation, Zeta potential, and XRD patterns of ZIS, pCN, and ZIS/pCN

ZIS/pCN 复合材料中没有杂质产生并且化学稳定性高,表明通过静电自组合法成功合成了 ZIS/pCN。

通过 TEM 对 ZIS、pCN 和 ZIS/pCN(5 : 3) 的形貌和微观结构进行表征。图 2(a) 为 ZIS、pCN 和 ZIS/pCN(5 : 3) 的 TEM 图像。ZIS 呈超薄片状结构; pCN 为超薄层状结构,相较于块状氮化碳具有更高的比表面积,可提供更大的接触界面,有利于电荷在相邻材料间迁移,是构建异质结构的良好载体; ZIS/pCN(5 : 3) 由上述 2 种纳米片堆叠而成,表明复合过程中 ZIS 和 pCN 的形态得以保持, ZIS 通过静电自组装紧密固定在层状 pCN 上。图 2(b) 为相应催化剂的高分辨 TEM 图像。其中, ZIS 的晶格间距为 0.321 nm,对应其六方晶体结构的(102)晶面^[21],表明成功制备 ZIS。在 ZIS/pCN(5 : 3) TEM 图像中,除同样可见该晶格间距,还能清晰观察 2D/2D 异质结的界面。这种面对面的紧密接触结构可缩短光生载流子的迁移距离,显著提高电荷分离与迁移效率,从而增强复合材料的光催化活性。图 2(c) 为 ZIS/pCN(5 : 3) 的 EDS 元素映射图像。C、N、Zn、In、S 元素共存且均匀分布,进一步证明复合材料的成功制备。

为分析所制备材料的表面成分、电子结构等,

研究异质结之间可能的电荷转移路径,对 pCN、ZIS 和 ZIS/pCN(5 : 3) 进行 XPS 表征分析。图 3(a) 表明 pCN 中存在 C、N、O 元素, ZIS 中存在 Zn、In、S 元素, ZIS/pCN(5 : 3) 纳米复合材料中存在 C、N、O、Zn、In 和 S 元素。图 3(b) 的 C 1s 谱图中, pCN 在 284.80、286.50 和 288.21 eV 处的特征峰,分别归因于石墨碳的 C—C/C=C、N—C 和 =NC—NH_x^[22]。此外, ZIS/pCN(5 : 3) 中 C—C/C=C 这类无定形碳的峰面积显著增加,可能是因为 ZIS 和 pCN 均为超薄二维纳米片,二者复合形成的 2D/2D 面对面异质结构具有更高的比表面积,为不定形碳的物理吸附提供了更多活性位点^[23–24]。ZIS/pCN(5 : 3) N 1s XPS 图谱显示(图 3(c)), 398.78、400.57 和 404.39 eV 处的特征峰分别归因于 sp² 杂化氮原子(C=N—C)、三配位的 N—(C)₃ 和氧化氮^[25]。与 ZIS 复合后, ZIS/pCN(5 : 3) 中 N—C=N 键、C—NH_x、N—(C)₃ 和氧化氮相关峰均向高结合能方向移动,表明化学键周围电子密度降低。图 3(d) 的 Zn 2p XPS 谱图中, ZIS 的 Zn 2p 轨道自旋分裂为 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2}, 分别位于 1 022.15 eV 和 1 045.24 eV, 证实 Zn 元素的价态为 +2^[26]。图 3(e) 的 In 3d XPS 谱图中,

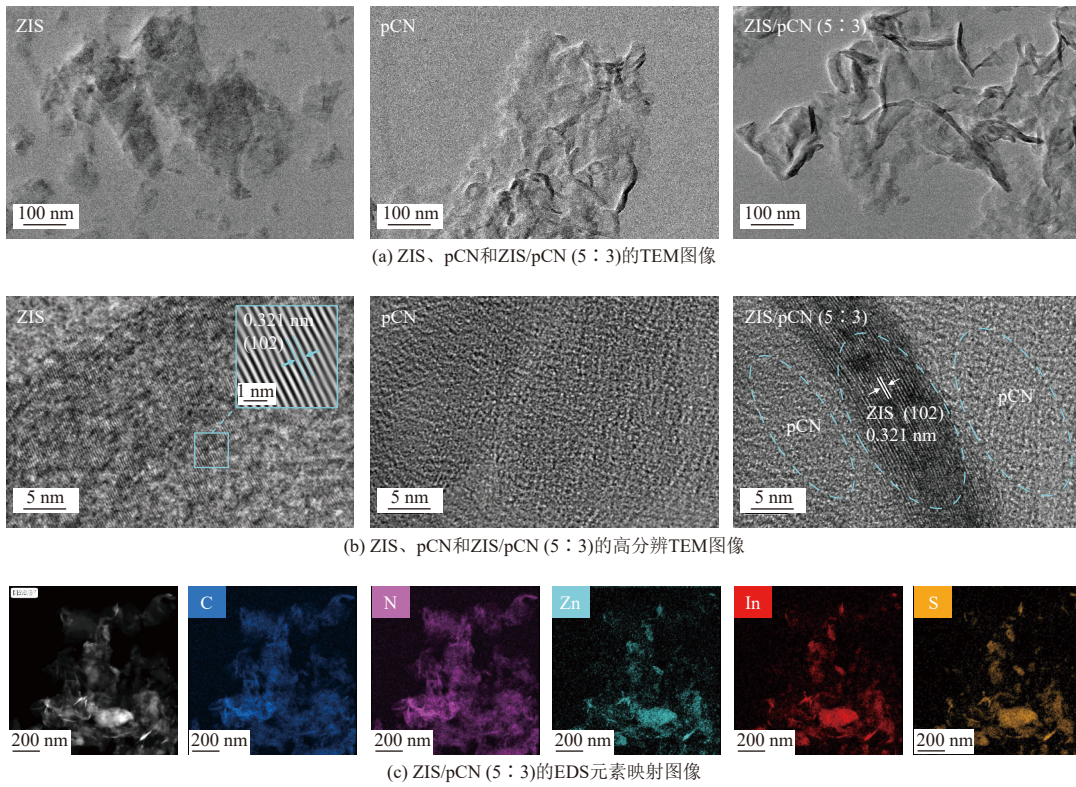


图2 ZIS、pCN和ZIS/pCN(5:3)的TEM、高分辨TEM和EDS元素映射图像

Fig. 2 TEM images, high-resolution TEM images, and EDS elemental mapping images of ZIS, pCN, and ZIS/pCN (5:3)

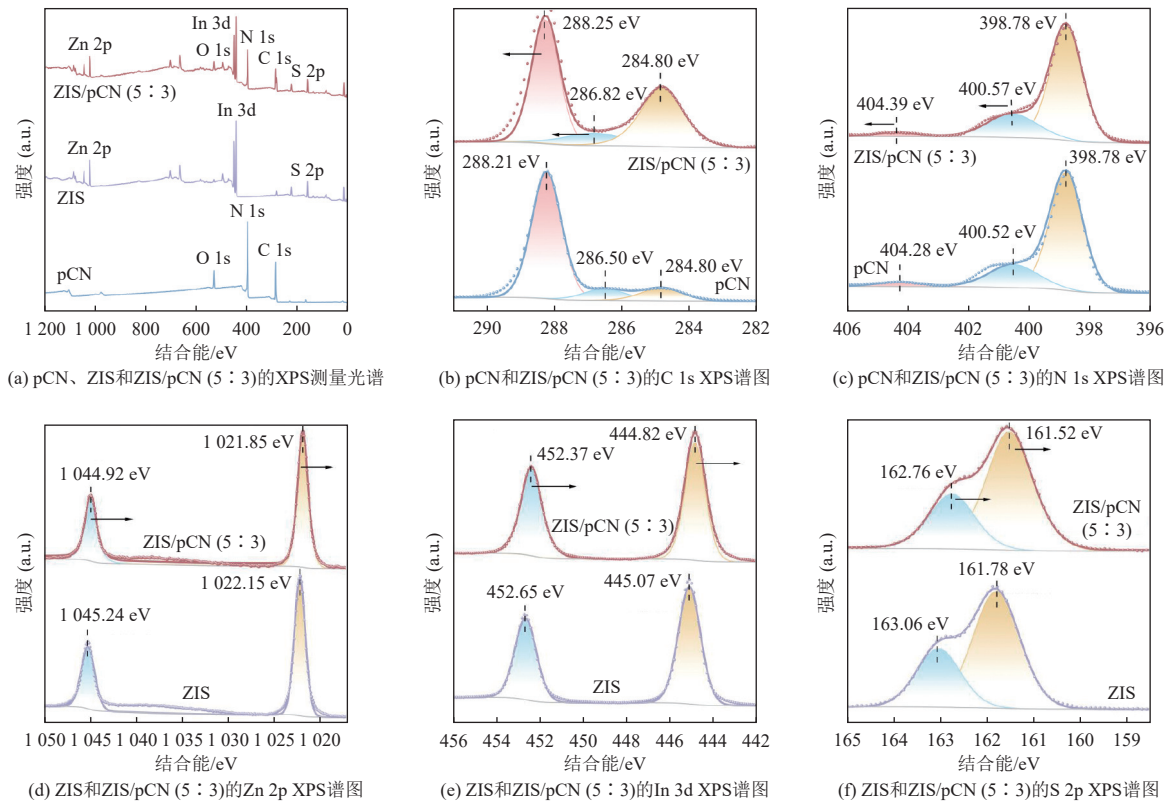


图3 pCN、ZIS和ZIS/pCN(5:3)的XPS图谱

Fig. 3 XPS spectra of pCN, ZIS, and ZIS/pCN (5:3)

ZIS 的 In 3d 轨道分裂为 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 2 个峰, 分别位于 445.07 eV 和 452.65 eV, 表明 In 的价态为 +3^[27]。图 3(f) ZIS 的 S 2p 谱图中, 可以分峰为 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 分别位于 161.78 eV 和 163.06 eV, 表明 S 元素以 S^{2-} 形式存在^[28]。从图 3(d)~(f) 可以看出, 与纯 ZIS 相比, ZIS/pCN(5 : 3) 的峰强度未发生明显变化, 但均出现了不同程度的峰位移。ZIS/pCN(5 : 3) 的 Zn 2p 谱图在 1 021.85 eV 和 1 044.92 eV 处的特征峰、In 3d 谱图在 444.82 eV 和 452.37 eV 处的特征峰、S 2p 谱图在 161.52 eV 和 162.76 eV 处的特征峰, 均向低结合能方向移动, 表明 ZIS 电子密度增加。上述现象表明, 当 ZIS 与 pCN 复合后, pCN 部分电子转移到 ZIS。同时, 峰位移的现象也证明了 pCN 与 ZIS 之间存在较强的电子相互作用。XPS 结果证实了 pCN 与 ZIS 之间存在强烈的界面耦合作用, 这种作用能促进光生载流子的分离与迁移, 从而进一步提升 ZIS/pCN(5 : 3) 的光催化性能。

2.2 光电化学性质

光催化剂的光吸收性能对其反应活性具有重要影响, 本研究利用紫外-可见漫反射光谱分析其光吸收特性(图 4(a))。根据 Kubelka-Munk 方程计算各催化剂的禁带宽度, 由图 4(b) 可知 pCN 的吸收范围从紫外光到可见光(420 nm), 禁带宽度为 2.78 eV。ZIS 的吸收边缘达到 570 nm, 可见

光吸收范围较宽, 禁带宽度为 2.57 eV。ZIS/pCN(5 : 1)、ZIS/pCN(5 : 3) 和 ZIS/pCN(5 : 5) 的禁带宽度分别为 2.54、2.52 和 2.53 eV, 均低于 ZIS 和 pCN。这表明 ZIS 与 pCN 复合后, 二者之间的界面耦合作用导致能带结构的重新排列, 形成了更窄的带隙, 从而拓展了可见光吸收范围。其中, ZIS/pCN(5 : 3) 的禁带宽度最窄, 这与其最优的界面接触状态密切相关。与 pCN 相比, ZIS/pCN 复合材料的吸收边发生红移, 显示出较宽的可见光吸收范围, 这表明 ZIS/pCN 复合材料可以吸收更多可见光并缩短了载流子迁移距离, 从而提高复合材料的光催化性能。通过稳态光致发光(PL)光谱测试表征 ZIS 与 ZIS/pCN(5 : 3) 的光生电子-空穴对的分离、迁移和复合性能。一般而言, 催化剂的 PL 峰峰高越低, 其光生电荷载流子的分离效率越高^[29]。ZIS/pCN(5 : 3) 的 PL 峰远低于 ZIS(图 4(c)), 表明其光生电子-空穴对的复合受到了显著抑制。这一结果得益于 ZIS 与 pCN 形成的 2D/2D 面对面异质结: 2 种超薄纳米片通过静电自组装实现紧密的面对面接触, 形成了大面积的异质界面。这种结构极大地缩短了光生载流子从体相迁移至界面的距离^[30], 同时界面处形成的强电子相互作用提供了高效的载流子分离通道, 从而有效抑制了电子-空穴对的复合。

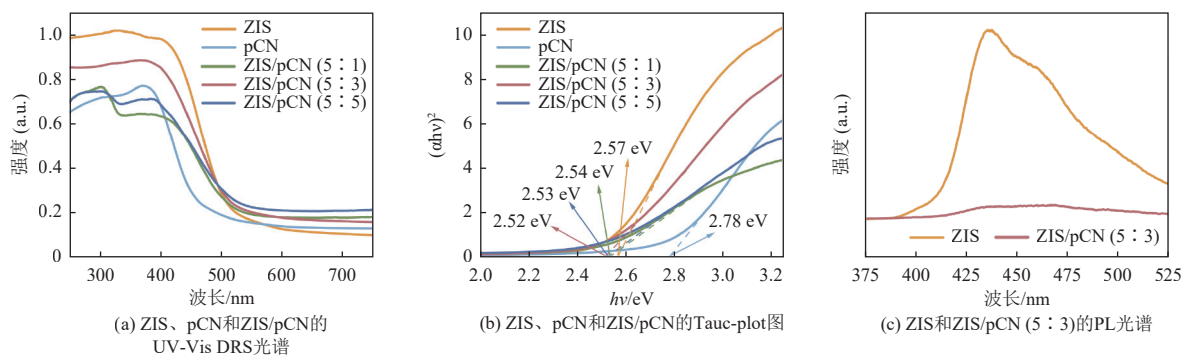


图 4 ZIS、pCN 和 ZIS/pCN 的光化学性质

Fig. 4 Photochemical properties of ZIS, pCN, and ZIS/pCN

催化剂的电子传输特性与界面反应动力学对其催化性能具有关键影响, 本研究通过 Mott-Schottky 曲线、电化学阻抗谱、瞬态光电流响应、线性扫描伏安法和循环伏安法表征了催化剂的电化学性质。通过 Mott-Schottky 曲线测定了 ZIS 和 pCN 的平带电位(E_f)。图 5(a) 中, 将 Ag/AgCl 电极作为参比电极, ZIS、pCN 的 E_f 分别为 0.06 V 和

-0.41 V。将饱和氯化银电极(Ag/AgCl)与一般氢电极(NHE)进行换算, 计算得 ZIS 和 pCN 的 CB 电位分别为 -0.043 V 和 -0.513 V(vs. NHE)。EIS 常用于评估催化剂的界面电荷传输速率^[31]。图 5(b) 中, ZIS/pCN(5 : 3) 的半圆弧半径最小, 表明其具有最小的电荷转移阻力。这归因于 2D/2D 面对面异质结提供了连续、紧密的电子传输通道, 显著

降低了界面电荷传输势垒,从而促进了光生电子的高效迁移。瞬态光电流响应测试可以反映载流子的迁移动力学特征和分离效率^[32]。图 5(c)中,相较于 ZIS 以及其他比例的复合材料, ZIS/pCN (5 : 3) 的光电流响应最高,进一步证明了 2D/2D 面对面异质结对载流子分离的积极作用。采用 LSV 评估不同催化剂的本征催化活性。图 5(d)中, ZIS/pCN (5 : 3) 显示出高活性,表现为达到一定电流密度(j)时所需电压最低。对 LSV 曲线进行 Tafel 拟合,得到电流密度对数与过电位的线性关系斜率,称为 Tafel 斜率。图 5(e)中, ZIS/pCN (5 : 3) 的 Tafel 斜率最小,为 $140.4 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$,表明其仅需最小的过电位即可达到一定的电流密度,反映出最快的界面反应动力学过程。这得益于

2D/2D 面对面异质结提供的丰富活性位点和高效的电荷传输。通过分析 CV 曲线可以获得催化剂的氧化还原特性。图 5(f)中, ZIS/pCN (5 : 3) 的氧化还原峰电流最大,且其还原峰电位最正,为 -0.06 V (vs. Ag/AgCl)。这表明该催化剂具有最强的还原能力,光生电子利用率高,从而最大程度促进光催化 CO_2 还原。同时, ZIS/pCN (5 : 3) 的峰面积最大,表明催化剂表面活性物质的量最多。此外,图 5(f)中出现的多对氧化还原峰,归因于 ZIS 本征的多步氧化还原行为^[33]、pCN 表面官能团的电化学活性^[34]及异质界面协同效应^[35]的共同作用,体现了复合材料丰富的电子转移路径与活性位点特征。

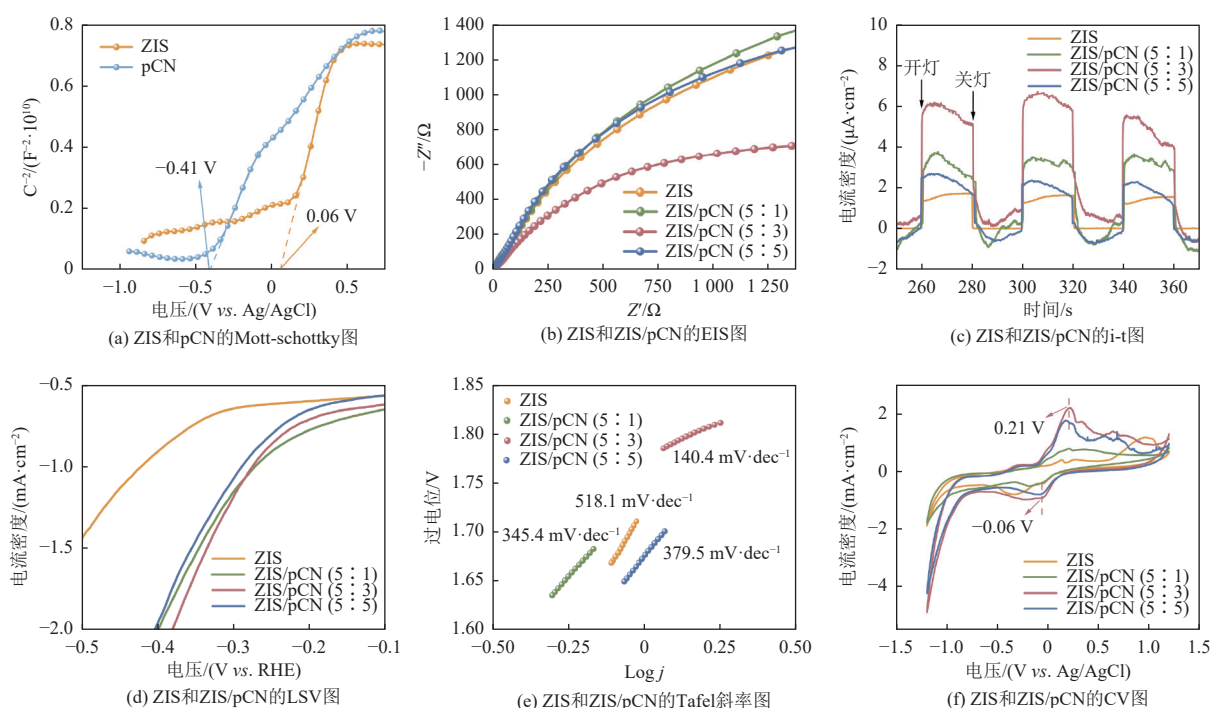


图 5 ZIS、pCN 和 ZIS/pCN 的电化学性质

Fig. 5 Electrochemical properties of ZIS, pCN, and ZIS/pCN

活性位点的暴露是增强反应动力学的关键因素^[36],为进一步验证催化剂的活性位点数量,通过测定催化剂的双层电容(C_{dl})估算电化学活性面积(ECSA)^[37]。图 6(a)~(d)为 ZIS 和 ZIS/pCN 复合材料在 40、80、120、160、200 mV/s 扫速下的 CV 曲线。一般而言,随着扫速增大,电势变化越快,电流密度越大, CV 曲线面积增大。在图 6(e)中, ZIS、ZIS/pCN (5 : 1)、ZIS/pCN (5 : 3) 和 ZIS/pCN (5 : 5) 的 C_{dl} 分别为 27.1、28.5、32.8、27.4 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。ZIS/pCN (5 : 3) 的 C_{dl} 值最大,表明其具有最多的活

性位点。ZIS/pCN (5 : 5) 的 C_{dl} 值低于 ZIS/pCN (5 : 3),表明过量 pCN 并未增加复合材料的活性位点数量,反而导致整体活性位点数量下降,推断过量的 pCN 占据了 ZIS 的表面活性位点,从而使光催化 CO_2 还原活性下降。

2.3 光催化 CO_2 还原性能

对各催化剂在无牺牲剂的气固体系下进行了模拟太阳光光催化 CO_2 还原测试(图 7)。由图 7(a) (b)可知, ZIS/pCN (5 : 3) 的光催化 CO_2 还原性能最佳, CH_4 和 CO 的平均产率分别为 $1.42 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、

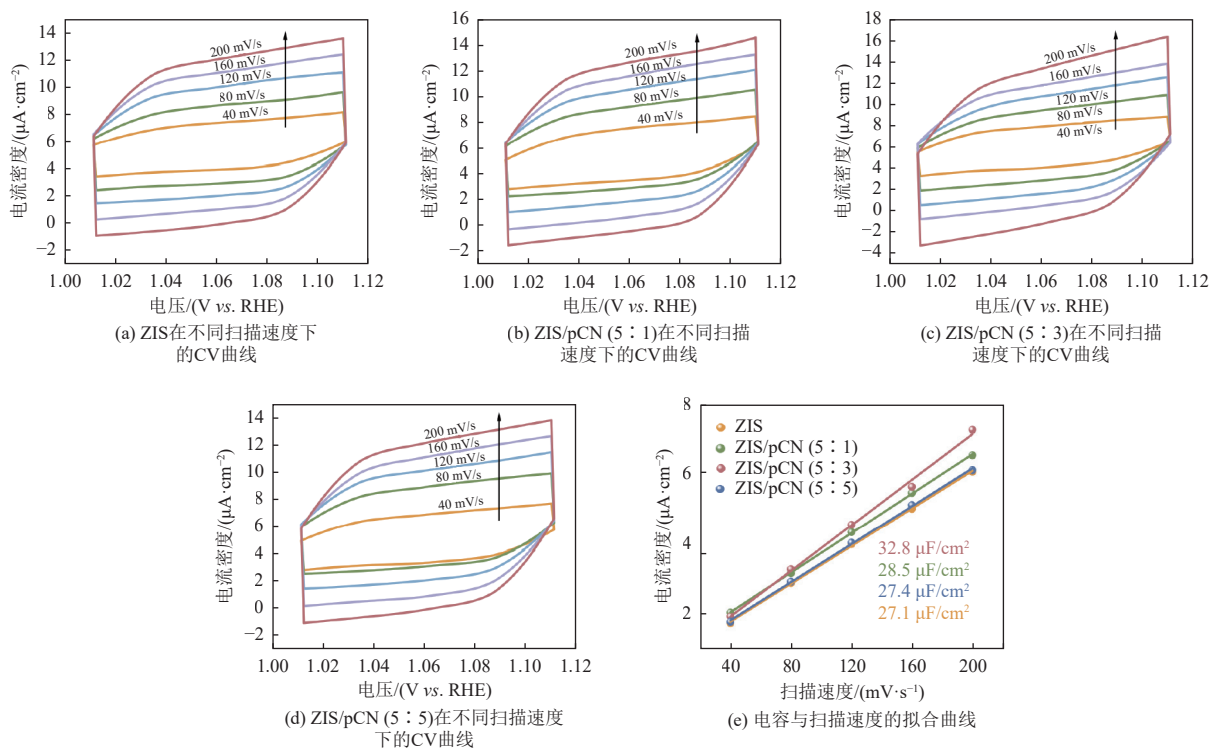


图 6 ZIS 和 ZIS/pCN 的电化学活性面积

Fig. 6 Electrochemical active surface areas of ZIS and ZIS/pCN

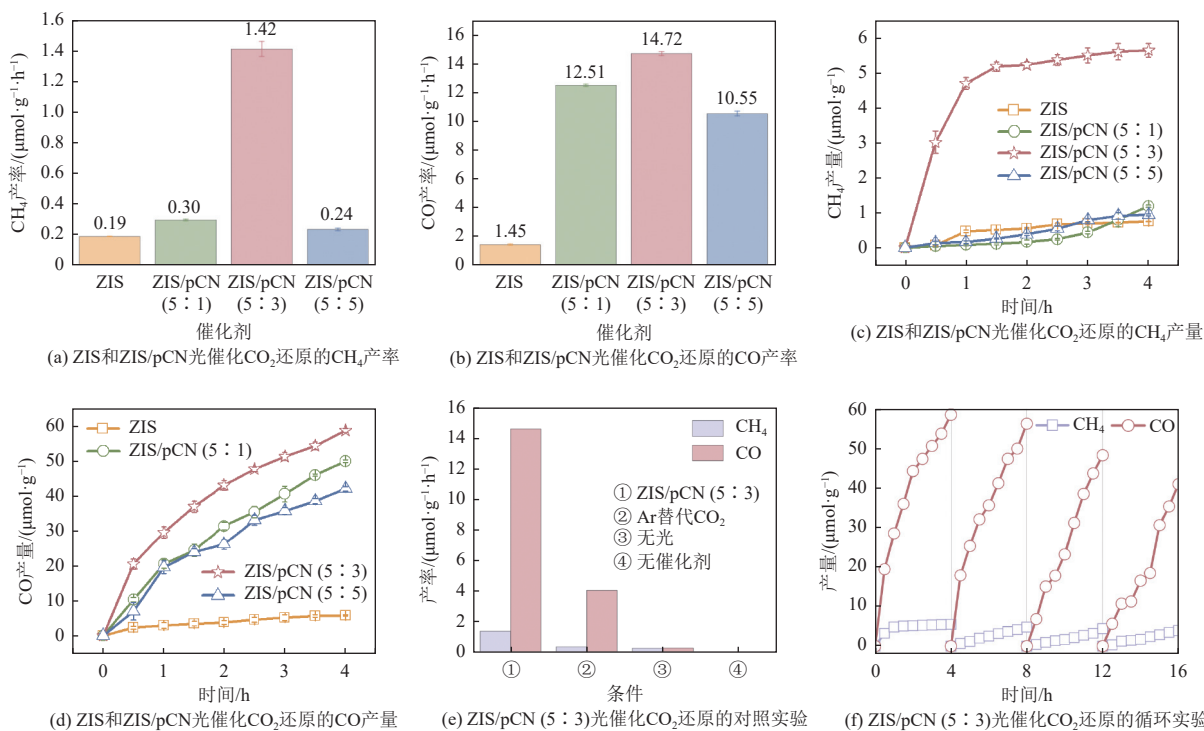


图 7 ZIS 和 ZIS/pCN 的光催化 CO₂ 还原性能

Fig. 7 Photocatalytic CO₂ reduction performance of ZIS and ZIS/pCN

14.72 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 分别是 ZIS 的 10.2 倍、7.5 倍, 其 CO 的选择性为 91.23%。由图 7(c) (d) 可知, ZIS 和 ZIS/pCN 复合材料光催化 CO₂ 生成 CH₄、CO 的产量随着时间的增加而增加。反应 4 h 后,

ZIS、ZIS/pCN(5 : 1)、ZIS/pCN(5 : 3) 和 ZIS/pCN(5 : 5) 对应的 CO 产量分别达到 5.80、50.06、58.87、42.21 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可知, ZIS 与 pCN 复合后其产物产量与 CO 选择性均有不同程度的提

高,其中不同比例 ZIS/pCN 的选择性表现出一定差异(表 1)。在 3 种复合材料中,虽然 ZIS/pCN (5 : 3)贡献了最高的 CH₄ 和 CO 产量,但是其 CO 选择性反而最低,说明最佳比例的 2D/2D 面对面异质结在动力学上更有利于发生多电子转移路径(CH₄ 的 8e⁻转移)。此外,过量的 pCN 会相对降低复合材料的光催化活性,减少 CO 和 CH₄ 的生成,这可能是由于过量 pCN 的引入占据了 ZIS 的表面活性位点,这与 ECSA 测试结果一致。

表 1 ZIS 和 ZIS/pCN 的 CO 选择性及标准偏差

Table 1 CO selectivity and standard deviations of ZIS and ZIS/pCN

材料	y/%
ZIS	88.50 ± 0.37
ZIS/pCN(5 : 1)	97.68 ± 0.03
ZIS/pCN(5 : 3)	91.23 ± 0.20
ZIS/pCN(5 : 5)	97.82 ± 0.11

注: y 为 CO 选择性, $y = n(\text{CO}) / [n(\text{CO}) + n(\text{CH}_4)] \times 100\%$, n 为产物物质的量, mol。

在光催化 CO₂ 还原过程中,光催化剂本身可能分解,产生 CO、CH₄ 或其他产物^[38-39]。为了验证检测到的含碳产物来源于反应气氛的 CO₂, 进行系列的对照实验(图 7(e))。其他实验条件不变的情况下,当用 Ar 替代 CO₂ 时,CO 产率下降至 4.06 μmol·g⁻¹·h⁻¹,说明 pCN 在光照下存在一定的自分解^[22],pCN 自分解产 CO 占 ZIS/pCN (5 : 3) 光催化 CO₂ 还原为 CO 的比例为 28%,含碳产物

的碳源主要来自 CO₂^[40-41]。此外,在没有光催化剂的情况下,没有检测到产物,排除了其他来源污染的可能性。通过循环实验评估 ZIS/pCN(5 : 3) 的稳定性。由图 7(f)可知,在连续反应 3 次循环后,ZIS/pCN(5 : 3) 光催化 CO₂ 生成 CH₄ 的产量下降 28.6%,CO 产量下降 30%。这与 pCN 的自分解有关,尽管存在一定的活性衰减,但催化剂在 3 次循环后仍保持了可重复使用的性能。以上结果均证实了 ZIS/pCN 作为光催化剂的可靠性。

2.4 光催化 CO₂ 还原机制

基于材料表征结果与实验数据分析,提出 ZIS/pCN 光催化 CO₂ 还原可能的机制。pCN 具有更高的费米能级,接触时电子自发从 pCN 迁移至 ZIS,形成从 pCN 指向 ZIS 的内建电场,导致 pCN 表面电子耗尽、ZIS 表面电子积累,进而引发 pCN 能带向上弯曲与 ZIS 能带向下弯曲。这种能带弯曲结构既保障光生电子的供给与输运,又抑制电子-空穴复合。光照下 pCN 与 ZIS 被激发产生光生电子-空穴对,在内建电场驱动下 ZIS 导带上的光生电子与 pCN 价带(VB)上的光生空穴在界面处实现了可能的 S 型迁移路径^[36, 42]。同时,pCN 导带保留的高能电子还原 CO₂ 生成 CO 和 CH₄,ZIS 价带空穴则参与水氧化提供反应所需的质子(图 8)。超薄二维结构赋予材料丰富的活性位点,该紧密异质结构不仅显著抑制电子-空穴复合,还具有良好的结构稳定性,使催化剂在无牺牲剂与贵金属助催化剂的条件下能够持续、高效地进行光催化 CO₂ 还原反应。

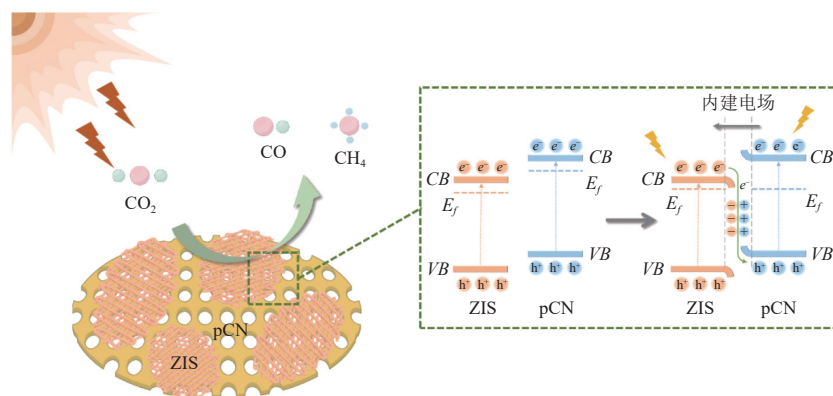


图 8 超薄质子化 ZIS/pCN 光催化 CO₂ 还原机制图

Fig. 8 Schematic illustration of the photocatalytic CO₂ reduction mechanism over ultrathin protonated ZIS/pCN

3 结 论

本研究通过静电自组装策略成功构建了具有紧密界面接触的 2D/2D 面对面异质结光催化剂

ZIS/pCN。该催化剂有效克服了单一组分(ZIS)光生载流子复合严重、活性位点易掩蔽以及传统异质结界面接触不良的缺陷,实现了优异的协同效应。在无牺牲剂与贵金属助催化剂的条件下,该

复合催化剂在气-固相光催化 CO₂ 还原反应中表现出优异的活性与稳定性。最优比例的 ZIS/pCN (5 : 3) 催化剂在模拟太阳光照射下, CO 和 CH₄ 的平均生成速率分别达到 14.72 μmol·g⁻¹·h⁻¹ 和 1.42 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 分别为 ZIS 的 10.2 倍和 7.5 倍。在 3 种复合材料中, ZIS/pCN(5 : 3) 的 CH₄ 选择性更高, 说明最佳比例的 2D/2D 面对面异质结在动力学上更有利于发生多电子转移路径。系列表征结果表明, 异质结的构筑不仅拓宽了可见光吸收范围, 更重要的是通过界面间电子的强相互作用形成了高效的内建电场。这种 2D/2D 面对面构型提供了大面积紧密接触界面, 为光生载流子的空间分离与迁移提供了连续、高效的传输通道, 显著抑制了电子-空穴对的复合。同时, ZIS 价带上的光生空穴参与水氧化反应, 为 CO₂ 还原提供了必要的质子。本研究不仅为 ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ 体系提供了一种温和、可控的界面工程制备策略, 更通过构效关系研究阐明了异质结构建对载流子动力学及催化性能的调控机制。未来将结合原位表征技术与理论计算, 进一步揭示界面电子结构对反应中间体的稳定机制及产物选择性的深层调控规律, 以期设计面向太阳能转化应用的高效、稳定异质结光催化剂提供清晰的理论参考。

参考文献 (References) :

- [1] Chang Xiaoxia, Wang Tuo, Gong Jinlong. CO₂ photo-reduction: Insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(7): 2177–2196.
- [2] Sabbah A, Shown I, Qorbani M, et al. Boosting photocatalytic CO₂ reduction in a ZnS/ZnIn₂S₄ heterostructure through strain-induced direct Z-scheme and a mechanistic study of molecular CO₂ interaction thereon[J]. *Nano Energy*, 2022, 93: 106809.
- [3] Zhang Guping, Wu Hao, Chen Dongyun, et al. A mini-review on ZnIn₂S₄-based photocatalysts for energy and environmental application[J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 7(2): 176–204.
- [4] Lyu Luotian, Liu Yao, Li Xuanheng, et al. Synergistic engineering of zinc vacancies and Er-doping in ZnIn₂S₄ nanosheets for enhanced CO₂ photoreduction via optimized charge dynamics[J]. *Carbon Neutralization*, 2025, 4(4) : e70021.
- [5] Zhang Junjun, Long Liyuan, Zhao Chengyang, et al. Achieving tunable band structure and photocarrier dynamics by regulating 2D atomic layer stacking toward high-performance self-powered broadband and deep-UV photodetection[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(48): 2411401.
- [6] Leng Xiaohui, Zhou Xin, Ma Lu, et al. Wavelength-selective C—C and C—N bond formation via defect-engineered ZnIn₂S₄[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(15): 11554–11563.
- [7] Fan Jipeng, Zhang Yueting, Zou Jing, et al. Unveiling cutting-edge advancements in ZnIn₂S₄-based heterojunctions for photocatalysis[J]. *Carbon Neutralization*, 2026, 5: e70081.
- [8] Chong W K, Ng B J, Tan L L, et al. A compendium of all-in-one solar-driven water splitting using ZnIn₂S₄-based photocatalysts: Guiding the path from the past to the limitless future[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(20) : 10080–10146.
- [9] Zhu Qiaohong, Xu Qing, Du Mengmeng, et al. Recent progress of metal sulfide photocatalysts for solar energy conversion[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(45) : 2202929.
- [10] Sadanandan A M, Yang J H, Devtade V, et al. Carbon nitride based nanoarchitectonics for nature-inspired photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Progress in Materials Science*, 2024, 142: 101242.
- [11] Lu Yongjun, Zhuang Zanyong, Li Lingyun, et al. Advancements and challenges in g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ heterojunction photocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(7): 4718–4745.
- [12] Li Lei, Dai Xinyan, Gao Kangjie, et al. Customized interfacial electronic interactions in protonated g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ S-scheme 2D/2D edge-to-face heterostructures for boosted CO₂ photoconversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 514: 163193.
- [13] Zhang Jiyue, Lei Yaru, Jiang Jiaying, et al. ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ binary heterojunction nanostructure for enhancing visible light CO₂ reduction at the reaction interface[J]. *Renewable Energy*, 2025, 242: 122380.
- [14] Hou Linlin, Wu Zhiliang, Jin Chun, et al. Flower-like dual-defective Z-scheme heterojunction g-C₃N₄/ZnIn₂S₄ high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution and degradation of mixed pollutants[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(10) : 2483.
- [15] Gu Deng, He Jianing, Bai Yang, et al. Boosting photocatalytic rate via internal electric field on g-C₃N₄/CNT/ZnIn₂S_{4-x} S-scheme heterojunction nanocomposites[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 713: 136533.
- [16] Liu Sibi, Zhang Youzi, Wang Maohuai, et al. A near-perfect Pt cocatalyst with a spatially oriented distribution of Pt²⁺/Pt⁰ for photocatalytic water splitting[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(44): e08693.
- [17] Yang Hongcen, Cao Ruya, Sun Pengxiao, et al. Constructing electrostatic self-assembled 2D/2D ultra-thin ZnIn₂S₄/protonated g-C₃N₄ heterojunctions for excellent photocatalytic performance under visible light[J]. *Applied*

- Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117862.
- [18] Wei Liang, Chen Yongjuan, Lin Yiping, et al. MoS₂ as non-noble-metal co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution over hexagonal ZnIn₂S₄ under visible light irradiations[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 521–527.
- [19] Zhang Shouwei, Li Jiaying, Wang Xiangke, et al. Rationally designed 1D Ag@AgVO₃nanowire/graphene/protonated g-C₃N₄nanosheet heterojunctions for enhanced photocatalysis via electrostatic self-assembly and photochemical reduction methods[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(18): 10119–10126.
- [20] 李阳. 基于 g-C₃N₄ 复合光催化剂的制备及高效光催化 CO₂ 还原 [D]. 大连: 辽宁师范大学, 2021: 17-18.
Li Yang. Fabrication of g-C₃N₄-based composite photocatalyst for efficient photocatalytic reduction of CO₂[D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2021: 17-18.
- [21] Yin Y, Xu Yan, Zhang Huayang, et al. Interfacial tuning in FeP/ZnIn₂S₄ ohm heterojunction: Enhanced photocatalytic hydrogen production via Zn-P charge bridging[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 666: 648–658.
- [22] Wang Haoxian, Wang Junjie, Xu Jin, et al. Spirulina-derived atomically dispersed Fe–N₄ sites on g-C₃N₄ for efficient CO₂ photoreduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 522: 167048.
- [23] Yuan Renlu, Dong Yue, Hou Ruoyang, et al. Structural transformation of porous and disordered carbon during ball-milling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140418.
- [24] Chen Yingcheng, Sihag A, Sarkar R, et al. Hydrogen adsorption, migration and desorption on amorphous carbon: A DFT and AIMD study[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 325: 129711.
- [25] Zhang Shouwei, Li Jiaying, Zeng Meiyi, et al. Bandgap engineering and mechanism study of nonmetal and metal ion codoped carbon nitride: C+Fe as an example[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2014, 20(31): 9805–9812.
- [26] Shi Xiaowei, Fujitsuka M, Kim S, et al. Faster electron injection and more active sites for efficient photocatalytic H₂ evolution in g-C₃N₄/MoS₂ hybrid[J]. *Small*, 2018, 14(11): 1703277.
- [27] Gao Huihui, Yang Hongcen, Xu Jinzhang, et al. Strongly coupled g-C₃N₄ nanosheets-Co₃O₄ quantum dots as 2D/0D heterostructure composite for peroxydisulfate activation[J]. *Small*, 2018, 14(31): 1801353.
- [28] 尹颖佳琪. 硫铜锌基复合材料的构筑及其光催化产氢性能研究 [D]. 南京: 东南大学, 2024: 29–30.
Yin Yingjiaqi. Study on the fabrication of indium zinc sulfide-based nanocomposites for photocatalytic hydrogen evolution[D]. Nanjing: Southeast University, 2024: 29–30.
- [29] She Xiaojie, Wu Jingjie, Xu Hui, et al. High efficiency photocatalytic water splitting using 2D α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ Z-scheme catalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(17): 1700025.
- [30] Chen Fang, Huang Hongwei, Ye Liqun, et al. Thickness-dependent facet junction control of layered BiOIO₃ single crystals for highly efficient CO₂ photoreduction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(46): 1804284.
- [31] Ren Jintao, Chen Lei, Wang Haoyu, et al. Modulating interfacial charge distribution of Ni₂P-NiSe₂ by multiple interface engineering for accelerating water splitting with industry-level activity and stability[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 347: 123817.
- [32] 何大伟, 赵辉, 王永生. 二维材料及其异质结构中载流子动力学过程研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(7): 1273–1286.
He Dawei, Zhao Hui, Wang Yongsheng. Research progress on photocarrier dynamics in two-dimensional materials and their heterostructures[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2023, 44(7): 1273–1286.
- [33] Che Yu, Wang Ke, Wang Cong, et al. Lattice match-enabled Zn₃In₂S₆@CdS S-scheme heterojunction with S covalent bond bridge for simultaneous H₂O₂ photosynthesis and H₂ production[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2026, 243: 228–236.
- [34] Thamarai kannan T, Karthikeyan P, Sasiyekumar A R, et al. Electrochemical analysis of g-C₃N₄-ferulic acid composite on the glassy carbon electrode surface and its electrocatalytic activity of dopamine oxidation and sensing[J]. *Applied Physics A*, 2025, 131(8): 624.
- [35] Yang Guangping, Yang Tianxiang, Wang Zhiguo, et al. Targeted doping induces interfacial orientation for constructing surface-functionalized Schottky junctions to coordinate redox reactions in water electrolysis[J]. *Advanced Powder Materials*, 2024, 3(5): 100224.
- [36] Liu Yazhi, Deng Aixin, Yin Y, et al. Modulation of catalyst microenvironments in ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ S-scheme heterojunction for ratio-tunable syngas production from CO₂ photoreduction[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 362: 124724.
- [37] Sun Yue, Lin Jingkai, Yang Weiwei, et al. Unraveling the multifunctional sites of Ag single-atom and nanoparticles confined within carbon nitride nanotubes for synergistic photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Small*, 2025, 21(2): 2408655.
- [38] San Martin J, Dang N, Raulerson E, et al. Perovskite photocatalytic CO₂ reduction or photoredox organic transformation?[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(39): e202205572.
- [39] Wu Kui, Li Xinxin, Wang Weiyan, et al. Creating edge sites within the basal plane of a MoS₂ catalyst for substantially enhanced hydrodeoxygenation activity[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(1): 8–17.

- [40] Bonchio M, Bonin J, Ishitani O, et al. Best practices for experiments and reporting in photocatalytic CO₂ reduction[J]. [Nature Catalysis](#), 2023, 6(8): 657–665.
- [41] Zhang Yanzhao, Yao Dazhi, Xia Bingquan, et al. Photocatalytic CO₂ reduction: Identification and elimination of false-positive results[J]. [ACS Energy Letters](#), 2022, 7(5): 1611–1617.
- [42] Sun Yue, Zhao Chenrui, Xu Jin, et al. A p-n CuGaS₂/g-C₃N₄ heterojunction in S-scheme with escalated charge transport and photothermal effect for solar-driven hydrogen evolution[J]. [Journal of Colloid and Interface Science](#), 2025, 700: 138654.