

超薄石墨相氮化碳纳米片的构建及其光催化作用

陈 艳* 刘海波

(蚌埠医学院公共基础学院, 蚌埠 233030)

摘要: 通过简单调整 $g-C_3N_4$ 的热聚合方式, 一步构筑了超薄氮化碳纳米片, 厚度在 0.2~0.4 nm 左右, 分布均匀, 比表面积可以达到 $99\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。光催化性能测试结果表明, 随着纳米片比表面积增大, 材料除了表现出优异的光解水性能以外, 还在微生物领域表现出一定的抗菌性能, 且活性随着聚合温度的升高、纳米片层的变薄而逐渐提高。

关键词: 超薄纳米片; 氮化碳; 光催化; 光解水; 抗菌

中图分类号: O643.36+1; Q932

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)12-2255-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.218

Construction and Photocatalytic Performance of Ultrathin Graphitic Carbon Nitride Nanosheets

CHEN Yan* LIU Hai-Bo

(College of Public Foundation, Bengbu Medical College, Bengbu, Anhui 233030, China)

Abstract: Ultrathin nanosheets of $g-C_3N_4$ were constructed through adjusting the manner of thermal polymerization. The results indicate that the thickness of these uniformly distributed sheets arrange from 0.2 to 0.4 nm and the surface area of them can reach up to $99\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. The photocatalytic performance illustrates that they are not only well photocatalysts for water splitting, but also for antibacterial in the area of microorganism. Moreover, with the polymerized temperature increasing, the number of the layers decreased and the photocatalytic performance improved.

Keywords: ultrathin nanosheets; carbon nitride; photocatalysis; water splitting; antibacterial

0 引 言

随着石墨烯及石墨烯基复合材料在生物、医学、化学、材料学等诸多领域的快速发展, 维度对材料性能的影响受到人们越来越多的关注^[1-5]。二维(2D)纳米材料具有明显异于宏观材料的表面与界面效应、小尺寸效应以及量子尺寸效应。而 2D 形貌的特殊性, 又能够以此为基底构建出多功能复合的纳米材料, 为开发具有高效太能转化的光功能材料提供了一条新思路^[1,6-7]。目前, 以石墨烯为基底的复合材料实现了在光催化领域的应用, 然而, 石墨烯作

为一种良好的导体, 没有内在带隙, 并不能直接作为催化剂进行氧化还原反应^[4-5]。因此, 寻求与石墨结构相似, 或其他层状半导体材料, 构建具有原子级厚度的纳米片以实现高效太阳能转化, 成为国际光催化领域的研究前沿与方向, 对推动光催化技术的发展具有重要意义^[2,6-8]。

近年来, 人们开发出多种具有光催化性能的二维半导体材料, 如 $ZnIn_2S_4$, 碳掺杂的 BN、 MoS_2 等^[9-11]。其中, 石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)作为近几年发展起来的一种新型光催化剂, 是一种具有层状结构, 能够在小于 420 nm 的光激发下产生光生载流子,

收稿日期: 2017-06-05。收修改稿日期: 2017-08-20。

国家自然科学基金项目(No.21603005), 安徽省高等学校自然科学研究重点项目(No.2016A463), 国家级大学生创新创业项目(No.201610367016)和省部共建能源与环境光催化国家重点实验室开放课题(No.SKLPPE-KF201504)资助。

*通信联系人。E-mail: ychen1129@163.com

并能从半导体体内迁移到表面参与表面氧化还原反应的半导体材料^[12-17]。与其他层状材料不同, $g-C_3N_4$ 是一种不含金属组分的聚合物半导体, 具有化学结构简单、密度低、化学惰性、生物兼容性以及组成结构易于调控等优点, 在材料、生物、医药等领域均表现出了巨大的应用前景^[18-23]。2009 年, Wang 等首次将这种新型的不含金属组分的半导体材料引入到光催化领域, 阐明 $g-C_3N_4$ 聚合物具有合适的禁带宽度($E_g=2.7$ eV)和导带价带位置(-1.2 V 和+1.4 V vs NHE), 是一种可用于可见光下催化分解水产氢、产氧, 且稳定性良好的优良光催化剂^[15]。实际上, $g-C_3N_4$ 作为一种典型的聚合物半导体, 其独特的类石墨层状堆积结构和 sp^2 杂化的 π 共轭体系, 赋予了 $g-C_3N_4$ 许多优异的物理化学性质, 使其在光催化的诸多领域, 如能源再生、环境治理、医学抗菌、药物中间体的转化方面等均具有广泛的应用前景^[13-18]。最重要的是, 由于 $g-C_3N_4$ 是一种质地“柔软”的聚合物, 其化学组成、化学结构以及能带结构均易于调控, 而其类石墨的层状堆积结构, 表明其能够构建具有原子级厚度的纳米片。

事实上, 迄今为止, 人们已经发展了固相和液相两种针对层状 $g-C_3N_4$ 结构和组成特点的剥层方法, 制备得到厚度在 2~4 nm 左右的 $g-C_3N_4$ 纳米片^[23-26]。研究表明, 当 $g-C_3N_4$ 的晶粒尺寸从体相变为原子级后, 比表面积大幅度提高, 高的比表面积使得材料能够暴露出更多的活性位点, 也使 $g-C_3N_4$ 与反应物的接触面积更大。此外, 量子尺寸效应会使半导体的带隙变宽, 导带位置变得更负, 价带位置变得更正, 这便使其获得了更强的氧化还原能力。而粒径尺寸的变小, 缩短了光生载流子在体内迁移到表面的距离, 减少在体内复合的几率, 进一步提高 $g-C_3N_4$ 聚合物光催化剂的光催化量子效率。不同于其他形貌的纳米材料, 2D 形貌的 $g-C_3N_4$ 纳米片表面完全展开, 表现出了更大的光子吸收面积, 加速了太阳能的转化和利用。

基于传统体相氮化碳的制备方法, 本文中我们将通过简单的调整氮化碳的热聚合方式, 一步制备得到超薄的氮化碳纳米片粉末。在光催化性能方面, 我们不仅对其在光解水产氢方面进行了研究, 还对其在微生物抗菌领域的应用进行了尝试, 拓展了氮化碳在微生物领域的应用, 为其进一步在医药领域的发展打下基础。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

三聚氰胺(国药, AR), 营养琼脂、营养肉汤(英国 Lancashire, BR)。大肠杆菌为实验室留存并培养。

1.2 催化剂的制备

CNS_x 纳米片的制备: 2 g 的三聚氰胺(MA)置于 50 mL 带盖的坩埚中, 在 N₂ 气氛炉中以 4.4 °C·min⁻¹ 的升温速率升温到 400 °C, 保温 1.5 h, 再继续在 0.5 h 内升温到目标温度, 保温 2 h。自然冷却至室温后取出样品, 标记为 CNS_x, 其中 $x=550, 600, 650, 700$ °C 对应于催化剂的最终聚合温度。

体相 $g-C_3N_4$ 的制备: 通过传统一步热聚合法, 2 g MA 置于 50 mL 带盖的坩埚中, 在 N₂ 气氛炉中以 2.3 °C·min⁻¹ 的升温速率升温到 550 °C, 保温 2 h, 制备得到 $g-C_3N_4$ 。

1.3 催化剂的表征

采用傅里叶红外光谱 (FT-IR, Thermo Nicolet Co., Nicolet) 分析样品的化学结构(扫描波段为 4 000~600 cm⁻¹, 次数为 64 次); 核磁共振谱 (¹³C NMR, Bruker AVANCE III 500 M) 表征样品的分子结构; 透射电镜 (TEM, Philips Co., JEM2010) 观察样品的表面形貌; 原子力显微镜 (AFM, Digital Instrument co., Nanoscope IA) 测试片层样品的厚度; 紫外可见漫反射吸收光谱(UV-Vis Abs, Varian Cary 500 Scan) 表征样品的光吸收性质(BaSO₄ 做标准物质, 测量范围 200~800 nm); 光致荧光光谱(PL, Edinburgh Co., FL/FS920)考察催化剂的发光性能; 低温氮气吸附分析(BET, ASAP2020)分析样品的比表面积(样品经过 433~513 K 温度下抽气预处理 3~6 h 后, 在液氮下进行比表面积和孔径结构的分析); 热重分析(TGA, Nttsch Co., STA449F3)分析样品的热稳定性(N₂ 气氛下, 载气流速为 10 mL·min⁻¹, 升温速度为 10 °C·min⁻¹); 元素分析(EA, Elemental Co., variomicro)分析样品的化学组成。

1.4 光催化性能评价

1.4.1 光解水性能

称取 50 mg 的待测样品加入到 100 mL 三乙醇胺(体积分数 10%)水溶液中, 超声混合均匀后倒入反应器内。加入质量分数为 3%Pt 的 H₂PtCl₆ 溶液(基于催化剂的质量), 并通过磁力搅拌维持溶液的悬浮状态。借助循环冷却水使反应体系的温度维持在(12±1) °C。在反复抽真空, 除去反应器和溶液中的

空气后,开启光源进行光催化反应,入射光的波长通过截止型滤光片进行控制。每隔 1 h 取样,用气相色谱在线分析反应产物。

1.4.2 抗菌性能

(1) 在无菌条件下,吸取 0.8 mL 大肠杆菌菌体悬浮液注入含有 79.2 mL 生理盐水的烧杯中,用玻璃片盖上,搅拌 10~20 min,使大肠杆菌菌体均匀分布在生理盐水中。

(2) 称取 80 mg 待测光催化剂至上述烧杯中,暗反应搅拌 10~20 min,使样品混合均匀后吸取 0.1 mL 混合液;此后,继续搅拌 40~50 min,达到吸附-脱附平衡,再次吸取混合液 0.1 mL,同时开启氙灯,进行光照,开始计时,反应 5 h,每间隔 1 h 取 0.1 mL 混合液。每次吸取的混合液均稀释 10^4 倍后,吸取 0.1 mL 稀释液均匀涂抹于营养琼脂培养皿上,放入 35.0 °C 的恒温培养箱中培养 16 h 后,采用平板菌落计数法统计大肠杆菌菌落数,记录数据。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

我们选择聚合温度最高的 CNS₇₀₀ 样品进行表面织构的观测与分析,并传统方法制备得到的 g-C₃N₄ 进行对比。图 1 为两种样品的透射电镜图。如图 1a 所示,g-C₃N₄ 材料表现出明显的体相形貌,由大量表面致密的片层堆积而成。由 BET 测试结果可

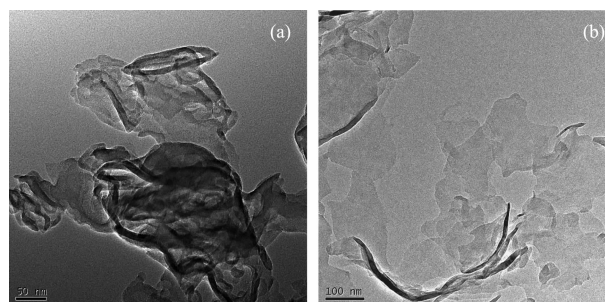


图 1 样品 g-C₃N₄ (a) 和 CNS₇₀₀ (b) 的 TEM 电镜图

Fig.1 Typical TEM images of CN₅₅₀ (a) and CNS₇₀₀ (b)

知,体相 g-C₃N₄ 的比表面积只有 $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,这将对光催化性能起到严重的制约作用。由于氮化碳是只含有 C、N 元素的聚合物半导体,其在高温下容易发生分解作用。从 TEM 测试所得到的结果发现,当改变热聚合方式,且聚合目标温度达到 700 °C 时,样品的形貌发生了较大的变化。由于热力学剥层作用,CNS₇₀₀ 样品呈现出大量薄而透明的二维纳米薄片,这些薄片独立存在,不再堆积成体相。此外,薄片的边缘还发生了一定程度的卷曲,这在热力学上将有利于降低材料的表面能,保持二维纳米片层结构的稳定性^[27]。

为了进一步考察所得二维纳米片层的厚度,我们在对 CNS₇₀₀ 进行规范制样后,随机选取一处,采用 AFM 技术对此范围内的纳米片的厚度进行分析。如图 2 所示,所选区域内的纳米片厚度基本维

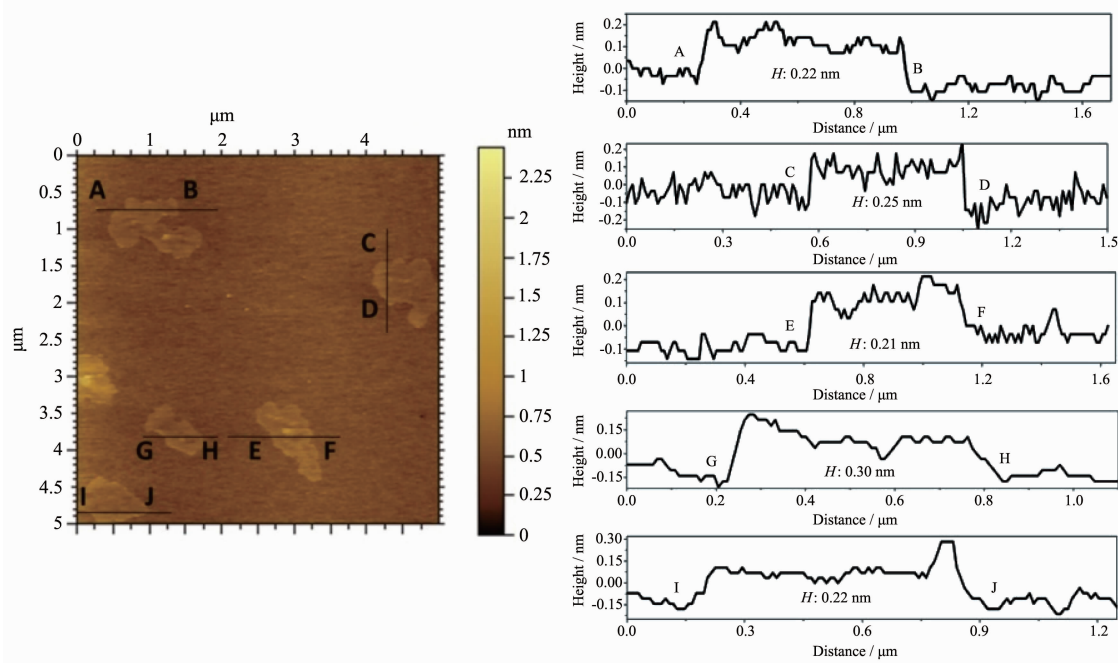


图 2 AFM 对 CNS₇₀₀ 纳米片的厚度分析

Fig.2 AFM images of CNS₇₀₀ sample for the thickness analysis of sheets

持在 0.2~0.4 nm 左右,分布较为均匀。进一步说明高温聚合对层层堆积的氮化碳聚合物起到了热力学剥层作用。值得注意的是,纳米片的中间与边缘位置的厚度基本一致,说明此处热力学剥层并没有破坏氮化碳的表面形貌,是以层-层分解的方式进行的,与 TEM 电镜分析结果一致。

此外,我们还对二维纳米薄片的比表面积进行了测试。通过 N_2 吸附-脱附等温线对其比表面积的测试结果列于表 1 中。由结果可得,随着聚合温度的升高, CNS_x 的比表面积逐渐升高。当聚合温度达到 700 °C 时,样品的比表面积达到了 $99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,是 CNS_{550} 的 25 倍($4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 10 倍($9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。高比表面的二维纳米片结构将有效的改善多相光催化反应的传质扩散过程,增加表面反应活性位点,对提高 CNS_x 的光催化效率具有重要的作用。

2.2 化学组成和结构表征

表 1 中还列出了 CNS_x 样品的元素分析结果。从表中可以看出, CNS_x 样品的 n_C/n_N 相较于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 略高,但随着三聚氰胺聚合温度的升高,比值维持在 0.69 左右,没有太大的浮动。说明随着温度的升高, CNS_x 层状聚合物在热力学剥层过程中,并没有对碳氮化合物中 C/N 原子比产生影响。另外,材料含 H 量呈现出先减小后增大的趋势,这可能是因为随着温度的升高,CN 材料的聚合度增加, π 共轭体系得到逐步的完善使得结构中未聚合完全的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}$ 减少,但是在温度进一步升高后,聚合物片层厚度减少,表面扩大效应导致其表面吸附更多的 H_2O ,又会引起 H 含量的增加,这在后面热重分析结果中得到了进一步证实。

图 3a 中,采用固体 ^{13}C NMR 技术研究纳米片

表 1 样品 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CNS_x 的物理化学性质及其光解水产氢性能($\lambda > 420 \text{ nm}$)
Table 1 Physicochemical properties and photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and CNS_x for the hydrogen evolution reaction under visible light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$)

Sample	Surface area ^a / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	w_N / %	w_C / %	w_H / %	n_C / n_N^b	HER ^c / ($\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$)
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	9	59.68	34.32	1.861	0.67	10
CNS_{550}	4	59.17	34.42	1.800	0.68	5
CNS_{600}	9	59.33	34.99	1.624	0.69	14
CNS_{650}	20	57.55	34.32	1.767	0.70	63
CNS_{700}	99	58.06	34.44	1.754	0.69	177

^a calculated from N_2 -adsorption-desorption; ^b determined by EA; ^c hydrogen evolution rate

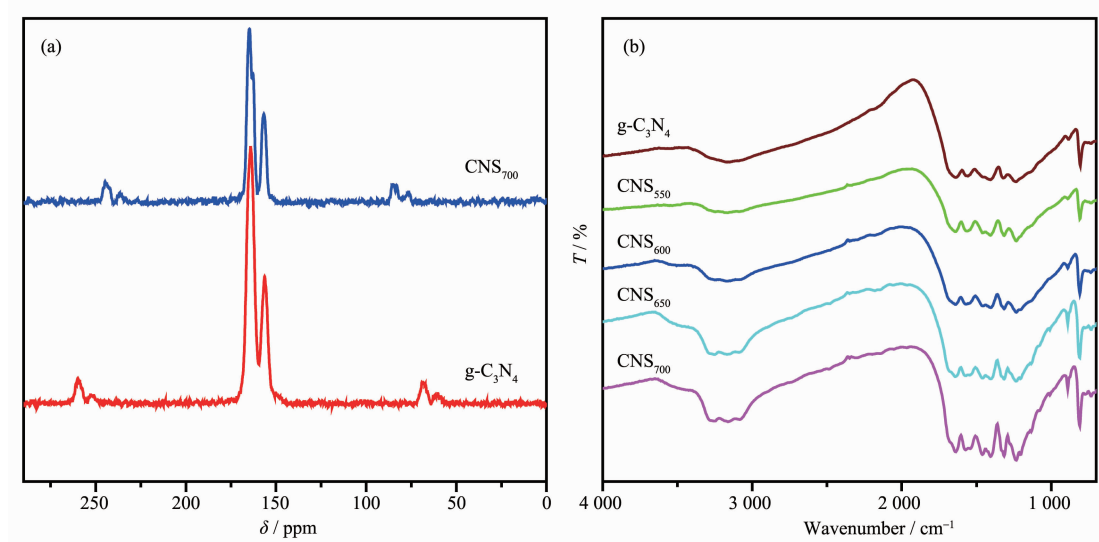


图 3 (a) 样品 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 CNS_{700} 的 ^{13}C 固体核磁谱图以及(b) CNS_x 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的 FTIR 谱图
Fig.3 (a) Solid-state ^{13}C NMR spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and CNS_{700} , (b) FTIR spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and CNS_x prepared under different temperature

状 CNS_{700} 样品的结构骨架。如图所示, CNS_{700} 在 $\delta=155.6$ 和 $\delta=164.3$ 呈现出 2 个明显的核磁共振峰, 分别归属于七嗪环结构单元中的 2 个骨架碳^[28]。通过对比, CNS_{700} 出现的 2 个核磁共振峰的位置与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 一致, 没有发生偏移, 也没有多余的峰出现, 说明热分解作用并没有对 CNS_x 的基本骨架产生影响。

图 3b 中采用 FTIR 表征 CNS_x 的化学结构。 CNS_x 系列样品均表现出与传统体相氮化碳一致的特征吸收, 基本结构单元仍为七嗪结构。其中, $1\,200\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 间的吸收带主要由七嗪结构中的 C-N 和 C=N 的伸缩振动引起的, 而指纹区的 810 cm^{-1} 的吸收则对应七嗪环的呼吸振动。此外, $3\,180\text{ cm}^{-1}$ 处的较宽的吸收峰则与催化剂表面吸附的 H_2O 分子以及纳米片结构暴露出的大量的羟基和胺基有关。此外, 由图中可以看出, 随着聚合温度的升高, FT-IR 特征峰的强度明显增大, 说明 CNS_x 半导体的聚合度不断增加, 共轭体系得到不断的完善。

2.3 光学性质表征

借助 UV-Vis DRS 和 PL 等技术手段, 我们对所制得的样品进行光学性质考察。图 4a 为不同温度下制备出的样品的光吸收谱图。当聚合温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品在 450 nm 处呈现出一个陡峭的吸收带边, 这是由于价带上的电子光激发跃迁到导带引起的^[14], 与传统方法制备得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 一致, 表明三聚氰胺在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时已聚合完成。随着煅烧温度的升

高, CNS_x 的 π 共轭体系得到不断的完善和拓展, 半导体的吸收带边逐渐向长波方向移动。当温度继续升高, 高于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 这条吸收带边开始发生蓝移, 且随着聚合温度的升高, 蓝移程度变大。根据文献报道, 这可能是由量子尺寸效应引起的^[14]。氮化碳作为一种含 C、N 的聚合物半导体材料, 在高温下不稳定而发生热力学分解作用, 这就会导致层状的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 逐渐变薄, 层数变少^[20]。从图中可以看出, 从 600 至 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 量子尺寸效应越发明显, 这说明 CNS_x 材料在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, 剥层作用会随温度的升高越来越显著。另外, 值得注意的是, 样品带边发生蓝移的同时(即聚合温度高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时), 除了 CN 半导体的本征吸收以外, 在 $450\sim 550\text{ nm}$ 处又出现了一个新的吸收包, 此吸收包也随着温度的升高而发生蓝移。根据文献报道, 热力学剥层作用会引发氮化碳的化学结构扭曲效应, 这一效应致使一些原本在能量上不允许的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁变得有可能发生, 致使材料在可见光区产生新的光吸收^[29]。

此外, 层数变少的 CNS_x 纳米片的光致荧光特性也发生了较大变化。如图 4b 所示, 新制备样品的 PL 强度会随着聚合温度的升高而显著降低, 且发射峰的位置先红移后蓝移, 与 DRS 的分析结果一致。半导体的 π 共轭体系的不断完善、热力学剥层作用都将有利于光生载流子的快速分离和迁移, 使得 CNS_x 半导体的荧光性质发生显著的改变^[30-31]。这将有利于光催化反应的进行。

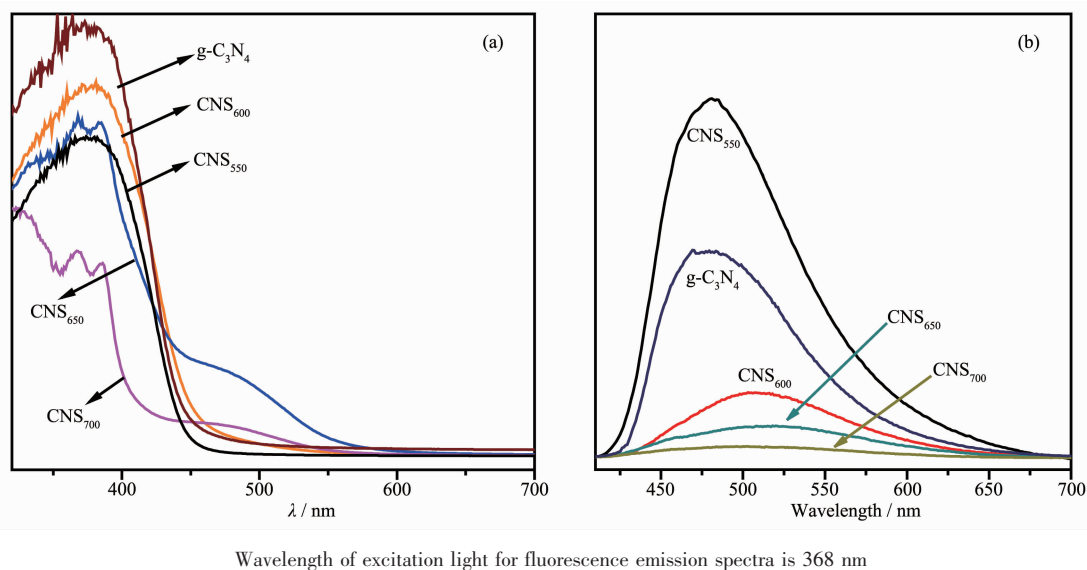


图 4 CNS_x 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的光学性质表征: (a) UV-Vis DRS 和 (b) PL

Fig.4 UV-visible absorption spectra (a) and fluorescence emission spectra (b) of CNS_x and $\text{g-C}_3\text{N}_4$

2.4 CNS_x 纳米片的热力学稳定性

图 5 为同步热分析法(TGA)对所得样品的热力学稳定性进行分析。从 TGA 曲线中可以看到,当温度低于 220 °C 时,CNS₇₀₀ 出现明显的失重现象,这为样品表面吸附的 H₂O 或 CO₂ 的脱附作用。对比 g-C₃N₄,这一失重现象明显较大,体现出 CNS₇₀₀ 纳米片显著的表面扩大效应。当温度逐渐升高至 350 °C 之后,CNS₇₀₀ 又开始出现缓慢的失重。当温度升至 575 °C,开始迅速分解,这主要由催化剂自身分解产生大量 CN_x 气体引起的^[14]。样品在 680 °C 时基本完全分解。对比 g-C₃N₄ 样品,其在 220~550 °C 之间基本稳定存在,没有太大的失重现象,而在 550 °C 之后样品迅速分解,730 °C 时分解完全。由此可见,CNS₇₀₀ 样品由于维度变低,片层变薄,热力学稳定性比体相材料变低。

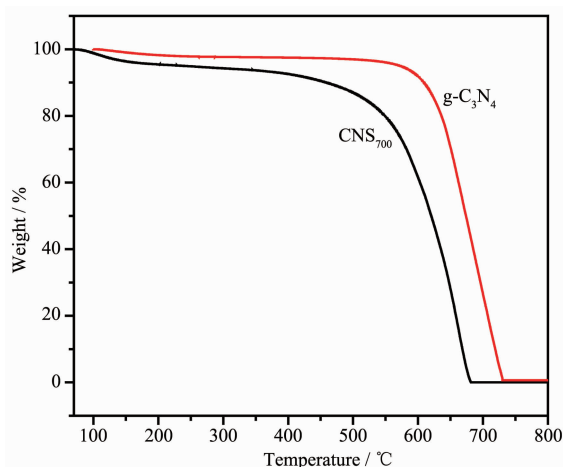


图 5 CNS₇₀₀ (a) 和 g-C₃N₄ (b) 在氮气气氛下的热失重 (TGA) 曲线

Fig.5 TGA thermograms for heating (a) CNS₇₀₀ and (b) g-C₃N₄ under nitrogen gas

2.5 光催化性能评价

2.5.1 光解水产氢性能

我们首先以光催化分解水产氢评价 CN 纳米片的光催化性能。本测试是在三乙醇胺为牺牲剂,3% Pt 为助催化剂,可见光($\lambda > 420$ nm) 照射下进行的。如图 6 所示,改进方法制备得到的 CNS_x 聚合物的性能均优于传统方法制备得到的 g-C₃N₄ (除了 CNS₅₅₀),且随着聚合温度的升高,光解水的性能呈现出逐渐升高的趋势。当煅烧温度为 550 °C 时,体相材料的光解水性能只有 5 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$,当煅烧温度达到 700 °C 时,光解水产氢性能达到最高值,为 177 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$,相较于 CNS₅₅₀ 提高了 20 倍,比传统体相

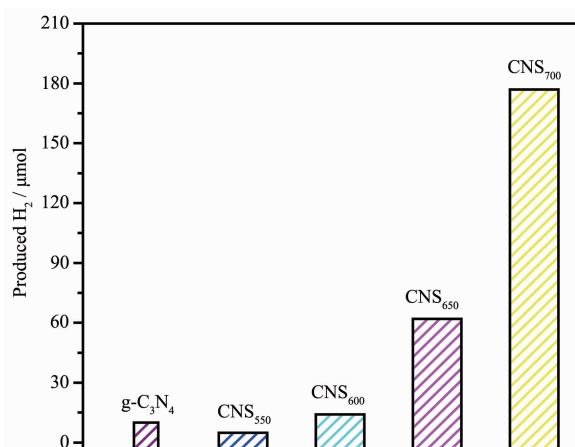


图 6 CNS_x 和 g-C₃N₄ 样品的光解水产氢性能

Fig.6 Photocatalytic water splitting for H₂ production of CNS_x and g-C₃N₄ samples

g-C₃N₄ 提高 18 倍(表 1)。

2.5.1 光催化抗菌性能

选择大肠杆菌 K12 为目标菌种,考察样品的光催化杀菌性能,测试结果如图 7 所示。在只有光照或只加入催化剂的条件下,K12 的失活率在 5 h 内小于 20%。在同时加入光催化剂和光照的条件下,新制备得到的 CNS_x 样品的光催化性能要优于传统方法制备得到的 g-C₃N₄。且随着聚合温度的升高,光催化作用效率逐渐升高。在 5 h 的光照后,CNS₇₀₀ 的样品的杀菌率可达到 100%。

样品的光催化性能的提高与材料的化学结构、组成、光学性质及比表面积等因素有关,一般认为比表面积的大小与光催化性能的高低成正比关系。比表面积越大,可以提供更多的反应活性位点,暴

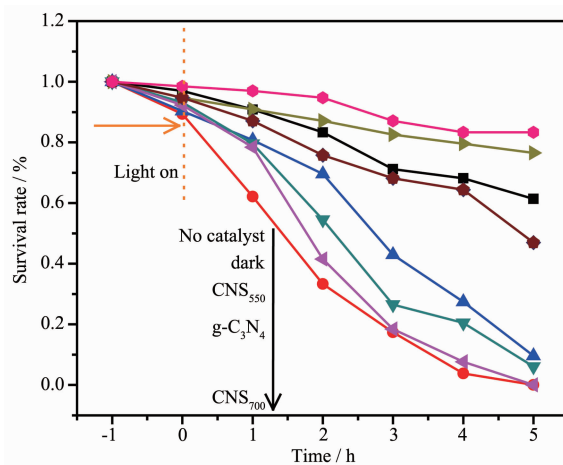


图 7 CNS_x 和 g-C₃N₄ 样品的光催化抗菌性能

Fig.7 Photocatalytic antibacterial effect of CNS_x and g-C₃N₄ samples

露出更大的吸光面积,传质扩散过程也更快,故而具有更高的光催化活性。本文中,随着聚合温度的升高,氮化碳样品分解的越多,材料的比表面积也越大,催化性能也因此提高。

3 结 论

本文通过调整热聚合方式,仅一步就成功制备出超薄的氮化碳纳米片材料。研究表明,氮化碳材料在热力学作用下,随着聚合温度的升高而逐渐发生分解,当聚合温度达到 700 °C 时,体相材料被剥离成片状,厚度在 0.2~0.4 nm 之间,比表面高达 $99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,且热力学剥层作用并没有对氮化碳纳米片的化学结构、组成和基本框架产生影响。光催化测试结果表明,当氮化碳聚合物的形貌从体相变为片状后,有更多的活性位点和吸光面积,传质扩散过程也更快,光催化性能得到明显的提高。

参考文献:

- [1] Tan C, Cao X, Wu X J, et al. *Chem. Rev.*, **2017**,**117**:6225-6331
- [2] Boulesbaa A, Wang K, Mahjouri-Samani M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**,**138**:14713-14719
- [3] Zhu Y, James D K, Tour J M. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**:4924-4925
- [4] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**:782-796
- [5] An X, Yu J. *RSC Adv.*, **2011**,**1**:1426-1434
- [6] Liang S J, Wen L R, Lin S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**,**53**:2951-2955
- [7] Lin H F, Li L P, Zhao M L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:8328-8331
- [8] Zhang X, Lai Z, Tan C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, **55**:8816-8838
- [9] Jiao X C, Chen Z W, Li X D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**:7586-7594
- [10] Guo F S, Yang P J, Pan Z M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**56**:8231-8235
- [11] Hou Y D, Laursen A B, Zhang J S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**:3621-3625
- [12] Che W, Cheng W, Yao T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**:3021-3026
- [13] Wang Y, Wang X, Antonietti M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**,**51**:68-89
- [14] Thomas A, Fischer A, Goettmann F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**18**:4893-4908
- [15] Wang W, Yu J, Xia D, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, **47**:8724-8732
- [16] ZHANG Jin-Shui(张金水), WANG Bo(王博), WANG Xin-Chen(王心晨). *Prog. Chem.*(化学进展), **2014**,**26**(1):19-29
- [17] YAN Xin(阎鑫), HUI Xiao-Yan(惠小艳), YAN Cong-Xiang(闫从祥), et al. *Mater. Rev.*(材料导报), **2017**,**31**(9):77-80
- [18] Kuriki R, Yamamoto M, Higuchi K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**129**:4945-4949
- [19] Indra A, Acharjya A, Menezes P W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**56**:1653-1657
- [20] Wang X C, Maeda K, Thomas A. *Nat. Mater.*, **2009**,**8**:76-80
- [21] Maeda K, Wang X C, Nishihara Y. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:4940-4947
- [22] Chen X F, Zhang J S, Fu X Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:11658-11659
- [23] Huang J H, Ho W K, Wang X C. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**: 4338-4340
- [24] Yang S B, Gong Y J, Zhang J S, et al. *Adv. Mater.*, **2013**, **25**:2452-2456
- [25] Niu P, Zhang L L, Liu G, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, **22**:4763-4770
- [26] Zhang X D, Xie X, Wang H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **135**:18-21
- [27] Zhang J S, Sun J H, Maeda K, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**:675-678
- [28] Cui Y J, Ding Z X, Fu X Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**:11814-11818
- [29] Chen Y, Wang B, Lin S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**: 29981-29989
- [30] Zhang J S, Zhang G G, Chen X F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**:3183-3187
- [31] Zhang J S, Chen X F, Takanabe K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**:441-444