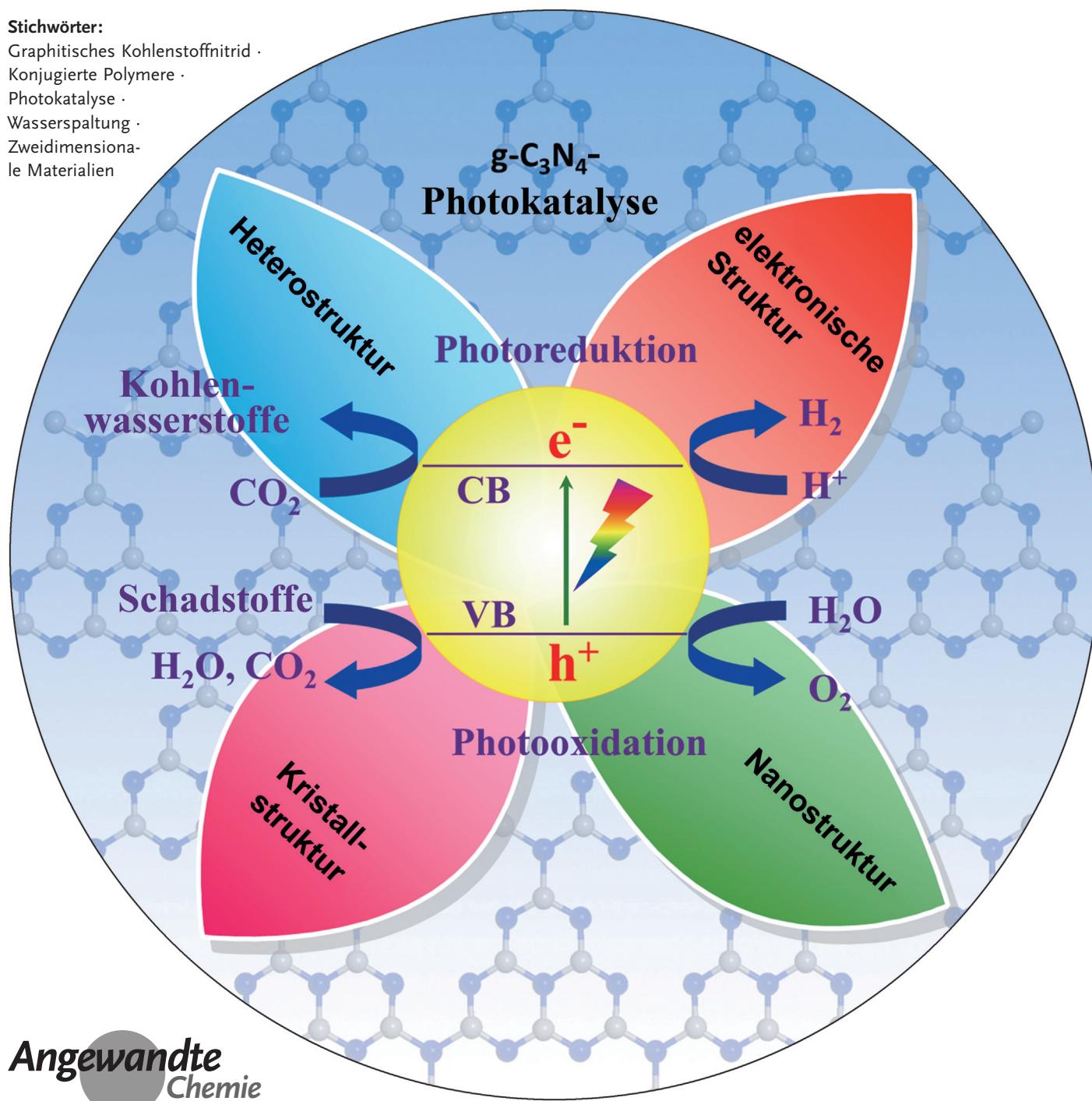


Polymeres graphitisches Kohlenstoffnitrid für die nachhaltige Photoredoxkatalyse

Yun Zheng, Lihua Lin, Bo Wang und Xincheng Wang*

Stichwörter:

Graphitisches Kohlenstoffnitrid ·
Konjugierte Polymere ·
Photokatalyse ·
Wasserspaltung ·
Zweidimensionale Materialien



Graphitisches Kohlenstoffnitrid ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) ist ein vielversprechendes zweidimensionales konjugiertes Polymer, das als kostengünstiger, robuster, metallfreier und im sichtbaren Spektralbereich aktiver Photokatalysator für die Umwandlung von Sonnenenergie verwendet wird. Hauptthema dieses Aufsatzes sind die neuesten Entwicklungen bei $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalysatoren für die Wasserspaltung. Anwendungen für CO_2 -Umwandlung, organische Synthese und Schadstoffabbau werden ebenfalls diskutiert. Außerdem werden Methoden zur Anpassung der elektronischen Struktur, Nanostruktur, Kristallstruktur und Heterostruktur von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sowie die entsprechenden Korrelationen zwischen Struktur und Leistung vorgestellt. Es erfolgt ein Ausblick auf die Herausforderungen und Chancen bei der künftigen Erforschung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalysatoren. Dieser Aufsatz ist als eine Werbung für die Nutzung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Materialien auf den Gebieten der Photokatalyse, der Energieumwandlung, des Schadstoffabbaus und für Sensoren gedacht.

1. Einleitung

Die photokatalytische Herstellung von Wasserstoff und Chemikalien aus CO_2 und H_2O nach dem Vorbild der Photosynthese in Pflanzen ist seit 40 Jahren ein wichtiges Forschungsthema (Abbildung 1). Die Photokatalyse gilt seit der

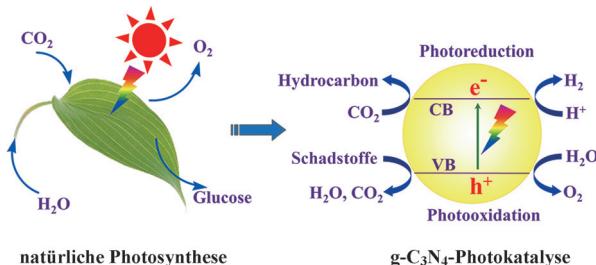


Abbildung 1. Die natürliche Photosynthese und photokatalytische Prozesse an $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [2a], Copyright 2013, Elsevier.

Entdeckung der photoelektrochemischen Wasserspaltung auf n-TiO₂-Elektroden im Jahr 1972 als eine wichtige Technologie für die Lösung globaler Energie- und Umweltprobleme.^[1] Dabei konzentrierte man sich bisher hauptsächlich auf die Entwicklung von Metalloxiden, -sulfiden, -nitriden und -phosphiden sowie deren festen Lösungen, die als anorganische Wandler der Sonnenenergie dienen und angeregte Elektronen und Löcher erzeugen sowie chemische Reaktionen induzieren können.^[2]

Die Entdeckung des graphitischen Kohlenstoffnitrid-Polymer, eines metallfreien, zweidimensionalen konjugierten Halbleiters, im Jahr 2009 war der Ausgangspunkt für die intensive Erforschung der Photokatalyse mit nachhaltigen konjugierten Polymeren für die Wasserspaltung (Abbildung 1). Dies könnte die Suche nach Photokatalysatoren von den anorganischen Halbleitern hin zu in größerer Vielfalt

verfügbareren organischen/polymeren Spezies verlagern.^[3] Die photokatalytische Aktivität von makellosem $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Quanteneffizienz 0.1 % bei 420–460 nm) ist aufgrund seiner geringen spezifischen Oberfläche, schwachen Absorption im sichtbaren Bereich, hohen Ladungsrekombinationsgeschwindigkeit und seiner niedrigen elektrischen Leitfähigkeit allerdings noch immer gering.^[4]

Die photokatalytische Aktivität von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ist stark strukturabhängig,^[5] speziell von elektronischer Struktur, Nanostruktur, Kristallstruktur und Heterostruktur. Es wurden zahlreiche Syntheseverfahren und Modifikationsmethoden vorgeschlagen, die eine Optimierung der Photoaktivität von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ zum Ziel haben. Sie beruhen auf der Veränderung der elektronischen Struktur, dem Nanostruktur-Design, Kristallstruktur-Engineering und/oder dem Heterostrukturaufbau. Durch den Einbau von Fremdstoffen in das $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mittels Dotieren oder Copolymerisation kann die photokatalytische Leistung infolge der Änderung der elektronischen Struktur erhöht werden. Nanostrukturen mit steuerbaren Morphologien ermöglichen nicht nur den Massetransfer in der Katalyse, sondern auch die beschleunigte Sammlung und Trennung von Elektron-Loch-Paaren, sodass die maßgeblichen Reaktionen auf diese Weise angetrieben werden.^[6] Für $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Materialien mit Nanoporen und nanoskaligen geometrischen Formen existieren verschiedene Herstellungswege wie Hart- und Weichtemplatverfahren, supramolekulare Vororganisation, Solvothermalsynthese und Exfoliationsverfahren. Der Aufbau von Kristallstrukturen durch Ionothermalsynthese

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	13061
2. Photokatalyse mit graphitischem Kohlenstoffnitrid	13062
3. Anpassung der elektronischen Struktur	13063
4. Nanostrukturdesign	13065
5. Kristallstruktur-Engineering	13071
6. Aufbau von Heterostrukturen	13073
7. Anwendungen von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ in der Photoredoxkatalyse	13074
8. Schlussfolgerungen und Ausblick	13074

[*] Y. Zheng, L. Lin, B. Wang, Prof. X. Wang

State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, College of Chemistry, Fuzhou University

Fuzhou 350002 (China)

E-Mail: xcwang@fzu.edu.cn

Homepage: <http://wanglab.fzu.edu.cn>

bietet hervorragende Möglichkeiten für die Synthese von hochkristallinem, vollständiger kondensiertem g-C₃N₄ mit besserer photokatalytischer Aktivität.^[7] In Heterostruktur-Kompositen, die aus g-C₃N₄ und weiteren Halbleitern bestehen, wird die Rekombination photoinduzierter Ladungen unterdrückt. Durch Synergieeffekte können in diesen Kompositen außerdem bessere oder gänzlich neue Eigenschaften induziert werden.^[8] Rationales Strukturdesign auf unterschiedlichen Ebenen könnte deshalb zu neuen Kenntnissen für die Erzeugung von g-C₃N₄-Materialien für die hoch effiziente Umwandlung von Sonnenenergie führen.

Es gibt eine rasch wachsende Literatur über Grundlagen- und Anwendungsstudien zur Synthese und Modifizierung von g-C₃N₄ für die nachhaltige Photoredoxkatalyse. Bei der Suche nach den Schlagworten „carbon nitride“ sowie „photocatalytic“ im Web of Science wurden allein für das Jahr 2014 800 Veröffentlichungen und mehr als 7000 Querverweise gefunden. Neuere Aufsätze hatten die Geschichte, Struktur, Synthese, die Eigenschaften und Anwendungen von g-C₃N₄ zum Thema.^[9] Eine umfassende Übersicht über jüngste Entwicklungen fehlt allerdings noch. Im vorliegenden Aufsatz beschäftigen wir uns hauptsächlich mit der Entwicklung von g-C₃N₄ für die photokatalytische Wasserspaltung, und wir werden die Anwendung von g-C₃N₄-Photokatalysatoren in anderen Bereichen kurz ansprechen. Die Methoden für die Modifizierung der elektronischen Struktur, Nanostruktur, Kristallstruktur und Heterostruktur von g-C₃N₄ werden diskutiert. Weiterhin wird der Struktureinfluss auf die Eigenschaften und die photokatalytische Aktivität von g-C₃N₄ erörtert, und schließlich werden wir die Chancen und Herausforderungen auf diesem Gebiet diskutieren. Dieser Artikel soll eine Werbung für die Weiterentwicklung von g-C₃N₄-

Polymeren als einer neuen Generation von funktionellen Nanomaterialien für die Energieumwandlung, für Umweltanwendungen, die Katalyse, Sensorentwicklung und nachhaltige Chemie sein.

2. Photokatalyse mit graphitischem Kohlenstoffnitrid

C₃N₄ gehört zur ältesten Klasse von synthetischen Polymeren, die vorwiegend aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehen. Die Geschichte der Kohlenstoffnitridpolymere und ihrer Vorstufen reicht bis zu den 1834 von Berzelius hergestellten Polymerderivaten zurück, die von Liebig „Melon“ genannt wurden.^[10]

Es gibt sieben C₃N₄-Phasen, α-C₃N₄, β-C₃N₄, kubisches C₃N₄, pseudokubisches C₃N₄, g-h-Triazin, g-o-Triazin und g-h-Heptazin, mit Bandlücken von 5.49, 4.85, 4.30, 4.13, 2.97, 0.93 bzw. 2.88 eV.^[11] Sowohl Triazin(C₃N₃)- als auch Tri-s-triazin/Heptazin(C₆N₇)-Einheiten sind als tektonische Grundeinheiten für mögliche g-C₃N₄-Modifikationen diskutiert worden (Abbildung 2). g-C₃N₄ auf der Basis von Tri-s-triazin ist gegenüber den anderen Phasen energetisch bevorzugt und wird als die stabile C₃N₄-Phase bei Umgebungsbedingungen betrachtet.^[11] Direkte Bandlücken haben nur die pseudokubische Phase sowie g-h-Triazin, alle anderen Phasen weisen in der Bulkstruktur indirekte Bandlücken auf.^[11] Die g-h-Heptazin- und die g-h-Triazin-Phase sind aufgrund der Größe ihrer Bandlücken für die photokatalytische H₂-Erzeugung geeignet.^[11]

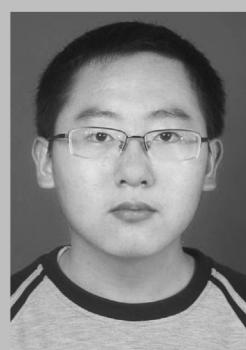
Neue Möglichkeiten für die g-C₃N₄-Photokatalyse ergaben sich 2009 aus einer Studie, die zeigte, dass ein g-C₃N₄-



Yun Zheng erhielt ihren B.S.-Abschluss (2012) im Fach Chemie von der Universität Fuzhou (V.R. China) und ist Doktorandin bei Prof. Xincheng Wang am State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Bereich Chemie, an der Universität Fuzhou. Sie forscht auf dem Gebiet der Synthese nanostrukturierter graphitischer Kohlenstoffnitride.



Lihua Lin erhielt seinen B.S.-Abschluss (2009) vom Bereich Physik der Universität Harbin. Er ist Doktorand bei Prof. Xincheng Wang am State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Bereich Chemie, an der Universität Fuzhou. Seine Forschung betrifft die Nutzung von Sonnenenergie und von Materialien aus graphitischem Kohlenstoffnitrid für die solare H₂-Erzeugung.



Bo Wang erhielt seinen B.S.-Abschluss (2013) im Fach Chemie von der Universität Fuzhou (V.R. China). Er ist Doktorand bei Prof. Xincheng Wang am State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Bereich Chemie, an der Universität Fuzhou. Sein Hauptinteresse gilt der Herstellung von nanostrukturierten graphitischen Kohlenstoffnitriden und ihrer Anwendung in der künstlichen Photosynthese.



Xincheng Wang ist Professor am State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Bereich Chemie, Universität Fuzhou (V.R. China). Er erhielt seinen B.S.-Abschluss von der Universität Fuzhou und promovierte in Hongkong (The Chinese University). Er absolvierte einen Postdoc-Aufenthalt an der Universität Tokyo und war Alexander-von-Humboldt-Stipendiat sowie Gruppenleiter am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung. Sein Forschungsinteresse gilt dem Design von Materialien für die Wasserspaltung mit Sonnenlicht, der CO₂-Fixierung und der Organokatalyse mit Sonnenlicht.

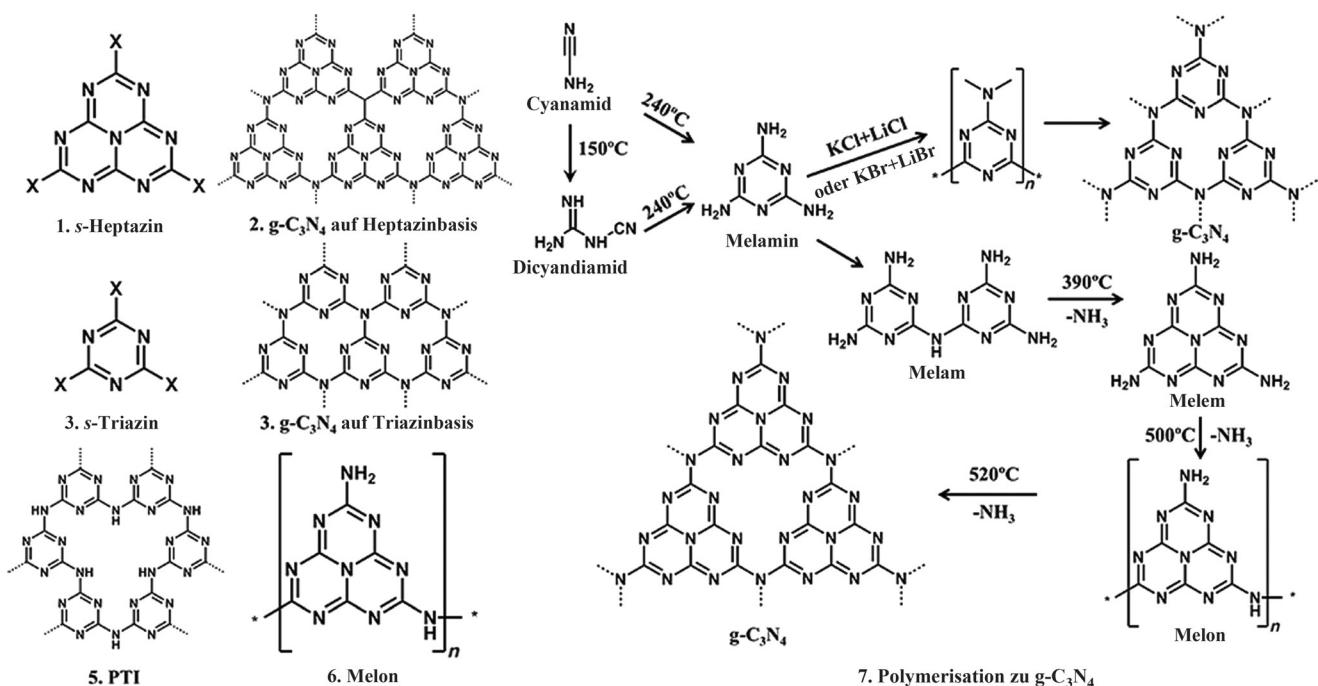


Abbildung 2. Links: Strukturen von s-Heptazin, s-Triazin, des hypothetischen g-C₃N₄, von Poly(triazinimid) (PTI) und Melon. Rechts: Thermische Polymerisation von g-C₃N₄.

Polymer bei Zusatz eines geeigneten Elektronendonors oder -akzeptors eine photokatalytische Aktivität für die Wasserspaltung selbst dann aufweist, wenn keine Cokatalysatoren vorhanden sind.^[3a] Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen geben einen Einblick in die elektronische Struktur des g-C₃N₄ (Abbildung 3).^[3a] Sie zeigten, dass das Valenzband vornehmlich aus den p_z-Orbitalen des Stickstoffs und das Leitungsband aus den p_z-Orbitalen des Kohlenstoffs besteht.^[3a] Die lichtinduzierten Elektronen und Löcher weisen darauf hin, dass die Oxidations- und Reduktionszentren für die Wasserspaltung voneinander unabhängig auftreten und den Stickstoffatomen bzw. Kohlenstoffatomen entsprechen.^[3a] g-C₃N₄-Photokatalysatoren bieten viele Vorteile für die Wasserspaltung: 1) Die Bandlücke von 2.7 eV genügt, um den endothermen Charakter der Wasserspaltungsreaktion zu überwinden, und die optische Absorptionskante von 460 nm ermöglicht die Nutzung von sichtbarem Licht.^[3a, 12] 2) Die Elektronenbänder des g-C₃N₄ decken die Redoxpotentiale des Wassers ab, d.h. das photogenerierte Elektron kann die Reduktion von Wasser zu H₂ reduzieren, und das photogenerierte Loch kann Wasser unter Freisetzung von O₂ oxidiern.^[3a, 12] 3) g-C₃N₄ ist chemisch sowie thermisch stabil, und bei der Wasserspaltungsreaktion unterliegt es, im Gegensatz zu anderen leitfähigen Polymeren, keiner Photokorrosion.^[3a, 12] 4) g-C₃N₄ hat eine spezielle Mikrostruktur mit dem Oberflächenabschluss als Defekt sowie Stickstoffatomen für die Elektronenlokalisierung oder Verankerung anorganischer/organischer Funktionalitäten, die als aktive Zentren dienen können.^[3a, 12] Insofern ist g-C₃N₄ ein vielversprechender metallfreier Photokatalysator, der neue Möglichkeiten auf dem Gebiet der künstlichen Photosynthese eröffnet.

Stickstoffreiche und sauerstofffreie Verbindungen, die auf C-N-Kernstrukturen basieren (z.B. Cyanamid, Sicyandiamid

und Melamin) sind häufige Vorstufen der g-C₃N₄-Synthese.^[9a] Die thermische Kondensation von Cyanamid zu Dicyandiamid und anschließend zu Melamin wird als ein einfacher Syntheseweg für polymeres g-C₃N₄ betrachtet.^[7a, 13] Die Zwischenstufen bei der thermischen Kondensation der molekularen Vorstufen sind in der Abbildung 2 dargestellt.^[7a, 13]

Die Synthese beinhaltet eine Polyaddition und eine Polykondensation, wobei die Vorstufen zuerst zu Melamin kondensieren. Im Kondensationsprozess wird anschließend Ammoniak eliminiert, sodass in geschlossenen und offenen Reaktionsgefäßern unterschiedliche Produkte entstehen. Oberhalb von 350°C sind typischerweise Produkte auf Melaminbasis vorhanden, während Tri-s-triazin-Produkte durch die Umlagerung von Melamin bei etwa 390°C entstehen. Bei etwa 520°C kommt es zur Kondensation der Einheiten zu Polymeren, Netzen und schließlich zu polymerem C₃N₄. Oberhalb von 600°C wird das Material etwas instabil, während beim Erhitzen über 700°C Stickstoff und Cyanofragmente entstehen und das Material rückstandsfrei zersetzt wird. Feste g-C₃N₄-Phasen, die durch thermische Kondensation von Monomeren erzeugt worden sind, waren allerdings nicht perfekt kristallin. Ihr C/N-Molverhältnis beträgt etwa 0.72, und ähnlich wie in der Struktur des „Melon“-Polymers Wasserstoff vorhanden ist, enthalten sie auch etwas H (ca. 2 Gew.-%).^[9b]

3. Anpassung der elektronischen Struktur

Die elektronische Struktur und die Konfiguration der Energiebänder eines Halbleiters bestimmen maßgeblich seine Lichtabsorption und seine Redoxpotentiale.^[14] Eine Anpassung der Elektronenstruktur des g-C₃N₄ ist aufgrund

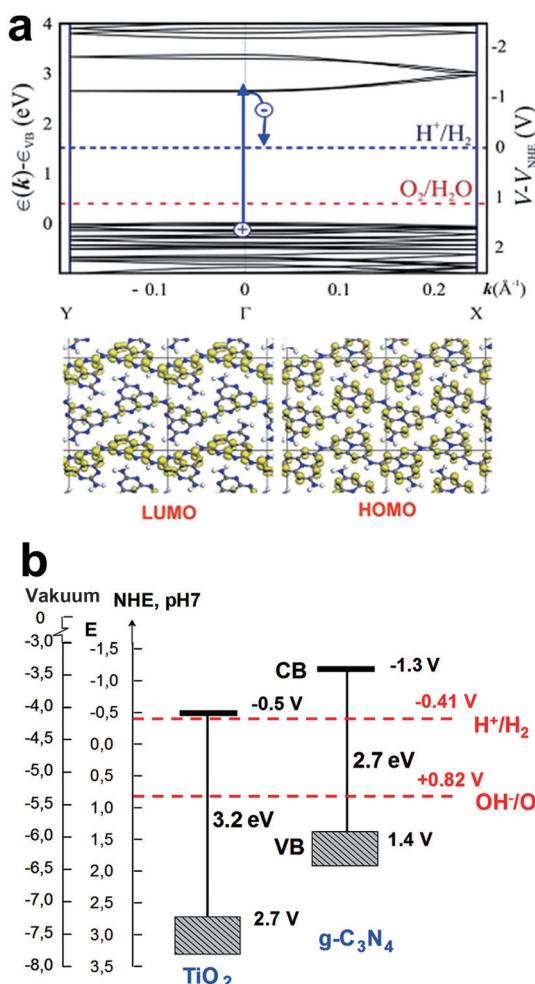


Abbildung 3. a) Elektronische Struktur des polymeren Melons. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [3a], Copyright 2008, Nature Publishing Group. b) Die elektronischen Bandstrukturen von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ und Titandioxid (TiO_2). Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [12], Copyright 2012, Royal Society of Chemistry.

seines polymeren Charakters und der reichhaltigen Auswahl an Vorstufen, Dotierstoffen und Comonomeren eine interessante Methode für die Erforschung und Entwicklung optimierter $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalysatoren, die für sichtbares Licht empfindlich sind.

3.1. Dotieren

Das Dotieren, d.h. der Einbau von Verunreinigungen, ist eine gängige Methode, um die Elektronenstruktur eines Halbleiters und somit seine Leistungsfähigkeit und Lumineszenz sowie seine optischen, magnetischen oder anderen physikalischen Eigenschaften zu verändern.^[15] Für Sonnenenergieanwendungen werden $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalysatoren modifiziert, indem man ihre Bandlücke durch einfaches oder doppeltes Dotieren mit Kationen und Anionen anpasst.

Zahlreiche Anionen wie B, F, C, O, P, S und I sind $\text{g-C}_3\text{N}_4$ eingebaut worden.^[16] Mit Schwefel dotiertes $\text{g-C}_3\text{N}_4$ wurde durch die thermische Behandlung von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in einer H_2S

Atmosphäre hergestellt. Es zeigt eine etwas verminderte Absorption, und seine elektronische Struktur weist ein verbreitetes Valenzband und ein Leitungsband mit einem leicht erhöhten Minimum auf.^[16d] Die von dieser speziellen elektronischen Struktur induzierten Eigenschaften erhöhen die Photoreduktionsreaktivität bei der H_2 -Erzeugung.^[16d] Durch die Verwendung von Trithiocyanursäure als Vorstufe, deren -SH-Gruppen bei der Polykondensation als Abgangsgruppen dienen, konnte CNS_{600} mit einer stabileren Struktur hergestellt werden. Obwohl das Valenzband (VB) um ca. 0.2 V tiefer lag, war das Potential für die Wasserreduktion immer noch geeignet.^[3b] Im Vergleich zum $\text{g-C}_3\text{N}_4$ zeigten die CNS_{600} -Proben die wesentlich bessere Aktivität für die H_2 -Erzeugung sowie eine stabile O_2 -Erzeugung bei Lichtanregung.^[3b] Mit Iod functionalisiertes $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ist in unserer Gruppe im Hinblick auf seine modifizierten Halbleiter-, Textur- und photokatalytischen Eigenschaften untersucht worden (Abbildung 4a).^[17] Die I-Modifikation des $\text{g-C}_3\text{N}_4$

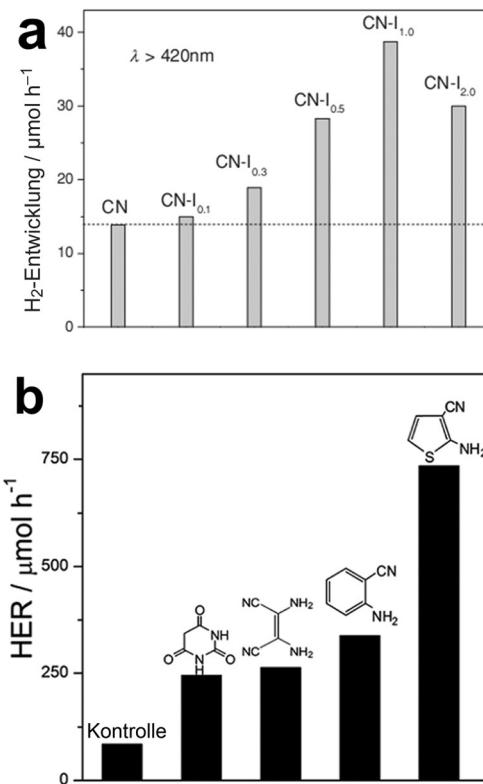


Abbildung 4. a) Die Geschwindigkeit der photokatalytischen H_2 -Erzeugung (HER) mit sichtbarem Licht für verschiedene mit Iod dotierte CN -Ix-Proben. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [17], Copyright 2014, Wiley-VCH. b) HER von $\text{g-C}_3\text{N}_4$, hergestellt durch die Copolymerisation von Harnstoff mit verschiedenen Monomeren, mit 3 Gew.-% Pt als Cokatalysator. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [24], Copyright 2014, the Royal Society of Chemistry.

bewirkt eine bessere optische Absorption, größere Oberfläche, höhere Ladungstransfergeschwindigkeit und schnellere H_2 -Erzeugung.^[17]

Weiterhin wurde $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mit Metallkationen (z.B. Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Eu und Pd) dotiert.^[18] Der Einbau ge-

wisser Mengen an Fe³⁺-Ionen verändert die elektronischen Eigenschaften der g-C₃N₄-Matrix stark. Das erzeugte Material zeigt eine erhöhte photokatalytische Reaktivität für den Abbau von Rhodamin B durch H₂O₂.^[18a] Das Dotieren mit verschiedenen Kationenspezies beeinflusst auch die Aktivität von Katalysatoren für photokatalytische Anwendungen. Fe-g-C₃N₄/SBA-15 war für die Hydroxylierung von Benzol zu Phenol mit H₂O₂ aktiv, während Co-g-C₃N₄ eine gute katalytische Leistung für die Epoxidierung von Styrol mit O₂ zeigte.^[18b] Zweifaches Dotieren beeinflusst die photokatalytische Reaktivität stärker als das Dotieren mit einem einzelnen Heteroatom. Mit Fe sowie P dotiertes g-C₃N₄ zeigte eine höhere photokatalytische Aktivität als g-C₃N₄-Katalysatoren mit einer einfachen Dotierung oder nichtdotiertes Material.^[19] Durch die Zugabe von Dotierstoffen wurden das Kristallwachstum von g-C₃N₄ unterdrückt, seine Oberfläche vergrößert, die Energie der Bandlücke herabgesetzt und die Ladungsträgerrekombination vermindert.^[19] Eine Dotierung kann allerdings auch unerwünschte Nebeneffekte haben, und Dotierungsasymmetrie und Verunreinigungen können z.B. zusätzliche Defekte für die Rekombination photogenerierter Ladungsträger verursachen.^[20]

3.2. Copolymerisation

Die photokatalytischen Eigenschaften von g-C₃N₄-Bulkmaterial resultieren aus seinem π-konjugierten System und der sp²-Hybridisierung von C und N. Durch die Verankerung aromatischer Gruppen an der g-C₃N₄-Oberfläche möchte man deshalb die Delokalisierung der π-Elektronen erweitern und die intrinsischen Halbleitereigenschaften verändern.^[21] Diese Copolymerisation kann als molekulares Dotieren aufgefasst werden, das die Anpassung der π-Elektronen des aromatischen g-C₃N₄-Systems, der Bandstruktur sowie der Photoaktivität ermöglicht.^[21]

Eine bessere photokatalytische Leistung wurde zuerst durch die Copolymerisation von Barbitursäure mit der g-C₃N₄-Vorstufe über eine Schiff-Base-Reaktion erreicht. Die Verbesserung resultierte aus einer Erweiterung der optischen Absorption des Polymers im sichtbaren Bereich.^[21] In diesem Fall wurde jedoch die HOMO-Energie vermindert und somit das Oxidationspotential herabgesetzt, was für das Erreichen der Gesamtwasserspaltung mit organischen Halbleitern wahrscheinlich den schwierigsten Schritt darstellt.^[21] Eine Modifizierung der Bandstruktur und der optoelektronischen Eigenschaften des g-C₃N₄ kann durch das Design von Comonomeren mit geeigneter Struktur und chemischer Zusammensetzung erfolgen.^[21] Man hat diese Strategie weiterverfolgt, weil die meisten g-C₃N₄-Vorstufen Cyano- und/oder Aminogruppen enthalten,^[9a,22] und zahlreiche neue Monomere wurden als Baueinheiten mit einer gewünschten Zusammensetzung und elektronischen Struktur in das g-C₃N₄-Netzwerk eingebaut.^[21] Die Bottom-up-Synthese von g-C₃N₄ für die Photokatalyse im sichtbaren Licht beinhaltet die Polymerisation von Dicyandiamid oder Harnstoff mit organischen Monomeren, die Cyano- und/oder Aminogruppen enthalten.^[23,24] Es gibt eine große Auswahl an organischen Ankergruppen (z.B. Benzol, Pyridin, Thiophen und Di-

aminomaleodinitril) für diesen Aufbau, der potenziell eine Beeinflussung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der resultierenden heterogenen Organokatalysatoren zulässt.^[23,24] Durch die Eintopfkondensation von Harnstoff mit organischen Comonomeren wurden niederdimensionale g-C₃N₄-Nanoblätter für die photokatalytische Wasserspaltung hergestellt.^[24] Diese Kondensation hat eine Rotverschiebung der optischen Absorption, eine verbesserte Ladungstrennung sowie eine hohe Quanteneffizienz von 8.8 % bei 420 nm für die H₂-Erzeugung (Abbildung 4b) zur Folge.^[24] Der Einbau elektronenreicher Thiophenspezies in das konjugierte Polymer ermöglicht die Manipulation intrinsischer Bulkmaterial- und Oberflächeneigenschaften des g-C₃N₄. So kann sich die photokatalytische Aktivität für die H₂-Erzeugung durch die Schaffung einer elektronischen Struktur mit einstellbarer Bandlücke sowie durch die Förderung von Ladungsträgerverschiebung und -trennung infolge der Bildung von Dyadenstrukturen an der Oberflächen erhöhen.^[25] Demgegenüber kann der Einbau von elektronenarmen Pyromellittidianhydrid(PMDA)-Monomeren in das g-C₃N₄-Netzwerk eine deutliche Absenkung des Valenzbands bewirken, woraus eine starke Fähigkeit zur Photooxidation resultiert.^[26] Im Vergleich mit g-C₃N₄ zeigte der modifizierte Photokatalysator eine bevorzugte Aktivität für die Wasser-oxidation gegenüber der Wasserreduktion.^[26] Nach der Anpassung der Bandstruktur sind beim photochemischen Abbau von Methylorange nun bemerkenswerterweise die Löcher anstatt der photogenerierten Elektronen die aktive Spezies.^[26]

Mesoporöses g-C₃N₄ mit integriertem Thiophen-Motiv (MCN-ATCN) wurde in einer Kombination aus Copolymerisation und Nanostrukturdesign hergestellt, nämlich durch die Reaktion von Dicyandiamid mit verschiedenen Mengen an 3-Aminothiophen-2-carbonitril (ATCN) sowie durch Templatssynthese unter Verwendung von 12 nm großen Siliciumdioxid-Nanopartikeln.^[27] MCN-ATCN verfügt über ein modifiziertes π-konjugiertes aromatisches System, verbesserte Halbleitereigenschaften und eine bessere Photoaktivierung von Sauerstoff für die selektive Oxidation aromatischer Alkohole.^[27]

Die angeführten Studien geben eine Orientierung für das Design von effizienten Polymerphotokatalysatoren mit erwünschten chemischen Zusammensetzungen und elektronischen Strukturen für spezifische Photoreaktionen.^[26]

4. Nanostrukturdesign

Eine der vielen Ideen für die Verbesserung der photokatalytischen Effizienz beinhaltet nanostrukturierte Halbleiter als Photokatalysatoren.^[14] In den letzten Jahren beschäftigte sich die Forschung vor allem mit der formkontrollierten Herstellung von g-C₃N₄ und mit Untersuchungen über die Beziehung zwischen morphologischen Eigenschaften und photokatalytischen Aktivitäten. Die Synthesemethoden für g-C₃N₄-Nanomaterialien können in Top-down- und Bottom-up-Verfahren eingeteilt werden.^[28] Bei der Top-down-Methode werden größere, extern gesteuerte Komponenten in Unterheiten zerteilt, und das Bottom-up-Verfahren beinhaltet

den Aufbau komplexer Strukturen aus kleineren Baueinheiten. Die Herstellung von g-C₃N₄-Nanomaterialien durch Exfoliation mit einer Flüssigkeit oder durch thermische Exfoliation entspricht dem ersten Ansatz, während die Templatmethode, die supramolekulare Vororganisation und die Solvothermalsynthese in die zweite Kategorie fallen.

4.1. Top-down-Strategie

Zweidimensionale (2D) g-C₃N₄-Nanoblätter sind dünste funktionelle Nanomaterialien mit Schichtdicken im Bereich von Atomen und Molekülen. Sie sind planar unendlich ausgedehnt, verfügen über eine große spezifische Oberfläche und haben aufgrund ihrer außerordentlichen optischen, elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften ein breites Anwendungspotenzial für die Energieumwandlung, Optoelektronik, Katalyse, Sensortechnik und Biotechnologie.^[29] Mit der Top-down-Strategie wird der g-C₃N₄-Block in seine Einzelbestandteile zerlegt, d.h. in g-C₃N₄-Nanoblätter. g-C₃N₄-Nanoblätter, die aus einzelnen oder wenigen Schichten bestehen, wurden mit verschiedenen Top-down-Strategien wie Exfoliation mit einer Flüssigkeit, Lithierung mithilfe von flüssigem Ammoniak und thermische Exfoliation erzeugt.

Exfoliation mit einer Flüssigkeit ist eine gängige Synthesemethode für g-C₃N₄-Nanoblätter. Die Exfoliation von g-C₃N₄-Pulvern erfolgte durch Ultraschallbehandlung in bestimmten Lösungsmitteln (z.B. Wasser,^[30] 2-Propanol,^[31] 1,3-Butandiol,^[32] Wasser/2-Propanol^[33] und 2-Propanol/Dimethylformamid/Wasser^[34]), wobei Mono- und Multischicht-g-C₃N₄-Nanoblätter entstanden. Aus dem g-C₃N₄-Bulkmaterial haben Xie et al. g-C₃N₄-Nanoblätter mittels Exfoliation in Wasser hergestellt.^[30] Die Ausdehnung der Nanoblätter betrug 70 und 160 nm, und ihre Höhe war 2.5 nm, was etwa 7 Atomschichten entspricht (Abbildung 5a).^[30] Die Nanoblätter zeigten eine stärkere Photoabsorption und Photoempfindlichkeit als das g-C₃N₄-Bulkmaterial, was nicht nur zu einem stärkeren Photostrom und einer höheren photokatalytischen Aktivität, sondern auch zu einer hohen Photolumineszenz(PL)-Quantenausbeute bis 19.6 % führte.^[30] Das wasserlösliche g-C₃N₄-Nanoblatt ist mit seiner inhärenten PL im blauen Spektralbereich bei hohen Quantenausbeuten sowie mit seiner großen Stabilität, guten Biokompatibilität und Ungiftigkeit ein neuer interessanter Kandidat für photokatalytische Anwendungen und die biologische Bildgebung.^[30] Allerdings bestehen die meisten der hergestellten g-C₃N₄-Nanoblätter aus mehr als 6 Schichten und sind über 2 nm dick. Die Erzeugung von wirklich graphenartigem g-C₃N₄ mit einer einzigen Atomlage bleibt weiterhin eine Herausforderung.^[35] Zhu et al. berichteten über g-C₃N₄-Nanoblätter, deren Dicke von 0.4 nm lediglich der Größe eines einzelnen Atoms entsprach und die mittels chemischer Exfoliation durch das Vermischen von g-C₃N₄ mit H₂SO₄ (98 Gew.-%) mit anschließender Ultraschallbehandlung in Wasser hergestellt worden waren.^[36] Diese Einzelschicht-g-C₃N₄-Nanoblätter sind dem g-C₃N₄-Bulkmaterial hinsichtlich des Ladungsträgertransfers und der Ladungsträgertrennung, und daraus folgend, hinsichtlich der photokatalytischen H₂-

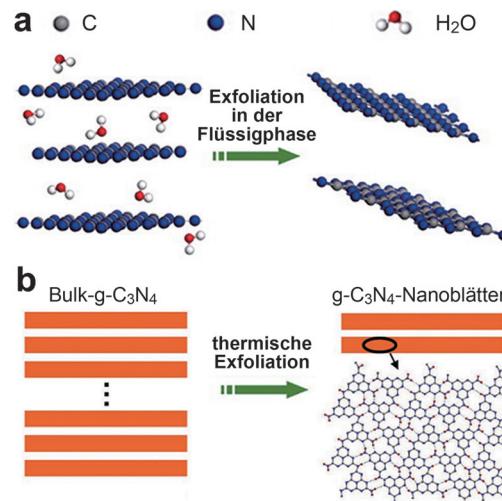


Abbildung 5. a) Exfoliation des g-C₃N₄-Bulkmaterials mithilfe einer Flüssigkeit, bei der Nanoblätter entstehen. Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffatom sind als graue, blaue bzw. rote Kugeln gezeichnet. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [30], Copyright 2013, American Chemical Society. b) Thermische Exfoliation des g-C₃N₄-Bulkmaterials, bei der Nanoblätter entstehen. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [39a], Copyright 2012, Wiley-VCH.

Erzeugung, der Aktivitäten für den Schadstoffabbau sowie der Erzeugung von Photostrom hochüberlegen, was ein großes Anwendungspotenzial dieser Nanoblätter für die Photokatalyse erwarten lässt.^[36] Allerdings bestehen immer noch 40 % des Produkts aus Multischicht-Nanoblättern.^[36] g-C₃N₄-Nanoblätter einer Dicke von 0.4–0.5 nm, die einer einzelnen Atomlage entspricht, erzeugten Quan et al. über eine „Bulkmaterial-Nanoblatt-Einzelschicht“-Route mittels Ultraschall-Exfoliation aus nur wenigen Schichten dicken g-C₃N₄-Nanoblättern.^[37] Beim photokatalytischen Prozess unter Beleuchtung mit sichtbarem Licht war die Abbaugeschwindigkeit von Rhodamin B auf einem Einzelschicht-g-C₃N₄-Nanoblatt ungefähr 3.0- und 10.2-mal so hoch wie auf g-C₃N₄-Nanoblättern mit ein paar Schichten bzw. im g-C₃N₄-Bulkmaterial.^[37] Diese starke photokatalytische Leistung wird auf die Einzelschichtstruktur der g-C₃N₄-Nanoblätter zurückgeführt, die ein hervorragendes Transportmedium für Elektronen darstellt und eine längere Lebensdauer photogenerierter Ladungen bewirkt.^[37] Wu et al. entwickelten eine vielseitige und skalierbare Methode für die Exfoliation von g-C₃N₄-Bulkmaterial mithilfe von Lösungsmittelgemischen, mit der man g-C₃N₄-Nanoblätter als Einzelschichten herstellen kann.^[34] Die Konzentration der g-C₃N₄-Nanoblätter (0.1–3 mg mL⁻¹) ist über das Volumenverhältnis der Lösungsmittel leicht einstellbar. Noch wichtiger ist, dass die abgelösten Nanoblätter sechs Monate lang gegen Aggregation stabil blieben.^[34] Den Mehrschichtspezies sind die erzeugten g-C₃N₄-Nanoblätter in ihren photokatalytischen Aktivitäten für die selektive Oxidation von Benzylalkohol und den Abbau von Rhodamin B im sichtbaren Licht überlegen.

Ein weiteres einfaches, hocheffizientes und schnelles Exfoliationsverfahren für die Herstellung von g-C₃N₄-Nanoblättern aus g-C₃N₄-Bulkmaterial ist die Lithierung mithilfe von flüssigem Ammoniak. Yin et al. stellten auf diese Weise

qualitativ hochwertige g-C₃N₄-Nanoblätter her, die nur einige Schichten dick waren.^[38] Die Li-Einlagerung dauerte nicht einmal 0.5 h, und die Farbänderung der Ammoniaklösung von Tiefblau nach Farblos zeigte den Grad der Li-Einlagerung an. Da keine Hochtemperatur- oder Hochenergiebehandlung erfolgte, wurden g-C₃N₄-Nanoblätter, die einige Schichten dick waren und O₂-Spuren als Verunreinigung aufwiesen, in hoher Ausbeute erhalten. Bemerkenswerterweise unterschieden sich die g-C₃N₄-Nanoblätter, bei übereinstimmender Kristallstruktur und Stöchiometrie, in ihrer Oberflächenstruktur, ihren elektronischen und optischen Eigenschaften wesentlich vom Bulkmaterial. Außerdem zeigten die g-C₃N₄-Nanoblätter klar die bessere photokatalytische Redoxaktivität sowohl für die H₂-Erzeugung als auch für die Erzeugung des Hydroxylradikals.

Die thermische Exfoliation ist eine schnelle, kostengünstige, schadstoffarme und umweltfreundliche Herstellungsmethode für g-C₃N₄-Nanoblätter in hoher Ausbeute. Durch einen Ätzprozess mit direkter thermischer Oxidation erzeugten Niu et al. aus dem g-C₃N₄-Material g-C₃N₄-Nanoblätter (Dicke etwa 2 nm, was 6 bis 7 Schichten entspricht) (Abbildung 5b).^[39a] Zu den Eigenschaften dieser Nanoblätter gehören eine große spezifische Oberfläche, eine geringe Schichtdicke, eine vergrößerte Bandlücke, eine verbesserte Elektronentransportfähigkeit innerhalb der Ebene sowie eine infolge des Quanten-Confinement-Effekts höhere Lebensdauer der Ladungsträgern.^[39] Bei Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht zeigen die Nanoblätter eine stärkere photokatalytische Aktivität für die H₂-Erzeugung als das g-C₃N₄-Bulkmaterial.^[39a] Ebenfalls durch thermische Exfoliation stellten Xu et al. aus einer Einlagerungsverbindung auf g-C₃N₄-Basis (g-C₃N₄/NH₄Cl) graphenanaloge g-C₃N₄-Materialien her.^[39b] Diese Graphenanaloge besaßen eine 2–3 nm (6–9 Atomschichten) dünne 2D-Struktur sowie eine große spezifische Oberfläche ($30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), eine erhöhte Photoempfindlichkeit und eine verbesserte Elektronenleitfähigkeit, woraus sich eine wirksame photokatalytische Aktivität beim Abbau von Methylenblau ergab.^[39b]

Insgesamt zeigen g-C₃N₄-Nanoblätter klar verbesserte photokatalytische Aktivitäten im Vergleich zum Bulkmaterial, wahrscheinlich resultierend aus ihrer außerordentlich hohen 2D-Anisotropie, den besonderen physikochemischen Eigenschaften sowie den speziellen elektronischen Strukturen, der großen spezifischen Oberfläche, dem hohen Reduktionspotential der photogenerierten Elektronen, einer größeren Photoempfindlichkeit und schnellen Ladungsträger-trennung.^[34] Von besonderem Interesse sind weiterhin kugelförmige Nanostrukturen, deren Gerüste aus 2D-g-C₃N₄-Nanoblättern bestehen und an denen verschiedene funktionelle Motive für die künstliche Photosynthese verankert sind. Demonstriert wurde in neuen Studien die Verankerung von Graphenoxid,^[40] TiO₂,^[41] CdS^[40,42] und dünnen hexagonalen SnS₂-Nanoblättern^[43] an g-C₃N₄-Nanoblättern. Solche weichen 2D-Nanomaterialien, die entweder aus einer einzelnen Atomlage oder aus wenigen Atomlagen bestehen, versprechen interessante Anwendungen in der Elektronik, Katalyse, für chemische und biologische Sensoren, Superkondensatoren, bei der Gastrennung und bei der Energiespeicherung.^[44]

4.2. Templatverfahren

Diese Methode beruht auf der Verwendung von anorganischen oder organischen Nanostrukturen, die als Template dienen, und sie ist eine der effektivsten Synthesemethoden für poröse oder nanostrukturierte Materialien.^[45] Durch die Auswahl geeigneter Template lassen sich die Größe, Morphologie und Porenstruktur leicht einstellen. Poröse oder nanoskalige g-C₃N₄-Materialien werden durch Hart- oder Weichtemplatverfahren erzeugt.

4.2.1. Harttemplatverfahren

Die Harttemplatmethode ist eine steuerbare, flexible und genaue Strategie für den Nanostrukturaufbau. Harttemplate sind sehr vielseitig und in unterschiedlichen Geometrien verfügbar, mit denen Größen von mehreren Nanometern über den Mikro- bis in den Makrobereich abgedeckt werden. Diese Methode ermöglicht auch den Aufbau hierarchischer Porenarchitekturen.

Mesoporöse g-C₃N₄-Materialien kommen wegen ihrer großen spezifischen Oberfläche, der zugänglichen Wandungen ihrer offenen Poren, ihrer großen Lichtsammelfähigkeit, einem beschleunigten Massetransfer und ihrer speziellen Halbleitereigenschaften als heterogene Photokatalysatoren in Betracht. Erzeugt wurde der erste mesoporöse g-C₃N₄-(mpg-C₃N₄)-Photokatalysator durch eine thermische Konensation von Cyanamid, die die Kopie von 12 nm großen Siliciumdioxid-Nanopartikeln beinhaltete. mpg-C₃N₄ mit spezifischen Oberflächen zwischen 8 und $373 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ werden über die Änderung des Siliciumdioxid/Cyanamid-Massenverhältnis von 0 bis 1.5 erhalten.^[13b,46] Die Charakterisierung zeigte, dass alle mpg-C₃N₄-Materialien eine mesoporöse Struktur mit einstellbarer Oberfläche und einem dreidimensionalen zusammenhängenden Gerüst mit einer Halbleiter-Bandlücke von 2.7 eV haben. Bemerkenswerterweise erhöht das Einführen von Mesoporosität in polymeres g-C₃N₄ die Effizienz der H₂-Erzeugung um etwa eine Größenordnung.^[46]

Die geordnete Mesostruktur ist für die Verstärkung von Selektivität und Aktivität in der Photokatalyse entscheidend, weil sie die strukturelle Ausrichtung der Gastmoleküle in den periodischen Nanoporen sowie einen leichten Einbau katalytischer Cofaktoren in die Struktur ermöglicht. Geordnetes mesoporöses g-C₃N₄ (ompg-C₃N₄) wurde mithilfe eines SBA-15-Siliciumdioxid-Templats durch Nanoguss („nanocasting“) hergestellt.^[46] Das erzeugte Material hatte ein C/N-Verhältnis von 0.73. Seine Halbleitereigenschaften blieben erhalten, sodass seine gelbe Farbe des des g-C₃N₄-Bulkmaterials entsprach. Das mpg-C₃N₄ zeichnet sich durch eine große spezifische Oberfläche, eine einheitliche Porengröße und ein zugängliches 2D-Gerüst aus. In Gegenwart von Pt als Katalysator und Elektronenfalle zeigt es eine verbesserte Aktivität für die photochemische Wasserreduktion mit sichtbarem Licht.

Neben dem mesozolithischen g-C₃N₄ wurde auch die Synthese von nanoskaligem g-C₃N₄ mit verschiedenen Templayen eingehend untersucht. Unterschiedlich nanostrukturiertes g-C₃N₄, z.B. g-C₃N₄-Nanohohlkugeln (HCNS),^[47] aus Nanoblättern aufgebauten g-C₃N₄-Nanoku-

geln,^[6a] spiralförmige g-C₃N₄-Nanostäbe,^[48] g-C₃N₄-Nanoblätter^[49] und diatomeenförmiges g-C₃N₄^[50] wurden mithilfe von Opfertemplaten wie Siliciumdioxid-Nanokugeln, anodisches Aluminiumoxid, chirales mesoporöses Siliciumdioxid, Montmorillonit und Diatomeen hergestellt. Die Struktur von Thylakoiden in den photosynthetischen Organismen biologischer Systeme lieferte die Inspiration für die HCNSs, die als Lichtsammelplattform für die Katalyse der H₂-Erzeugung mit sichtbarem Licht dienen können (Abbildung 6a) und deren Herstellung mit Siliciumdioxid-Nanohohlkugeln als Templat

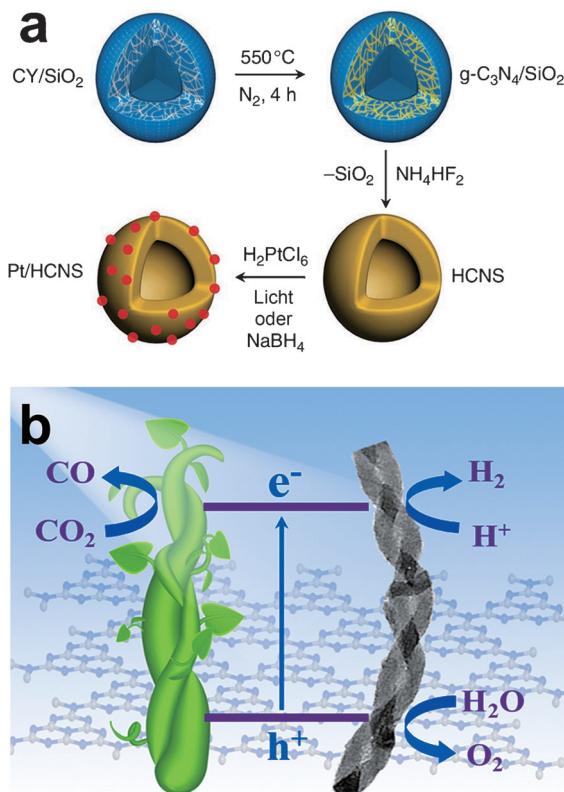


Abbildung 6. a) Synthese von HCNS und des Komposit Pt/HCNS. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [47], Copyright 2012, Nature Publishing Group. b) Spiralförmiges nanostabartiges g-C₃N₄ für die Photokatalyse. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [48b], Copyright 2014, Wiley-VCH.

ten erfolgte.^[47] In Assays für die Wasserstofferzeugung wurde eine bemerkenswerte Erhöhung der photochemischen Aktivität festgestellt, die auf innere optische Reflexion und Streuung zurückzuführen ist, und die scheinbare Quantenausbeute lag bei 7.5% bei 420 nm. Eine Nachbehandlung nach dem Tempern festigt die Grenzfläche/Oberfläche, verbessert die Polymerisationsqualität und optimiert die Textur der HCNS, sie trägt zum Wiederaufbau der Oberfläche bei und verbessert die photokatalytische Aktivität für die H₂-Erzeugung.^[51] Das ist ein einzigartiges Beispiel eines thermisch und chemisch stabilen konjugierten Polymers mit hohlen Nanostrukturen und optoelektronischen Eigenschaften. Solche Hohlkugelstrukturen mit vergrößerten inneren und äußeren Oberflächen können sowohl das Einfangen als

auch die Verteilung von Licht optimieren und die oxidativen und reduktiven Spezies in der nanoskaligen Domäne voneinander trennen, was zu einer effizienten lichtinduzierten Redoxkatalyse in einer Kaskade beiträgt.^[47,51] Die aus Nanoblättern (NS-g-C₃N₄) aufgebauten g-C₃N₄-Nanokugeln vereinen in sich die Vorteile von Nanokugeln und Nanoblättern und ergeben einen hocheffizienten Photokatalysator. Sie zeichnen sich durch ein offenes dreidimensionales (3D) hierarchisches Gerüst aus 2D-Nanoblättern mit scharfen Kanten und Spitzen aus. Als Templat bei ihrer Herstellung dient kugelförmiges Siliciumdioxid.^[6a] Die offenen Oberflächenstrukturen mit den scharfen Kanten der Nanoblätter können so etwas wie einen „Blitzableitereffekt“ bewirken. Dieser führt zu einer schnelleren Ladungssammlung und -trennung an den Spitzen und damit zu einer erheblich gesteigerten H₂-Erzeugung, sodass eine Quantenausbeute von 9.6% bei 420 nm für 3 Gew.-% Pt/NS-g-C₃N₄ gemessen wurde.^[6a] Ein anderes typisches Beispiel sind spiralförmige g-C₃N₄-Nanostäbe, die man mithilfe chiraler mesoporöser SiO₂-Template hergestellt hat (Abbildung 6b).^[48b] Die spiralförmigen Nanoarchitekturen fördern die Ladungstrennung und den Massetransfer im g-C₃N₄-Halbleiter, der damit ein effizienterer Photokatalysator für die Wasserspaltung und die CO₂-Reduktion ist als das reine g-C₃N₄.^[48b] Dieses neue chirale g-C₃N₄ mit links- sowie rechtshändigen spiralförmigen Nanostrukturen zeigt eine besondere optische Aktivität gegenüber zirkular polarisiertem Licht an der Absorptionskante des Halbleiters.^[48b] Durch die Wahl eines Templaats mit einer speziellen 1D-, 2D- oder 3D-Nanostruktur lässt sich g-C₃N₄ mit Nanoarchitekturen unterschiedlicher Komplexität und mit verschiedenen Morphologien erzeugen. Auf diese Weise können auch seine Eigenschaften und seine photokatalytische Leistung beeinflusst werden.

Das Harttemplat-Nanostruktur-g-C₃N₄ bietet ein interessantes Halbleitergerüst für den Aufbau von hybriden Photokatalysatoren für den Bereich des sichtbaren Lichts. Dieses kann leicht mit chromophoren Antennenmolekülen, Cokatalysatoren für die Wasserreduktion oder Komplexen für die Wasseroxidation funktionalisiert werden, wodurch ein innovatives biomimetischen Photokatalysatorsystem für die Wasserspaltung sowie für die selektive organische Synthese entsteht.^[47,51] Zu den Nachteilen der Harttemplat-Synthese zählen gefährliche fluoridhaltige Reagenzien für die Templatentfernung, mehrstufige Prozesse und eine lange Verfahrensdauer.

4.2.2. Weichtemplatverfahren

Die im Vergleich zu den Harttemplatverfahren „grünere“ Weichtemplatstrategie vereinfacht nicht nur den gesamten Synthesearlauf, sondern lässt über die Wahl eines geeigneten Weichtemplats auch bequeme Morphologieanpassungen zu. Weichtemplate für die Bildung von nanostrukturiertem g-C₃N₄ können Tenside, amphiphile Blockpolymere oder ionische Flüssigkeiten bereitstellen. Der Einsatz von unterschiedlichen Weichtemplaten für spezifische Verwendungen ermöglicht eine rationale Synthese von Materialien mit den gewünschten porösen Strukturen und Oberflächenmorphologien.

Wang et al. erzeugten mesoporöses $\text{g-C}_3\text{N}_4$ durch die Polykondensation von Dicyandiamid mit verschiedenen Weichtemplaten, wie nichtionischen Tensiden, amphiphilen Blockpolymeren (z.B. Triton X-100, P123, F127, Brij30, Brij58, und Brij76) und einigen ionischen Tensiden (z.B. BmimPF₆, BmimDCN).^[52] Die meisten Produkte haben eine große spezifische Oberfläche und hohe Leitfähigkeit. Zwei Probleme blieben bei dieser Studie allerdings ungelöst. Erstens bildeten sich brauchbare Poresysteme nur in Produkten, die von bestimmten Templaten (z.B. Triton X-100 und ionischen Flüssigkeiten) stammten. Zweitens unterbricht der hohe Kohlenstoffanteil dieser Materialien die $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Struktur und senkt die photokatalytische Leistung.^[52] Um diese Probleme zu lösen, ersetzte Yan das Dicyandiamid mit Melamin (einer weniger reaktiven Vorstufe) und verwendete Pluronic P123 als Templat für die Synthese von mesoporösem $\text{g-C}_3\text{N}_4$.^[53] Die erhaltenen Proben bestanden aus wurmförmigem porösem $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mit geringem Kohlenstoffanteil, großer Oberfläche, einer rotverschobenen Absorptionskante und photokatalytischer Reaktivität für die H_2 -Erzeugung (selbst bei $\lambda > 700 \text{ nm}$).^[53]

Weiterhin wurden ionische Flüssigkeiten als Weichtemplate eingesetzt, die mit Dicyandiamid oder Harnstoff reagieren und auf diese Weise die $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanoarchitekturen modifizieren können (Abbildung 7).^[52] In einem Eintopfprozess

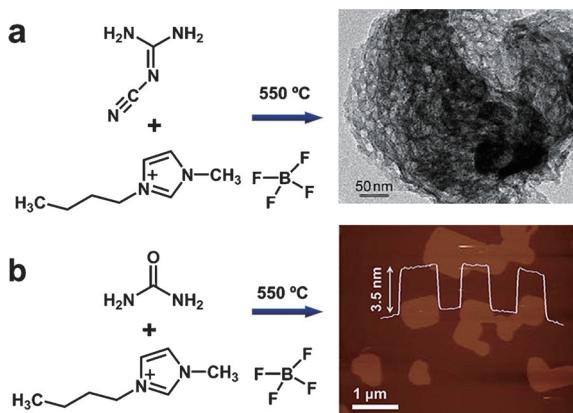


Abbildung 7. B- sowie F-enthaltendes C_3N_4 , hergestellt durch die Polymerisation von a) Dicyandiamid und b) Harnstoff in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [52], Copyright 2010, Wiley-VCH, und Lit. [54a], Copyright 2014, Wiley-VCH.

kann die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluorborat als ein multifunktionelles Modifiziermittel für die Selbstpolymerisation von Harnstoff auftreten, über das die Textur, Oberflächenchemie und die Halbleitereigenschaften des $\text{g-C}_3\text{N}_4$ gesteuert werden können.^[52,54a] Die erhaltenen, mit B und F dotierten $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter zeigten eine bessere photokatalytische Leistung für die H_2 -Erzeugung als reines $\text{g-C}_3\text{N}_4$.^[52,54a] Mit einer ähnlichen Strategie wurde P-dotiertes $\text{g-C}_3\text{N}_4$ aus Dicyandiamid sowie 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat hergestellt. Die erhaltene Probe hatte eine höhere photokatalytische Aktivität für den Abbau von Rhodamin B und Methylorange als

nichtdotiertes $\text{g-C}_3\text{N}_4$.^[16c] Es sind viele ionische Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Molekülstrukturen und chemischen Zusammensetzungen bekannt. Deshalb ist die einfache Synthesestrategie, bei der ionische Flüssigkeiten als weiche Modifiziermittel für die Erzeugung von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblättern mit Heteroatomen dienen, eine innovative Methode für die Anpassung der Chemie und Morphologie von konjugierten $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Polymeren für unterschiedliche Anwendungen.^[54]

Nanostrukturiertes $\text{g-C}_3\text{N}_4$ kann durch Selbstpolymerisationsreaktionen mit Tensiden, amphiphilen Blockpolymeren oder ionischen Flüssigkeiten als Weichtemplate synthetisiert werden. Die Weichtemplatemethode eröffnet Möglichkeiten für neue Anwendungen von Kohlenstoffnitrid-Phasen auf dem Gebiet der nachhaltigen Energienutzung.

4.3. Supramolekulare Vororganisation

Im Unterschied zur Templantsynthese ist die supramolekulare Vororganisation eine Selbsttemplatmethode, die die Synthese nanostrukturierter Materialien ohne ein Fremdtemplat oder eine Nachbehandlung für die Templatentfernung ermöglicht. Die supramolekulare Strategie beruht vornehmlich auf nichtkovalenten Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrücken) für die Bildung geordneter Baueinheiten gemäß der gewünschten Synthese.^[55] Wasserstoffbrücken mit ihrer Reversibilität, Spezifität und Direktionalität sind für die Steuerung der molekularen Selbstorganisation entscheidend.^[55] Entsprechend ihrer Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbildung ordnen sich die Ausgangsmonomere in Lösung in diversen Strukturen an. So entstehen geordnete und stabile Aggregate, die letztlich die Endprodukte definieren.

Die supramolekulare Vororganisation von Monomeren oder Triazinmolekülen ist ein neuer interessanter Ansatz für die Modifizierung von Morphologie, Textur und photophysikalischen Eigenschaften des $\text{g-C}_3\text{N}_4$.^[56] Nanostrukturierte $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalysatoren wurden durch die supramolekulare Vororganisation von wasserstoffbrückengebundenen Molekulanordnungen wie Cyanursäure-Melamin-,^[57] Melamin-Cyanursäure(MCA)-^[58] oder Melamin-Trithiocyanursäure-Gemischen^[58] synthetisiert. Geordnete $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Hohlstrukturen, die aus einem Cyanursäure-Melamin-Komplex in Ethanol erzeugt wurden, zeigten beispielsweise eine signifikant reduzierte Fluoreszenzintensität und -lebensdauer, einen schnelleren Ladungstransfer sowie eine stark erhöhte photokatalytische Aktivität für den Abbau von Rhodamin B.^[57] Außerdem können die Morphologien des Cyanursäure-Melamin-Komplexes (und somit die geordneten $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Architekturen) verändert werden, indem man ein anderes Lösungsmittel verwendet.^[57] Durch thermische Polykondensation von blütenförmigen, gestapelten supramolekularen Kugelaggregaten des Melamin-Cyanursäure-Komplexes unter Stickstoff bei 550 °C stellten Jun et al. mesoporöse Hohlkugeln her, die aus $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblättern auf der Basis von Tri-s-triazin aufgebaut waren.^[58a] Die vom Melamin-Cyanursäure-Komplex übertragene Multischichtstruktur induziert eine stärkere Nutzung des Lichts, verbreitert die Bandlücke um 0.16 eV und verdoppelt die Lebensdauer der photoangeregten Ladungsträger gegenüber dem $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Bulkmaterial.^[58a]

Dadurch wird der photochemische Abbau von Rhodamin B auf dem Katalysator, selbst ohne die Hilfe von Cofaktoren wie H_2O_2 und Metallionen, um das Zehnfache beschleunigt.^[58a] Die gleichen Autoren entwickelten auch makroskopische 3D-Anordnungen, die aus niederdimensionalem g-C₃N₄ bestanden (z.B. aus Nanopartikeln, Nanoröhren und Nanoblättern) und effiziente Katalysatoren für die photokatalytische H₂-Erzeugung waren.^[58b] Durch die Steuerung des Monomerenverhältnisses, der Abscheidungstemperatur, des Lösungsmittels sowie der Donor-Akzeptor-Paare der Wasserstoffbrücken ist es möglich, die Struktur, Morphologie sowie die Absorptions- und Emissionseigenschaften der wasserstoffbrückengebundenen Anordnungen von Triazinmolekülen (und damit des erzeugten g-C₃N₄) rational zu verändern (Abbildung 8).^[58b]

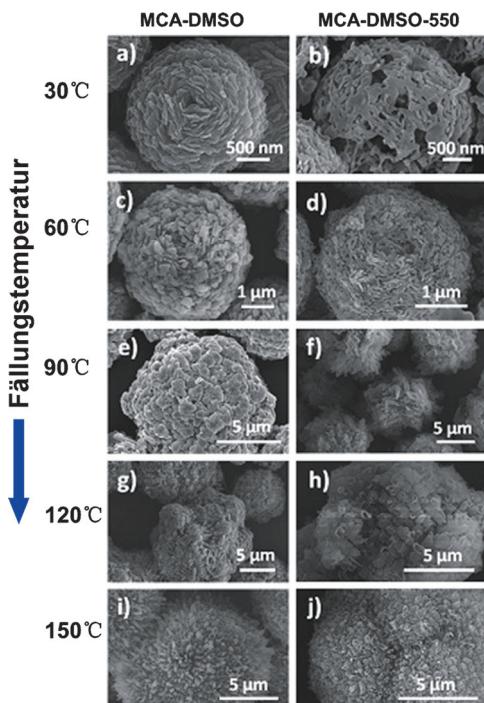


Abbildung 8. SEM-Bilder des hergestellten MCA-DMSO (links) und des entsprechenden MCA-DMSO-550 (rechts), deren Abscheidung bei a,b) 30, c,d) 60, e,f) 90, g,h) 120 und i,j) 150°C erfolgte. MCA steht für Melamin-Cyanursäure. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [58b], Copyright 2013, Wiley-VCH.

Weiterhin können die Morphologieanpassung und das Design der chemischen Struktur des g-C₃N₄ durch eine Verknüpfung des supramolekularen Ansatzes mit einer molekularen Designstrategie realisiert werden.^[56] So modifizierten Ishida et al. einen g-C₃N₄-Photokatalysator, indem sie als Vorstufe einen supramolekularen Dreierkomplex aus Cyanursäure, Melamin und 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin einsetzen. Der erhaltene g-C₃N₄-Photokatalysator hat eine große Oberfläche und eine definierte Morphologie, eine größere Lichtabsorption im sichtbaren Bereich sowie eine Aktivität für den photochemischen Abbau von Rhodamin B, die bis zum 16-fachen derjenigen des g-C₃N₄-Bulkmaterials

betrugen kann.^[56] Änderungen der Anteile der drei Ausgangsmonomere ziehen Änderungen der Morphologie sowie der Absorptions- und Emissionseigenschaften und den Einbau einer variablen Zahl an Phenylgruppen in die resultierenden g-C₃N₄-Strukturen nach sich. Auf eine ähnliche Weise erfolgte die Herstellung eines effizienten walzenförmigen g-C₃N₄-Photokatalysators, bei der ein supramolekularer Komplex mit den Ausgangsmonomeren Cyanursäure, Melamin und Barbitursäure Verwendung fand.^[55] Die Selbstorganisation und Copolymerisation mit Barbitursäure bewirkte eine Rotverschiebung der Absorptionskante in den sichtbaren Bereich hinein sowie die In-situ-Bildung von Heteroübergängen in der Ebene, die die Ladungstrennung beschleunigen.^[55] Modifiziert wurde g-C₃N₄ außerdem auch mit Agentien für die Hochkonversion durch die direkte thermische Kondensation eines Gemisches aus ErCl₃·6H₂O und der supramolekularen Vorstufe Cyanursäure-Melamin.^[55] Die Dotierung mit Er³⁺ veränderte sowohl die elektronischen als auch die chemischen Eigenschaften des g-C₃N₄ und förderte die photokatalytische Aktivität von g-C₃N₄ für die Zersetzung von Rhodamin B mit sichtbarem Licht.^[55]

Insgesamt ermöglicht die supramolekulare Strategie die Erzeugung effizienter g-C₃N₄-Photokatalysatoren durch Selbsttemplatierung in einer einfachen Eintopfsynthese. Sie eröffnet neue Perspektiven für die Optimierung der Struktur, der Textur sowie der optischen Eigenschaften von g-C₃N₄ mit dem Ziel der Gewinnung effizienter photoaktiver Materialien.^[57] Die Auswahl an möglichen Vorstufen ist allerdings dadurch eingeschränkt, dass nicht alle von ihnen in Lösung Wasserstoffbrücken bilden. Externe Faktoren beeinflussen den Anordnungsprozess stark, und die Stabilität der wasserstoffbrückengebundenen Molekulanordnungen muss berücksichtigt werden.

4.4. Solvothermaltechnik

Die Solvothermaltechnik erfolgt in einem geschlossenen System bei unter- oder überkritischen Bedingungen und in Gegenwart eines wässrigen oder nichtwässrigen Lösungsmittels bei einer Temperatur oberhalb von dessen Siedepunkt. Über Moleküldesign, Lösungszusammensetzung, Kristallisation und kovalente Vernetzung ermöglicht diese sanfte lösungsmittelbasierte Methode ein Bottom-up-Design der Materialstruktur im Eintopfverfahren.^[59] Mithilfe der Solvothermaltechnik können außerdem große polymere Überstrukturen bei relativ niedriger Temperatur aufgebaut werden.^[59] Die Herstellung von g-C₃N₄-Materialien bei niedrigen Temperaturen ist vorteilhaft, weil die elektronischen und chemischen Strukturen von g-C₃N₄ mit gängigen organischen Syntheseverfahren leicht modifizierbar sind und die Stickstoffverarmung in g-C₃N₄-Feststoffen wirksam verhindert werden kann.^[59]

Bei 250 °C und 130 MPa synthetisierten Montigaud et al. g-C₃N₄ durch die Kondensation von Melamin und Cyanurchlorid mit Isopropylethylamin als Lösungsmittel und Basenkatalysator.^[60] Unsere Gruppe demonstrierte die Solvothermaltechnik von g-C₃N₄-Überstrukturen mit Netzwerken aus Nanostäben durch die Polykondensation von Cyanur-

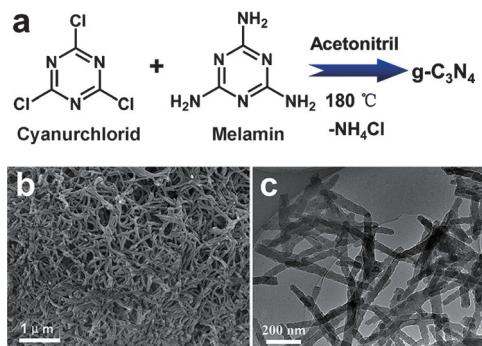


Abbildung 9. a) Solvothermal synthese von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ aus Cyanurchlorid und Melamin bei 180°C in einer Acetonitrillösung. b) SEM-Bilder und c) TEM-Bilder des erzeugten $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [59], Copyright 2012, Wiley-VCH.

chlorid und Melamin in Acetonitril bei 180°C für 96 h (Abbildung 9).^[59] Das erhaltene $\text{g-C}_3\text{N}_4$ hat eine schmalere Bandlücke, verbesserte Lichtsammelleigenschaften und photokatalytische Reaktivität für den Abbau von Schadstoffen und die Wasserspaltung.^[59] Obwohl die Fähigkeit dieses $\text{g-C}_3\text{N}_4$ zur H_2 -Erzeugung nicht wesentlich anders war als beim konventionellem $\text{g-C}_3\text{N}_4$ und die Probe aus der Solvothermal synthese eine geringere Kristallinität aufwies, bedeutet ihre Erzeugung bei relativ niedriger Temperatur und ohne Zugabe von Katalysatoren einen Durchbruch in der $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Synthese.^[59] Außerdem lässt sich die Solvothermalroute mit vielen Modifikationsverfahren kombinieren, was sich als ein neuer Weg für das Design hocheffizienter Halbleiter auf der Grundlage von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in Lösung anbietet. Dies sollte eine bessere Planung von chemischer Zusammensetzung, elektronischer Struktur und Oberflächenfunktionalität für die vielseitigere Anwendung von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in der Katalyse, bei der Energieumwandlung und der Umweltsanierung möglich machen.^[59]

4.5. Weitere Methoden

Neben den bereits genannten existieren noch andere Synthesemethoden für nanostrukturiertes $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Die Wahl der Vorstufe hat großen Einfluss auf die Textur und die Morphologie der erzeugten $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Proben. Zum Beispiel führte das direkte Erhitzen von Melaminhydrochlorid zu einem $\text{g-C}_3\text{N}_4$, das mehr Poren, eine 39-fach vergrößerte spezifische Oberfläche und eine um 0.13 eV breitere Bandlücke aufwies.^[61] Die so eingeführte Porosität verstärkte die Photoreaktivität des $\text{g-C}_3\text{N}_4$ für die Photooxidation von Rhodamin B um den Faktor 9.4, verminderte seine Aktivität für die CO_2 -Photoreduktion aber um den Faktor 4.6.^[61]

Deformierte $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter wurden durch rationale Steuerung des Polymerisationsprozesses von Melamin ohne Zugabe zusätzlicher Spezies synthetisiert (Abbildung 10a).^[62] Das $\text{g-C}_3\text{N}_4$ zeigte, induziert durch die Strukturdeformation und die Aktivierung der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im aromatischen System, eine erweiterte Lichtabsorption sowie eine verbesserte photokatalytische Aktivität für die Wasserspaltung. Seine wellenlängenabhängige Aktivität kann bei guten Was-

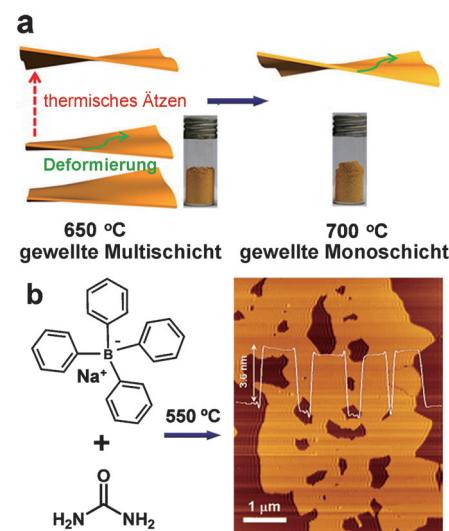


Abbildung 10. a) Herstellung strukturell deformierter C_3N_4 -Nanoblätter. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [62], Copyright 2014, American Chemical Society. b) Synthese und Rasterkraftmikroskopie(AFM)-Bilder von C_3N_4 -Nanoblättern, die mit B modifiziert sind. Die weiße Linie stellt das Höhenprofil der mit B modifizierten C_3N_4 -Nanoblätter aus dem AFM-Bild dar. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [63], Copyright 2013, Wiley-VCH.

serstoffausbeuten bis auf 550 nm erweitert werden.^[62] Experimentelle Resultate und theoretische Rechnungen ergaben, dass die Bandstruktur von der Strukturdeformation und der Schichtanzahl beeinflusst wird. Dagegen blieben die Grund единиц innerhalb der Ebene intakt, und der Verbindungsmodus veränderte sich durch das Abschälen nicht.^[62]

Durch Cokondensation von Harnstoff mit Natriumtetraphenylborat wurden B-modifizierte $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter synthetisiert, die als Photokatalysator für die Wasserstofferzeugung dienten.^[63] Diese $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter mit verminderter Schichtdicke und stärkerer Oberflächenreakтивität werden als aussichtsreiche lichtsammelnde 2D-Wandler für die Wasserstoff-Photosynthese angesehen (Abbildung 10b).^[63]

5. Kristallstruktur-Engineering

Die Synthese in Salzschrämen bietet die Möglichkeit der Herstellung von kristallinem, kondensiertem $\text{g-C}_3\text{N}_4$,^[7] das eine Art kovalentes organisches Polymergerüst darstellt. Mit Ionothermalverfahren könnte das bekannte Problem der mangelnden Kristallinität von Kohlenstoffnitrid-Kondensationsprodukten überwunden werden.^[64] In einer neueren Studie wurde durch Ionothermalreaktion erstmals das 1996 vorhergesagte $\text{g-C}_3\text{N}_4$ auf Triazinbasis hergestellt, das sich von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Materialien auf Melonbasis unterscheidet.^[65]

Durch Ionothermalkondensation von Dicyandiamid/Melamin in einer eutektischen Salzschräme (z. B. KCl-LiCl , KBr-LiBr und $\text{LiCl-H}_2\text{O-KCl-NaCl}$) wird die aus 2D-Netzwerken aufgebauten $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Schichtstruktur als Einlagerungsverbindung mit Halogeniden erhalten.^[7b, 65, 66] Bojdys et al. synthetisierten kristallines $\text{g-C}_3\text{N}_4$, das aus Blättern aufgebaut ist, die aus hexagonal angeordneten s -Heptazin(C_6N_7)-Ein-

heiten bestehen. Die Herstellung beinhaltete eine temperaturinduzierte Kondensation von Dicyandiamid in einer Salzschmelze aus Lithiumchlorid und Kaliumchlorid als Lösungsmittel.^[7a] Eine Strukturbestimmung ergab, dass das Produkt ($P_6\text{-}cm$, no. 185; $a = 846.82$, $c = 675.02$ pm) aus Schichten besteht, die im wesentlichen planar sind und aus stickstoffverbrückten Heptazineinheiten aufgebaut sind. Es unterscheidet sich demnach von Liebigs Melon, das auf konventionelle Weise als Bulkmaterial durch Kondensation erzeugt wird.^[7a] Die Hohlräume innerhalb der einzelnen Schichten sind derart übereinander angeordnet, dass Kanäle entlang der [001]-Richtung entstehen, in denen sich die Li^+ - und Cl^- -Ionen anordnen.^[7b] Mit einer LiCl - KCl -Salzschmelze stellten Wirnhier et al. 2D-Poly(triazinimid) (PTI) mit hoher Kristallinität her.^[7b] NMR-Daten bestätigten die Abwesenheit von Heptazin-Einheiten im PTI/ Li^+Cl^- sowie das Vorliegen einer Struktur auf Triazinbasis.^[7b] Nach Ham et al. ist die Anwesenheit von LiCl bei der Synthese der Grund dafür, dass die *s*-Triazineinheit unter Bedingungen stabilisiert wird, die ansonsten zur Bildung stabiler Tri-*s*-triazineinheiten führen würden.^[64a] Die Bandlücke des PTI/ Li^+Cl^- -Materials ist über die LiCl-Beladung steuerbar, wobei die kleinste Bandlücke von 2.2 eV bei vollständiger Beladung erhalten wird.^[67]

Da PTI/ Li^+Cl^- eine graphitische Struktur aufweist, erfüllt die Bandstruktur dieses neuen Kohlenstoffnitridtyps die Voraussetzungen für die photokatalytische Wasserspaltung.^[64a] Ham et al. zeigten, dass mit PTI/ Li^+Cl^- , modifiziert mit Pt oder CoO_x als Cokatalysatoren, photokatalytisch H_2 bzw. O_2 erzeugt werden kann.^[64a] Die Herstellung von H_2 oder O_2 aus Wasser weist darauf hin, dass die Positionen des Valenz- und des Leitungsbands von PTI/ Li^+Cl^- für die Gesamtwaßerspaltung geeignet sind.^[64a] Zou et al. berichteten über eine Kohlenstoffnitrid-Einlagerungsverbindung, die mit einem einfachen Salzschmelzenverfahren hergestellt wurde. Diese Phase war ein effizienter Polymerphotokatalysator für die solare Wasserstofferzeugung mit sichtbarem Licht.^[64b] Die Wirkung der Alkalimetallkoordination auf die photokatalytische Reaktivität ist untersucht worden.^[64b] Die an der C-N-Ebene des Kohlenstoffnitrids koordinierten Alkalimetalle induzieren eine ungleichmäßige räumliche Ladungsverteilung. Während die Elektronen in der Einlagerungszone gefangen sind, befinden sich die Löcher weit davon entfernt, was die effektive Trennung der photogenerierten Ladungsträger begünstigt.^[64b] Donortyp-Alkalimetallatome, die von Stickstoffpositionen im Kohlenstoffnitrid koordiniert werden, erhöhen die Konzentration der freien Ladungsträger und bewirken das Entstehen neuer nichtstrahlender Pfade.^[64b] Somit sollte der Einbau der Alkalimetallatome zu einem besseren Transport photogenerierter Elektronen und Löcher führen und die Geschwindigkeit der Elektron-Loch-Rekombination vermindern.^[64b]

In einer neuen Studie gelang es Algara-Siller et al. erstmals, aus Dicyandiamid makroskopische kristalline $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Dünnsschichten auf Triazinbasis herzustellen. Diese Schichten bestehen aus gestapelten 2D-Kristallen, deren Dicke einigen Atomlagen bis mehreren hundert Atomlagen entspricht.^[65] Die Charakterisierung zeigte eine Struktur mit einer Fernordnung in der Ebene.^[65] Experimentelle Daten sowie

Rechnungen weisen auf eine gewellte Schichtstruktur mit einer direkten Bandlücke zwischen 1.6 und 2.0 eV hin, was Möglichkeiten für neuartige elektronische Bauelemente liefert.^[65]

Durch Exfoliation auf mechanischem oder chemischem Weg können aus kristallinem 2D-Kohlenstoffnitrid Nanoblätter hergestellt werden. Bojdys et al. berichteten über eine Exfoliation an PTI mit eingelagertem Bromid. Der Exfoliation mit Wasser vorangegangen war hier eine zusätzliche Einlagerung von K in die Struktur.^[68] Die erhaltenen dünnen Blätter haben eine große laterale Ausdehnung im Mikrometerbereich, was wegen der relativ kleinen spezifischen Oberfläche und relativ hohen Defektanzahl für die Photokatalyse eher ungünstig ist.^[68] Schwinghammer et al. demonstrierten eine Einschriftsynthese von kristallinen PTI-Nanoblättern durch Exfoliation in Wasser ohne Additive, giftige Lösungsmittel und ohne vorgesetzten Einlagerungsschritt (Abbildung 11).^[69] Es ist bemerkenswert, dass die einfache Exfo-

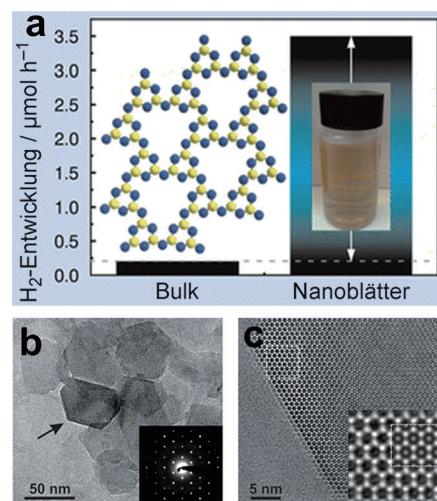


Abbildung 11. a) Aktivität für die photokatalytische H_2 -Erzeugung von Pt/PTI-Nanoblättern und Pt/Bulkmaterial-PTI. Der Einschub zeigt die idealisierte PTI-Struktur (Lithium/Chlorid-Einlagerungen sind der Deutlichkeit halber weggelassen) und ein Foto einer PTI-Nanoblatt-Suspensionsflüssigkeit. b) TEM-Bild der exfolierten dünnen PTI-Nanoblätter. c) Höher aufgelöstes TEM-Bild der Kante eines PTI-Nanoblatts in Blickrichtung [001] und Simulation (JEMS; $\Delta f = +50$ nm, $t = 2.70$ nm; Einschub). Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [69], Copyright 2014, American Chemical Society.

lition in Wasser 1–2 nm dicke, hochkristalline Nanoblätter mit chemischer und kolloidaler Stabilität hervorbringt, die eine gegenüber dem kristallinen PTI-Bulkmaterial signifikant erhöhte photokatalytische Effizienz für die H_2 -Erzeugung im sichtbaren Licht zeigen.^[69] Die Resultate dieser Studie verdeutlichen den wichtigen Einfluss der Morphologie sowie der Oberfläche auf die photokatalytische Leistung von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Materialien.^[69]

Bei der Polykondensation von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in der Salzschmelze kann die Photoaktivität für die H_2 -Erzeugung über die Steuerung der Dotierstoffmenge und der Anordnung der Dotierstoffe drastisch verstärkt werden. In einer einstufigen Ionothermalsynthese mit 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin

als Dotiermittel erhielten Lotsch et al. 2D-C₃N₄ auf der Basis von Triazin.^[70] Eine weniger stark definierte Struktur und das Auftreten von Defekten bis zu einem bestimmten Dotierungsgrad (16% für 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin) verstärken tendenziell die Photoaktivität.^[70] Mit diesem 2D-g-C₃N₄ auf Triazinbasis wurde eine beträchtliche H₂-Erzeugung aus Wasser mit sichtbarem Licht erreicht, und die externen Quantenausbeuten von 3.4% lagen im Bereich der besten mit Photokatalysatoren auf der Basis von Heptazin erreichten Werte.^[70] Obwohl Lotsch et al. eine Ionothermalsynthese verwendeten, sind ihre g-C₃N₄-Materialien normalerweise amorph.^[70] Demzufolge werden neue Strategien für die rationale Herstellung von g-C₃N₄-Photokatalysatoren gebraucht, die eine bessere Kristallinität und photokatalytische Effizienz liefern können.

Kristallines g-C₃N₄ auf Triazinbasis wurde von Bhunia et al. hergestellt, indem sie die supramolekulare Aggregation und die Polykondensation in einer Salzschorze miteinander kombinierten. Dabei wurden Melamin als Vorstufe und 2,4,6-Triaminopyrimidin als Dotiermittel verwendet.^[71] Die verbesserte Kondensation liefert ein Produkt mit hoher Kristallinität und eine bemerkenswerte Erhöhung der Photoaktivität für die H₂-Erzeugung bei einer Quantenausbeute von etwa 7% bei 420 nm.^[71] Der zweistufige, aus supramolekularer Aggregation und Polykondensation in der Salzschorze bestehende Umordnungsprozess und die Anpassung mit einem chemisch kompatiblen Dotiermittel stellen einen interessanten Ansatz für das rationale Design von photoaktivem kristallinem g-C₃N₄ mithilfe unterschiedlicher kostengünstiger Vorstufen dar.^[71]

Aus der Ionothermalkondensation in einer eutektischen Salzschorze können g-C₃N₄-Materialien als Einlagerungsverbindungen mit Halogeniden sowie als Nanoblätter erhalten werden. Das mit einem Ionothermalverfahren synthetisierte Poly(triazinimid) hat eine verbesserte Struktur sowie eine höhere Kristallinität und Photoaktivität. Copolymerisation und supramolekularer Aufbau, d.h. die Kupplung einer Polykondensation in der Salzschorze mit dem Nanostruktur-Engineering eröffnet einen praktikablen Weg für die Synthese von hocheffizientem g-C₃N₄. Die zahlreichen verfügbaren organischen und anorganischen Dotiermittel ermöglichen ein rationales Design von sehr unterschiedlichen g-C₃N₄-Strukturen auf Triazinbasis mit modifizierten Funktionen.^[70] Die leichte Veränderbarkeit seiner Kristallinität sowie seine strukturellen und elektronischen Eigenschaften machen das g-C₃N₄ zu einem vielseitigen Kandidaten für die Sonnenenergiemwandlung.^[70]

6. Aufbau von Heterostrukturen

Der Aufbau von Heterostrukturen ist eine gängige Strategie, um die Elektron-Loch-Trennung zu beschleunigen und die photokatalytische Effizienz des g-C₃N₄ zu verbessern.^[72] Heterostrukturierte Komposit-Photokatalysatoren auf der Grundlage von g-C₃N₄-Materialien enthalten neben g-C₃N₄ zusätzlich entweder einen anorganischen Halbleiter mit breiter Bandlücke oder einen anorganischen Halbleiter mit

schmaler Bandlücke oder Kohlenstoff oder ein Polymer, oder sie sind ternäre Heterostrukturen auf g-C₃N₄-Basis.

Zuerst erörtern wir Komposit-Katalysatoren, die aus einem anorganischen Halbleiter mit breiter Bandlücke und g-C₃N₄ aufgebaut sind. Der Kern-Schale-Photokatalysator g-C₃N₄/BiPO₄ zeigt beispielsweise unter UV-Bestrahlung eine höhere photokatalytische Aktivität als P25 (TiO₂) und BiPO₄.^[72] Ein Konzept für die Trennung und den Transport der photogenerierten Elektron-Loch-Paare an der g-C₃N₄/BiPO₄-Grenzfläche ist vorgeschlagen worden.^[72] Demzufolge wird das BiPO₄ durch UV-Licht angeregt, und es entstehen Elektron-Loch-Paare. Anschließend wandern die auf dem BiPO₄ photogenerierten Löcher zum g-C₃N₄, weil das Valenzband des BiPO₄ tiefer liegt als das HOMO des g-C₃N₄. Damit erfolgt eine Ladungstrennung, die die Rekombinationsgeschwindigkeit der photogenerierten Elektron-Loch-Paare herabsetzt, was die photokatalytische Aktivität verstärkt.^[72]

Als nächstes betrachten wir Komposite, die aus g-C₃N₄ sowie einem anorganischen Halbleiter mit schmaler Bandlücke bestehen. Die Aktivität des Komposit-Photokatalysators g-C₃N₄/TaON beim photochemischen Abbau von Rhodamin B ist höher als die von g-C₃N₄ und TaON als Einzelphasen,^[73] und es wurde ein Schema für die Trennung und den Transport der Elektronen und Löcher auf dem g-C₃N₄/TaON-Komposit vorgeschlagen.^[73] Nach diesem können die Elektronen auf den g-C₃N₄-Oberflächen durch die genau definierte Grenzfläche hindurch leicht zum TaON wandern, weil das Leitungsband-Kantenpotential des g-C₃N₄ (-1.12 eV) niedriger ist als das des TaON (-0.34 eV). Aufgrund der stark unterschiedlichen Valenzband-Kantenpotentiale können die photogenerierten Löcher auf der TaON-Oberfläche leicht zum g-C₃N₄ wandern.^[73] Die Elektron-Loch-Trennung wird außerdem von den internen elektrischen Feldern in den beiden Halbleitern angetrieben.^[73] Dieser Prozess erhöht die Zahl der Elektronen auf der TaON-Oberfläche und die der Löcher auf der g-C₃N₄-Oberfläche. Die Elektron-Loch-Rekombination wird dadurch weniger wahrscheinlich, und die photokatalytische Aktivität wird gefördert.^[73] Des Weiteren wurden MoS₂/g-C₃N₄-Heteroübergänge hergestellt, indem man g-C₃N₄ mit einer wässrigen (NH₄)₂MoS₄-Lösung imprägnierte, bevor es bei 350°C mit H₂S-Gas sulfidiert wurde (Abbildung 12 a).^[74a] Diese gestapelten MoS₂/g-C₃N₄-Übergänge ergaben aufgrund ihrer großen Kontaktfläche, effizienten Lichtabsorption und raschen Ladungstrennung eine wesentliche Verstärkung der photokatalytischen Aktivitäten für die H₂-Erzeugung.^[74a] Mit dieser Arbeit wurde ein Konzept bestätigt, dass den Aufbau dünner Grenzflächenübergänge zwischen Halbleitern und Cokatalysatoren mit geometrisch analogen Schichtstrukturen vorsieht. Außerdem wurde demonstriert, dass kostengünstige, edelmetallfreie Katalysatoren für die effiziente photokatalytische H₂-Erzeugung mit sichtbarem Licht möglich sind.^[74]

Die Komposite einer dritten Gruppe bestehen aus Kohlenstoff und g-C₃N₄. Yu et al. berichteten über die photokatalytischen Aktivität von Graphen/g-C₃N₄-Kompositen für die H₂-Erzeugung.^[75] Der Einbau von Graphenblättern, die als elektronenleitende Kanäle dienen, kann den Elektronentransfer unterstützen und die photokatalytische Aktivität

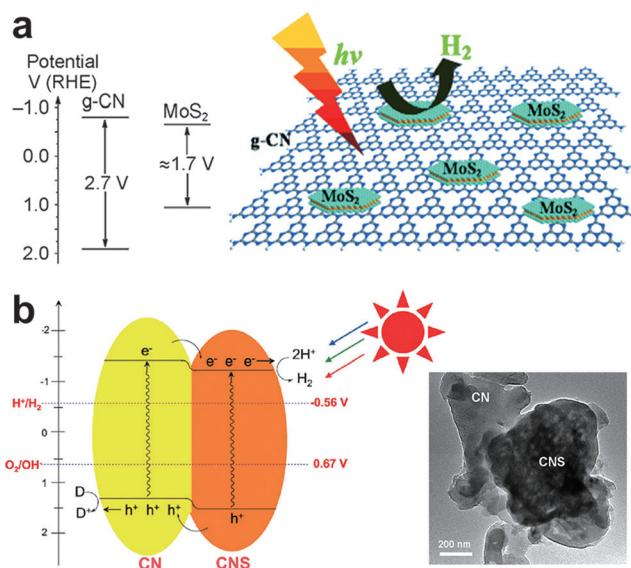


Abbildung 12. a) Idealisiertes Strukturmodell mit gestapelten MoS₂/g-C₃N₄-Übergängen für die Wasserstofferzeugung und Bandenergiediagramme für g-C₃N₄ und dünnes MoS₂. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [74a], Copyright 2013, Wiley-VCH. b) Der organische Heteroübergang CN/CNS sowie typische TEM-Bilder von CN/CNS (D=Donor). Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [76a], Copyright 2012, Wiley-VCH.

erhöhen.^[75] Inzwischen hat man g-C₃N₄ mit vielen Kohlenstoffmaterialien wie Graphen, Graphenoxid, reduziertem Graphenoxid, Kohlenstoff-Nanoröhren, C₆₀ und geordnetem mesoporösen Kohlenstoff kombiniert, um effiziente metallfreie Komposit-Photokatalysatoren herzustellen.

Einen weiteren Komposittyp stellen Polymer/g-C₃N₄-Heterostrukturen dar. Der Aufbau isotyper Heteroübergänge aus Kohlenstoffnitrid und ausgehend von einer schwefelhaltigen Vorstufe hergestelltem Kohlenstoffnitrid (CN/CNS) berücksichtigt die Bandanordnung zwischen den beiden g-C₃N₄-Arten sowie die leichte Differenz in ihren elektronischen Bandstrukturen (Abbildung 12b).^[76a] Der Band-Offset am Heteroübergang zwischen den isotopen Polymeren fördert die Ladungstrennung, und die photokatalytische Aktivität für die H₂-Erzeugung erhöht sich wesentlich.^[76a] Die Heterostrukturstrategie liefert neue Einblicke in den Aufbau isotyper/nichtisotyper schichtförmiger Dyaden aus diversen nanostrukturierten und copolymerisierten g-C₃N₄-Gerüsten, der zur Verbesserung der Dissoziation der Exzitonen und der Ladungstrennung dient.^[76a] Binäre Komposite mit Polyanilin-Nanostäben, abgeschieden auf den Oberflächen von g-C₃N₄-Blättern, wurden als Photokatalysatoren für den Abbau von Methylenblau und Methylorange verwendet.^[76b] Synergistische Effekte der Komponenten g-C₃N₄ und Polyanilin führten zu einer effektiven Ladungstrennung, großen Oberfläche und gesteigerten photokatalytischen Aktivität.^[76b] Aufgrund ihrer überlegenen photokatalytischen Aktivität und guten Stabilität sind Polymer-g-C₃N₄-Komposite interessante Photokatalysatoren für die Wasserspaltung und den Schadstoffabbau.^[76b]

Schließlich existieren noch ternäre g-C₃N₄-Komposite für photokatalytische Reaktionen. Ein ternäres Komposit aus

Graphen, g-C₃N₄ und Poly(3-hexylthiophen)(P₃HT) erwies sich als effizienter Photokatalysator für den Schadstoffabbau.^[77a] Auf einem ternären Polymerkomposit aus Graphen, g-C₃N₄ und P₃HT erfolgte der Abbau von Methylenblau dreimal so schnell wie auf einem Komposit aus g-C₃N₄ und P₃HT.^[77a] Anscheinend ist der effiziente Ladungstransfer zwischen dem Graphen und dem g-C₃N₄-P₃HT die Ursache für die höhere photokatalytische Aktivität.^[77a]

Die hier erörterten Arbeiten sowie jüngere Entwicklungen, die die Modifizierung von g-C₃N₄ mit Enzymen, Spezies nach biologischem Vorbild sowie Cobalt-Cokatalysatoren^[77b-d] beinhalten, eröffnen neue Perspektiven für die Erforschung und Nutzung von Materialien mit Heterostrukturen und Heteroübergängen in photochemischen und Umweltanwendungen.

7. Anwendungen von g-C₃N₄ in der Photoredoxkatalyse

Viele verschiedene g-C₃N₄-Photokatalysatoren sind für Redoxreaktionen verwendet worden, z.B. bei der Wasserspaltung, der CO₂-Umwandlung, für den Schadstoffabbau, bei der Inaktivierung von Bakterien, in der organischen Synthese und in photoelektronischen Bauelementen.^[78-90]

Die Gruppe um Tang konstruierte zwei parallele Systeme für die Gesamtwasserspaltung (H₂ und O₂ können im Idealverhältnis von 2:1 erzeugt werden) mit sichtbarem Licht, an denen g-C₃N₄ sowie zwei verschiedene Metalloxide, BiVO₄ und WO₃, beteiligt sind.^[79] Beim Photosystem für die Umwandlung von CO₂ in CO diente das g-C₃N₄ als Aktivierungsmittel von CO₂ sowie als Photokatalysator, und der Cobaltbipyridin-Komplex [Co(bpy)₃]²⁺ diente als Redoxvermittler. Die Quantenausbeute betrug 0.25 % bei 420 nm.^[80b] Für die Umwandlung von CO₂ in Ameisensäure mit einer Quantenausbeute von 2 % verankerten Maeda et al. Rutheniumkomplexe auf der Oberfläche von g-C₃N₄-Photokatalysatoren.^[80c,d] Yu und Mitarbeiter demonstrierten, dass g-C₃N₄-Photokatalysatoren organische Schadstoffe wie Rhodamin B, Methylenblau und Formaldehyd zersetzen können.^[81c] Huang et al. berichteten über Inaktivierungseffekte gegen Bakterien des Typs *E. coli* K-12 durch g-C₃N₄-Materialien in Wasser bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht.^[82] Materialien auf der Basis von g-C₃N₄ kommen auch als multifunktionelle Photokatalysatoren für die organische Redoxsynthese im allgemeinen in Betracht, wie für die selektive Oxidation organischer Verbindungen (z.B. von Aminen, Alkoholen und Benzol) und die photokatalytische Regeneration von NAD⁺ zu NADH für eine Tandemkatalyse.^[83-86] Diese Arbeit demonstriert das große Potenzial polymerer g-C₃N₄-Materialien für eine Vielzahl von Solaranwendungen, die auf der Photoredoxkatalyse beruhen.

8. Schlussfolgerungen und Ausblick

In den letzten Jahren war eine starke Zunahme des Interesses an g-C₃N₄-Photokatalysatoren zu verzeichnen. Reines g-C₃N₄ ist ein metallfreier polymerer Photokatalysator.

tor mit einer Bandlücke von 2.7 eV, der gegenüber anorganischen Photokatalysatoren allerdings einige Nachteile wie eine hohe Exzitonenbindungsenergie, eine kleine spezifische Oberfläche, eine begrenzte Lichtsammelfähigkeit sowie eine schnelle Ladungrekombination aufweist. Mögliche photokatalytische Anwendungen werden außerdem von der schlechten Kristallinität des polymeren g-C₃N₄ sowie von zahlreichen Oberflächendefekten eingeschränkt.

Für die Verbesserung der photokatalytischen Leistung von g-C₃N₄ ist daher die Entwicklung von Synthesemethoden und physikochemischen Strategien erforderlich, die die Herstellung von g-C₃N₄-Phasen mit einer optimierten elektronischen Struktur, Nanostruktur, Kristallstruktur und Heterostruktur ermöglichen. Erstens ist das Dotieren, d.h. der Einbau von Verunreinigungen in das g-C₃N₄, eine effektive Methode, um die Redoxpotentiale der Ladungsträger anzupassen und die Lichtabsorption zu erhöhen. Durch eine Copolymerisation, bei der aromatische Gruppen auf der g-C₃N₄-Oberfläche verankert werden, lassen sich hingegen die Delokalisierung der π-Elektronen erweitern und die intrinsischen Halbleitereigenschaften verändern. Diese zwei Methoden ermöglichen die Anpassung der Molekülstruktur, der elektronischen Struktur und der photokatalytischen Aktivität des g-C₃N₄. Zweitens wurden zahlreiche nanostrukturierte g-C₃N₄-Materialien mit diversen Synthesemethoden wie Exfoliationsverfahren, Hart- und Weichtemplatverfahren, Solvothermaltechnik oder durch supramolekulare Vororganisation erzeugt. Im allgemeinen zeigt nanostrukturiertes g-C₃N₄ eine im Vergleich zum Bulkmaterial hervorragende photokatalytische Leistung, die wahrscheinlich das Ergebnis vorteilhafter Oberflächeneigenschaften, einer optimierten elektronischen Struktur, schnellerer Ladungstrennung und einer leichteren Massendiffusion während der Photoredoxreaktionen ist. Auf bemerkenswerte Weise lässt sich die photokatalytische Aktivität des g-C₃N₄ drittens durch eine Anpassung der g-C₃N₄-Kristallstruktur mittels Polykondensation in einer Salzschmelze erhöhen. Schließlich ist auch der Aufbau von Heterostruktur-Photokatalysatoren, bei denen das g-C₃N₄ mit anderen Halbleitern mit einer energetisch passenden Bandstruktur kombiniert wird, eine wirksame Methode, um die schnelle Trennung der photoinduzierten Ladungsträger und eine hohe photokatalytischen Aktivitäten zu erreichen. Durch ein Design der g-C₃N₄-Struktur auf unterschiedlichen Ebenen könnten die photokatalytischen Anwendungen von g-C₃N₄ somit auf rationalem Weg wesentlich erweitert werden.

Obwohl wesentliche Anstrengungen zur Anpassung von g-C₃N₄-Materialien und zur Optimierung ihrer photokatalytischen Aktivität bereits unternommen worden sind, ist das volle Potenzial der g-C₃N₄-Materialien noch lange nicht ausgeschöpft. Die größten Herausforderungen betreffen 1) die Synthese von g-C₃N₄-Photokatalysatoren der 600-nm-Klasse mit einer Bandlücke von 1.8–2.0 eV (was einer Lichtabsorption bei etwa 600–700 nm entspricht)^[91] sowie mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit und 2) die Steuerung der Oberflächenkinetik auf g-C₃N₄, speziell die Förderung von Ladungstrennung und selektiver Wanderung durch das Design von Heteroübergängen und Textur-Engineering. Zum Textur-Engineering gehört die Idee einer Membran- sowie Kern-

Schale-Struktur für die gesteuerte Abscheidung von Oxidations- und Reduktions-Cofaktoren, die die Kontrolle des Transfers von Elektronen und Löchern an der Grenzfläche für die Gesamtwaßerspaltung zum Ziel hat. Im Zusammenhang mit dem Einsatz von g-C₃N₄ für die nachhaltige Katalyse, die Sonnenenergiemwandlung und in Bauelementen eröffnen sich große Chancen, für deren Nutzung es noch großer Anstrengungen bedarf.

Diese Arbeit wurde unterstützt vom National Basic Research Program of China (2013CB632405), der National Natural Science Foundation of China (21425309 und 21173043) sowie dem Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20133514110003).

Zitierweise: Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 12868–12884
Angew. Chem. 2015, 127, 13060–13077

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [2] a) Y. Zheng, Z. M. Pan, X. C. Wang, *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 524–535; b) S. J. Liang, L. R. Wen, S. Lin, J. H. Bi, P. Y. Feng, X. Z. Fu, L. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2951–2955; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2995–2999; c) K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8286–8287.
- [3] a) X. C. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80; b) J. S. Zhang, J. H. Sun, K. Maeda, K. Domen, P. Liu, M. Antonietti, X. Z. Fu, X. C. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 675–678; c) F. J. Zhang, F. Z. Xie, S. F. Zhu, J. Liu, J. Zhang, S. F. Mei, W. Zhao, *Chem. Eng. J.* **2013**, *228*, 435–441.
- [4] X. C. Wang, S. Blechert, M. Antonietti, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1596–1606.
- [5] Y. F. Sun, S. Gao, F. C. Lei, C. Xiao, Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 3–12.
- [6] a) J. S. Zhang, M. W. Zhang, C. Yang, X. C. Wang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4121–4126; b) J. S. Zhang, F. S. Guo, X. C. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3008–3014.
- [7] a) M. J. Bojdys, J. O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8177–8182; b) E. Wirnhier, M. Döblinger, D. Gunzelmann, J. Senker, B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3213–3221.
- [8] M. Xu, L. Han, S. J. Dong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12533–12540.
- [9] a) A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J. O. Müller, R. Schlogl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893–4908; b) Y. J. Zhang, T. Mori, J. H. Ye, *Sci. Adv. Mater.* **2012**, *4*, 282–291; c) Y. Zheng, J. Liu, J. Liang, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6717–6731; d) Y. Wang, X. C. Wang, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 68–89; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 70–92; e) J. J. Zhu, P. Xiao, H. L. Li, S. A. C. Carabineiro, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 16449–16465; f) G. P. Dong, Y. H. Zhang, Q. W. Pan, J. R. Qiu, *J. Photochem. Photobiol. C* **2014**, *20*, 33–50.
- [10] J. V. Liebig, *Ann. Pharm.* **1834**, *10*, 10.
- [11] a) D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science* **1996**, *271*, 53–55; b) K. Maeda, X. C. Wang, Y. Nishihara, D. L. Lu, M. Antonietti, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4940–4947; c) Y. Xu, S. P. Gao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 11072–11080.
- [12] Y. J. Cui, Z. X. Ding, P. Liu, M. Antonietti, X. Z. Fu, X. C. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1455–1462.
- [13] a) B. Jürgens, E. Irran, J. Schneider, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 665–670; b) M. Groenewolt, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1789–1792.

- [14] H. Tong, S. X. Ouyang, Y. P. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. H. Ye, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 229–251.
- [15] a) M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J. S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, *Org. Electron.* **2003**, *4*, 89–103; b) S. C. Erwin, L. J. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy, D. J. Norris, *Nature* **2005**, *436*, 91–94.
- [16] a) S. C. Yan, Z. S. Li, Z. G. Zou, *Langmuir* **2010**, *26*, 3894–3901; b) Y. Wang, Y. Di, M. Antonietti, H. R. Li, X. F. Chen, X. C. Wang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5119–5121; c) L. G. Zhang, X. F. Chen, J. Guan, Y. J. Jiang, T. G. Hou, X. D. Mu, *MRS Bull.* **2013**, *48*, 3485–3491; d) G. Liu, P. Niu, C. H. Sun, S. C. Smith, Z. G. Chen, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11642–11648.
- [17] G. G. Zhang, M. W. Zhang, X. X. Ye, X. Q. Qiu, S. Lin, X. C. Wang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 805–809.
- [18] a) X. C. Wang, X. F. Chen, A. Thomas, X. Z. Fu, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1609–1612; b) Z. X. Ding, X. F. Chen, M. Antonietti, X. C. Wang, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 274–281.
- [19] S. Z. Hu, L. Ma, J. G. You, F. Y. Li, Z. P. Fan, G. Lu, D. Liu, J. Z. Gui, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *311*, 164–171.
- [20] G. H. Dong, K. Zhao, L. Z. Zhang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6178–6180.
- [21] J. S. Zhang, X. F. Chen, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Z. Fu, M. Antonietti, X. C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 441–444; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 451–454.
- [22] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 508–512.
- [23] J. S. Zhang, G. G. Zhang, X. F. Chen, S. Lin, L. Moehlmann, G. Dolega, G. Lipner, M. Antonietti, S. Blechert, X. C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3183–3187; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3237–3241.
- [24] M. W. Zhang, X. C. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1902–1906.
- [25] J. S. Zhang, M. W. Zhang, S. Lin, X. Z. Fu, X. C. Wang, *J. Catal.* **2014**, *310*, 24–30.
- [26] S. Chu, Y. Wang, Y. Guo, J. Y. Feng, C. C. Wang, W. J. Luo, X. X. Fan, Z. G. Zou, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 912–919.
- [27] Y. Chen, J. S. Zhang, M. W. Zhang, X. C. Wang, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3244–3248.
- [28] Y. B. Guo, L. Xu, H. B. Liu, Y. J. Li, C. M. Che, Y. L. Li, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 985–1013.
- [29] a) M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 210–228; b) J. X. Low, S. W. Cao, J. G. Yu, S. Wageh, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10768–10777.
- [30] X. D. Zhang, X. Xie, H. Wang, J. J. Zhang, B. C. Pan, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18–21.
- [31] a) H. X. Zhao, H. T. Yu, X. Quan, S. Chen, Y. B. Zhang, H. M. Zhao, H. Wang, *Appl. Catal. B* **2014**, *152*, 46–50; b) S. B. Yang, Y. J. Gong, J. S. Zhang, L. Zhan, L. L. Ma, Z. Y. Fang, R. Vajtai, X. C. Wang, P. M. Ajayan, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2452–2456.
- [32] X. J. She, H. Xu, Y. G. Xu, J. Yan, J. X. Xia, L. Xu, Y. H. Song, Y. Jiang, Q. Zhang, H. M. Li, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 2563–2570.
- [33] S. Bai, X. J. Wang, C. Y. Hu, M. L. Xie, J. Jiang, Y. J. Xiong, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6094–6097.
- [34] Q. Y. Lin, L. Li, S. J. Liang, M. H. Liu, J. H. Bi, L. Wu, *Appl. Catal. B* **2015**, *163*, 135–142.
- [35] L. Y. Huang, Y. P. Li, H. Xu, Y. G. Xu, J. X. Xia, K. Wang, H. M. Li, X. N. Cheng, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 22269–22279.
- [36] J. Xu, L. W. Zhang, R. Shi, Y. F. Zhu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14766–14772.
- [37] H. X. Zhao, H. T. Yu, X. Quan, S. Chen, H. M. Zhao, H. Wang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 624–628.
- [38] Y. Yin, J. C. Han, X. H. Zhang, Y. M. Zhang, J. G. Zhou, D. Muir, R. Sutarto, Z. H. Zhang, S. W. Liu, B. Song, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32690–32697.
- [39] a) P. Niu, L. L. Zhang, G. Liu, H. M. Cheng, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4763–4770; b) H. Xu, J. Yan, X. J. She, L. Xu, J. X. Xia, Y. G. Xu, Y. H. Song, L. Y. Huang, H. M. Li, *Nanoscale* **2014**, *6*, 9866–9866.
- [40] K. Dai, L. H. Lu, Q. Liu, G. P. Zhu, X. Q. Wei, J. Bai, L. L. Xuan, H. Wang, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6295–6299.
- [41] Z. W. Tong, D. Yang, T. X. Xiao, Y. Tian, Z. Y. Jiang, *Chem. Eng. J.* **2015**, *260*, 117–125.
- [42] S. W. Cao, Y. P. Yuan, J. Fang, M. M. Shahjamali, F. Y. C. Boey, J. Barber, S. C. J. Loo, C. Xue, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 1258–1266.
- [43] Z. Y. Zhang, J. D. Huang, M. Y. Zhang, Q. Yuan, B. Dong, *Appl. Catal. B* **2015**, *163*, 298–305.
- [44] X. D. Zhuang, Y. Y. Mai, D. Q. Wu, F. Zhang, X. L. Feng, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 403–427.
- [45] S. Han, D. Q. Wu, S. Li, F. Zhang, X. L. Feng, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 849–864.
- [46] X. C. Wang, K. Maeda, X. F. Chen, K. Takanabe, K. Domen, Y. D. Hou, X. Z. Fu, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1680–1681.
- [47] J. H. Sun, J. S. Zhang, M. W. Zhang, M. Antonietti, X. Z. Fu, X. C. Wang, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1139.
- [48] a) X. H. Li, J. S. Zhang, X. F. Chen, A. Fischer, A. Thomas, M. Antonietti, X. C. Wang, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4344–4348; b) Y. Zheng, L. H. Lin, X. J. Ye, F. S. Guo, X. C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11926–11930; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12120–12124.
- [49] G. F. Jiang, C. H. Zhou, X. Xia, F. Q. Yang, D. S. Tong, W. H. Yu, S. M. Liu, *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 2718–2721.
- [50] a) J. Liu, M. Antonietti, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1486; b) J. Liu, R. Cazelles, Z. P. Chen, H. Zhou, A. Galarneau, M. Antonietti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14699–14705.
- [51] D. D. Zheng, C. J. Huang, X. C. Wang, *Nanoscale* **2015**, *7*, 465–470.
- [52] Y. Wang, J. S. Zhang, X. C. Wang, M. Antonietti, H. R. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3356–3359; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3428–3431.
- [53] H. J. Yan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3430–3432.
- [54] a) Z. Z. Lin, X. C. Wang, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1547–1550; b) Z. Ma, J. H. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 261–285.
- [55] J. S. Xu, T. J. K. Brenner, Z. P. Chen, D. Neher, M. Antonietti, M. Shalom, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 16481–16486.
- [56] Y. Ishida, L. Chabanne, M. Antonietti, M. Shalom, *Langmuir* **2014**, *30*, 447–451.
- [57] M. Shalom, S. Inal, C. Fettkenhauer, D. Neher, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7118–7121.
- [58] a) Y. S. Jun, E. Z. Lee, X. C. Wang, W. H. Hong, G. D. Stucky, A. Thomas, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3661–3667; b) Y. S. Jun, J. Park, S. U. Lee, A. Thomas, W. H. Hong, G. D. Stucky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11083–11087; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11289–11293.
- [59] Y. J. Cui, Z. X. Ding, X. Z. Fu, X. C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11814–11818; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11984–11988.
- [60] H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, S. Courjault, M. Birot, J. Dunogues, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIb* **1997**, *325*, 229–234.
- [61] G. H. Dong, L. Z. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1160–1166.
- [62] Y. Chen, B. Wang, S. Lin, Y. F. Zhang, X. C. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 29981–29989.
- [63] Z. Z. Lin, X. C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1735–1738; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1779–1782.
- [64] a) Y. Ham, K. Maeda, D. Cha, K. Takanabe, K. Domen, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 218–224; b) H. L. Gao, S. C. Yan, J. J. Wang, Y. A. Huang, P. Wang, Z. S. Li, Z. G. Zou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18077–18084; c) B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10288–10300; d) B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4969–4980.

- [65] G. Algara-Siller, N. Severin, S. Y. Chong, T. Björkman, R. G. Palgrave, A. Laybourn, M. Antonietti, Y. Z. Khimyak, A. V. Krasheninnikov, J. P. Rabe, U. Kaiser, A. I. Cooper, A. Thomas, M. J. Bojdys, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7450–7455; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7580–7585.
- [66] S. Y. Chong, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, A. Thomas, M. Antonietti, M. J. Bojdys, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1102–1107.
- [67] E. J. McDermott, E. Wirnhier, W. Schnick, K. S. Virdi, C. Scheu, Y. Kauffmann, W. D. Kaplan, E. Z. Kurmaev, A. Moewes, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8806–8812.
- [68] M. J. Bojdys, N. Severin, J. P. Rabe, A. I. Cooper, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 850–854.
- [69] K. Schwinghammer, M. B. Mesch, V. Duppel, C. Ziegler, J. Senker, B. V. Lotsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1730–1733.
- [70] K. Schwinghammer, B. Tuffy, M. B. Mesch, E. Wirnhier, C. Martineau, F. Taulelle, W. Schnick, J. Senker, B. V. Lotsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2435–2439; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2495–2499.
- [71] M. K. Bhunia, K. Yamauchi, K. Takanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11001–11005; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11181–11185.
- [72] C. S. Pan, J. Xu, Y. J. Wang, D. Li, Y. F. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1518–1524.
- [73] S. C. Yan, S. B. Lv, Z. S. Li, Z. G. Zou, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1488–1491.
- [74] a) Y. D. Hou, A. B. Laursen, J. S. Zhang, G. G. Zhang, Y. S. Zhu, X. C. Wang, S. Dahl, I. Chorkendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3621–3625; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3709–3713; b) J. D. Hong, Y. S. Wang, Y. B. Wang, W. Zhang, R. Xu, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 2263–2268; c) S. W. Cao, Y. P. Yuan, J. Barber, S. C. J. Loo, C. Xue, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *319*, 344–349.
- [75] Q. J. Xiang, J. G. Yu, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7355–7363.
- [76] a) J. S. Zhang, M. W. Zhang, R. Q. Sun, X. C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10145–10149; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10292–10296; b) S. W. Zhang, L. P. Zhao, M. Y. Zeng, J. X. Li, J. Z. Xu, X. K. Wang, *Catal. Today* **2014**, *224*, 114–121.
- [77] a) S. Gawande, S. R. Thakare, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1759–1763; b) C. A. Caputo, M. A. Gross, V. W. Lau, C. Cavazza, B. V. Lotsch, E. Reisner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11538–11542; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11722–11726; c) G. G. Zhang, S. Zang, X. C. Wang, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 941–947; d) G. G. Zhang, C. J. Huang, X. C. Wang, *Small* **2015**, *11*, 1215–1221.
- [78] Y. J. Zhong, Z. Q. Wang, J. Y. Feng, S. C. Yan, H. T. Zhang, Z. S. Li, Z. G. Zou, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *295*, 253–259.
- [79] D. J. Martin, P. J. T. Reardon, S. J. A. Moniz, J. W. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12568–12571.
- [80] a) P. Niu, Y. Yang, J. C. Yu, G. Liu, H. M. Cheng, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10837–10840; b) J. L. Lin, Z. M. Pan, X. C. Wang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 353–358; c) R. Kuriki, K. Sekizawa, O. Ishitani, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2406–2409; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2436–2439; d) G. G. Zhang, Z. A. Lan, X. C. Wang, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1422–1423.
- [81] a) C. J. Huang, C. Chen, M. W. Zhang, L. H. Lin, X. X. Ye, S. Lin, M. Antonietti, X. C. Wang, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7698; b) F. Chang, Y. C. Xie, C. L. Li, J. Chen, J. T. Luo, X. F. Hu, J. W. Shen, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *280*, 967–974; c) J. G. Yu, S. H. Wang, J. X. Low, W. Xiao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16883–16890.
- [82] J. H. Huang, W. K. Ho, X. C. Wang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4338–4340.
- [83] F. Z. Su, S. C. Mathew, G. Lipner, X. Z. Fu, M. Antonietti, S. Blechert, X. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16299–16301.
- [84] F. Z. Su, S. C. Mathew, L. Mohlmann, M. Antonietti, X. C. Wang, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 657–660; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 683–686.
- [85] X. J. Ye, Y. J. Cui, X. C. Wang, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 738–742.
- [86] J. Liu, J. H. Huang, H. Zhou, M. Antonietti, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8434–8440.
- [87] a) S. W. Cao, J. X. Low, J. G. Yu, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2150–2176.
- [88] S. W. Cao, J. G. Yu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2101–2107.
- [89] D. J. Martin, K. P. Qiu, S. A. Shevlin, A. D. Handoko, X. W. Chen, Z. X. Guo, J. W. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9240–9245; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9394–9399.
- [90] a) J. S. Zhang, M. W. Zhang, L. H. Lin, X. C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6297–6301; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6395–6399; b) M. Shalom, S. Gimenez, F. Schipper, I. Herraiz-Cardona, J. Bisquert, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3654–3658; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3728–3732; c) J. S. Xu, T. J. K. Brenner, L. Chabanne, D. Neher, M. Antonietti, M. Shalom, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13486–13489.
- [91] a) J. S. Zhang, X. C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7230–7232; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7336–7338; b) C. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2955–2959; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2998–3002.

Eingegangen am 24. Februar 2015

Online veröffentlicht am 1. Oktober 2015

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck