

石墨相氮化碳改性技术的研究进展

焦玉娟, 曹 慧, 耿仁勇, 潘 璐, 吕雪川, 高肖汉*

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部化学与材料学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:从发展半导体可见光催化活性材料的角度,对近年来国内外石墨相氮化碳改性技术进展和成果进行分类总结,包括掺杂改性技术、半导体复合改性技术、比表面积调控改性技术等方面;并且阐述了改性氮化碳的光催化机理,最后展望了石墨相氮化碳改性技术的未来发展趋势。

关键词:石墨相氮化碳;改性;掺杂;半导体复合;光催化

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)04-0023-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.04.006

Progress in modification technology of graphitic carbon nitride

JIAO Yu-juan, CAO Hui, GENG Ren-yong, PAN Lu, LV Xue-chuan, GAO Xiao-han^{1*}

(School of Chemistry and Material Science, College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning University of Petroleum Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: The main achievements of modified technologies for graphitic carbon nitride in recent years are reviewed, including doping with heteroatoms, coupling with semiconductors and surface modification. The catalytic mechanism for the modified graphitic carbon nitride is analyzed and discussed. Moreover, the prospects of modification technology for graphitic carbon nitride are also predicted.

Key words: graphitic carbon nitride; modification; doping; semiconductor compounding; photocatalysis

半导体光催化技术是当今催化研究领域非常重要的一个研究热点。自2009年Wang等^[1]发现石墨相氮化碳在光分解水制氢方面具有优异的催化效果,能够将太阳能转化成化学能,适用于解决当今环境污染和能源短缺等问题。石墨相氮化碳(g-C₃N₄, g-CN)具有类似石墨烯的层状结构,只含有C、N 2种元素,是一种新型的非金属有机半导体材料。其独特的化学结构赋予它独特的化学性质,使得g-CN具有良好的热力学和化学稳定性、优秀的光电性能以及原料易得、低成本和环境友好无毒性等诸多优点,从而在很多领域都表现出潜在应用价值,包括光分解水制氢、降解有机污染物、有机催化、生物医学等。

目前,g-CN主要通过含氮前驱体高温缩聚的方式制备,产物大都表现为体相颗粒或者片层状聚合物,结晶度和稳定性好,但也存在着一些缺点,例如比表面积小、禁带宽度大、光生电子-空穴对易重组复合,使其光催化活性较低,极大地限制其应用。因此,研究人员开发了许多g-CN改性方法,包括掺杂改性技术、半导体复合改性技术、比表面积调控改性技术等。本文中根据近年来国内外g-CN改性的技术进展和主要成果,对其改性研究做出分类总结,

并对改性g-CN的光催化机理进行研究。

1 掺杂改性技术

掺杂改性技术通常是指在基质中有目的地掺入少量其他元素或化合物,从而改变晶相结构、电子分布或者表面状态,是制备高效催化剂常用的一种改性方法。

1.1 金属离子掺杂

金属离子能够与g-CN发生反应,制备金属离子掺杂的改性g-CN。少量金属离子插入g-CN晶格内的氮孔间隙,与N元素通过静电作用或配位作用形成化学键,其电子结构发生改变,稳定性变好,样品形貌发生改变。新电荷的引入会使g-CN晶格缺陷发生置换,改变后的晶格缺陷能有效分离电子-空穴对,提高分离效率,光生电子-空穴对的复合也会得到抑制,最终提高催化剂的光催化活性。

过渡金属Fe、Co、Cu、Zn等元素能通过掺杂引入到g-CN结构中,实验方法简单易操作。其中以Fe元素最为典型。近期,Hu等^[2]使用三聚氰胺和硝酸铁作为前驱体,成功将Fe掺入g-CN。分析表明,Fe³⁺通过连接不同个N原子,形成Fe-N键而插入到g-CN内部氮孔位置,稳定性好。将其应用

收稿日期:2015-09-21;修回日期:2016-01-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21003069,21103078);辽宁石油化工大学环境科学与工程学科创新团队([2014]11号)

作者简介:焦玉娟(1990-),女,硕士生;高肖汉(1975-),男,博士,副教授,研究方向为纳米材料的制备和应用、有机合成、有机催化等,通讯联系人,024-56861711,gaoshan@163.com。

到染料罗丹明 B (RhB) 的光催化降解实验, 结果表明, Fe 的掺杂度为质量分数 0.5% 时, Fe/g-CN 分解速率是纯 g-CN 的 2.5 倍, 展现出良好的光催化活性。

Wang 等^[3]通过简单的热解方法, 使用尿素为前体和钛酸四丁酯作钛源合成不同钛掺杂浓度的 Ti/g-CN。引入钛可以有效扩展 g-CN 的光谱响应范围, 从紫外光区域扩展到可见光区域, 使得 Ti/g-CN 在光催化降解 RhB 实验中展现出较高的光催化活性。

1.2 非金属离子掺杂

一般认为, 对 g-CN 进行非金属离子掺杂是指其 3-s-三嗪结构单元上的 C、N、H 元素被非金属元素取代。这些非金属元素包括 B、C、N、P、S 等。这些非金属元素引入 g-CN 时, 由于电负性不同, 会引起内部电子电势的重新分配, 促使电子结构发生改变。掺杂后的 g-CN 禁带宽度变窄, 光子载流子的迁移率增加, 其电子-空穴对分离效率提高, 从而提升了催化活性。

Li 等^[4]通过水热处理得到 g-CN 和葡萄糖溶液的混合物, 然后高温煅烧合成了 C/g-CN, 实现了 g-CN 的碳自掺杂。碳自掺杂 g-CN 能有效改善 g-CN 的光催化性能, 是由于 C 和 g-CN 之间的协同效应, 不仅增加了可见光的吸收范围, 增强吸附能力, 而且提高了光诱导电子-空穴对的分离效率。通过葡萄糖实现碳掺杂氮化碳可以为改善 g-CN 光催化性能提供高效、经济、绿色的实现途径。

Zhang 等^[5]使用双氰胺和 [Bmim]PF₆ 作前体, 直接混合后高温煅烧, 可以很方便地得到掺磷氮化碳材料。分析表明, P 取代的是 g-CN 结构中的 C 元素, P 掺入的 g-CN 表现出良好的结构性质, 具有更高的比表面积和较小的结构尺寸, 不仅增强了可见光的吸收, 而且增强了导电性, 在光降解罗丹明 B 和甲基橙水溶液的实验中表现出优于无掺杂 g-

CN 的光催化活性。

通过加热三聚氰胺和硼酸的混合物, Tan 等^[6]在实验室制备硼掺杂的 g-CN。XPS 和红外光谱数据表明, B/g-CN 表面具有大量的活性基团, 并拥有更高的比表面积。该实验组用 B/g-CN 吸附水中的镉, 证实吸附过程快速有效, 说明 B 掺杂的 g-CN 能够作为一种高效快速的吸附剂来吸附水中的重金属离子。通过 N₂ 保护, 在 550℃ 半封闭式系统中高温煅烧双氰胺、三聚氰胺、二氧化硒的混合物, 可以得到 Se/g-CN^[7]。XPS 分析证实存在 Se=C-N 键和 Se-C 键。硒掺杂的 g-CN 可以从催化功能上模拟生物氧化酶, 在温和的条件下实现对过氧化氢和分子氧的催化活化。

非金属离子掺杂改性的实验过程大多操作简单, 可控性强, 所需原料也廉价易得, 并且非金属离子掺杂改性后 g-CN 在很多方面的应用都具有优越性, 因此在今后的改性研究中, 非金属离子掺杂仍将会是广大研究人员的研究重点。

2 半导体复合改性技术

半导体复合是指利用能级不同以及相对能带位置匹配的半导体材料在 g-CN 表面进行复合, 产生半导体异质结, 促进电子和空穴的有效分离, 提高光电转化效率, 大幅度提高其催化性能。由于大多数半导体, 例如 ZnO、TiO₂、CdS、ZnWO₄ 都属于宽禁带 n 型, 因此氮化碳与其复合, 大多数构筑的都是同型异质结 (n-n 结) 的异质结构; 但少数文献也报道有些半导体与 g-CN 复合后会产生异型异质结 (p-n 结), 例如卤氧化铋体系 BiOBr^[8]、Cu₂O^[9] 等。氮化碳与半导体进行复合可以大致分为 g-CN 与金属氧化物、金属盐、非金属化合物的复合。

2.1 g-CN 与金属氧化物的复合

关于 g-CN 与金属氧化物复合, 提高光催化性能的报道有很多。例如 Wang 等^[10]、Huang 等^[11]分

Performance and stability of Pd nanostructures in an alkaline direct ethanol fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 269: 370 - 378.

[29] Brouzgou A, Song S Q, Tsiakaras P. Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 127: 371 - 388.

[30] Wang Y, Zhao Y, Yin J, et al. Synthesis and electrocatalytic alcohol oxidation performance of Pd-Co bimetallic nanoparticles supported on graphene [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(3): 1325 - 1335. ■

(上接第 22 页)

[26] Luanna Silveira Parreira, Júlio César Martins da Silva, Melina D' Villa-Silva, et al. PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: Ni stability study [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 96: 243 - 252.

[27] Almeida T S, Van A R Wassen, VanDover R B, et al. Combinatorial PtSnM (M = Fe, Ni, Ru and Pd) nanoparticle catalyst library toward ethanol electrooxidation [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 284: 623 - 630.

[28] Carrera-Cerritos R, Fuentes-Ramírez R, Cuevas-Muniz F M, et al.

别报道了合成 $ZrO_2/g-CN$ 和 $CeO_2/g-CN$ 光催化剂,其研究表明, ZrO_2 和 CeO_2 的加入大大促进了 $g-CN$ 对 RhB 光染料降解的降解效率。

Li 等^[12]将 TiO_2 和超声剥离的 $g-CN$ 复合,合成 $TiO_2/g-CN$ 。纳米晶体 TiO_2 在 $g-CN$ 的原位生长,XPS 分析(图 1)显示, $TiO_2/g-CN$ 表面由 C、N、O 和 Ti 元素组成。与单一的 $g-CN$ 或 TiO_2 相比,复合材料表现出非常高效的光催化降解苯酚活性,其中,质量分数 11.2% 的 $TiO_2/g-CN$ 显示出最高的降解速率,是纯 $g-CN$ 的 2.8 倍,是纯 TiO_2 的 2.2 倍,甚至是机械混合 TiO_2 和 $g-CN$ 的 2.2 倍。光催化活性增强主要归因于 TiO_2 与 $g-CN$ 的协同效应抑制了光生电子-空穴的复合,并使 $g-CN$ 表面原位生长的 TiO_2 纳米晶体高度分散,增加了反应活性位点。

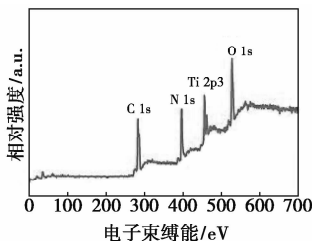


图 1 $TiO_2/g-CN(1.5)$ 的 XPS 测量光谱

Katsumata 等^[13]煅烧不同比例的 WO_3 和 $g-CN$ 研磨混合物,制备得到 $g-CN/WO_3$ 复合材料。 $g-CN/WO_3$ 复合材料的光学禁带和比表面积分别为 2.65 ~ 2.75 eV 和 4 ~ 7 m^2/g ,与 $g-CN$ 以及 WO_3 几乎是相同的。 $g-CN/WO_3$ 在 CH_3CHO 的光降解实验中表现出比纯 $g-CN$ 更高的活性。并且随着 WO_3 含量的增加,光降解的影响作用变得更大。由于 $g-CN$ 和 WO_3 的协同效应导致光生电子-空穴对的有效分离,使得光催化活性显著提升。目前 $g-CN/WO_3$ 复合可以作为一种非常有效的可见光驱动的光催化剂,用来完全分解或去除空气中的挥发性有机污染物。

2.2 $g-CN$ 与金属盐的复合

硫化物(CdS ^[14]、 ZnS ^[15]等)与 $g-CN$ 的相对能带位置匹配,适合构建异质结,从而提高复合物的稳定性和催化剂活性。Fang 等^[14]则是使用廉价的三聚氰胺和 $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 作为前驱体获得 $Cd/g-CN$ 后,在更高温度下通过缩聚过程与硫相结合得到混合纳米复合材料 $CdS/g-CN$ 。这个过程保证 2 个活性成分 Cd 、 S 和 $g-CN$ 都能有效地相互接触,制备的复合材料 $CdS/g-CN$ 光电流强度是纯 $g-$

CN 样品的 2.3 倍。

Sun 等^[16]使用在半封闭环境中直接煅烧三聚氰胺得到的 $g-CN$ 与自制 $ZnWO_4$ 纳米棒合成了 $g-CN-ZnWO_4$ 复合材料,在透射电镜下可清楚地看出 $ZnWO_4$ 成功负载在 $g-CN$ 表面上(图 2)。制备 $g-CN-ZnWO_4$ 样品在光降解甲基橙和苯酚实验中显示了超越纯 $g-CN$ 和 $ZnWO_4$ 的光催化活性。 $g-CN-ZnWO_4$ 优秀的光催化活性主要归因于 $g-CN$ 和 $ZnWO_4$ 有适当匹配的相对能带位置,二者的协同效应使得晶面结合处的光诱导电子-空穴对有效分离,从而提高催化活性。

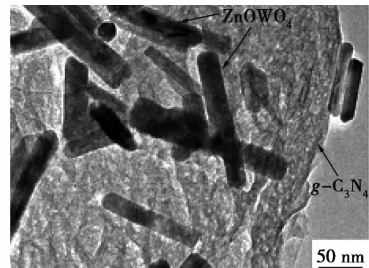


图 2 $g-CN-ZnWO_4$ 的 TEM 图像

2.3 $g-CN$ 与非金属材料的复合

选取成本低的非金属材料与 $g-CN$ 作为前驱体,可以制备催化活性很高的非金属化合物/ $g-CN$ 复合材料,复合过程简单可控,不需要添加其他辅助剂,有利于推广工业化生产。其中,使用碳材料如石墨烯(RGO)、富勒烯(C_{60})等修饰氮化碳是近年来光催化材料研究的新热点。这些碳材料体系内存在与 $g-CN$ 相似的离域大 π 键,与 $g-CN$ 复合时,有利于构筑异质结,能够促进氮化碳激发的光生电子-空穴对有效分离,并抑制其复合,从而极大地改变材料的光学性质,并且调整 $g-CN$ 的光响应范围。

有文献报道了关于非金属石墨烯(RGO)与 $g-CN$ 复合的研究^[17-18],证明 RGO/ $g-CN$ 复合物有显著的可见光活性,成为了水处理和染料敏化等方面有广阔前景的一种复合纳米材料。原博等^[18]采用直接加热三聚氰胺和氧化石墨烯混合物的方法制备得到 RGO/ $g-CN$ 复合催化剂,二者之间的异质结通过 $\pi-\pi$ 作用构筑。当 RGO 的加入比例为 1/800 时,复合催化剂对 RhB 的催化效果最强,与纯 $g-CN$ 相比扩大了 2.6 倍。他们认为 RGO 促进了光生电子-空穴的有效分离,提高了 $g-CN$ 的氧化能力。RGO 与 $g-CN$ 复合后,在可见光照射下,电子从 $g-CN$ 的 N_{2p} 轨道的 VB 转移到低能量的 C_{2p} 的 CB,并在 VB 上形成空穴(图 3),电荷不断从 $g-CN$ 转移

RGO 也加速了电子-空穴的分离,从而促进了 RhB 光降解。另外电荷可以进一步与 O₂ 反应产生 ·O²⁻ 和 ·OH,有利于光降解 RhB 的反应进行。

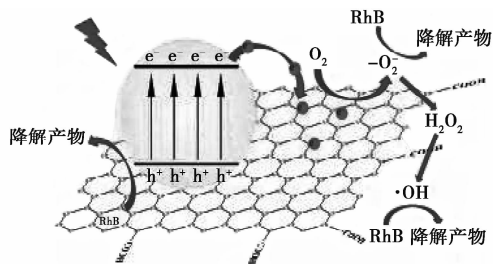


图 3 g-CN/rGO 光催化 RhB 的退化机理图

朱永法实验组^[19]采用 C₆₀ 来改性氮化碳,得到的 C₆₀/g-CN 的光降解苯酚能力是 g-CN 的约 2.9 倍,亚甲蓝 (MB) 降解呈现出相当于 g-CN 的 3.2 倍的高活性,且光电流响应也扩大了 4 倍多。C₆₀ 与 g-CN 二者间的共轭键相互作用阻碍电子-空穴复合,并加速电荷从 g-CN 到 C₆₀ 的转移速度,从而给予 g-CN 在可见光下更强的光氧化能力。这项研究可以为发展 g-CN/ π - π 共轭碳质材料提供新思路和新启发。

3 比表面积调控改性技术

通常由含氮前驱体经高温缩聚的方式制备的 g-CN 都表现为体相颗粒或片层状聚合物,比表面积小。而无论是掺杂改性技术还是半导体复合改性,其相互作用都只发生在 g-CN 表面。因此,有效调控氮化碳纳米结构,扩大其比表面积,不仅使 g-CN 性能更加稳定,而且增加了反应活性位点,是改善氮化碳光催化活性的有效途径。

3.1 介孔石墨相氮化碳

向体相 g-CN 引入纳米级多孔结构能够显著增加 g-CN 的比表面积,有利于增加反应接触面积以及反应活性位点,从而提高其催化性能。

使用有序硅基材料作硬模板,可以合成具有可调孔结构和孔尺寸的多孔氮化碳材料。Zhao 等^[20]报道的介孔 g-CN 使用的是 SBA-15 和一种新型交联双峰介孔 SBA-15 (CLBM-SBA-15) 作为硬模板,由此产生的 g-CN (CLBM-SBA-15) 有着类似于介孔二氧化硅的形貌,而且在 g-CN 表面形成了无数孔隙。在甲基橙的光催化降解测试中,介孔 g-CN 活性是体相 g-CN 的将近 15.3 倍(图 4),如此高的光催化性能是由于介孔 g-CN 有较高的比表面积、孔隙体积以及活跃的反应位点。Shi 等^[21]以正硅酸乙酯 (TEOS) 为介孔模板,氰胺作前驱体,原位合成

了 mpg-CN,得到的 mpg-CN 比表面积达到 152 m²/g,其光降解 RhB 的催化效果显著。这可以归因于 mpg-CN 的高比表面积和高电子空穴对分离效率,增强了 mpg-CN 对染料的吸附能力。并且 mpg-CN 3 次回收再使用仍然表现良好。该原位合成方法为介孔石墨碳光催化剂提供了一个简单的制备方法,在很多领域都有广阔的应用前景。

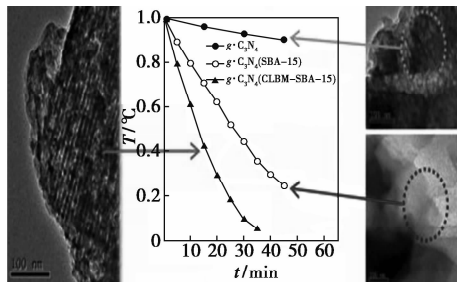


图 4 样品在可见光照射下光降解甲基橙

此外, Dong 等^[22]使用三聚氰胺盐酸盐代替三聚氰胺,直接高温煅烧,合成多孔结构的 g-CN [图 5 (a)],无需模板,反应简单可控。多孔 g-CN 的比表面积扩大 39 倍,光学禁带增加 0.13 eV。加入硫脲或者提高煅烧升温速度会得到更大的比表面积和更好的多孔结构,从而有更好的吸附及光降解活性^[23]。

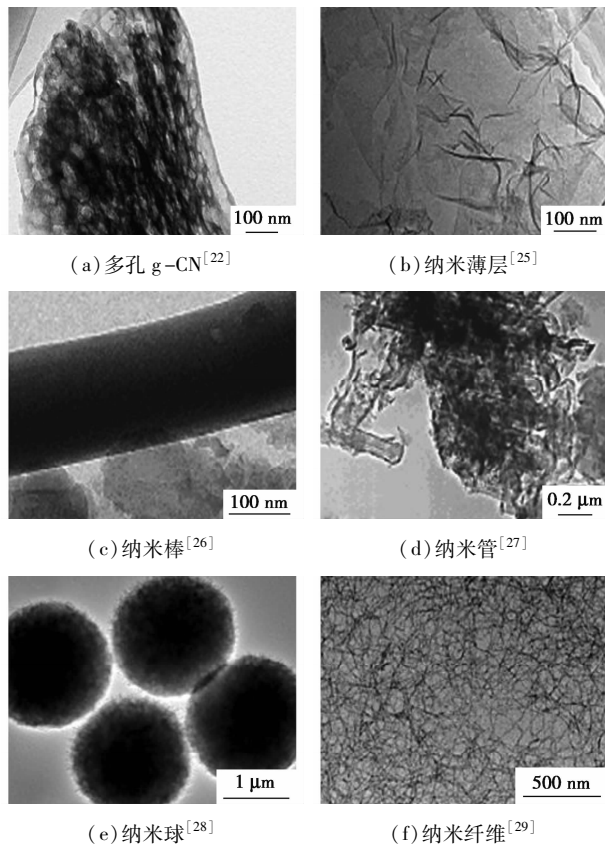


图 5 不同微观结构的 g-CN

3.2 纳米薄层

采用剥离的方式将体相 g-CN 制备成纳米薄层甚至单层结构,其过程类似于将石墨剥离制备石墨烯。由于其具有独特的结构和性质特点,近年来相关研究逐渐受到重视,发展迅速。

制备 g-CN 纳米薄层通常采用的方法主要包括溶剂剥离和热剥离 2 种。溶剂剥离是指在水、甲醇、异丙醇等溶剂中进行剥离,例如 Yang 等^[24]将体相 g-CN 在异丙醇中进行液相剥离,制备的 g-CN 纳米薄层厚度仅有 2 nm。而热剥离是将 g-CN 在空气中进行热氧化腐蚀处理,使块状 g-CN 逐步分离成纳米级的纳米薄层^[25]。由于薄层 g-CN 有更薄的厚度、更大的比表面积以及改善的电子转移能力,有利于分离光生电子-空穴对,有效延长光生载流子的寿命,应用于光分解水制氢反应可展示出优秀的催化活性。

理想剥离的 g-CN 是单层或数层的,由碳氮共价键相连接,具有很高的机械强度和良好的电学性能。这应当是 g-CN 纳米薄层未来努力研究的方向,如果成功,必将会是氮化碳材料研究与应用的另一个高峰。

3.3 不同形貌的 g-CN

纳米级的 g-CN 形貌不同,但都可以扩大比表面积,有利于在实际应用中反应物与催化剂的更好接触。并且减少电子-空穴对从体相内部转移到表面的时间,使电子-空穴对的复合率降低,从而提高催化活性。通过控制制备工艺,使 g-CN 纳米化,可制备出不同形貌的纳米棒^[26]、纳米管^[27]、纳米球^[28]、纳米纤维^[29]等[图 5(c)~(f)]。

朱永法实验组^[26]将 g-CN 经过甲醇回流后,g-CN 从纳米片状转换为纳米棒状结构。他认为 g-CN 纳米棒可能的形成机制是,g-CN 纳米片在甲醇溶液中先行剥离,然后卷曲再生长。回流过程消除了表面缺陷,增加了活性晶格面积,从而增强了光催化活性和光电流响应强度。其光催化活性和光电流响应强度分别提高 1.5 倍和 2.0 倍。

Zeng 等^[27]先通过超声液相剥离体相氮化碳得到 g-CN 纳米片后,将干燥 g-CN 纳米片在 350℃ 高温环境里加热 10 min 后迅速转移到冷水中,由于突然的热-冷交替生成了热应力,使 g-CN 纳米片逐渐卷边,可得到氮化碳纳米管(C₃N₄NTs)(图 6)。其光生载流子传输效率高,具有优秀的传质能力。

通过调节 g-CN 的纳米结构,得到形貌和粒径不同的 g-CN,可以应用于传感、催化、燃料等众多

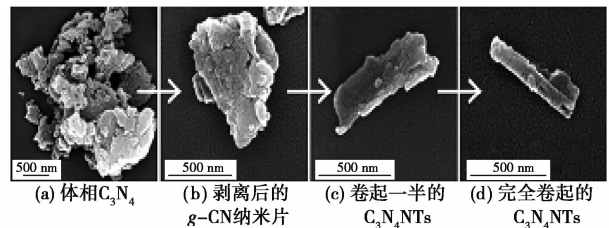


图 6 C₃N₄NTs 形貌演化的 FESEM 图像

领域。但是目前其微观形貌形成以及催化机制、选择性等问题还没有得到统一完整的解答,仍需对其进行后续研究。

4 结语

综上所述,g-CN 已经成为了光催化材料领域的研究重点,并且在燃料能源、环境保护、有机催化、生物医学等方面展现出可观的市场应用价值。近年来关于 g-CN 的改性和应用的研究众多,发展迅速,方法主要包括掺杂改性、半导体复合改性、比表面积调控改性等。掺杂改性技术是通过调整 g-CN 电子结构,增大光生载流子的迁移率;半导体复合改性技术主要是抑制光生电子和空穴的复合,扩大光学吸收范围;比表面积调控改性技术则是扩大 g-CN 比表面积,增加反应活性位点。

今后,对 g-CN 的研究仍将主要围绕新型改性 g-CN 的制备和应用研究展开。发展的过程必将会面临很多挑战,在 g-CN 合成方面,将需努力探索各种新型研究手段和方法来优化 g-CN,包括合成掺杂有更多其他种类杂原子或同时掺杂多种杂原子的新型 g-CN;调控半导体能带结构,构建适合的异质结构;控制 g-CN 的尺寸形貌和化学结构,稳定其化学性能,特别是纳米级片层 g-CN 表现出的优秀催化活性,成为了诸多研究者研究的重点。

虽然关于 g-CN 改性的报道已经很多,但关于改性 g-CN 性能的稳定性,改性后光生电子-空穴对分离的物理机制,以及不同改性方法对 g-CN 性质发生改变的影响机制的研究都还需要逐步进行考察。另外,寻求更多方法改性的同时,应该致力于改良制备方法,简化制备工艺,控制原料成本,努力实现大规模工业生产。

参考文献

- [1] Wang X C, Maeda K, Arne T, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8:76-80.
- [2] Hu S, Jin R, Lu G, *et al.* The properties and photocatalytic perform-

- ance comparison of Fe^{3+} -doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite catalysts [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4 (47) : 24863 – 24869.
- [3] Wang Y, Wang Y, Chen Y, *et al.* Synthesis of Ti-doped graphitic carbon nitride with improved photocatalytic activity under visible light [J]. *Materials Letters*, 2015, 15 (139) : 70 – 72.
- [4] Li Y, Wu S, Huang L, *et al.* Synthesis of carbon-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Materials Letters*, 2014, 137 : 281 – 284.
- [5] Zhang L, Chen X, Guan J, *et al.* Facile synthesis of phosphorus doped graphitic carbon nitride polymers with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48 (9) : 3485 – 3491.
- [6] Tan G, Li Z, Yuan H, *et al.* Sorption of cadmium from aqueous solution with a highly effective sorbent-B-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Separation Science & Technology*, 2014, 49 (10) : 1566 – 1573.
- [7] Qiao F, Wang J, Ai S, *et al.* As a new peroxidase mimetics: The synthesis of selenium doped graphitic carbon nitride nanosheets and applications on colorimetric detection of H_2O_2 and xanthine [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2015, 216 (9) : 418 – 427.
- [8] Di J, Xia J, Yin S, *et al.* Ag- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ visible-light-driven composite: Synthesis via a reactable ionic liquid and improved photocatalytic activity [J]. *Rsc Advances*, 2013, 42 (3) : 19624 – 19631.
- [9] Chen J, Shen S, Guo P, *et al.* In-situ reduction synthesis of nano-sized Cu_2O particles modifying $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 152 (12) : 335 – 341.
- [10] Wang X, Zhang L, Lin H, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{ZrO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite with enhanced visible-light photoactivity for rhodamine degradation [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4 (75) : 40029 – 40035.
- [11] Huang L, Li Y, Xu H, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Rsc Advances*, 2013, 3 : 22269 – 22279.
- [12] Li H, Zhou L, Wang L, *et al.* In situ growth of TiO_2 nanocrystals on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for enhanced photocatalytic performance [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17 : 17406 – 17412.
- [13] Katsumata K I, Motoyoshi R, Matsumata N, *et al.* Preparation of graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)/ WO_3 composites and enhanced visible-light-driven photodegradation of acetaldehyde gas [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260 (6) : 475 – 482.
- [14] Fang Z L, Rong H F, Zhou L Y, *et al.* In-situ synthesis of $\text{CdS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrid nanocomposites with enhanced visible photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50 (8) : 3057 – 3064.
- [15] Shi Y, Jiang S, Zhou K, *et al.* Facile preparation of $\text{ZnS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanohybrids for enhanced optical properties [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4 (6) : 2609 – 2613.
- [16] Sun L, Zhao X, Jia C J, *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - ZnWO_4 by fabricating a heterojunction; Investigation based on experimental and theoretical studies [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (44) : 23428 – 23438.
- [17] Luo W B, Chou S L, Wang J Z, *et al.* A metal-free, free-standing, macroporous graphene@ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite air electrode for high-energy lithium oxygen batteries [J]. *Small*, 2015, 11 (23) : 2817 – 2824.
- [18] 原博, 魏江霞, 胡天娇, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ 杂化催化剂的简易合成及其对罗丹明 B 的光催化降解作用 [J]. *催化学报*, 2015, 36 (7) : 1009 – 1016.
- [19] Bai X, Li W, Wang Y, *et al.* Enhanced oxidation ability of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst via C_{60} modification [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 152 (2) : 262 – 270.
- [20] Zhao H M, Di C M, Wang L, *et al.* Synthesis of mesoporous graphitic C_3N_4 using cross-linked bimodal mesoporous SBA-15 as a hard template [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2015, 208 (5) : 98 – 104.
- [21] Shi L, Liang L, Wang F, *et al.* Tetraethylorthosilicate induced preparation of mesoporous graphitic carbon nitride with improved visible light photocatalytic activity [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 59 : 131 – 135.
- [22] Dong G, Zhang L. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 22 (3) : 1160 – 1166.
- [23] Xu J, Wang Y, Zhu Y. Nanoporous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance [J]. *Langmuir*, 2013, 29 (33) : 10566 – 10572.
- [24] Yang S, Gong Y, Zhang J, *et al.* Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25 (17) : 2452 – 2456.
- [25] Niu P, Zhang L, Liu G, *et al.* Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22 (22) : 4763 – 4770.
- [26] Bai X, Wang L, Zong R, *et al.* Photocatalytic activity enhanced via $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanoplates to nanorods [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117 (19) : 9952 – 9961.
- [27] Zeng Z, Li K, Yan L, *et al.* Fabrication of carbon nitride nanotubes by a simple water-induced morphological transformation process and their efficient visible-light photocatalytic activity [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4 : 59513 – 59518.
- [28] Gu Q, Liao Y, Yin L, *et al.* Template-free synthesis of porous graphitic carbon nitride microspheres for enhanced photocatalytic hydrogen generation with high stability [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 165 (4) : 503 – 510.
- [29] Tian J, Liu Q, Asiri A M, *et al.* Ultrathin graphitic C_3N_4 nanofibers: Hydrolysis-driven top-down rapid synthesis and application as a novel fluorosensor for rapid, sensitive, and selective detection of Fe^{3+} [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2015, 216 (9) : 453 – 460. ■