

# 改性石墨相氮化碳催化性能的研究进展

焦玉娟<sup>1</sup>, 张晓帆<sup>1</sup>, 罗冠华<sup>1</sup>, 吕雪川<sup>1</sup>, 高肖汉<sup>1\*</sup>, 孙立军<sup>2</sup>

(1. 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;

2. 新疆克拉玛依市独山子石化分公司公共事务管理公司, 新疆 克拉玛依 833699)

**摘要:**综述了近年来改性石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )在光化学、电化学、有机合成和环境保护等方面催化性能的研究进展,归纳总结了改性修饰方式、反应条件等对 $g-C_3N_4$ 催化性能的影响,并对今后 $g-C_3N_4$ 催化方面的发展趋势和应用前景做出展望。

**关键词:**石墨相氮化碳;光催化;污染物降解;氧还原反应;有机催化;应用研究

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0051-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.013

## Research progress of catalytic performance of modified graphitic carbon nitride

JIAO Yu-juan<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-fan<sup>1</sup>, LUO Guan-huan<sup>1</sup>, LV Xue-chuan<sup>1</sup>, GAO Xiao-han<sup>1\*</sup>, SUN Li-jun<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Material Science, College of Chemistry, Chemical Engineering and

Environmental Engineering, Liaoning University of Petroleum Chemical Technology, Fushun 113001, China;

2. Public Affairs Management Company of Petrochina Dushanzi Petrochemical Company, Kelamayi 83699, China)

**Abstract:** The research progress of the catalytic performances of modified graphitic carbon nitride in photochemistry, electrochemistry, organic synthesis and environmental protection fields is reviewed. The effect of modification ways and reaction conditions on its catalytic properties is studied. The prospects of  $g-C_3N_4$  in the catalytic field are proposed as well.

**Key words:** graphitic carbon nitride; photocatalysis; pollutants degradation; oxygen reduction reaction; organocatalysis; application research

石墨相氮化碳(graphitic carbon nitride,  $g-C_3N_4$ )具有类似石墨烯的层状结构,是一种新型的非金属有机半导体材料,其独特的化学结构和组成赋予其自身优秀的化学稳定性和催化活性,使 $g-C_3N_4$ 的应用研究发展迅速,成为了催化领域一个重要的研究热点。但纯 $g-C_3N_4$ 大多表现有禁带宽度大、比表面积小、光生电子-空穴对易复合等特性,催化活性低,因此,众多研究者研究 $g-C_3N_4$ 的改性方法,包括形貌调控、元素掺杂、半导体复合等,改性修饰后 $g-C_3N_4$ 的催化性能得到了有效提高。

本文中就近年来国内外改性石墨相氮化碳在催化领域的应用研究成果进行了分类和总结,从光化学、电化学、有机合成和环境保护方面分别论述了改性的 $g-C_3N_4$ 催化性能和应用价值。

## 1 光化学中的催化性能

将太阳能直接转化成化学能,以此来解决当今环境污染和能源短缺等问题,是当今催化研究领域非常重要的研究方向。 $g-C_3N_4$ 作为一种优秀的感光催化剂,具有清洁高效、成本低,耗能少等优点,在

催化降解有机物以及光催化水解制氢方面展现出巨大的应用潜力。

### 1.1 光催化分解污染物

#### 1.1.1 降解染料废水

有机染料废水具有浓度高、难降解、成分复杂等特点,排入水体后易造成严重的环境污染。 $g-C_3N_4$ 可以有效降解亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO)、罗丹明B(RhB)等光敏性染料。例如,纯 $g-C_3N_4$ 只能降解约1.1%的MB,而将纯 $g-C_3N_4$ 于 $HNO_3$ 溶液中溶解再生长后 $300^\circ C$ 焙烧得到的纳米级 $g-C_3N_4$ - $HNO_3$ -300可以在4 h分解约75.8%的MB,说明改性后的 $g-C_3N_4$ 光催化活性显著增强<sup>[1]</sup>。

Fragati等<sup>[2]</sup>成功合成了2种不同形貌的 $g-C_3N_4/ZnO$ ,以MB作为目标污染物考察光催化活性,对比纯 $g-C_3N_4$ ,复合材料表现出更高的催化降解MB染料能力。研究表明,可见光照射下, $g-C_3N_4$ 的 $e^-$ 受到激发,可轻易地从价带(VB)转移到导带(CB),并在VB上形成电子-空穴对,激活的 $e^-$ 容易从 $g-C_3N_4$ 转移到 $ZnO$ ,与 $O_2$ 结合产生 $\cdot O_2^-$ ,继而产生活性粒子 $\cdot OH$ ,作用于分解MB。另一方面,

收稿日期:2015-11-11;修回日期:2016-04-29

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。

$g-C_3N_4$  的 VB 上的  $h^+$  也会与  $OH^-$  结合产生  $\cdot OH$ , 从而起到降解染料的作用(图 1)。

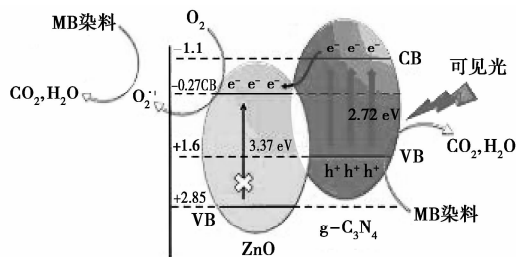
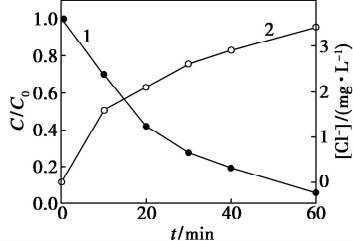


图 1 催化有机染料降解的机理图

### 1.1.2 降解有机物

羟基化芳香族化合物(HACs)如苯酚和氯酚等被广泛用作杀虫剂、除草剂,已成为水体环境中重要的污染物和致癌物。光照条件下, $g-C_3N_4$  受到激发,会发生一系列电子的跃迁和转移,产生如 $\cdot OH$ 、 $\cdot OOH$ 的活性基团,该活性粒子能促使有机物的分解,实现水体净化。Cui 等<sup>[3]</sup>将 12 nm 的  $SiO_2$  颗粒作为模板,使用硬模板法合成了介孔氮化碳( $mpg-C_3N_4$ ), $mpg-C_3N_4$  具有优秀的孔状结构与比表面积,可以高效氧化降解水溶液中的有机污染物。随着光辐照时间的延长,4-CP 减少,水体中游离的  $Cl^-$  逐渐增加,说明 4-CP 得到有效降解,如图 2 所示。将  $TiO_2$  和  $g-C_3N_4$  复合改性得到  $TiO_2/g-C_3N_4$  在光催化降解苯酚实验中同样表现出高效活性<sup>[4]</sup>。



1—降解;2—脱氯

图 2  $mpg-C_3N_4$  催化 4-CP 的降解和脱氯

此外,Mohamed<sup>[5]</sup>将  $AgCl/mpg-C_3N_4$  复合材料运用到除草剂阿特拉津的降解中,证明  $mpg-C_3N_4$  经过  $AgCl$  改性后的光催化降解能力显著提高,该研

究为去除水体中残余农药提供新的可能途径。

### 1.1.3 降解重金属离子

Zhang 等<sup>[6]</sup>证明  $g-C_3N_4$  经硝酸浸处理后光催化活性得到提高,可以将水体中的  $Cr(VI)$  还原成无毒的  $Cr(III)$ ;Chen 等<sup>[7]</sup>使用 SBA-15 作为模板合成了介孔氮化碳,用于  $Cr(VI)$  的吸附。研究证明, $Cr(VI)$  与  $g-C_3N_4$  的吡啶氮之间的相互静电作用使得  $mpg-C_3N_4$  对  $Cr(VI)$  的吸附效果优于活性炭和有序介孔碳,最大吸附能力可达到 48.31 mg/g (pH=5.7),说明  $mpg-C_3N_4$  可以作为处理含  $Cr(VI)$  工业废水的一个很有前途的吸附剂。

### 1.1.4 降解气体污染物

$g-C_3N_4$  不仅可以降解水体中的有机污染物,而且能在光照条件下有效去除气体污染物。Dong 等<sup>[8]</sup>与 Sano 等<sup>[9]</sup>分别使用 NaOH 和 HCl 对体相  $g-C_3N_4$  进行液相剥离,得到具有高比表面积的 HT-CN 和 HA-CN,该类催化剂可以吸附降解 NO 气体,生成  $HNO_2$ 、 $HNO_3$ ,起到净化空气的效果。此外,Katsumata 等<sup>[10]</sup>也报道了  $WO_3/g-C_3N_4$  可以分解去除空气中乙醛等挥发性有机污染气体。光催化分解气体污染物的技术在实际应用中至关重要。

## 1.2 光催化分解水制氢

$H_2$  被广泛认为是未来为数不多的可再生绿色清洁能源, $H_2$  要想代替化石燃料,首先必须以可持续的方式产生,最理想的氢来源是水,直接催化分解水生成  $H_2$ ,是将太阳能转化为清洁燃料最直接的方法,选择适当的光催化剂是最为关键的一步。

2009 年,Wang 等<sup>[11]</sup>首次提出  $g-C_3N_4$  能在光照下催化分解水制备  $H_2$ ,使非金属光催化剂催化分解水成为可能。可见光照射下, $g-C_3N_4$  的电子受激发,由 VB 跃迁至 CB,与  $H^+$  相结合,空穴则留在 VB 上,从而在半导体的不同位置  $H_2O$  被还原成  $H_2$ 。纯  $g-C_3N_4$  光催化活性很低,但  $g-C_3N_4$  经异丙醇液相剥离,得到的  $g-C_3N_4$  纳米薄层(厚度为 2 nm)可促进光解水产氢,产氢率远高于体相  $g-C_3N_4$ <sup>[12]</sup>。另外,在  $g-C_3N_4$  基质中掺入碘,应用于光催化水制

(上接第 50 页)

[24] Herguido J, Menéndez M, Santamaría J. On the use of fluidized bed catalytic reactors where reduction and oxidation zones are present simultaneously[J]. Catalysis Today, 2005, 100(1/2): 181-189.

[25] Gascón J, Téllez C, Herguido J, et al. Fluidized bed reactors with two-zones for maleic anhydride production: Different configurations and effect of scale[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2005, 44(24): 8945-8951.

[26] Rubio O, Mallada R, Herguido J, et al. Experimental study on the oxidation of butane to maleic anhydride in a two-zone fluidized bed reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(21): 5181-5186.

[27] Julián I, Herguido J, Menéndez M. Experimental and simulated solids mixing and bubbling behavior in a scaled two-section two-zone fluidized bed reactor[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 143: 240-255. ■

氢<sup>[13]</sup>, H<sub>2</sub> 产率最高达到 44.5 μmol/h。Cao 等<sup>[14]</sup> 在氮化碳纳米片层上原位生长 CdS 量子点制备 CdS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 相比于纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 其产氢率提升了约 60 倍, 研究进一步验证了氮化碳和 CdS 之间的协同作用是促进光生电子-空穴对有效分离的关键。

## 2 电化学中的催化性能

氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR) 是燃料电池阴极上一个重要的半反应, 提高其反应效率对于能量储存和能源转换十分重要。目前碱性燃料电池的电催化剂多使用铂碳电极, 但 Pt 昂贵且易失活, 限制了其商业化应用。开发一种廉价、稳定、高性能的催化剂将有效促进燃料电池的广泛使用。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含有丰富的氮含量与足够数量的电催化活性位点, 电荷易转移, 受到研究人员的重视, 被逐渐应用于燃料电池的开发中。

Zhai 等<sup>[15]</sup> 采用高温热解三聚氰胺的方式直接合成 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 然后将 10 μL 浓度为 1 mg/mL g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 滴加在玻碳电极上, 再次干燥后将电极浸在充满 O<sub>2</sub> 的 0.1 mol/L KOH 溶液中, 采用循环伏安法测试 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的电化学性能, 研究表明, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 ORR 反应有明显的电催化活性。Dai 实验组<sup>[16]</sup> 将高温缩聚聚脲得到的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 N 掺杂的石墨烯(N-G) 通过球磨处理得到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@N-G, 催化 ORR 反应具有较好的电催化氧还原活性、抗甲醇性, 以及良好的稳定性。Tahir 等<sup>[17]</sup> 制备了低维 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米管状材料, 具有较短的电子扩散路径以及更多数量 and 高度活跃的活性位点, 在碱性媒介中电催化 ORR 反应, 并具有优秀的抗甲醇性和稳定性, 其催化效果接近于 Pt 基催化剂。还有文献报道 Ag 离子等引入到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[18]</sup> 后导电性增大, 对 ORR 皆显示出显著提升的催化效果。

## 3 有机合成中的催化性能

石墨相氮化碳的禁带宽度约为 2.7 eV, 是富含电子的有机半导体, 其独特的化学组成和特殊的 π-π 共轭结构可以诱导电子在价带和导带重新分布, 使 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具备较强的亲核能力、共扼特性、Lewis 碱和 Bronsted 碱功能<sup>[19]</sup>, 在有机催化反应领域成为一种优秀的多功能催化剂。

有机合成中, 有很多反应是利用 O<sub>2</sub> 作为氧化剂的, 但由于 O<sub>2</sub> 的氧化能力很强, 很多时候会产生过度氧化现象, 加入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可有效解决过度氧化问题, 从而实现精确氧化。Shiraishi 等<sup>[20]</sup> 采用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

作催化剂, O<sub>2</sub> 为氧源, 光照条件下, 以醇/水混合物为原料实现了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的高效生产, 选择性高达 90%。Zhang 等<sup>[21]</sup> 证明体相 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 经过硫酸活化改性后, 可以选择性氧化苯甲醇得到苯甲醛, 有效抑制醛的过度氧化, 且苯甲醛的选择性高达 98%, 是纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 2.5 倍之多。

Zhang 等<sup>[22]</sup> 报道合成了 FeCl<sub>3</sub>/mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对苯直接羟基化合成苯酚具有优秀的催化效果。在光辐射下, 氮化碳受激发产生的电子与 Fe<sup>3+</sup> 反应生成 Fe<sup>2+</sup>, 再与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应生成·OH 自由基, ·OH 作用于苯环羟基化, 生成苯酚。通过优化反应条件, 实现了 38% 的苯转化率和 97% 的苯酚选择性。Long 等<sup>[23]</sup> 使用多金属含氧簇合物 H<sub>5</sub>PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作用合成一种混合双催化剂 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-PMoV<sub>2</sub>, 应用于苯的羟基化实验, 苯酚的产率为 13.6%。苯通过 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 单元被激活, 形成一个电子富集的苯环过渡中间体, PMoV<sub>2</sub> 中含有氧化态 V<sup>5+</sup> 的 PMoV<sub>2</sub><sup>[ox]</sup> 进攻苯环过渡中间体, V-O-V 结构的晶格氧转移到苯环形成苯酚, PMoV<sub>2</sub><sup>[ox]</sup> 也变为含 V<sup>4+</sup> 的 PMoV<sub>2</sub><sup>[red]</sup> (图 3)。

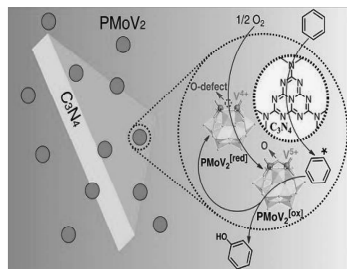






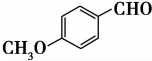











图 3 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-PMoV<sub>2</sub> 光催化氧化苯制苯酚的机理图

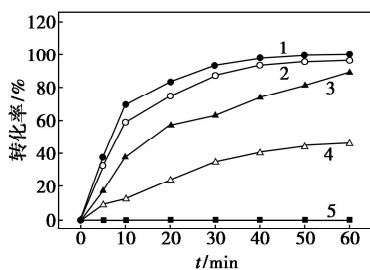
Xu 等<sup>[24]</sup> 采用硅质微孔 MCM-22 作硬模板, 以 CCl<sub>4</sub> 和乙二胺为前体, 制备了微孔石墨碳氮化碳材料, 该催化剂在以苯甲醛和丙二腈为底物的 Knoevenagel 缩合反应中表现出很高的催化活性, 在 90℃ 反应 4 h, 底物转化率可达到 87%, 回收再利用 5 次后催化活性仍表现良好。Tan 等<sup>[25]</sup> 考察了 mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 Knoevenagel 缩合反应的催化性能, 结果表明, 纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 Knoevenagel 缩合反应几乎没有活性, 而去质子化的 mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化活性则明显提升, 并表现出较高的底物转化率和产物选择性。另外, mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为 Lewis 碱对多种不同底物的 Knoevenagel 缩合反应都具有催化效果(表 1<sup>[25]</sup>)。

Sun 等<sup>[26]</sup> 报道合成了 Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合材料, 考察了其催化溴苯的 Suzuki-Miyaura 耦合反应。通常情况下 Suzuki-Miyaura 反应要在高温条件、无

表 1 去质子化的 mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对不同底物参与的 Knoevenagel 缩合反应的催化性能

醛	腈	转化率/%
		90
		18
		80
		50
		71
		82
		78
		58

机碱溶液或含相转移催化剂的有机溶剂中进行,且需要惰性气体保护以避免含 Pd 催化剂的氧化。Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作催化剂时,Suzuki 反应可以在室温下含 KOH 的水-乙醇(1:1)溶液中进行,不需任何相转移剂、有毒溶剂和惰性气氛,且实现 100% 的溴苯转化。定量测定 Pd 负载量对溴苯转化率的影响,结果发现,Pd<sub>0.10</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的催化性能最佳,40 min 内溴苯的转化率达到约 100%,联苯的选择性也高达 97%,高于相同 Pd 含量的钯炭催化剂 Pd/AC(图 4)。这是由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 独特的多孔结构有利于 Pd 原子的稳定分散,促进了溴苯与钯纳米颗粒的接触,有利于溴苯与和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之间的 π-π 堆积作用,从而提高催化效果。应该注意的是,负载过多 Pd 不仅会使催化剂制备成本增加,还会导致粒径的增加和聚合,使催化活性降低。



1—Pd<sub>0.10</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2—Pd<sub>0.05</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 3—Pd<sub>0.10</sub>/AC;  
4—Pd<sub>0.50</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 5—g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

图 4 不同催化剂催化作用的溴苯转化率

## 4 环境保护中的催化性能

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为一种表面富含氨基的纳米多孔结构材料,常被用作绿色载体应用于传统催化领域。氧化脱硫(ODS)作为一种非常有效的柴油脱硫方法,可以将柴油中的含硫芳烃类化合物如二苯并噻吩(DBT)、苯并噻吩(BT)以及其烷基衍生物氧化成相应的砜类,从而易于被提取或吸附。过量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 条件下,磷钨酸(HPW)可以催化氧化 DBT,但是反应后的催化剂却难以从该均相反应体系中分离,因此限制了其工业应用。Zhu 等<sup>[27]</sup> 将 HPW 固定在 mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 上后,再应用于氧化脱硫(ODS)过程,结果显示有良好的催化活性。研究还考察了 HPW 掺杂量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/S 摩尔比、温度等多种因素对催化效果的影响。结果表明,质量分数为 20% 的 HPW/mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在最优条件下 DBT 转化率可达到 100%,催化剂经过 15 次回收再利用之后仍保持 98.7% 的催化效果,说明 HPW/mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料是一种很有前途的催化柴油脱硫的非均相催化剂。

## 5 结论与展望

改性石墨相氮化碳在催化领域的应用前景十分广阔,不仅可作为光催化剂有效催化降解有机污染物和光催化水解制氢,而且在电化学反应、有机物的精确合成、选择性氧化、多相催化、碱催化、环境保护等领域皆展现出优异的催化性能。

今后改性氮化碳催化性能的研究重点包括:①致力于研究制备性能优质的改性 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料,寻找更多改性 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的新方法,同时控制原料成本,简化制备工艺。②改性 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料具体的催化作用机制以及反应产物择形和选择性的影响因素等仍有待系统研究。③应重视研究如何有效提高改性 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料催化剂对光的捕获能力、光的响应范围和光的利用率。④目前,改性 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料的制备和催化应用几乎都是基于实验室的模拟条件,实际应用中会存在太多干扰因素,其催化效果必定会有变化。因此需考虑和重视改性氮化碳在实际应用的研究。⑤应注重和加快中试建设,验证其制备工艺的放大化可行性,力图早日实现大规模工业生产。⑥除研究 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的催化性能外,可继续积极探索 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在更多新领域的用途,包括空气污染治理、储能材料、新型传感器等方面。

## 参考文献

[1] Xu Y, Xie M, Huang S, et al. High yield synthesis of nano-size g-

- C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> derivatives by a dissolve-regrowth method with enhanced photocatalytic ability[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5:26281–26290.
- [2] Fageria P, Nazir R, Gangopadhyay S, *et al.* Graphitic-carbon nitride support for the synthesis of shape-dependent ZnO and their application invisible light photocatalysts[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(98): 80397–80409.
- [3] Cui Y, Huang J, Fu X, *et al.* Metal-free photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in water by mesoporous carbon nitride semiconductors[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(7): 1396–1402.
- [4] Li H, Zhou L, Wang L, *et al.* In situ growth of TiO<sub>2</sub> nanocrystals on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced photocatalytic performance [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(26): 17406–17412.
- [5] Mohamed R M. Synthesis and characterization of AgCl@graphitic carbon nitride hybrid materials for the photocatalytic degradation of atrazine[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(1): 1197–1204.
- [6] Zhang Y, Qian Z, Shi Q, *et al.* Acid-treated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with improved photocatalytic performance in the reduction of aqueous Cr(VI) under visible-light[J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 142:251–257.
- [7] Chen H, Yan T, Jiang F. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution on mesoporous carbon nitride[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(4): 1842–1849.
- [8] Dong G, Ho W, Li Y, *et al.* Facile synthesis of porous graphene-like carbon nitride (C<sub>6</sub>N<sub>9</sub>H<sub>3</sub>) with excellent photocatalytic activity for NO removal[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 174/175(9): 477–485.
- [9] Sano T, Tsutsui S, Koike K, *et al.* Activation of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) by alkaline hydrothermal treatment for photocatalytic NO oxidation in gas phase[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(21): 6489–6496.
- [10] Katsumata K I, Motoyoshi R, Matsumata N, *et al.* Preparation of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)/WO<sub>3</sub> composites and enhanced visible-light-driven photodegradation of acetaldehyde gas[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260(6): 475–482.
- [11] 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(1): 76–80.
- [12] 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.
- [13] Han Q, Hu C, Zhao F, *et al.* One-step preparation of iodine-doped graphitic carbon nitride nanosheets as efficient photocatalysts for visible light water splitting[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 4612–4619.
- [14] Cao S W, Yuan Y P, Fang J, *et al.* In-situ growth of CdS quantum dots on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(3): 1258–1266.
- [15] Zhai H S, Cao L, Xia X H. Synthesis of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine and its electrocatalysis for oxygen reduction reaction [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2013, 24(2): 103–106.
- [16] Wang M, Wu Z, Dai L. Graphitic carbon nitrides supported by nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 753, (9): 16–20.
- [17] Tahir M, Mahmood N, Zhu J, *et al.* One dimensional graphitic carbon nitrides as effective metal-free oxygen reduction catalysts[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12389–12399.
- [18] Xu L, Li H, Xia J, *et al.* Graphitic carbon nitride nanosheet supported high loading silver nanoparticle catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Materials Letters*, 2014, 128(6): 349–353.
- [19] Wang Y, Wang X, Markus A. ChemInform abstract: polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry [J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 51(15): 68–89.
- [20] Shiraishi Y, Kanazawa S, Sugano Y, *et al.* Highly selective production of hydrogen peroxide on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) photocatalyst activated by visible light[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(3): 774–780.
- [21] Zhang L, Di L, Jing G, *et al.* Metal-free g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst by sulfuric acid activation for selective aerobic oxidation of benzyl alcohol under visible light[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 59(16): 84–92.
- [22] Zhang P, Gong Y, Li H, *et al.* Selective oxidation of benzene to phenol by FeCl<sub>3</sub>/mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrids[J]. *Rsc Advances*, 2013, 3(15): 5121–5126.
- [23] Long Z, Zhou Y, Chen G, *et al.* C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-H<sub>5</sub>PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub>: A dual-catalysis system for reductant-free aerobic oxidation of benzene to phenol[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 3651–3651.
- [24] Xu J, Shen K, Xue B, *et al.* Synthesis of three-dimensional mesostructured graphitic carbon nitride materials and their application as heterogeneous catalysts for knoevenagel condensation reactions[J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(6): 600–609.
- [25] Tan B, Xu J, Xue B, *et al.* Mesoporous graphitic carbon nitride; synthesis and application towards knoevenagel condensation reactions [J]. *Chemistry*, 2013, 76(2): 150–156.
- [26] Sun J, Fu Y, He G, *et al.* Green Suzuki-Miyaura coupling reaction catalyzed by palladium nanoparticles supported on graphitic carbon nitride[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 165: 661–667.
- [27] Zhu Y, Zhu M, Kang L, *et al.* Phosphotungstic acid supported on mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> As catalyst for oxidative desulfurization of fuel [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(7): 2040–2047. ■