

石墨相氮化碳的改性及在环境净化中的应用*

崔言娟** 王愉雄 王浩 陈芳艳

(江苏科技大学环境与化学工程学院 镇江 212003)

摘要 利用半导体光催化技术可以将环境污染物进行分解、转化和矿化,是解决环境污染问题的一条有效途径。聚合物半导体石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)具有独特的电子结构和化学性质,是一种新型的非金属功能性材料,在利用太阳能转化清洁能源和化学合成领域受到广泛关注。近几年, $g-C_3N_4$ 的开发使得利用半导体光催化技术进行环境净化的研究取得了进一步发展。本文围绕 $g-C_3N_4$ 作为催化材料在环境净化中的应用,包括对水体有机污染物、细菌、大气污染物、重金属离子、 CO_2 等的分解转化等,综述国内外近年来的一些重要研究进展。并以在降解有机污染物中的应用为例对 $g-C_3N_4$ 性能优化的各种改性措施进行了总结。最后,本文对 $g-C_3N_4$ 在光催化环境净化反应过程的反应机理进行总结,并对未来发展趋势进行展望。

关键词 光催化 石墨相氮化碳 污染物 降解

中图分类号: O649; O643.3; O613.71 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2016)04-0428-10

Graphitic Carbon Nitrides: Modifications and Applications in Environmental Purification*

Cui Yanjuan** Wang Yuxiong Wang Hao Chen Fangyan

(School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract Semiconductor photocatalytic technology can be used for decomposition, conservation and mineralization of environmental pollutants, so it is a long-term effective approach to purify environmental pollution. Polymer semiconductor graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$), a new-type metal-free functional material, possesses distinct electronic structure and chemical property, and has attracted a wide spread attention in clean energy conversation and chemical synthesis using solar power. In recent years, the development of $g-C_3N_4$ makes further progress of environmental purification research using semiconductor photocatalytic technology. In this review, some important advances using $g-C_3N_4$ as novel photocatalysts for environmental pollutants treatment have been reviewed, including degradation of aqueous organic pollutant, inactivation of bacteria, removal of atmospheric contaminant, detoxication of heavy metal ion, and reduction or conversation of CO_2 . High efficiency and stability can be maintained during photocatalytic reaction process. For further improve the catalytic efficiency of $g-C_3N_4$, many works for structure optimization have been researched. Taking the utilization in degradation of organic pollutant as examples, the modifications of $g-C_3N_4$ for photocatalytic performance optimization are summarized, including structure optimization, surface and doping modification, composite semiconductor. The photocatalytic reaction mechanisms of $g-C_3N_4$ for pollutants degradation and CO_2 reduction

收稿: 2015年10月,收修改稿: 2015年12月,网络出版: 2016年4月12日

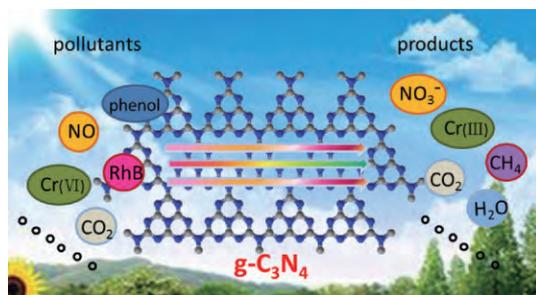
* 国家自然科学基金项目(No. 21503096)和江苏省自然科学基金项目(No. BK20140507)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21503096) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20140507).

** Corresponding author e-mail: yjcui@just.edu.cn

are elucidated. In addition, the prospects for the development of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ based semiconductor materials and application in environment pollutants treatment are also discussed.

Key words photocatalysis; graphitic carbon nitride; pollutant; degradation



Contents

- 1 Introduction
- 2 Modification of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts
 - 2.1 Structure optimization
 - 2.2 Surface modification
 - 2.3 Doping modification
 - 2.4 Composite semiconductor
- 3 Application of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ in environmental purification
 - 3.1 Degradation of aqueous organic pollutants
 - 3.2 Reduction of heavy metal ions
 - 3.3 Inactivation of bacterial
 - 3.4 Removal of atmospheric pollutants
 - 3.5 Reduction and conservation of CO_2
- 4 Mechanism study of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ in degradation of environmental pollutants
- 5 Conclusion and outlook

1 引言

环境污染是当前人类社会面临的重大问题,直接关系到生态稳定和人类健康。近年来,开发绿色高效的技术手段解决环境问题是科研工作者面临的重大课题。太阳能是取之不尽、用之不竭的清洁能源,光催化技术可以实现太阳能的高效转换和储存利用,在温和条件下驱动重要化学反应(如:光解水制氢、有机污染物分解矿化、二氧化碳固定转化等)对解决环境污染问题有着其他技术无法比拟的优势^[1-3]。探索开发性能优异、绿色友好、廉价稳定的高效实用光催化剂材料,对提高太阳能转换效率,推进光催化技术在环境领域的实际应用具有重要意义。

自2009年,王心晨等^[4]在 *Nature Materials* 上首

次报道石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)能够在可见光照射下分解水制氢以来, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为一种新型非金属聚合物半导体材料,在催化/光催化研究领域引起了全世界科研工作者的广泛关注。理论与实验研究相结合证明,具有光反应活性的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是由三聚三嗪环单元组成的层状结构,层间以A-B堆积方式叠加(如图1所示)。这种结构能够有效减小层间 π 电子云的排斥力,有利于电子的分散及结构的稳定性^[5]。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在能源、有机光合成、传感等领域备受关注,最近有大量相关报道^[6-9]。已有多篇综述性文章对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行总结阐述,包括在光电转化、光解水及有机光合成领域等的应用^[10-15]。

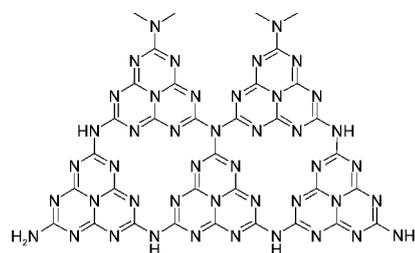


图1 石墨相氮化碳 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的三聚三嗪分子结构

Fig.1 The chemical structure for tri-s-triazine based $g\text{-C}_3\text{N}_4$

前期研究报道表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在环境净化领域的应用涉及多个方向。在光照条件下, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光生载流子能够与氧结合生成多种活性氧物种,包括超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等,能够快速氧化分解水体中染料,如罗丹明B(RhB)、甲基橙(MO)、亚甲基蓝(MB)等酚类废水,如苯酚、4-氯苯酚等有机污染物。另外, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对光催化去除大气中的NO、苯,还原 CO_2 等都表现出较好的性能,能够将这些污染物快速分解成无害小分子化合物或固定转化成其他能源化合物。

然而,尽管 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在环境净化领域具有广阔的应用前景,但基于其本身结构的限制,本征 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料的光催化效率并不理想,目前大部分研究工作中在对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行优化改性上。本文首先以 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解水体污染物的应用为例对其改性途径做一简要总结,并对近年来 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及改性 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在环境净化领域的研究现状和发展趋势做一系统概述。

2 g-C₃N₄ 环境光催化剂的改性研究

2.1 结构优化

2.1.1 介孔化改性

多孔结构的引入能够大大提高催化剂的比表面积,增加反应活性位,改善传质过程,对提高催化效率具有很大作用。

比较典型的例子就是 SiO₂ 作为硬模板剂合成多孔 g-C₃N₄。例如, Wang 等^[16]以 SiO₂ 纳米粒子为模板合成介孔 g-C₃N₄, 比表面积由 10 m²·g⁻¹ 扩大至 180 m²·g⁻¹, 光催化活性显著提高, 能够分解氯酚类有机小分子, 实现快速脱氯及分子矿化。另外, 软模板也陆续被利用到多孔 C₃N₄ 的制备中。Zhu 等^[17]以尿素作为造孔剂, 空气中热解二聚氰胺合成多孔 g-C₃N₄, 通过改变尿素比例可调控产物比表面积大小。结果显示, 其光电流响应及光催化性能均得到提高。

2.1.2 缺陷修饰

结构缺陷引入 g-C₃N₄ 骨架可扩展其光吸收能力, 同时能够调整能带结构, 抑制光生载流子的复合, 有利于提高光催化活性。Liu 等^[18]以 H₂ 煅烧后处理的方法实现了 g-C₃N₄ 的 N-缺陷自修饰, 带隙宽度由 2.78 eV 缩小至 2.03 eV, 大大扩展了对可见光的吸收, 其 ·OH 的产生及 RhB 光催化降解效率都得到明显提高。

2.1.3 形貌控制

多相光催化剂的形貌结构对催化效率起到重要的影响作用。g-C₃N₄ 的聚合物性质决定了其形貌结构易于调控, 可以有效利用这一特点对其光催化性能进行优化。

Liu 等^[19]直接热聚合 Triton X-400 为模板修饰的三聚氰胺硫酸盐, 制备出多孔紫菜形貌的层状氮化碳(mpg-CN), 与体相 CN 相比, 可见光吸收有所增强, 带隙宽度变窄, 比表面积增大。可见光下对 RhB 的降解活性提高了 20 倍, 而且具有很好的可循环利用性。利用不同形貌 SiO₂ 模板控制合成不同形貌的 g-C₃N₄ 同样实现了此类新型光催化剂效率的大幅提高。例如, 以分子筛 SBA-15^[20]、SiO₂ 介孔空心球^[21]、表面高度暴露的硅球^[22], 以及手性螺旋硅棒^[23]等模板合成的具有相同形貌的新型 g-C₃N₄。

溶剂热法合成氮化碳可一步实现对产物的形貌调控。Wang 等^[24]前期采用低温溶剂热法制备出 C₃N₄ 纳米棒, 具有光催化降解 RhB 及苯酚的活性。

通过改变反应过程, 可轻松制备具有不同形貌的 C₃N₄。利用分子间氢键预组装形成超分子进行 C₃N₄ 形貌控制是近期研究较为值得关注的方向。Thomas、Shalom 等^[25, 26]利用三聚氰酸和三聚氰胺在有机溶剂中通过分子间氢键的作用聚合成超分子(MCN), 通过改变反应参数和控制条件, 可合成出具有多样形貌的 g-C₃N₄, 包括纳米空心微球、纳米棒、纳米片等(图 2) 在光催化降解环境污染物的研究中表现出很好的活性。

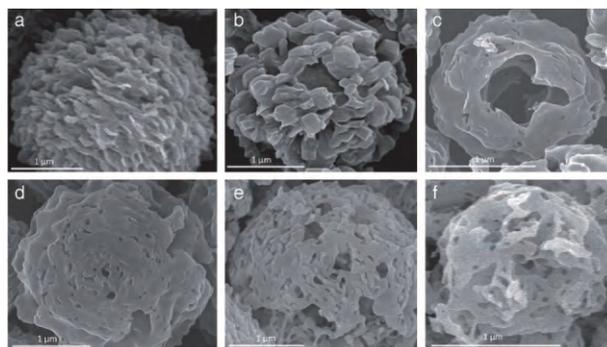


图 2 MCN 及在不同温度下煅烧制备的氮化碳的 SEM 图^[26]

Fig. 2 SEM images of MCN heated at different temperatures^[26]

2.2 表面修饰

2.2.1 贵金属沉积

半导体表面负载贵金属可在半导体-金属表面形成 Schottky 能垒, 阻止光催化过程中电子-空穴对的再复合, 是一种有效的电子捕获阱。

Li 等^[27]通过简单加热法在 C₃N₄ 表面负载 Ag 纳米粒子合成 Ag/C₃N₄, 该复合催化剂的表面等离子共振效应能够有效促进光催化 MB 降解。另外, Li 等^[28]在以 SBA-15 纳米棒为模板合成具有开放通道的有序介孔氮化碳 m-CN, 采用浸渍法及光沉积法在其表面及孔道内修饰金属纳米粒子 Au/Pt/Pd。这种复合材料对 4-硝基苯酚还原具有很好的光催化活性稳定性(图 3), 同时, 可有效串联光催化还原水制氢及活化氢气进一步还原 4-硝基苯酚的反应。

2.2.2 分子/离子修饰

在氮化碳表面进行分子修饰, 能够利用共轭结构的构筑有效促进表面光生电荷的迁移, 提高光催化效率。

Zou 等^[29]采用酰胺化反应将有机分子 1, 2, 4, 5-苯四甲酸二酐(PMDA) 修饰 CN, 在表面形成耦合酸酐基团, 有效促进光生电荷的迁移和传输, 光降解

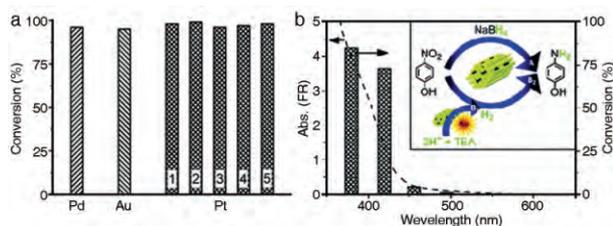
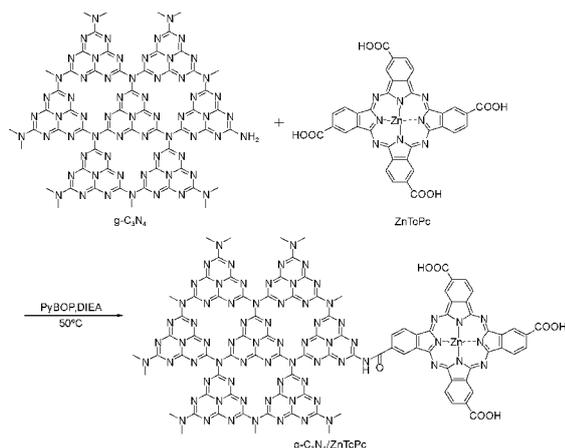


图3 (A) Pd/Au/Pt 修饰 m-CNR 光催化还原 4-硝基苯酚的转化率; (B) m-CNR-Pt 在不同波长下对 4-硝基苯酚的转化率及转化机理^[28]

Fig. 3 (A) Conversion of 4-nitrophenol over m-CNR-Pd/Au/Pt; (B) wavelength-dependent conversion of 4-nitrophenol by m-CNR-Pt and mechanism^[28]

降解 MO 的活性得到大幅度提高。Jing 等^[30] 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面修饰磷酸盐 $[\text{PO}_4]^{3-}$, 提高了 O_2 吸附能力, 对光催化降解苯酚及分解乙醛的活性都有显著提高。Chen 等^[31] 将酞菁锌包覆在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面合成染料敏化复合材料 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnTcPc}$ (图式 1), 光谱响应从 450 nm 扩展到 800 nm。而且, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 ZnTcPc 间共轭作用力的形成有利于光生电荷从激发态 ZnTcPc 向 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 迁移, 在较宽的 pH 范围内能够形成活性氧物种 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 以及 $\cdot\text{OH}$, 对 RhB 及 4-氯酚具有很好的光催化降解活性。



图式 1 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnTcPc}$ 可见光催化剂的合成^[31]

Scheme 1 Synthesis of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnTcPc}$ photocatalyst^[31]

2.3 掺杂改性

2.3.1 金属掺杂

早期 Wang 课题组^[32] 以金属铁盐为掺杂剂, 采用混合煅烧的方法合成出有机-金属杂化材料 $\text{Fe}/g\text{-C}_3\text{N}_4$, 其可见光下活化 H_2O_2 , 分解有机污染物的活性显著提高。另外, 该课题组将元素 Co 分散于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 共轭骨架结构中, 此改性方法利用 Co 的活化作用, 显著改善了 $\text{Co-g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的光电性

质和光催化性能^[33]。

最近, Hu 等^[34] 以 KOH 和二聚氰胺为前驱物, 采用混合煅烧法制备出 K 掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (K-CN)。结果表明, K 掺杂能够抑制 CN 晶体生长, 控制 K 含量可实现对 CN 的能带调控, 在可见光下对 RhB 降解及矿化性能都得到显著优化。

2.3.2 非金属掺杂

Zou 等^[35] 以氧化硼和三聚氰胺为原料合成 B 掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 提高了催化剂的光吸收性能及对染料的吸附能力, 其光催化降解 RhB 及 MO 的活性均得到优化。Cheng 等^[36] 在 H_2S 气氛中后处理合成 S 掺杂 C_3N_4 , S 取代晶格 N 导致价带宽化并上移, 在可见光下表现出很好的苯酚降解活性。

Wang 等^[37, 38] 采用原位掺杂的方法制备出 B 掺杂及 I 掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料, 优化 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层状结构的同时, 显著改善了其光生电荷的传输能力。近期, 该课题组采用一步法成功制备出 C 掺杂 BN 纳米片三元复合催化剂, 表现出优异的光催化性能^[39]。

Fang 等^[40] 以 π -缺陷吡啶环分子 2- β -二氨基吡啶 (DPY) 对 C_3N_4 进行分子掺杂。研究表明, DPY 嵌入 C_3N_4 共轭骨架中, 可通过 π 电子重组优化 CN 的电子及能带结构, 同时拓展和离域芳环 π 共轭体系, 使得带隙变窄, 光电响应能力提高, 从而对光催化 MO 的降解活性显著提高。

2.4 半导体复合

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为聚合物材料, 具有较高的激子结合能, 不利于光生电荷的高效分离, 从而导致其光催化过程中量子效率偏低。半导体异质结的构筑能够有效改善这一问题, 有利于光催化性能的提高。

2.4.1 与金属材料的复合

近几年, 诸多金属半导体, 如氧化物、硫化物、银系化合物等已被利用与 C_3N_4 构筑复合半导体材料, 以提高其光催化效率。例如, Chen 等^[41] 采用超声分散法合成 C_3N_4 包覆 ZnO 的核壳结构复合催化剂, 通过改变 C_3N_4 量调控复合催化剂的壳厚度。结果表明, 随着 C_3N_4 含量的增加, 复合催化剂可见光催化降解 MB 的活性逐步提高, 原因可归于增强的可见光吸收能力及合适能极差的异质结构有利于界面光生载流子的快速迁移。Li 等^[42] 以微波辅助原位生长法合成了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料, Bi_2S_3 纳米粒子均匀分散在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面, 使其对可见光的吸收范围扩展, 光生电荷的迁移速率得到提高, 对 MO 的光催化降解活性得到优化 (图 4)。Gao 等^[43] 以 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 和三聚氰胺为原料, 采用一步煅烧法制备

出 Ti^{3+} 自掺杂的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂,光吸收向长波长移动,在 LED 光源照射下,光催化降解 MB 的速率比纯 TiO_2 和 C_3N_4 分别提高 26.76 和 7.6 倍。这是由于复合异质结构抑制了光生电子-空穴对的复合,延长了载流子寿命,提高了光催化活性。另外,其他 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基二元/三元复合光催化剂也已经陆续报道,如 $\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[44]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ ^[45]、 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CdS}$ ^[46]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ ^[47]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ ^[48]、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ ^[49]、 $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3 @ \text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[50]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}/\text{RGO}$ ^[51] 等,且均具有很好的光催化降解有毒污染物的性能。

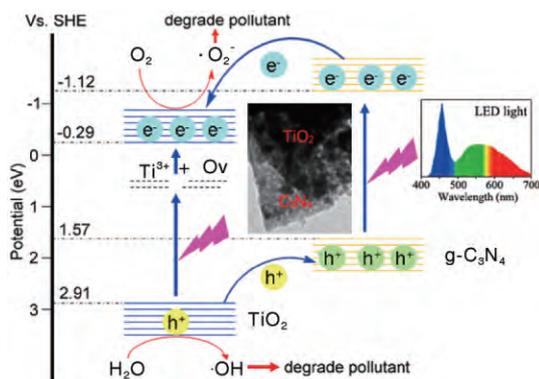


图4 Ti^{3+} 自掺杂 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结电荷迁移和分离机理^[43]

Fig. 4 Schematic of the charge migration and separation on Ti^{3+} self-doped $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions^[43]

2.4.2 与非金属材料的复合

C_3N_4 本身属于非金属材料,研究与非金属材料的复合对 C_3N_4 的应用具有重要意义。

Quan 等^[52] 利用超声将氧化石墨烯 (GO) 与 C_3N_4 进行复合制备 ($\text{GO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$), GO 作为电子捕获中心,优化了 C_3N_4 的电荷分离效率, $\text{GO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光照下对 RhB 及 2,4-二氯酚的降解速率比 C_3N_4 分别提高了 3.80 和 2.08 倍。Chai 等^[53] 用吸附法合成出 $\text{C}_{60}/\text{C}_3\text{N}_4$ 复合材料,可见光下可有效催化降解 RhB。除此之外,由于 C_3N_4 本身能带结构的可调性,具有不同能带的 C_3N_4 可形成同型异质结。Wang 等^[54] 用煅烧法将 C_3N_4 和 B 掺杂 C_3N_4 进行复合制备出 CN-CNB 异质结,可见光下降解 MO 及苯酚的活性均显著提高。

3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在环境净化中的应用

3.1 降解水体中有机污染物

3.1.1 染料废水

染料废水成分复杂、有机物浓度高、难降解,排入水体中会造成严重污染。利用染料本身的光敏性,用光催化技术可对其进行彻底降解。

Wang 课题组^[55] 在过去几年的工作中发现,直接热聚合二聚氰胺合成的体相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光照下能够有效分解水中 RhB,并且超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 是主要的催化活性物种。同时,在清洁氧化剂 H_2O_2 的存在下,能够活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$,加速 RhB 的分解及矿化。Xie 等^[56] 以三聚氰胺直接高温煅烧合成的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为催化剂,将光催化与臭氧化进行结合,利用二者能带之间的位差, O_3 分子可有效捕获 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面的光生电子,促进催化剂表面的电荷迁移,同时有利于臭氧自分解生成大量 $\cdot\text{OH}$,在可见光下使得草酸分子快速分解矿化。

尿素是一种廉价易得且无毒的 CN 化合物,作为合成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的原料越来越受到研究者的青睐。大量研究报道表明,尿素直接热分解聚合制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在结构上具有特殊的优势,具有更薄的片层结构和更大的比表面积,能够快速光催化降解 MB 等有机污染物,其光降解活性优于氰胺类化合物为原料制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[57]。

3.1.2 无色难降解有机废水

废水中有机污染物除了大量的各类染料分子外,还存在各种无色有机化合物。此类化合物具有毒性高和难降解等特点,是废水处理的一大难题。近期研究报道表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可以在光照条件下催化分解此类有毒水体污染物,将其分解矿化成 CO_2 、 H_2O 等无毒化合物。

Ge^[58] 以三聚氰胺为原料直接热聚合制备出的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光照下能够快速降解苯酚,反应 3 h,苯酚的降解率达到 92.5%。Wang 等^[16] 以硫氰酸铵为原料,采用硬模板法合成出多孔 C_3N_4 ,可见光下对 4-氯苯酚和苯酚的降解活性及矿化率大幅提高。Zhang 等^[59] 将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行酸性热处理后显著增大了比表面积,可见光催化分解 4-硝基苯酚的速率提高了 5.7 倍。

截至目前,已有大量对 C_3N_4 的改性工作用以改善其对有机废水的分解活性。其他一些典型工作列于表 1。

3.1.3 其他有毒污染物

水体中的有毒有害物质除了以上有机化合物,还包含其他成分,如内分泌干扰物(双酚 A)、抗生素(四环素)等。这类物质的积累也会给生物体带来巨大危害。利用 C_3N_4 光催化分解此类有害物

表 1 改性修饰氮化碳在降解有机废水中的应用

Table 1 Application of modified carbon nitride in organic wastewater degradation

catalyst	pollutants	ref
C-g-C ₃ N ₄	RhB/phenol	64 65
CNP	RhB/MO	66
AuNP/g-C ₃ N ₄	MO	67
CuTCCP/g-C ₃ N ₄	phenol	68
g-C ₃ N ₄ /P25	RhB/phenol	69
C ₃ N ₄ -CdS	4-ABA/MO	70
ZnO/g-C ₃ N ₄	RhB	71
g-C ₃ N ₄ /CNT/Au	RhB	72
Pt-TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ -MnO _x	phenol	73

质,也是环境污染处理的一大方向^[60]。

Zhu 等^[61]将 Pd 负载在介孔氮化碳表面制备出 Pd/mpg-C₃N₄,提高了光吸收性能, Pd 作为电子捕获阱有助于电子-空穴对的分离。经过 6 h 光照 0.5 g·L⁻¹的 Pd/mpg-C₃N₄ 催化剂可以将双酚 A (BPA 20 mg·L⁻¹) 几乎完全降解。Zhou 等^[62]通过煅烧-光沉积的方法制备出 Au/Pt/mpg-C₃N₄。Au 纳米粒子的表面等离子体共振效应及 Pt 纳米粒子的电子捕获功能共同增强了其光催化降解盐酸四环素的活性。Li 等^[63]采用 EG 辅助微波法制备了 g-C₃N₄/BiOBr 多孔微球,对环丙沙星(CIP)的降解同样表现出较好的性能。

3.2 还原重金属离子

水体中的重金属,毒性持续长、难生物降解,易累积进入生物体造成严重伤害。光催化技术以其低成本、无二次污染等优势现已被广泛用于降解重金属废水。g-C₃N₄对重金属的还原研究目前主要以还原 Cr(VI) 为代表^[74]。

改性 C₃N₄对 Cr(VI)的还原通常具有较好的催化活性。例如,二元复合半导体 g-C₃N₄-TiO₂(TCN)^[75]以及三元异质结构半导体 2D 多孔 C₃N₄纳米片/N 掺杂石墨烯/层状 MoS₂^[76]的开发,使得催化界面具有更大的反应接触面积、有效的光吸收、快速的载流子分离及传输,对 Cr(VI)还原表现出更高的光催化活性。

Zhang 等^[77]合成出包含甲酸盐阴离子的 g-C₃N₄,甲酸盐的嵌入不仅可以捕获 h⁺致使产生更多的光生电子,而且通过抑制表面氧吸附改变了还原路径,使得原来的两步超氧离子间接还原转化成一步光生电子直接还原,从而加速了 Cr(VI)光还原的反应速率。最近,Zhang 等^[78]通过将 g-C₃N₄进行简单的酸化后处理(5 mol/L 硝酸或盐酸溶液浸泡),

增大了比表面积,表面具有更多正电荷,对 Cr(VI)的吸附性增强,因此可见光催化还原 Cr(VI)的活性大幅度提高。而且,经过硝酸处理的 g-C₃N₄-HNO₃,还可以有效将还原产物 Cr(III)进行表面吸附去除,重复利用过程中的光催化活性也得到了优化(图 5)。

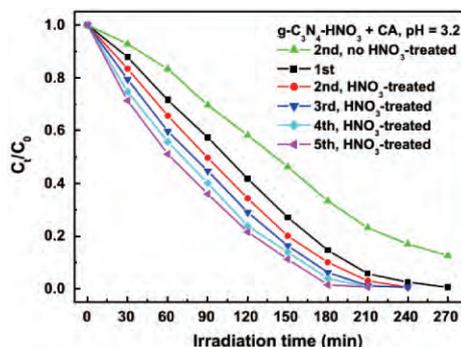


图 5 g-C₃N₄-HNO₃ 经过 5 次重复利用的光催化活性^[78]

Fig. 5 Photocatalytic performance of g-C₃N₄-HNO₃ in five successive cycles of photocatalytic use^[78]

3.3 光催化灭菌

水中所含有的致病微生物如细菌、病毒等对人体产生严重危害。目前常用的各种化学氧化法(氯气、氯胺等)虽能有效去除细菌,但往往产生一些致癌副产物。光催化灭菌具有经济、高效的特点,是一条新的灭菌途径。

Yu 等^[79]以 g-C₃N₄基非金属异质复合材料石墨烯(RGO)/g-C₃N₄/α-硫(S8)三元化合物为光催化剂进行光催化灭菌的性能研究。结果显示,此类材料对大肠杆菌(K-12)表现出较好的抗菌活性。由于 CN 与 RGO 具有不同的氧化还原性,反应环境与组成的包覆顺序直接影响催化剂的抗菌性。Wang 等^[80]以 SiO₂ 纳米粒子为模板制备出具有不同比表面积的介孔 C₃N₄,对其可见光照下的抗菌性及机理进行了详细的研究。结论指出,C₃N₄聚合物能够利用可见光照射有效灭菌并抑制再生长。光生空穴的氧化作用是 C₃N₄抗菌性的主要反应途径。这一研究成果极大拓展了非金属光催化材料在环境净化中抗菌性的研究。

3.4 去除气相污染物

工业废气、汽车尾气等造成的空气污染近年来已成为严重影响人们日常生活的重要问题。采用光催化技术进行大气污染物治理有两条途径,一方面可以将有毒气体进行分解成无毒化合物,另一方面

可进行气体分子转化成有利用价值的新物质,因此具有重要的研究前景。近几年的研究表明, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 分解气相污染物,如NO、甲醛、苯等具有一定的催化活性,是一种新型的大气净化光催化材料。

Dong 课题组对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化分解 NO 进行了大量的相关研究^[81-84]。例如将 BiOBr 纳米片自组装至 C_3N_4 纳米片表面形成 BiOBr/ C_3N_4 纳米异质结, BiOBr{001} 面与 C_3N_4 {002} 面电子耦合,表现出优异的光催化去除 NO 活性^[85]。将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 负载在 Al_2O_3 陶瓷泡沫上,以节能灯为光源真正实现室内光照条件下去除空气中 NO,去除率达到 77.1%^[86]。近期,该课题组在尿素煅烧过程中,利用分子水的造孔性,合成出蜂巢状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,具有延长的载流子寿命及优化的光催化去除 NO 性能^[87]。其他研究组也报道了此方面的研究成果。最近, Ho 等^[88]将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 H_2 中进行热处理,引起层间结构扭曲,产生 $n\text{-}\pi^*$ 电子跃迁,促进可见光吸收,同时有效激发光催化反应进行,提高了 NO 去除活性。Zhong 等^[89]将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行后碱热处理,使其比表面积和孔体积明显增大,在辅助氧化剂 H_2O_2 的存在下,改性催化剂对 NO 的去除率达到 40.4%。

除 NO 外, C_3N_4 对其他气体污染物同样表现出较好的光催化分解活性。Zhao 等^[90]将 C_3N_4 与纳米金刚石进行复合,该非金属复合纳米催化剂能够直接催化氧化乙苯脱氢生成苯乙烯,与工业用 K-Fe 催化剂相比,苯乙烯的生成速率提高了 4.15 倍。Yi 等^[91]合成了 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 复合 Z-型半导体,光降解乙烯的活性及稳定性都得到了很大程度的提高。另外, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂在紫外、可见光下能够有效的光降解苯和甲醛^[92-93]。 $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料能够快速分解乙醛生成 CO_2 ^[94-95]。

3.5 CO_2 还原转化

CO_2 的固定转化是化学前沿的研究热点,对温室气体的再利用及能源化学都具有重要意义。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为催化/光催化材料对 CO_2 的转化和吸附都表现出优异的性能。

Zhang 等^[96]发现,热聚合盐酸三聚氰胺制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在无催化剂条件下可实现可见光催化还原 CO_2 生成 CO。Mao 等^[97]的研究表明,尿素为原料热聚合制备的 $u\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为介孔花瓣状形貌,具有较大的比表面积和较小的晶粒尺寸,相比于三聚氰胺合成的 $m\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$,具有更高的可见光催化 CO_2 还原生成 CH_3OH 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的活性。

尽管如此,研究表明,在没有助催化剂参与或未改性优化的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对 CO_2 的光催化转化率及选择性仍不理想。Maeda 课题组^[98-99]对采用 Ru 配合物作为催化中心与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行耦合进行光催化转化 CO_2 进行了深入的研究,包括分子钌络合物(Ru)与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的耦合以及对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构改性等,这种复合催化剂在可见光下光催化还原 CO_2 成 HCOOH 具有较高的转化率及选择性。近期,该研究小组设计合成新型 Ru 络合物,与 C_3N_4 分别作为催化剂和光吸收剂,研究可见光还原 CO_2 成甲酸的活性(图6)。结果表明,这种新型 Ru 配合物/ C_3N_4 杂化光催化剂,表现出前所未有的多相光催化 CO_2 还原的活性。选择与 C_3N_4 具有合适导带能极差及有效固定基团的 Ru 配合物为催化剂,在合适的反应溶剂 DMA 中,合成甲酸的选择性超过 80%,经过 20 h 的反应,最高转化数(TON)达到 1000,在 400 nm 波长下,表观量子效率达到 4.7%^[100,101]。

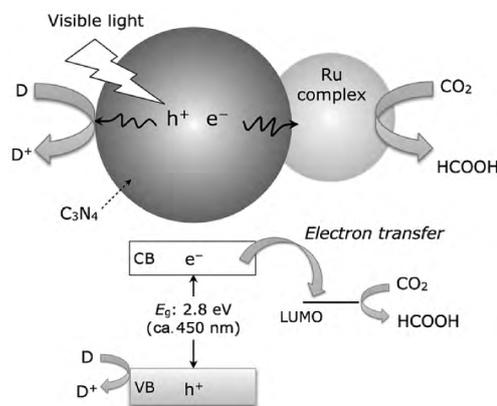


图6 Ru 络合物/ C_3N_4 复合光催化剂还原 CO_2 ^[100]

Fig. 6 CO_2 reduction using a Ru complex/ C_3N_4 hybrid photocatalyst^[100]

另外, Wang 课题组构建了以 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为光催化剂, CoO_x 为助催化剂, 联吡啶钴络合物为电荷转移中间体的光反应体系, 可见光下具有还原 CO_2 生成 CO 的活性^[102]。

除此之外,各种改性方法的利用(如贵金属沉积、分子掺杂、半导体复合等)来提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化还原 CO_2 的活性的报道近年来也与日俱增。一些典型的工作列于表 2。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 除了可以光催化 CO_2 生成碳氢燃料化合物,还可以催化 CO_2 参与环氧化合物的环加成反应。Cheng 等^[110]热聚合尿素制备了 $u\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$, 研究发现,在较低温度下(480 °C)制备的产物具有较低的聚合度,因此产生大量缺陷,暴露的 N 原子可作

为反应活性位,环加成 CO_2 合成碳酸丙二酯的催化活性最高。Li 等^[111]将 *n*-溴丁烷嫁接在介孔氮化碳表面合成出 *n*-butBr/mp- C_3N_4 ,无溶剂条件下可多相催化环加成环氧丙烯与 CO_2 生成碳酸丙二酯。与未改性 mpg- C_3N_4 相比,改性催化剂具有更高的催化转化率及选择性,140 °C 反应条件下,最大转化频率 (TOF) 达到 10.7 h^{-1} 。

表 2 改性修饰氮化碳在降解有机废水中的应用

Table 2 Application of modified carbon nitride in organic wastewater degradation

catalyst	reactant	product	ref
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	CO_2	CO	103
Pt/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	CO_2	CH_4	104
Pt/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	CO_2	$\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCHO}$	105
Pd/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	CO_2	$\text{H}_2/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	106
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$	CO_2	CH_4	107
$\text{SnO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	CO_2	$\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{OH}$	108
r-P/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	CO_2	CH_4	109

对 CO_2 催化转化的研究中发现,催化剂对 CO_2 的吸附能力直接关系到其催化效果。研究报道表明,氮化碳丰富的表面氨基使其对 CO_2 的吸附也具有独特的性能。Vinu 等^[112]以 FDU-12 为模板,乙二醇和四氯化碳为前驱物,直接热聚合制备出孔径可调的笼型 3D 多孔氮化碳,在不同的压力 (0 ~ 30 bar) 及温度下 (0 ~ 25 °C) 对 CO_2 捕获表现出良好的性能,研究发现比表面积和孔大小是主要影响因素。Dontsova 等^[113]以含 ZnCl_2 的熔盐 (NaCl 、 KCl 、 CsCl 等) 合成微孔氮化碳用于 CO_2 吸附性能的研究。结果表明,通过改变熔盐种类、比例等,可有效调控合成 C_3N_4 的物理化学性质,包括形貌、结构有序度、光吸收能力等。以 $\text{NaCl}/\text{ZnCl}_2$ 混合熔盐为介质合成的氮化碳比表面积达 $193 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在 0 °C 及 30 °C 条件下,对 CO_2 的吸收分别达到 3.6 和 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,同时在 CO_2/N_2 的混合气体中表现出良好的气体吸收选择性。

4 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光降解环境污染物机理

理论计算和实验研究表明^[114~116], $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为 *n* 型半导体,具有合适的带隙宽度 (2.7 eV) 及能带位置 (导带位置在 -1.3 eV 左右,价带位置在 +1.4 eV 左右)。因此, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光生电子可有效活化分子氧,产生超氧自由基,并进一步转化成羟基自由基,用于有机官能团的光催化转化和有机污染物的光催化降解。此外, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带光生空穴同样具

有一定的氧化能力,能够直接参与分解有机污染物分子。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与反应过程中活性物种的电势位置如图 7 所示。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 CO_2 的光催化还原主要依据其较负的导带电势,光生电荷能够将 CO_2 转化成各类还原性物质,如 CH_4 、 CO 、 HCHO 等。其还原电势 (vs NHE, pH = 7) 如下^[7]。

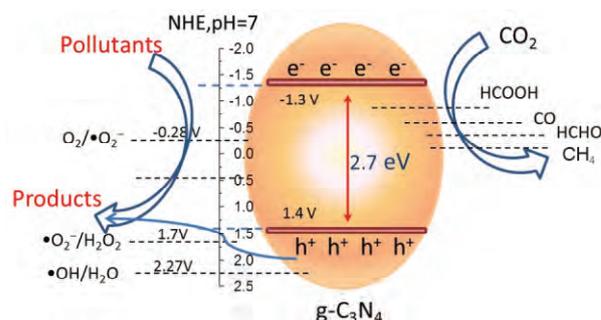


图 7 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化反应机理

Fig. 7 Photocatalytic reaction mechanism of $\text{g-C}_3\text{N}_4$

5 总结与展望

石墨相氮化碳 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为一种新型非金属半导体材料,因其廉价易得、无毒副作用等优点,在环境净化领域具有广阔的应用前景。目前,在诸多方向已展开研究探索,包括,无污染/大气污染净化、 CO_2 固定转化等。然而,基于聚合物材料本身的结构限制,本征 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对环境污染物分解的催化效率并不高,因此大量对其进行优化改性的工作已经展开,截止目前已取得丰硕的成果。

今后,对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在环境净化领域的研究可从以下几个方面进行: (1) 对液相污染物分解的选择性及反应机理有必要进行系统研究。尽管目前对 C_3N_4 分解水中污染物的性能做了大量研究,但对目标污染物的选择性及反应机理的报道还较少。(2) 采用多种改性手段相结合的方法,对 C_3N_4 进一步优化,提高其环境净化能力,尤其是对气相污染物的分解及转化效率。例如,将缺陷掺杂法与分子聚合法相结合,可以同时对其微结构及电子能带进行调控,改善反应过程中催化剂的表面吸附性及反应动力学过程。(3) 协同催化反应的开发。环境

污染往往是多种有害物质的混合环境,对 C_3N_4 针对特定污染物的分解研究已有大量报道,但对在复杂体系中如何利用 C_3N_4 特殊的结构和性能进行环境净化还较少研究。

参考文献

- [1] Chen X , Shen S , Guo L , Mao S S. *Chem. Rev.* , 2010 , 110: 6503.
- [2] Cates E L , Chinnapongse S L , Kim J , Kim J. *Environ. Sci. Technol.* , 2012 , 46: 12316.
- [3] Kisch H. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2013 , 5: 812.
- [4] Wang X , Maeda K , Thomas A , Takanabe K , Calsson J M , Domen K , Antonietti M. *Nat. Mater.* , 2009 , 8: 76.
- [5] Fina F , Callear S K , Carins G M , Irvine J T S. *Chem. Mater.* , 2015 , 27: 2612.
- [6] Zhang M , Wang X. *Energy Environ. Sci.* , 2014 , 7: 1902.
- [7] Zhang G , Zang S , Wang X. *ACS Catal.* , 2015 , 5: 941.
- [8] Zheng D , Pang C , Liu Y , Wang X. *Chem. Commun.* , 2015 , 51: 9706.
- [9] Zhang J , Zhang M , Lin L , Wang X. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2015 , 54: 6297.
- [10] Wang Y , Wang X , Antonietti M. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 , 51: 68.
- [11] Cao S , Low J , Yu J , Jaroniec M. *Adv. Mater.* , 2015 , 27: 2150.
- [12] Li X , Antonietti M. *Chem. Soc. Rev.* , 2013 , 42: 6593.
- [13] 张金水(Zhang J S) , 王博(Wang B) , 王心晨(Wang X C) . *化学进展(Progress in Chemistry)* , 2014 , 26(1) : 19.
- [14] Zhang J , Chen Y , Wang X. *Energy Environ. Sci.* , 2015 , 8: 3092.
- [15] Zheng Y , Lin L , Wang B , Wang X. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2015 , 54: 12868.
- [16] Cui Y , Huang J , Fu X , Wang X. *Catal. Sci. Technol.* , 2012 , 2: 1396.
- [17] Zhang M , Xu J , Zong R , Zhu R. *Appl. Catal. B: Environ.* , 2014 , 147: 229.
- [18] Niu P , Yin L , Yang Y , Liu G , Cheng H. *Adv. Mater.* , 2014 , 26: 8046.
- [19] Fan Q , Liu J , Yu Y , Zuo S. *RSC Adv.* , 2014 , 4: 61877.
- [20] Chen X , Jun Y , Takanabe K , Maeda K , Domen K , Fu X , Antonietti M , Wang X. *Chem. Mater.* , 2009 , 21: 4093.
- [21] Sun J , Zhang J , Zhang M , Antonietti M , Fu X , Wang X. *Nat. Commun.* , 2012 , 3: 1139.
- [22] Zhang J , Zhang M , Yang C , Wang X. *Adv. Mater.* , 2014 , 26: 4121.
- [23] Zheng Y , Lin L , Ye X , Guo F , Wang X. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2014 , 53: 11926.
- [24] Cui Y , Ding Z , Fu X , Wang X. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012 , 51: 11814.
- [25] Shalom M , Inal S , Fettkenhauer C , Neher D , Antonietti M. *J. Am. Chem. Soc.* , 2013 , 135: 7118.
- [26] Jun Y , Lee E Z , Wang X , Hong W H , Stucky G D , Thomas A. *Adv. Funct. Mater.* , 2013 , 23: 3661.
- [27] Ge L , Han C , Liu J , Li Y. *Appl. Catal. A: Gen.* , 2011 , 409/410: 215.
- [28] Li X , Wang X , Antonietti M. *Chem. Sci.* , 2012 , 3: 2170.
- [29] Guo Y , Chu S , Yan S , Wang Y , Zou Z. *Chem. Commun.* , 2010 , 46: 7325.
- [30] Liu C , Jing L , He L , Luan Y , Li C. *Chem. Commun.* , 2014 , 50: 1999.
- [31] Lu W , Xu T , Wang Y , Hu H , Li N , Jiang X , Chen W. *Appl. Catal. B: Environ.* , 2016 , 180: 20.
- [32] Wang X , Chen X , Thomas A , Fu X , Antonietti M. *Adv. Mater.* , 2009 , 21: 1609.
- [33] Zhang G , Huang C , Wang X. *Small* , 2015 , 11: 1215.
- [34] Hu S , Li F , Fan Z , Wang F , Zhao Y , Lv Z. *Dalton Trans.* , 2015 , 44: 1084.
- [35] Yan S , Li Z , Zou Z. *Langmuir* , 2010 , 26: 3894.
- [36] Liu G , Niu P , Sun C , Smith S C , Chen Z , Lu G Q , Cheng H. *J. Am. Chem. Soc.* , 2010 , 132: 11642.
- [37] Lin Z , Wang X. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2013 , 52: 1735.
- [38] Zhang G , Zhang M , Ye X , Qiu X , Lin S , Wang X. *Adv. Mater.* , 2014 , 26: 805.
- [39] Huang C , Chen C , Zhang M , Lin L , Ye X , Lin S , Antonietti M , Wang X. *Nat. Commun.* , 2015 , 6: 7698.
- [40] Chen Z , Sun P , Fan B , Liu Q , Zhang Z , Fang X. *Appl. Catal. B: Environ.* , 2015 , 170/171: 10.
- [41] Chen D , Wang K , Xiang D , Zong R , Yao W , Zhu Y. *Appl. Catal. B: Environ.* , 2014 , 147: 554.
- [42] Zhou X , Yao S , Long Y , Wang Z , Li W. *Mater. Lett.* , 2015 , 145: 23.
- [43] Li K , Gao S , Wang Q , Xu H , Wang Z , Huang B , Dai Y , Lu J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* , 2015 , 7: 9023.
- [44] Xu Y , Zhang W. *Sci. Adv. Mater.* , 2014 , 6: 2611.
- [45] Chen L , Zhang W. *Sci. Adv. Mater.* , 2014 , 6: 1091.
- [46] 崔言娟(Cui Y J) . *催化学报(Chin. J. Catal.)* , 2015 , 36: 372.
- [47] Di J , Xia J , Yin S , Xu H , Xu L , Xu Y , He M , Li H. *J. Mater. Chem. A* , 2014 , 2: 5340.
- [48] Wang S , Li D , Sun C , Yang S , Guan Y , He H. *Appl. Catal. B: Environ.* , 2014 , 144: 885.
- [49] Qiu P , Chen H , Jiang F. *RSC Adv.* 2014 , 4: 39969.
- [50] Jiang Z , Jiang D , Yan Z , Liu D , Qian K , Xie J. *Appl. Catal. B: Environ.* , 2015 , 170/171: 195.
- [51] Pawar R C , Khare V , Lee C S. *Dalton Trans.* , 2014 , 43: 12514.
- [52] Liao G , Chen S , Quan X , Yu H , Zhao H. *J. Mater. Chem.* , 2012 , 22: 2721.
- [53] Chai B , Liao X , Song F , Zhou H. *Dalton Trans.* , 2014 , 43: 982.
- [54] Li H , Liu Y , Gao X , Fu C , Wang X. *ChemSusChem* , 2015 , 8: 1189.
- [55] Cui Y , Ding Z , Liu P , Antonietti M , Fu X , Wang X. *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 2012 , 14: 1455.
- [56] Xiao J , Xie Y , Cao H , Wang Y , Zhao Z. *Catal. Commun.* , 2015 , 66: 10.
- [57] Liu J , Zhang T , Wang Z , Dawson G , Chen W. *J. Mater. Chem.* , 2011 , 21: 14398.
- [58] Ge L. *Mater. Lett.* , 2011 , 65: 2652.

- [59] Wu S, Chen C, Zhang W. *Chin. Chem. Lett.*, 2014, 25: 1247.
- [60] Hong Y, Jiang Y, Li C, Fan W, Yan X, Yan M, Shi W. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2016, 180: 663.
- [61] Chang C, Fu Y, Hu M, Wang C, Shan G, Zhu L. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2013, 142/143: 553.
- [62] Xue J, Ma S, Zhou Y, Zhang Z, He M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7: 9630.
- [63] He M, Zhao D, Xia J, Xu L, Di J, Xu H, Yin S, Li H. *Mater. Sci. Semicond. Process*, 2015, 32: 117.
- [64] Dong G, Zhao K, Zhang L. *Chem. Commun.*, 2012, 48: 6178.
- [65] Zhang H, Zhao L, Geng F, Guo L, Wan B, Yang Y. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2016, 180: 656.
- [66] Zhang L, Chen X, Guan J, Jiang Y, Hou T, Mu X. *Mater. Res. Bull.*, 2013, 48: 3485.
- [67] Cheng N, Tian J, Liu Q, Ge C, Qusti A H, Abdullah M, Asiri A M, Al-Youbi A O, Sun X. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5: 6815.
- [68] Chen D, Wang K, Hong W, Zong R, Yao W, Zhu Y. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2015, 166/167: 366.
- [69] Ding M, Wang W, Zhou Y, Lu C, Ni Y, Xu Z. *J. Alloys Compd.*, 2015, 635: 34.
- [70] Fu J, Chang B, Tian Y, Xi F, Dong X. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1: 3083.
- [71] Kumar S, Baruah A, Tonda S, Kumar B, Shanker V, Sreedhar B. *Nanoscale*, 2014, 6: 4830.
- [72] Pawar R C, Kang S, Ahn S H, Lee C S. *RSC Adv.*, 2015, 5: 24281.
- [73] Obregón S, Colón G. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2014, 144: 775.
- [74] Hu X, Ji H, Chang F, Luo Y. *Catal. Today*, 2014, 224: 34.
- [75] Sridharan K, Jang E, Park T J. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2013, 142/143: 718.
- [76] Hou Y, Wen Z, Cui S, Guo X, Chen J. *Adv. Mater.*, 2013, 25: 6291.
- [77] Dong G, Zhang L. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117: 4062.
- [78] Zhang Y, Zhang Q, Shi Q, Cai Z, Yang Z. *Sep. Purif. Technol.*, 2015, 142: 251.
- [79] Wang W, Yu J C, Xia D, Wong P K, Li Y. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47: 8724.
- [80] Huang J, Ho W, Wang X. *Chem. Commun.*, 2014, 50: 4338.
- [81] Dong F, Wang Z, Sun Y, Ho W, Zhang H. *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, 401: 70.
- [82] Dong F, Ou M, Jiang Y, Guo S, Wu Z. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53: 2318.
- [83] Dong F, Zhao Z, Xiong T, Ni Z, Zhang W, Sun Y, Ho W. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5: 11392.
- [84] Dong F, Ni Z, Li P, Wu Z. *New J. Chem.*, 2015, 39: 4737.
- [85] Sun Y, Zhang W, Xiong T, Zhao Z, Dong F, Wang R, Ho W. *J. Colloid Interface Sci.*, 2014, 418: 317.
- [86] Dong F, Wang Z, Li Y, Ho W, Lee S C. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48: 10345.
- [87] Wang Z, Guan W, Sun Y, Dong F, Zhou Y, Ho W. *Nanoscale*, 2015, 7: 2471.
- [88] Ho W, Zhang Z, Xu M, Zhang X, Wang X, Huang Y. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2015, 179: 106.
- [89] Nie H, Ou M, Zhong Q, Zhang S, Yu L. *J. Hazard. Mater.*, 2015, 300: 598.
- [90] Zhao Z, Dai Y. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2: 13442.
- [91] Chen X, Huang X, Yi Z. *Chem. Eur. J.*, 2014, 20: 17590.
- [92] Muñoz-Batista M, Kubacka A, Fernández-García M. *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4: 2006.
- [93] Yu J, Wang S, Low J, Xiao W. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15: 16883.
- [94] Katsumata K, Motoyoshi R, Matsushita N, Okada K. *J. Hazard. Mater.*, 2013, 260: 475.
- [95] Jin Z, Murakami N, Tsubota T, Ohno T. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2014, 150/151: 479.
- [96] Dong G, Zhang L. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22: 1160.
- [97] Mao J, Peng T, Zhang X, Li K, Ye L, Zan L. *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3: 1253.
- [98] Maeda K, Sekizawa K, Ishitani O. *Chem. Commun.*, 2013, 49: 10127.
- [99] Maeda K, Kuriki R, Zhang M, Wang X, Ishitani O. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2: 15146.
- [100] Kuriki R, Sekizawa K, Ishitani O, Maeda K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54: 2406.
- [101] Zhang G, Lan Z, Wang X. *ChemCatChem*, 2015, 7: 1422.
- [102] Lin J, Pan Z, Wang X. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, 2: 353.
- [103] Qin J, Wang S, Ren H, Hou Y, Wang X. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2015, 179: 1.
- [104] Ong W, Tan L, Chai S, Yong S. *Dalton Trans.*, 2015, 44: 1249.
- [105] Yu J, Wang K, Xiao W, Cheng B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16: 11492.
- [106] Bai S, Wang X, Hu C, Xie M, Jiang J, Xiong Y. *Chem. Commun.*, 2014, 50: 6094.
- [107] Cao S, Liu X, Yuan Y, Zhang Z, Liao Y, Fang J, Loo S C J, Sum T C, Xue C. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2014, 147: 940.
- [108] He Y, Zhang L, Fan M, Wang X, Walbridge M L, Nong Q, Wu Y, Zhao L. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2015, 137: 175.
- [109] Yuan Y, Cao S, Liao Y, Yin L, Xue C. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2013, 140/141: 164.
- [110] Su Q, Sun J, Wang J, Yang Z, Cheng W, Zhang S. *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4: 1556.
- [111] Xu J, Wu F, Jiang Q, Li Y. *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5: 447.
- [112] Lakhi K S, Cha W S, Joseph S, Wood B J, Aldeyab S S, Lawrence G, Choy J, Vinu A. *Catal. Today*, 2015, 243: 209.
- [113] Fettkenhauer C, Weber J, Antonietti M, Dontsova D. *RSC Adv.*, 2014, 4: 40803.
- [114] Xu Y, Gao S. *Int. J. Hydrogen Energy.*, 2012, 37: 11072.
- [115] Wei W, Jacob T. *Phys. Rev. B*, 2013, 87: 085202.
- [116] Zhang J, Chen X, Takanabe K, Maeda K, Domen K, Epping J, Fu X, Antonietti M, Wang X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49: 441.