

类石墨相氮化碳的制备与改性研究进展

上官天天¹, 阮德强¹, 徐天兵², 宋志健¹, 王嘉琳¹, 刘柯柯¹, 刘世凯^{1*}

¹河南工业大学材料科学与工程学院, 河南 郑州

²连云港市沃鑫高新材料有限公司, 江苏 连云港

收稿日期: 2022年7月21日; 录用日期: 2022年8月17日; 发布日期: 2022年8月25日

摘要

在过去的几十年中, 各种光催化材料和技术不断发展, 为解决日益严重的环境污染问题提供了有效路径。类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为一种优良的光催化剂, 由于具有独特结构和物化性能, 同时还具有合成便捷、性质稳定、原料易得以及清洁无毒等特点, 已成为了研究的热点。但由于存在比表面积不大、可见光响应范围窄、光生载流子难分离等缺陷, 使得g-C₃N₄在光催化等领域的应用上受到了很大程度上的限制。因此, 研究者们不断寻找合适的方法对g-C₃N₄进行改性, 以增强其光催化效率。本文结合国内外研究成果, 介绍了g-C₃N₄的主要合成制备方法, 并对不同改性方法的研究进展进行了总结, 最后探讨了今后的研究重点及方向等。

关键词

光催化, g-C₃N₄, 制备方法, 改性方法, 研究进展

Research Progress on Preparation and Modification of Graphitic Carbon Nitride

Tiantian Shangguan¹, Deqiang Ruan¹, Tianbing Xu², Zhijian Song¹, Jialin Wang¹,
Keke Liu¹, Shikai Liu^{1*}

¹School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

²Lianyungang Woxin High-Tech Material Co., Ltd., Lianyungang Jiangsu

Received: Jul. 21st, 2022; accepted: Aug. 17th, 2022; published: Aug. 25th, 2022

Abstract

In the past decades, the continuous development of various photocatalytic materials and technol-

*通讯作者。

文章引用: 上官天天, 阮德强, 徐天兵, 宋志健, 王嘉琳, 刘柯柯, 刘世凯. 类石墨相氮化碳的制备与改性研究进展[J]. 纳米技术, 2022, 12(3): 157-164. DOI: 10.12677/nat.2022.123018

ogies had provided an effective way to solve the increasingly serious environmental pollution problems. As an excellent photocatalyst, graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) had become a research hotspot because of its unique structure and physicochemical properties, convenient synthesis, stable properties, easily available raw materials, cleanness, and non-toxicity. However, due to the defects of small specific surface area, narrow visible light response range, and difficult separation of photogenerated carriers, the application of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ in photocatalysis and other fields had been extremely limited. Therefore, researchers were constantly looking for suitable methods to modify $g\text{-C}_3\text{N}_4$ to enhance its photocatalytic efficiency. In this paper, the main synthesis and preparation methods of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ were introduced, and the research progress of different modification methods was summarized. Finally, the future research focus and direction were discussed.

Keywords

Photocatalysis, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, Preparation Method, Modification Method, Research Progress

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在人类文明的进步给我们的生活带来便捷的同时,接踵而至的环境污染问题也开始进入大众的视线,成为人类社会面临的一个重大难题。当前,寻求催化材料降解污染物已逐渐成为解决这一难题的重要方法之一,是解决环境污染尤其是水污染问题的有效办法,是一种低成本的、高效的、简便快捷的环境保护技术[1]。在各类催化技术中,光催化这一技术的特点在于开发性能好、在高温下稳定、成本较低等,已成为一个重要的研究方向[2][3]。2009年Wang等[4]进行了类石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)在可见光照射下催化水解制备 H_2 方面的研究,发现其具有良好的催化效果,经报道后引起了相关领域学者们的广泛关注,开拓了光催化领域对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化功能研究的新课题。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 除了具有光催化效率高的特点外,还具有成本低廉、原料易得及清洁无毒等优点,逐渐为研究者们所青睐[5]。但是单体的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 本身存在比表面积不大、光生载流子传输能力不强、可见光响应范围窄等缺陷,这些缺陷使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在光催化等领域的应用上受到了很大程度上的限制[6]。因此,研究者们不断寻找合适的方法对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行改性,以增强其光催化效率。

本文综述了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的主要合成制备方法,并对不同改性方法的研究进展进行了总结,最后对今后的研究重点和发展方向进行了展望。

2. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备方法

1834年,科学家Berzelius和Liebig首次合成出了Polymer类型的氮化碳,他们将这种Polymer定义为Melon,在当时是被认为一类比较经典的聚合物,是碳氮较稳定的同素异形体[7]。因氮化碳具有两大特性:难溶解性和化学惰性,使得科学家们对氮化碳的了解和研究都十分的少。直到1989年,美国Liu和Cohen[8]根据 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的晶体结构,用碳元素代替硅元素的位置,通过理论计算预言了 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 的存在,指出其可能成为一种比钻石更硬的材料,最终引入了“ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ”的概念。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有二维平面片层状结构,由三嗪环(图1)作为基本的结构单元构成网状结构,在空间中形成无限延伸的平面,通过范德华力的作用使其片层之间紧密结合在一起[9][10]。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有独特的能带结构和化学结构,使它具有良好的热

力学稳定性,能够在高温下仍然能够保持良好的光催化性能。除了光催化性能强的特点外,其优良的化学稳定性使其能够在酸性或碱性的特殊环境下进行光催化作用[11]。同时 $g-C_3N_4$ 还具有原料易得、无毒性、制造成本低廉和绿色环保等诸多优点。

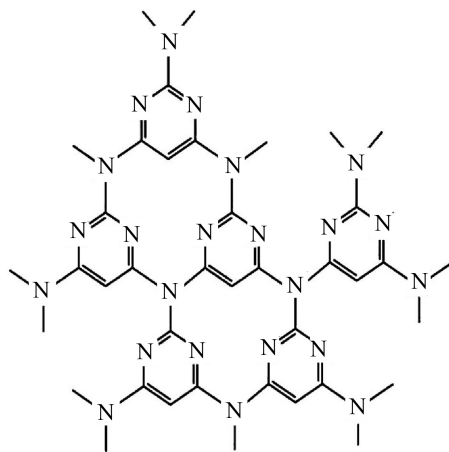


Figure 1. Thiazine ring structure of $g-C_3N_4$ [3]

图 1. $g-C_3N_4$ 的三嗪环结构[3]

$g-C_3N_4$ 多由含氮化合物制备,所制备的原料一般以三聚氰胺[12]、硫脲[13]、尿素[14]等材料为主,通过高温煅烧法制得。该方法是目前最常见的方法,同时具有条件可控、操作不繁琐、成本较低等优点,而不同的原料以及反应条件会导致制备出的 $g-C_3N_4$ 在性质上存在较大的差距。Jorge 等[15]利用三聚氰胺、双氰胺制备 $g-C_3N_4$,随着反应温度的改变,样品的 C/N 比与比表面积随之变化,进而导致材料的催化性能的变化。除此之外还有模板法、溶剂热合成法、固相反应法、热缩聚合成法等制备方法。

模板法是 $g-C_3N_4$ 的另一个重要的制备方法,该方法的主要特点在于制备所得的 $g-C_3N_4$ 具有较大的比表面积、较大孔径,而根据所用模板的不同,模板法又可分为硬模板法、软模板法和无模板法。Bian 等[16]以多孔阳极氧化铝膜为模板,通过乙二胺与四氯化碳的聚合反应制备氮化碳纳米管。经研究发现,用这种方法得到的所谓氮化碳材料,实际上是掺杂了氮的碳材料,并被部分氧化。沈谈笑等[17]用聚苯乙烯软模板合成多孔石墨相氮化碳,研究了模板对 $g-C_3N_4$ 的化学结构和晶体结构的影响,结果表明:模板的引入不改变 $g-C_3N_4$ 的化学结构,对晶体结构也基本无影响,通过调节聚苯乙烯软模板的含量可以控制 $g-C_3N_4$ 的孔隙率和比表面积。

溶剂热合成法是通过水热合成方法的原理演变而来,原理为以温度和压力为条件,改变温度和压力来制备样品的制备方法,该方法条件简单,容易操作。Bai 等[18]以 CCl_4 和 NH_4Cl 为原料,利用溶剂热合成法在没有任何催化剂的情况下反应合成了 $g-C_3N_4$ 。

固相反应法通常选择具有三嗪环结构的前驱体化合物,再选用一种氮源,该氮源是一种含氮的化合物,在高温高压的条件下发生固相反应来制备出 $g-C_3N_4$ 。Khabashesku 等[19]通过三聚氰胺与氮化锂的固相反应制备了无定形 $g-C_3N_4$ 。Tragl 等[20]以 $C_3N_3Cl_3$ 为原料,与不同的氮源之间进行固相反应合成了 $g-C_3N_4$ 纳米管。

热缩聚合成法的原理是利用具有三嗪环结构的前驱体化合物受热,高温条件下发生缩聚反应生成 $g-C_3N_4$,此方法操作直接且容易,是实验室制备氮化碳材料的主要方法,也是近年研究比较多的一种方法。齐雪梅等[21]利用马弗炉在空气氛围下高温分解尿素制备 $g-C_3N_4$;蒋克望[22]通过热缩聚法合成 $g-C_3N_4$,研究通过不同的前驱体(尿素单氰胺、双氰胺和三聚氰胺)合成 $g-C_3N_4$ 。

3. g-C₃N₄的改性方法

虽然 g-C₃N₄ 具有优良的热化学稳定性以及原料成本低等特点, 但是其本身也存在着显著的缺点: 禁带宽度较大(2.7 eV), 对可见光的响应范围较窄, 一般小于 460 nm; 光生电子 - 空穴对复合率高[23], 采用热缩聚合成法合成的 g-C₃N₄ 比表面积较小等等。这些缺点都极大地限制了 g-C₃N₄ 的应用及发展。因为这些缺陷, 人们通过大量的试验研究如何提高 g-C₃N₄ 的可见光光催化性能, 研究者们通过不断探索研究, 通过掺杂改性、贵金属沉积以及半导体复合等多种方式, 在不同形式上增强了 g-C₃N₄ 光催化性能。

3.1. 掺杂改性

掺杂改性是指在 g-C₃N₄ 的结构中引入一些额外的元素或者杂质, 在其价带和导带中间形成能量陷阱, 这样不但可以增加 g-C₃N₄ 吸收可见光的能力, 而且可以让 g-C₃N₄ 对可见光利用率提高, 并且还可以促使 g-C₃N₄ 光生电子空穴对的快速分离, 从而提高 g-C₃N₄ 的光催化性能。掺杂改性又有非金属掺杂、金属掺杂和分子掺杂三类。非金属掺杂是指采用阴离子对 g-C₃N₄ 进行掺杂, 例如 O、C、P、S、B、L、F 等阴离子来改性 g-C₃N₄; 金属掺杂是指在 g-C₃N₄ 晶格中引入过渡金属离子(Co、Zn、Cu、Fe、Ni 等), 因为这些过渡金属有许多化合价态, 所以会有缺陷, 不过这种缺陷可以增强 g-C₃N₄ 捕获光子的能力, 从而提高材料的光催化性能; 分子掺杂是指从 g-C₃N₄ 聚合物自身分子链的组成结构对其进行改进。Ding 等[24] 成功利用 B 掺杂的 g-C₃N₄ 纳米片来合成的亲水性双功能分层结构, 表现出优异的光催化性能, 极大的推动了 g-C₃N₄ 光催化剂的实际应用。Gorai 等[25] 对 Na 和 P 共掺杂 g-C₃N₄ 进行了研究, 结果表明共掺杂导致 g-C₃N₄ 的带隙显著变窄, 显示出更好的可见光响应特性。

掺杂改性具有简便易行的特点, 通过掺杂可有效调整能带结构, 提高材料的光吸收能力。但掺杂的物质本身属于杂质, 可能对材料造成其他负面影响等。

3.2. 贵金属沉积

随着对可见光光催化的研究, 贵金属沉积已然成为提高成为催化剂催化活性的一种通用有效的方法。在 g-C₃N₄ 聚合物上沉积 Ag、Au、Pt 等贵金属外, Pd 和 Rh 的沉积也已见报道; Maeda 等[26] 人采用光沉积法将多种贵金属沉积到 g-C₃N₄ 的表面, 通过可见光光照分解水制氢气试验分析, 将 Pt 纳米颗粒沉积到 g-C₃N₄ 表面可以得到光催化制氢性能最好且最稳定的光催化剂。这一方法对其他材料同样适用, Yan 等[27] 通过在 TiO₂ 上沉积 Au 纳米粒子, 有效提高了材料的光催化活性, 对应的增强机理如图 2 所示。

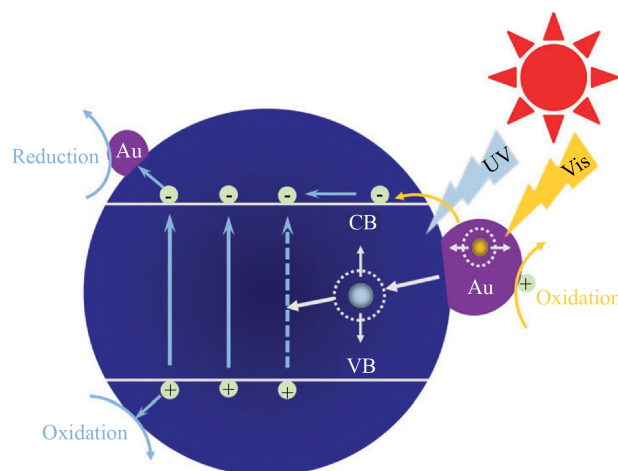


Figure 2. Schematic diagram of surface plasmon resonance effect [27]
图 2. 表面等离子体共振效应示意图[27]

贵金属沉积主要基于表面等离子体共振效应来增强催化剂的催化活性，金属的高导电性可以有效提高载流子迁移速率，提高光生载流子的分离效率与寿命。但较高的成本是其最大的缺陷，这极大地限制了该方法的推广应用。

3.3. 半导体复合

将与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能带相匹配的半导体与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合，形成异质结构，可以有效的抑制 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中光生电子与空穴复合，对其光催化性能有显著提高，是目前增强 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能最有效的办法，因而成为目前 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 研究领域的热门研究方向。半导体与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合已被人们大量研究，根据半导体复合的种类，可分为多组分氧化物复合、铋基半导体复合、金属硫化物复合、金属氧化物复合以及银基半导体复合等等。多组分氧化物复合主要有 ZnWO_4 、 ZnFe_2O_4 、 DyVO_4 、 NaNbO_3 、 HNb_3O_8 ；铋基半导体复合主要有 BiPO_4 、 BiVO_4 、 Bi_2WO_6 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ；金属硫化物复合有 CdS 和 MoS_2 ；金属氧化物复合主要有 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 MoO_3 、 WO_3 、 Cu_2O 、 In_2O_3 ；银基半导体复合有 Ag_3PO_4 、 Ag_3VO_4 、 Ag_2S 、 AgBr 、 Ag_2CO_3 。如图 3 所示，构筑异质结的主要作用是通过 Z 型机理提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料的电荷分离率[28]。一般来说，由于有电势差的存在， $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导带上的电子会在电场作用下慢慢迁移到与其复合的半导体的导带上；同样，复合半导体受激发生成的光生空穴会由复合半导体的价带向 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的价带迁移，这样来自 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和复合半导体的光生电子和空穴就会在空间上有效的分离，进而使得复合光催化剂拥有更强的光催化活性。下面以钙钛矿型材料和 Bi 基半导体材料复合 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为例重点介绍。

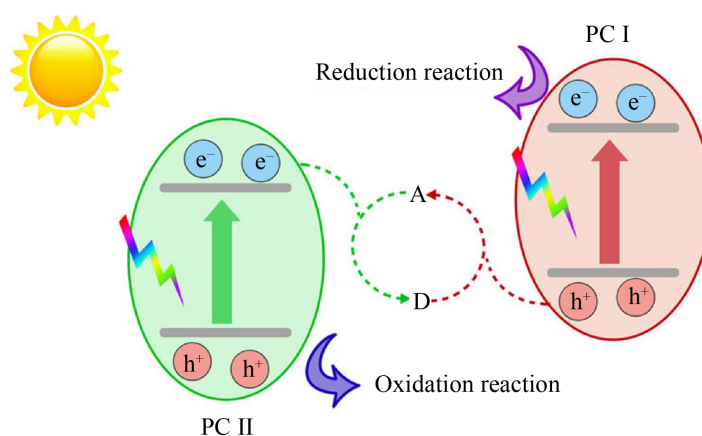


Figure 3. Schematic diagram of Z mechanism [28]

图 3. Z 机理示意图[28]

钙钛矿型的光催化剂结构为 ABO_3 ，A 一般是以 Ca 和 Ba 为代表的碱土金属，碱金属则以 Na、K 等镧系金属离子为代表，一般半径较大；B 一般为过渡金属，例如钛、铌、钽等等。因为 A 离子在一般情况下半径都要大于 B 离子，所以实际的钙钛矿 ABO_3 结构的角度会有所变化，从而变成其他的结构，如单斜、四方、正交等结构。早在二十世纪七十年代 Arai 等[29]人就报道钙钛矿型半导体具有较高的催化活性；而 Kato 等[30]人研究了一系列的碱金属的钼酸盐和碱土金属的钼酸盐等，这些光催化材料和 TiO_2 相比，在没有助催化剂的存在的情况下，其在紫外光下分解水的性能高得多。王成等[31]成功制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /双钙钛矿复合材料，性能测试结果表明材料具有较强的氧催化活性。

Bi 基半导体材料具有较窄的带隙，与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 能带相互弥补，当单体 Bi 基材料与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合后，抑制物质中光生电子与空穴复合的效果明显，可以提高光生电子和空穴分离。Bi 基半导体材料同时具有独

特的层状结构和良好的比表面积,有利于与 $g-C_3N_4$ 复合,可以更好地进行对可见光的吸收。 Bi 基半导体材料本身还具有良好的光化学稳定性,在与 $g-C_3N_4$ 复合后其整体存在的稳定性大大增强[32]。这使得构建 Bi 基半导体/ $g-C_3N_4$ 复合物越来越受到光催化领域研究者的青睐。桂明生等[33]通过改变 Bi_2WO_6 的复合量,成功制备出了 $g-C_3N_4$ 与 Bi_2WO_6 负载量不同的片状复合催化材料。在催化降解水体中罗丹明 B 的实验中, Bi_2WO_6 含量为 60 wt% 的 $Bi_2WO_6/g-C_3N_4$ 复合光催化剂在可见光照射 3 h 后对水体中罗丹明 B 的降解达到了完全降解;在回收利用实验上,将回收后的光催化剂与相同浓度和体积的罗丹明 B 溶液质量复进行了四次循环试验,循环后的光催化剂性能仅发生极小变化,说明该复合光催化剂的稳定性极佳。Li 等[34]通过水热法制备出了具有良好光催化性能的 $g-C_3N_4$ 与 Bi_2WO_6 复合光催化剂,实验结果表明,复合物可以很好地催化降解甲基橙,并且稳定性较好。在制备的所有 $g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 改性样品的不同质量比中,质量比例为 8:2 比例的 $g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 样品的光催化性能最突出。由于 $g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ 复合光催化剂中能带的不同所导致的活性差异,改善了电子的迁移,进而提高其降解能力。周峰等[35]通过水热法成功制备了具有独特结构的 Bi_2MoO_6 与 $g-C_3N_4/Bi_2MoO_6$ 纳米片复合材料,在扫描电镜下发现复合后的 $g-C_3N_4/Bi_2MoO_6$ 纳米片与单独的 Bi_2MoO_6 纳米片之间形貌变化并不明显,通过对不同 pH 下分解亚甲基蓝的试验中发现,当 pH 值为 1 时制备出的钼酸铋经过石墨相氮化碳修饰后光催化活性最强,经 45 min 反应后降解率可达 54.7%。

半导体复合主要通过形成异质结结构来提高材料的光催化性能。相互匹配的能带结构可以促进光生载流子的转移,抑制载流子复合,从而使得材料具有更强的催化活性。但该方法仍存在一些缺陷,例如复合体系较为复杂、对于近年来兴起的多元改性的协同机制的研究还不够深入、以及对于失效催化剂的回收利用还有待更进一步的研究等。

4. 总结及展望

$g-C_3N_4$ 具有独特的能带结构和化学结构,使它具有良好的热力学稳定性,能够在高温下仍然能够保持良好的光催化性能。除了光催化性能强的特点外,其优良的化学稳定性使其能够在酸性或碱性的特殊环境下进行光催化作用。同时 $g-C_3N_4$ 还具有原料易得、无毒性、制造成本低廉和绿色环保等诸多优点。随着对 $g-C_3N_4$ 性能研究的不断探索,研究者们发现 $g-C_3N_4$ 在其他光催化研究领域乃至更多不同领域中都表现出潜在的应用价值,比如在光催化降解有机污染物、有机催化、生物医学等领域的应用中都显现出良好的特性。但是其本身也存在着比表面积不大、光生载流子传输能力不强、可见光响应范围窄等缺陷,这极大地限制了其在实际中的应用。显然,目前针对 $g-C_3N_4$ 研究的核心仍为更高效的改性方法,具体的研究应围绕以下几方面展开:

- 1) 深化机理研究,从催化机理角度探究 $g-C_3N_4$ 光催化过程的主要问题及改进措施;
- 2) 探索新型能带调控方法,抑制光生载流子复合,对 $g-C_3N_4$ 进行更加高效的改性处理,从而提升其光催化性能;
- 3) 在研究如何提高材料性能的同时,也应当关注更加高效简便、低成本的生产与改性方法,不仅可以降低资源损耗,更有助于推进 $g-C_3N_4$ 基光催化剂的工业化发展。

基金项目

感谢 2020 年连云港市花果山英才项目的资助。

参考文献

- [1] 水博阳,宋小三,范文江.光催化技术在水处理中的研究进展及挑战[J].化工进展,2021,40(S2):356-363.

- [2] 葛玉杰, 吴姣, 何志强, 王国华, 刘金香. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基异质耦合光催化剂制备及在环境污染物去除领域的研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(4): 23-33.
- [3] 谢磊, 刘帅, 孙有为, 张健, 胡绍争. 石墨相氮化碳光催化剂的研究进展[J]. 石油化工高等学校学报, 2021, 34(6): 27-34.
- [4] Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K. and Antonietti, M. (2009) A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nature Materials*, **8**, 76-80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>
- [5] 焦玉娟, 曹慧, 耿仁勇, 潘璐, 吕雪川, 高肖汉. 石墨相氮化碳改性技术的研究进展[J]. 现代化工, 2016, 36(4): 23-28.
- [6] 赖树锋, 肖开棒, 梁锦芝, 林锴淳, 许伟城, 江学顶. 石墨氮化碳光催化剂的制备及其改性研究进展[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(4): 744-750.
- [7] 柳璐, 张文, 王宇新. 石墨相氮化碳的可控制备及其在能源催化中的应用[J]. 化工学报, 2018, 69(11): 4577-4591.
- [8] Liu, A.Y., Cohen, M.L. (1989) Prediction of New Low Compressibility Solids. *Science*, **245**, 841-842. <https://doi.org/10.1126/science.245.4920.841>
- [9] Wang, X., Blechert, S. and Antonietti, M. (2012) Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis. *Acs Catalysis*, **2**, 1596-1606. <https://doi.org/10.1021/cs300240x>
- [10] Kroke, E. and Schwar, M. (2004) Novel Group 14 Nitrides. *Coordination Chemistry Reviews*, **248**, 493-532. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.02.001>
- [11] 范乾靖, 刘建军, 于迎春, 左胜利. 新型非金属光催化剂——石墨型氮化碳的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(5): 1185-1194.
- [12] 孙卫华, 陆春华, 寇佳慧, 倪亚茹, 许仲梓. 富碳类石墨相氮化碳的制备及光催化性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2017, 39(2): 1-5+30.
- [13] 李军奇, 郝红娟, 周健, 崔明明, 孙龙, 袁欢. $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结构的制备及其光催化性能[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(2): 59-63.
- [14] 陶雪芬, 蒋雨涛, 魏晶晶, 金银秀, 王玉新. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{AC}$ 的制备及其可见光催化活性研究[J]. 当代化工, 2017, 46(7): 1287-1289.
- [15] Jorge, A.B., Martin, D.J., Dhanoa, M.T.S., Rahman, A.S. and Mcmillan, P.F. (2013) H_2 and O_2 Evolution from Water Half-Splitting Reactions by Graphitic Carbon Nitride Materials. *Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 7178-7185. <https://doi.org/10.1021/jp4009338>
- [16] Bian, S.W., Ma, Z. and Song, W.G. (2009) Preparation and Characterization of Carbon Nitride Nanotubes and Their Applications as Catalyst Supporter. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 8668-8672. <https://doi.org/10.1021/jp810630k>
- [17] 沈谈笑, 张见玲, 江龙, 淡宜. 用聚苯乙烯软模板合成多孔石墨相氮化碳[J]. 化学研究与应用, 2017, 29(6): 873-877.
- [18] Bai, Y.J., Lue, B., Liu, Z.G., Li, L., Cui, D.L., Xu, X.G. and Wang, Q.L. (2003) Solvothermal Preparation of Graphite-Like C_3N_4 Nanocrystals. *Journal of Crystal Growth*, **247**, 505-508. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01981-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01981-4)
- [19] Khabashesku, V.N., Zimmerman, J.L. and Margrave, J.L. (2000) Powder Synthesis and Characterization of Amorphous Carbon Nitride. *Chemistry of Materials*, **12**, 3264-3270. <https://doi.org/10.1021/cm000328r>
- [20] Tragl, S., Gibson, K., Glaser, J., Duppel, V., Simon, A. and Meyer, H.J. (2007) Template Assisted Formation of Micro- and Nanotubular Carbon Nitride Materials. *Solid State Communications*, **141**, 529-534. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.10.008>
- [21] 齐雪梅, 华双静, 李鸽, 王蕾. 高效可见光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其催化性能研究[J]. 上海电力学院学报, 2016, 32(4): 322-326.
- [22] 蒋克望. 石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)的复合改性及其光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- [23] Alibart, F., Drouhin, O.D., Debiemme-Chouvy, C. and Benlahsen, M. (2008) Relationship between the Structure and the Optical and Electrical Properties of Reactively Sputtered Carbon Nitride Films. *Solid State Communications*, **145**, 392-396. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.11.025>
- [24] Ding, Y., Maitra, S., Wang, C.H., Zheng, R.T., Zhang, M.Y., Barakat, T., Roy, S., Liu, J., Li, Y., Tawfique, H.T. and Su, B.L. (2022) Hydrophilic Bi-Functional B-Doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Hierarchical Architecture for Excellent Photocatalytic H_2O_2 Production and Photoelectrochemical Water Splitting. *Journal of Energy Chemistry*, **70**, 236-247. <https://doi.org/10.1016/j.ijechem.2022.02.031>

- [25] Gorai, D.K. and Kundu, T.K. (2020) First Principle Study of Na and P Co-Doped Heptazine Based Monolayer g-C₃N₄. *Materials Science Forum*, **978**, 369-376. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.978.369>
- [26] Maeda, K., Kuriki, R., Zhang, M., Wang, X. and Ishitani, O. (2014) The Effect of the Pore-Wall Structure of Carbon Nitride on Photocatalytic CO₂ Reduction Under Visible Light. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 15146-15151. <https://doi.org/10.1039/C4TA03128H>
- [27] Yan, J.Q., Wu, G.J., Guan, N.J. and Li, L.D. (2013) Synergetic Promotion of the Photocatalytic Activity of TiO₂ by Gold Deposition under UV-Visible Light Irradiation. *Chemical Communications*, **49**, 11767-11769. <https://doi.org/10.1039/c3cc46832a>
- [28] Li, J., Yuan, H., Zhang, W., Jin, B., Feng, Q., Huang, J. and Jiao, Z. (2022) Advances in Z-Scheme Semiconductor Photocatalysts for the Photoelectrochemical Applications: A Review. *Carbon Energy*, **4**, 294-331. <https://doi.org/10.1002/cev2.179>
- [29] Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K. and Seiyama, T. (1986) Catalytic Combustion of Methane over Various Perovskite-Type Oxides. *Applied Catalysis*, **26**, 265-276. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82556-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82556-7)
- [30] Kato, H. and Kudo, A. (2001) Water Splitting into H₂ and O₂ on Alkali Tantalite Photocatalysts ATaO₃ (A= Li, Na, and K). *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 4285-4292. <https://doi.org/10.1021/jp004386b>
- [31] 王成, 黄红霞, 肖阳, 梁大铭. g-C₃N₄/双钙钛矿复合材料的制备及氧化性能[J]. 无机化学学报, 2019, 35(2): 254-262.
- [32] 尹璐. 钨酸铋的制备、改性以及光催化性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 河北师范大学, 2017.
- [33] 桂明生, 王鹏飞, 袁东, 杨易坤. Bi₂WO₆/g-C₃N₄ 复合型催化剂的制备及其可见光光催化性能[J]. 无机化学学报, 2013, 29(10): 2057-2064.
- [34] Li, H., Li, N., Wang, M., Zhao, B. and Fei, L. (2018) Synthesis of Novel and Stable g-C₃N₄-Bi₂WO₆ Hybrid Nanocomposites and Their Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation. *Royal Society Open Science*, **5**, Article ID: 171419. <https://doi.org/10.1098/rsos.171419>
- [35] 周锋, 詹溯. 石墨相氮化碳杂化提高钼酸铋光催化材料降解活性[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(S1): 644-646.