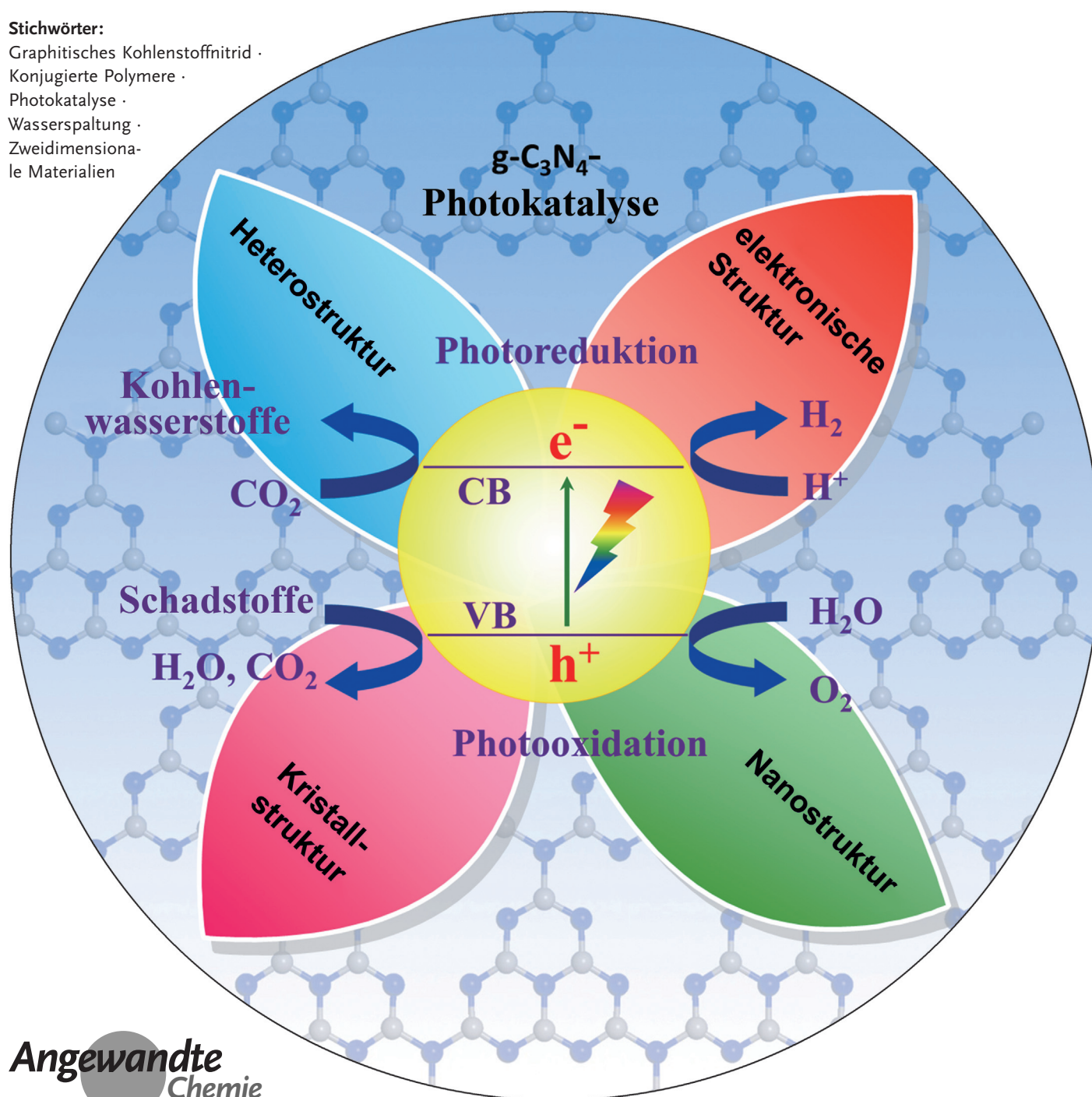


Polymeres graphitisches Kohlenstoffnitrid für die nachhaltige Photoredoxkatalyse

Yun Zheng, Lihua Lin, Bo Wang und Xinchun 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

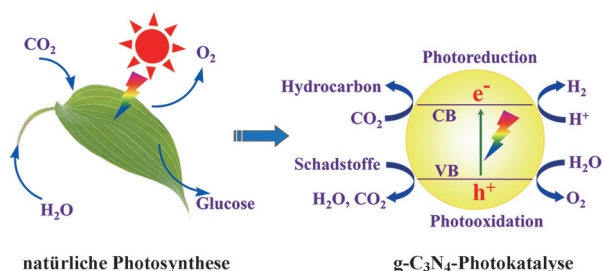


Abbildung 1. Die natürliche Photosynthese und photokatalytische Prozesse an $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [2a], Copyright 2013, Elsevier.

Entdeckung der photoelektrochemischen Wasserspaltung auf $n\text{-TiO}_2$ -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-Polymers, 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

verfügbaren 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 Massentransfer 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mit besserer photokatalytischer Aktivität.^[7] In Heterostruktur-Kompositen, die aus $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Materialien für die hoch effiziente Umwandlung von Sonnenenergie führen.

Es gibt eine rasch wachsende Literatur über Grundlagen- und Anwendungsstudien zur Synthese und Modifizierung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ für die nachhaltige Photoredoxkatalyse. Bei der Suche nach den Schlagworten „carbon nitride“ sowie „photocataly*“ 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ zum Thema.^[9] Eine umfassende Übersicht über jüngste Entwicklungen fehlt allerdings noch. Im vorliegenden Aufsatz beschäftigen wir uns hauptsächlich mit der Entwicklung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ für die photokatalytische Wasserspaltung, und wir werden die Anwendung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalysatoren in anderen Bereichen kurz ansprechen. Die Methoden für die Modifizierung der elektronischen Struktur, Nanostruktur, Kristallstruktur und Heterostruktur von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ werden diskutiert. Weiterhin wird der Struktureinfluss auf die Eigenschaften und die photokatalytische Aktivität von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ erörtert, und schließlich werden wir die Chancen und Herausforderungen auf diesem Gebiet diskutieren. Dieser Artikel soll eine Werbung für die Weiterentwicklung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -

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

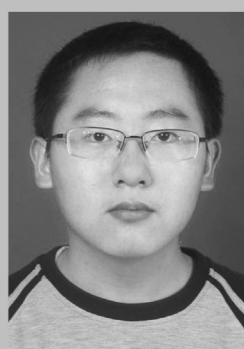
C_3N_4 gehört zur ältesten Klasse von synthetischen Polymeren, die vorwiegend aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehen. Die Geschichte der Kohlenstoffnitridpolymere und ihrer Vorstufen reicht bis zu den 1834 von Berzelius hergestellten Polymerderivaten zurück, die von Liebig „Melon“ genannt wurden.^[10]

Es gibt sieben C_3N_4 -Phasen, $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, kubisches C_3N_4 , pseudokubisches C_3N_4 , 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(C_3N_3)- als auch Tri-s-triazin/Heptazin(C_6N_7)-Einheiten sind als tektonische Grundeinheiten für mögliche $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Modifikationen diskutiert worden (Abbildung 2). $g\text{-C}_3\text{N}_4$ auf der Basis von Tri-s-triazin ist gegenüber den anderen Phasen energetisch bevorzugt und wird als die stabile C_3N_4 -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 H_2 -Erzeugung geeignet.^[11]

Neue Möglichkeiten für die $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalyse ergaben sich 2009 aus einer Studie, die zeigte, dass ein $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -



Yun Zheng erhielt ihren B.S.-Abschluss (2012) im Fach Chemie von der Universität Fuzhou (V.R. China) und ist Doktorandin bei Prof. Xinchun 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.



Bo Wang erhielt seinen B.S.-Abschluss (2013) im Fach Chemie von der Universität Fuzhou (V.R. China). Er ist Doktorand bei Prof. Xinchun 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.



Lihua Lin erhielt seinen B.S.-Abschluss (2009) vom Bereich Physik der Universität Harbin. Er ist Doktorand bei Prof. Xinchun 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 H_2 -Erzeugung.



Xinchun 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 CO_2 -Fixierung und der Organokatalyse mit Sonnenlicht.

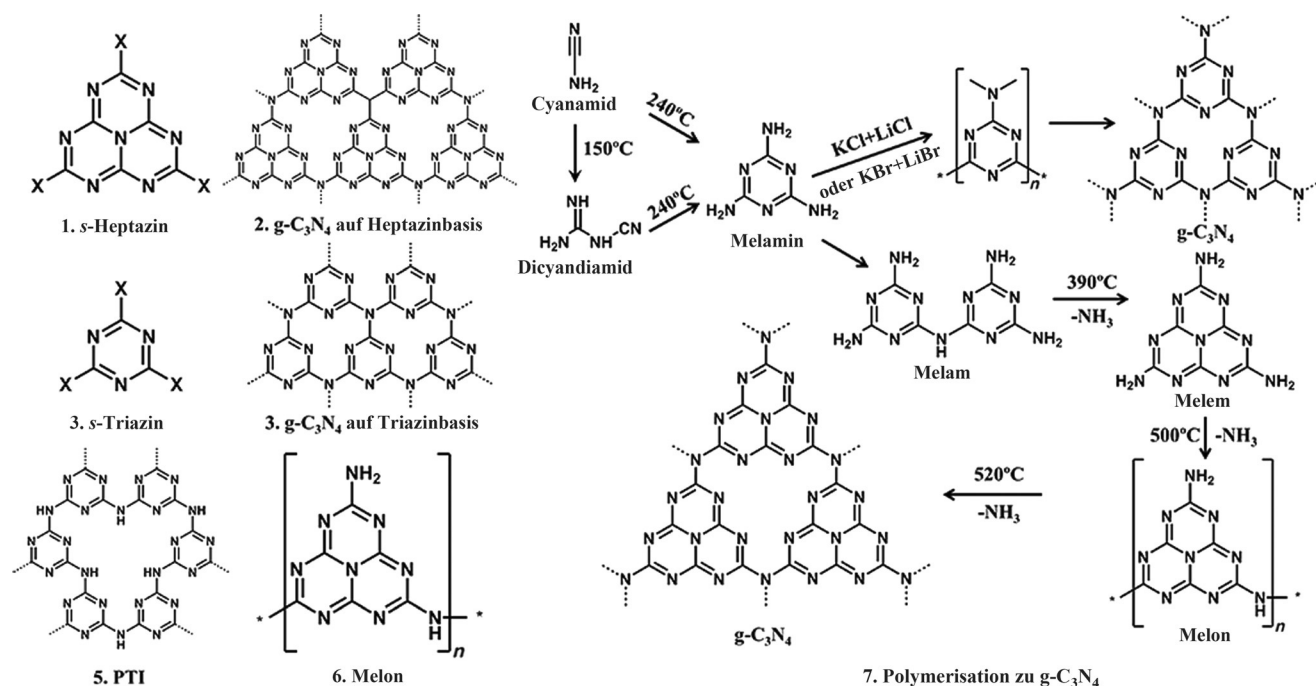


Abbildung 2. Links: Strukturen von s-Heptazin, s-Triazin, des hypothetischen g-C₃N₄, von Poly(triazinimid) (PTI) und Melon. Rechts: Thermische Polymerisation von g-C₃N₄.

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 gaben 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 oxidieren.^[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 Zwischenschritte 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 Reaktionsgefäßen 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

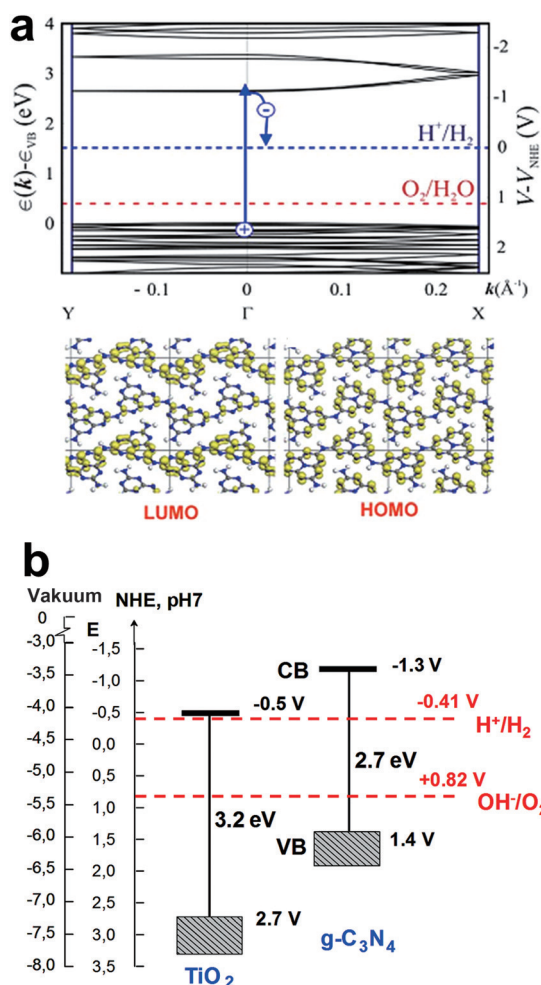


Abbildung 3. a) Elektronische Struktur des polymeren Melons. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [3a], Copyright 2008, Nature Publishing Group. b) Die elektronischen Bandstrukturen von g-C₃N₄ und Titandioxid (TiO₂). Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [12], Copyright 2012, Royal Society of Chemistry.

seines polymeren Charakters und der reichhaltigen Auswahl an Vorstufen, Dotierstoffen und Comonomeren eine interessante Methode für die Erforschung und Entwicklung optimierter g-C₃N₄-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 Leitfähigkeit und Lumineszenz sowie seine optischen, magnetischen oder anderen physikalischen Eigenschaften zu verändern.^[15] Für Sonnenenergieanwendungen werden g-C₃N₄-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 g-C₃N₄ eingebaut worden.^[16] Mit Schwefel dotiertes g-C₃N₄ wurde durch die thermische Behandlung von g-C₃N₄ in einer H₂S-

Atmosphäre hergestellt. Es zeigt eine etwas verminderte Absorption, und seine elektronische Struktur weist ein verbreitertes Valenzband und ein Leitungsband mit einem leicht erhöhten Minimum auf.^[16d] Die von dieser speziellen elektronischen Struktur induzierten Eigenschaften erhöhen die Photoreduktionsreaktivität bei der H₂-Erzeugung.^[16d] Durch die Verwendung von Trithiocyanursäure als Vorstufe, deren -SH-Gruppen bei der Polykondensation als Abgangsgruppen dienen, konnte CNS₆₀₀ 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 g-C₃N₄ zeigten die CNS₆₀₀-Proben die wesentlich bessere Aktivität für die H₂-Erzeugung sowie eine stabile O₂-Erzeugung bei Lichtanregung.^[3b] Mit Iod funktionalisiertes g-C₃N₄ ist in unserer Gruppe im Hinblick auf seine modifizierten Halbleiter-, Textur- und photokatalytischen Eigenschaften untersucht worden (Abbildung 4a).^[17] Die I-Modifikation des g-C₃N₄

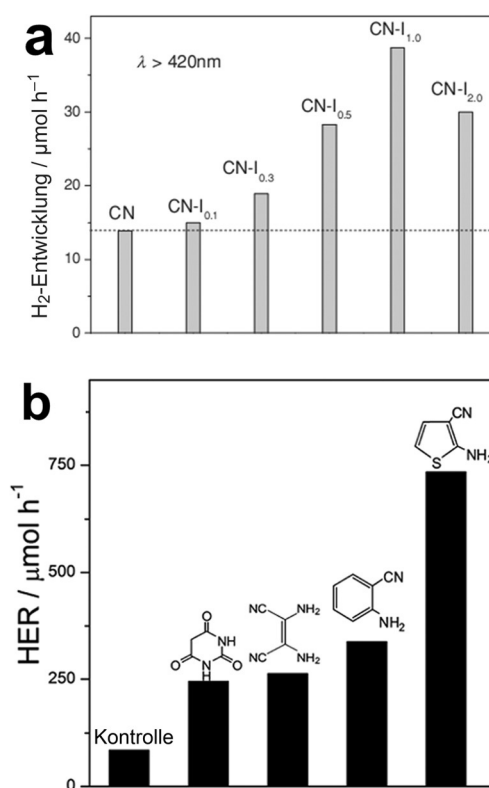


Abbildung 4. a) Die Geschwindigkeit der photokatalytischen H₂-Erzeugung (HER) mit sichtbarem Licht für verschiedene mit Iod dotierte CN-I_x-Proben. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [17], Copyright 2014, Wiley-VCH. b) HER von g-C₃N₄, hergestellt durch die Copolymerisation von Harnstoff mit verschiedenen Monomeren, mit 3 Gew.-% Pt als Kokatalysator. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [24], Copyright 2014, the Royal Society of Chemistry.

bewirkt eine bessere optische Absorption, größere Oberfläche, höhere Ladungstransfargeschwindigkeit und schnellere H₂-Erzeugung.^[17]

Weiterhin wurde g-C₃N₄ mit Metallkationen (z. B. Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Eu und Pd) dotiert.^[18] Der Einbau ge-

wisser Mengen an Fe^{3+} -Ionen verändert die elektronischen Eigenschaften der $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Matrix stark. Das erzeugte Material zeigt eine erhöhte photokatalytische Reaktivität für den Abbau von Rhodamin B durch H_2O_2 .^[18a] Das Dotieren mit verschiedenen Kationenspezies beeinflusst auch die Aktivität von Katalysatoren für photokatalytische Anwendungen. Fe- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /SBA-15 war für die Hydroxylierung von Benzol zu Phenol mit H_2O_2 aktiv, während Co- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ eine gute katalytische Leistung für die Epoxidierung von Styrol mit O_2 zeigte.^[18b] Zweifaches Dotieren beeinflusst die photokatalytische Reaktivität stärker als das Dotieren mit einem einzelnen Heteroatom. Mit Fe sowie P dotiertes $\text{g-C}_3\text{N}_4$ zeigte eine höhere photokatalytische Aktivität als $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Katalysatoren mit einer einfachen Dotierung oder nichtdotiertes Material.^[19] Durch die Zugabe von Dotierstoffen wurden das Kristallwachstum von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Bulkmaterial resultieren aus seinem π -konjugierten System und der sp^2 -Hybridisierung von C und N. Durch die Verankerung aromatischer Gruppen an der $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Systems, der Bandstruktur sowie der Photoaktivität ermöglicht.^[21]

Eine bessere photokatalytische Leistung wurde zuerst durch die Copolymerisation von Barbitursäure mit der $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ kann durch das Design von Comonomeren mit geeigneter Struktur und chemischer Zusammensetzung erfolgen.^[21] Man hat diese Strategie weiterverfolgt, weil die meisten $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Vorstufen Cyano- und/oder Aminogruppen enthalten,^[9a,22] und zahlreiche neue Monomere wurden als Baueinheiten mit einer gewünschten Zusammensetzung und elektronischen Struktur in das $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Netzwerk eingebaut.^[21] Die Bottom-up-Synthese von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 Eintopfcondensation von Harnstoff mit organischen Comonomeren wurden niederdimensionale $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -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 H_2 -Erzeugung (Abbildung 4b) zur Folge.^[24] Der Einbau elektronenreicher Thiophenspezies in das konjugierte Polymer ermöglicht die Manipulation intrinsischer Bulkmaterial- und Oberflächeneigenschaften des $\text{g-C}_3\text{N}_4$. So kann sich die photokatalytische Aktivität für die H_2 -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 Pyromellitdianhydrid(PMDA)-Monomeren in das $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Netzwerk eine deutliche Absenkung des Valenzbands bewirken, woraus eine starke Fähigkeit zur Photooxidation resultiert.^[26] Im Vergleich mit $\text{g-C}_3\text{N}_4$ zeigte der modifizierte Photokatalysator eine bevorzugte Aktivität für die Wasseroxidation 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 Templatsynthese 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ und mit Untersuchungen über die Beziehung zwischen morphologischen Eigenschaften und photokatalytischen Aktivitäten. Die Synthesemethoden für $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanomaterialien können in Top-down- und Bottom-up-Verfahren eingeteilt werden.^[28] Bei der Top-down-Methode werden größere, extern gesteuerte Komponenten in Unter-einheiten zerteilt, und das Bottom-up-Verfahren beinhaltet

den Aufbau komplexer Strukturen aus kleineren Baueinheiten. Die Herstellung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter sind dünnste 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Block in seine Einzelbestandteile zerlegt, d. h. in $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter. Die Exfoliation von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter entstanden. Aus dem $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Bulkmaterial haben Xie et al. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter aus mehr als 6 Schichten und sind über 2 nm dick. Die Erzeugung von wirklich graphenartigem $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mit einer einzigen Atomlage bleibt weiterhin eine Herausforderung.^[35] Zhu et al. berichteten über $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter, deren Dicke von 0.4 nm lediglich der Größe eines einzelnen Atoms entsprach und die mittels chemischer Exfoliation durch das Vermischen von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mit H_2SO_4 (98 Gew.-%) mit anschließender Ultraschallbehandlung in Wasser hergestellt worden waren.^[36] Diese Einzelschicht- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter sind dem $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Bulkmaterial hinsichtlich des Ladungsträgertransfers und der Ladungsträgertrennung, und daraus folgend, hinsichtlich der photokatalytischen H_2 -

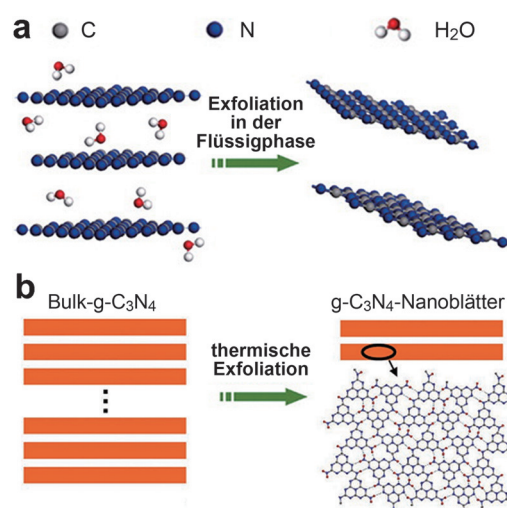


Abbildung 5. a) Exfoliation des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Bulkmaterials mithilfe einer Flüssigkeit, bei der Nanoblätter entstehen. Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffatom sind als graue, blaue bzw. rote Kugeln gezeichnet. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [30], Copyright 2013, American Chemical Society. b) Thermische Exfoliation des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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] $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblättern.^[37] Beim photokatalytischen Prozess unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht war die Abbaugeschwindigkeit von Rhodamin B auf einem Einzelschicht- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblatt ungefähr 3.0- und 10.2-mal so hoch wie auf $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblättern mit ein paar Schichten bzw. im $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Bulkmaterial.^[37] Diese starke photokatalytische Leistung wird auf die Einzelschichtstruktur der $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Bulkmaterial mithilfe von Lösungsmittelgemischen, mit der man $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter als Einzelschichten herstellen kann.^[34] Die Konzentration der $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter ($0.1\text{--}3\text{ mg mL}^{-1}$) 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblättern aus $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 Graphenanaloga besaßen eine 2–3 nm (6–9 Atomschichten) dünne 2D-Struktur sowie eine große spezifische Oberfläche (30 m² g^{−1}), eine erhöhte Photoempfindlichkeit und eine verbesserte Elektronenleitfähigkeit, woraus sich eine wirksame photokatalytische Aktivität beim Abbau von Methyleneblau 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 Ladungsträgertrennung.^[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 Kondensation von Cyanamid, die die Kopie von 12 nm großen Siliciumdioxid-Nanopartikeln beinhaltete. mpg-C₃N₄ mit spezifischen Oberflächen zwischen 8 und 373 m² 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 der des g-C₃N₄-Bulkmaterials entsprach. Das ompg-C₃N₄ zeichnet sich durch eine große spezifische Oberfläche, eine einheitliche Porengröße und ein zugängliches 2D-Gerüst aus. In Gegenwart von Pt als Cokatalysator und Elektronenfalle zeigt es eine verbesserte Aktivität für die photochemische Wasserreduktion mit sichtbarem Licht.

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

geln,^[6a] spiralförmige $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanostäbe,^[48] $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter^[49] und diatomeenförmiges $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[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 H_2 -Erzeugung mit sichtbarem Licht dienen können (Abbildung 6a) und deren Herstellung mit Siliciumdioxid-Nanohohlkugeln als Templa-

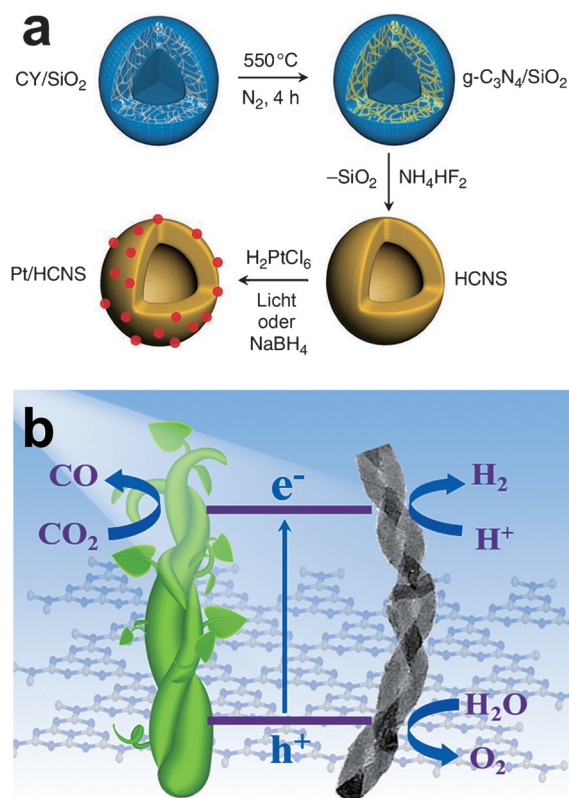


Abbildung 6. a) Synthese von HCNS und des Komposits Pt/HCNS. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [47], Copyright 2012, Nature Publishing Group. b) Spiralförmiges nanostabartiges $g\text{-C}_3\text{N}_4$ für die Photokatalyse. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [48b], Copyright 2014, Wiley-VCH.

ten erfolgte.^[47] In Assays für die Wasserstoffherzeugung 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 H_2 -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- $g\text{-C}_3\text{N}_4$) aufgebauten $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 Template 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 H_2 -Erzeugung, sodass eine Quantenausbeute von 9.6 % bei 420 nm für 3 Gew.-% Pt/NS- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ gemessen wurde.^[6a] Ein anderes typisches Beispiel sind spiralförmige $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanostäbe, die man mithilfe chiraler mesoporöser SiO₂-Template hergestellt hat (Abbildung 6b).^[48b] Die spiralförmigen Nanoarchitekturen fördern die Ladungstrennung und den Massetransfer im $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Halbleiter, der damit ein effizienterer Photokatalysator für die Wasserspaltung und die CO₂-Reduktion ist als das reine $g\text{-C}_3\text{N}_4$.^[48b] Dieses neue chirale $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 Templates mit einer speziellen 1D-, 2D- oder 3D-Nanostruktur lässt sich $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ bietet ein interessantes Halbleitergerüst für den Aufbau von hybriden Photokatalysatoren für den Bereich des sichtbaren Lichts. Dieses kann leicht mit chromophoren Antennenmolekülen, Kokatalysatoren für die Wasserreduktion oder Komplexen für die Wasseroxidation funktionalisiert werden, wodurch ein innovatives biomimetisches Photokatalysatorsystem für die Wasserspaltung sowie für die selektive organische Synthese entsteht.^[47,51] Zu den Nachteilen der Harttemplat-synthese zählen gefährliche fluoridhaltige Reagentien für die Template-entfernung, mehrstufige Prozesse und eine lange Verfahrensdauer.

4.2.2. Weichtemplatverfahren

Die im Vergleich zu den Harttemplatverfahren „grünere“ Weichtemplatstrategie vereinfacht nicht nur den gesamten Synthesepfad, sondern lässt über die Wahl eines geeigneten Weichtemplates auch bequeme Morphologieanpassungen zu. Weichtemplate für die Bildung von nanostrukturiertem $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 Porensysteme nur in Produkten, die von bestimmten Templaten (z.B. Triton X-100 und ionischen Flüssigkeiten) stammten. Zweitens unterbricht der hohe Kohlenstoffanteil dieser Materialien die $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$.^[53] Die erhaltenen Proben bestanden aus wurmförmigem porösem $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mit geringem Kohlenstoffanteil, großer Oberfläche, einer rotverschobenen Absorptionskante und photokatalytischer Reaktivität für die H₂-Erzeugung (selbst bei $\lambda > 700$ nm).^[53]

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

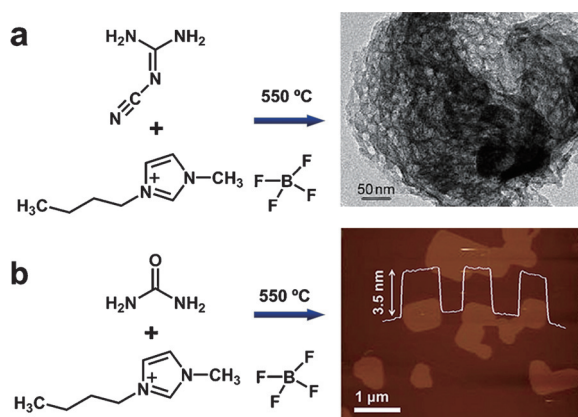


Abbildung 7. B- sowie F-enthaltendes C_3N_4 , hergestellt durch die Polymerisation von a) Dicyandiamid und b) Harnstoff in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluorborat. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [52], Copyright 2010, Wiley-VCH, und Lit. [54a], Copyright 2014, Wiley-VCH.

kann die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluorborat als ein multifunktionelles Modifizierungsmittel für die Selbstpolymerisation von Harnstoff auftreten, über das die Textur, Oberflächenchemie und die Halbleitereigenschaften des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ gesteuert werden können.^[52,54a] Die erhaltenen, mit B und F dotierten $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter zeigten eine bessere photokatalytische Leistung für die H₂-Erzeugung als reines $g\text{-C}_3\text{N}_4$.^[52,54a] Mit einer ähnlichen Strategie wurde P-dotiertes $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$.^[16c] Es sind viele ionische Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Molekülstrukturen und chemischen Zusammensetzungen bekannt. Deshalb ist die einfache Synthesestrategie, bei der ionische Flüssigkeiten als weiche Modifizierungsmittel für die Erzeugung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblättern mit Heteroatomen dienen, eine innovative Methode für die Anpassung der Chemie und Morphologie von konjugierten $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Polymeren für unterschiedliche Anwendungen.^[54]

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

4.3. Supramolekulare Vororganisation

Im Unterschied zur Templatsynthese ist die supramolekulare Vororganisation eine Selbsttemplatmethode, die die Synthese nanostrukturierter Materialien ohne ein Fremdttemplat 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 Ausgangsmomere 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$.^[56] Nanostrukturierte $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalysatoren wurden durch die supramolekulare Vororganisation von wasserstoffbrückengebundenen Molekülanordnungen wie Cyanursäure-Melamin-,^[57] Melamin-Cyanursäure(MCA)-^[58] oder Melamin-Trithiocyanursäure-Gemischen^[58] synthetisiert. Geordnete $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ bestanden (z. B. aus Nanopartikeln, Nanoröhren und Nanoblättern) und effiziente Katalysatoren für die photokatalytische H_2 -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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$) rational zu verändern (Abbildung 8).^[58b]

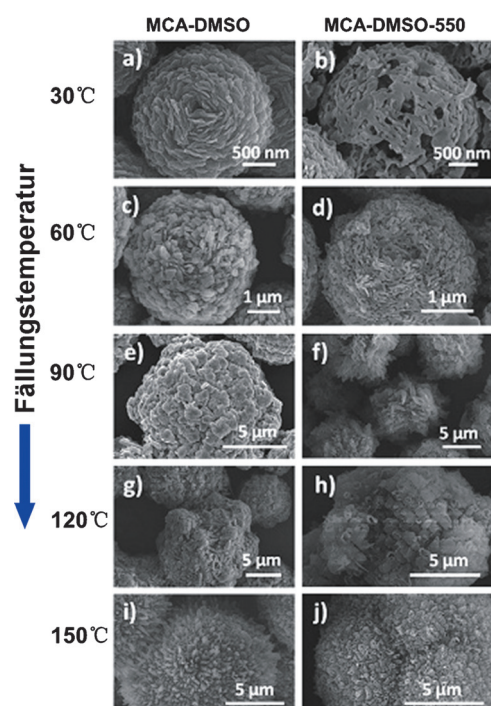


Abbildung 8. SEM-Bilder des hergestellten MCA-DMSO (links) und des entsprechenden MCA-DMSO-550 (rechts), deren Abscheidung bei a,b) 30, c,d) 60, e,f) 90, g,h) 120 und i,j) 150 °C erfolgte. MCA steht für Melamin-Cyanursäure. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [58b], Copyright 2013, Wiley-VCH.

Weiterhin können die Morphologieanpassung und das Design der chemischen Struktur des $\text{g-C}_3\text{N}_4$ durch eine Verknüpfung des supramolekularen Ansatzes mit einer molekularen Designstrategie realisiert werden.^[56] So modifizierten Ishida et al. einen $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalysator, indem sie als Vorstufe einen supramolekularen Dreierkomplexes aus Cyanursäure, Melamin und 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin einsetzten. Der erhaltene $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Bulkmaterials

betragen kann.^[56] Änderungen der Anteile der drei Ausgangsmomere ziehen Änderungen der Morphologie sowie der Absorptions- und Emissionseigenschaften und den Einbau einer variablen Zahl an Phenylgruppen in die resultierenden $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Strukturen nach sich. Auf eine ähnliche Weise erfolgte die Herstellung eines effizienten walzenförmigen $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalysators, bei der ein supramolekularer Komplex mit den Ausgangsmomeren 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ außerdem auch mit Agentien für die Hochkonversion durch die direkte thermische Kondensation eines Gemischs aus $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und der supramolekularen Vorstufe Cyanursäure-Melamin.^[55] Die Dotierung mit Er^{3+} veränderte sowohl die elektronischen als auch die chemischen Eigenschaften des $\text{g-C}_3\text{N}_4$ und förderte die photokatalytische Aktivität von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ für die Zersetzung von Rhodamin B mit sichtbarem Licht.^[55]

Insgesamt ermöglicht die supramolekulare Strategie die Erzeugung effizienter $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalysatoren durch Selbsttemplating in einer einfachen Eintopfsynthese. Sie eröffnet neue Perspektiven für die Optimierung der Struktur, der Textur sowie der optischen Eigenschaften von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 Molekülanordnungen muss berücksichtigt werden.

4.4. Solvothermaltechnik

Die Solvothermalsynthese 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Materialien bei niedrigen Temperaturen ist vorteilhaft, weil die elektronischen und chemischen Strukturen von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mit gängigen organischen Syntheseverfahren leicht modifizierbar sind und die Stickstoffverarmung in $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Feststoffen wirksam verhindert werden kann.^[59]

Bei 250 °C und 130 MPa synthetisierten Montigaud et al. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ durch die Kondensation von Melamin und Cyanurchlorid mit Isopropylethylamin als Lösungsmittel und Basenkatalysator.^[60] Unsere Gruppe demonstrierte die Solvothermalsynthese von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Überstrukturen mit Netzwerken aus Nanostäben durch die Polykondensation von Cyanur-

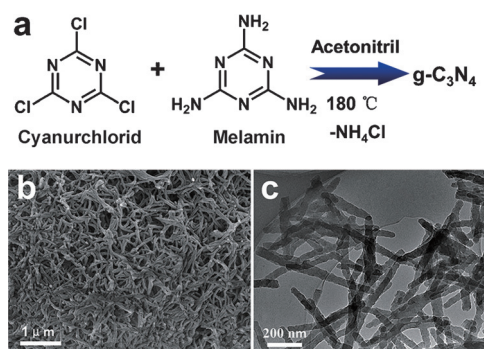


Abbildung 9. a) Solvothermalsynthese von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ aus Cyanurichlorid und Melamin bei 180°C in einer Acetonitrillösung. b) SEM-Bilder und c) TEM-Bilder des erzeugten $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [59], Copyright 2012, Wiley-VCH.

chlorid und Melamin in Acetonitril bei 180°C für 96 h (Abbildung 9).^[59] Das erhaltene $g\text{-C}_3\text{N}_4$ hat eine schmalere Bandlücke, verbesserte Lichtsammeleigenschaften und photokatalytische Reaktivität für den Abbau von Schadstoffen und die Wasserspaltung.^[59] Obwohl die Fähigkeit dieses $g\text{-C}_3\text{N}_4$ zur H_2 -Erzeugung nicht wesentlich anders war als beim konventionellem $g\text{-C}_3\text{N}_4$ und die Probe aus der Solvothermalsynthese eine geringere Kristallinität aufwies, bedeutet ihre Erzeugung bei relativ niedriger Temperatur und ohne Zugabe von Katalysatoren einen Durchbruch in der $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ in Lösung anbietet. Dies sollte eine bessere Planung von chemischer Zusammensetzung, elektronischer Struktur und Oberflächenfunktionalität für die vielseitigere Anwendung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Die Wahl der Vorstufe hat großen Einfluss auf die Textur und die Morphologie der erzeugten $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Proben. Zum Beispiel führte das direkte Erhitzen von Melaminhydrochlorid zu einem $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter wurden durch rationale Steuerung des Polymerisationsprozesses von Melamin ohne Zugabe zusätzlicher Spezies synthetisiert (Abbildung 10 a).^[62] Das $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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-

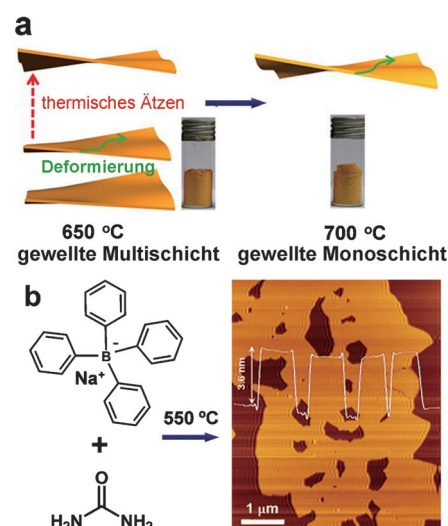


Abbildung 10. a) Herstellung strukturell deformierter C_3N_4 -Nanoblätter. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [62], Copyright 2014, American Chemical Society. b) Synthese und Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Bilder von C_3N_4 -Nanoblättern, die mit B modifiziert sind. Die weiße Linie stellt das Höhenprofil 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 Grundeinheiten innerhalb der Ebene intakt, und der Verbindungsmodus veränderte sich durch das Abschälen nicht.^[62]

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

5. Kristallstruktur-Engineering

Die Synthese in Salzschnmelzen bietet die Möglichkeit der Herstellung von kristallinem, kondensiertem $g\text{-C}_3\text{N}_4$,^[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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ auf Triazinbasis hergestellt, das sich von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Materialien auf Melonbasis unterscheidet.^[65]

Durch Ionothermalkondensation von Dicyandiamid/Melamin in einer eutektischen Salzschnmelze (z. B. KCl-LiCl , KBr-LiBr und $\text{LiCl-H}_2\text{O-KCl-NaCl}$) wird die aus 2D-Netzwerken aufgebaute $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Schichtstruktur als Einlagerungsverbindung mit Halogeniden erhalten.^[7b,65,66] Bojdys et al. synthetisierten kristallines $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 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 Salzsäure aus Lithiumchlorid und Kaliumchlorid als Lösungsmittel.^[7a] Eine Strukturbestimmung ergab, dass das Produkt (*P6-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-Salzsäure 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 Kokatalysatoren, 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 Salzsäureverfahren hergestellt wurde. Diese Phase war ein effizienter Polymerphotokatalysator für die solare Wasserstoffherzeugung 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Dünnschichten 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. Bojdy 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 Einschrittsynthese von kristallinen PTI-Nanoblättern durch Exfoliation in Wasser ohne Additive, giftige Lösungsmittel und ohne vorgeschalteten Einlagerungsschritt (Abbildung 11).^[69] Es ist bemerkenswert, dass die einfache Exfo-

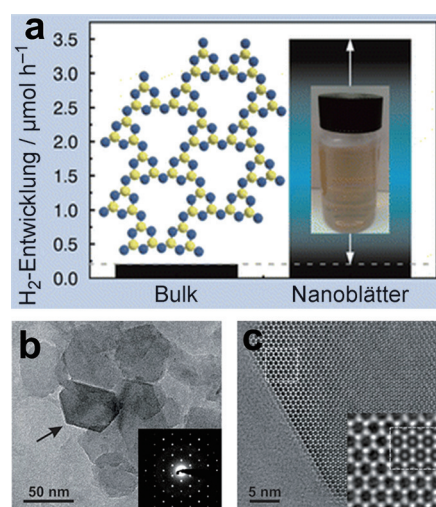


Abbildung 11. a) Aktivität für die photokatalytische H_2 -Erzeugung von Pt/PTI-Nanoblättern und Pt/Bulkmaterial-PTI. Der Einsetz zeigt die idealisierte PTI-Struktur (Lithium/Chlorid-Einlagerungen sind der Deutlichkeit halber weggelassen) und ein Foto einer PTI-Nanoblatt-Suspensionsflüssigkeit. b) TEM-Bild der exfoliierten 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.

liation 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 Salzsäure kann die Photoaktivität für die H_2 -Erzeugung über die Steuerung der Dotierstoffmenge und der Anordnung der Dotierstoffe drastisch verstärkt werden. In einer einstufigen Ionothermal-synthese mit 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin

als Dotiermittel erhielten Lotsch et al. 2D- C_3N_4 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- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ auf Triazinbasis wurde eine beträchtliche H_2 -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 Ionothermal-synthese verwendeten, sind ihre $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Materialien normalerweise amorph.^[70] Demzufolge werden neue Strategien für die rationale Herstellung von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalysatoren gebraucht, die eine bessere Kristallinität und photokatalytische Effizienz liefern können.

Kristallines $\text{g-C}_3\text{N}_4$ auf Triazinbasis wurde von Bhunia et al. hergestellt, indem sie die supramolekulare Aggregation und die Polykondensation in einer Salzschnmelze 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 H_2 -Erzeugung bei einer Quantenausbeute von etwa 7 % bei 420 nm.^[71] Der zweistufige, aus supramolekularer Aggregation und Polykondensation in der Salzschnmelze bestehende Umordnungsprozess und die Anpassung mit einem chemisch kompatiblen Dotiermittel stellen einen interessanten Ansatz für das rationale Design von photoaktivem kristallinem $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mithilfe unterschiedlicher kostengünstiger Vorstufen dar.^[71]

Aus der Ionothermal-kondensation in einer eutektischen Salzschnmelze können $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -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 Salzschnmelze mit dem Nanostruktur-Engineering eröffnet einen praktikablen Weg für die Synthese von hocheffizientem $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Die zahlreichen verfügbaren organischen und anorganischen Dotiermittel ermöglichen ein rationales Design von sehr unterschiedlichen $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Strukturen auf Triazinbasis mit modifizierten Funktionen.^[70] Die leichte Veränderbarkeit seiner Kristallinität sowie seine strukturellen und elektronischen Eigenschaften machen das $\text{g-C}_3\text{N}_4$ zu einem vielseitigen Kandidaten für die Sonnenenergieumwandlung.^[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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ zu verbessern.^[72] Heterostrukturierte Komposit-Photokatalysatoren auf der Grundlage von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Materialien enthalten neben $\text{g-C}_3\text{N}_4$ zusätzlich entweder einen anorganischen Halbleiter mit breiter Bandlücke oder einen anorganischen Halbleiter mit

schmäler Bandlücke oder Kohlenstoff oder ein Polymer, oder sie sind ternäre Heterostrukturen auf $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Basis.

Zuerst erörtern wir Komposit-Katalysatoren, die aus einem anorganischen Halbleiter mit breiter Bandlücke und $\text{g-C}_3\text{N}_4$ aufgebaut sind. Der Kern-Schale-Photokatalysator $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiPO}_4$ zeigt beispielsweise unter UV-Bestrahlung eine höhere photokatalytische Aktivität als P25 (TiO_2) und BiPO_4 .^[72] Ein Konzept für die Trennung und den Transport der photogenerierten Elektron-Loch-Paare an der $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiPO}_4$ -Grenzfläche ist vorgeschlagen worden.^[72] Demzufolge wird das BiPO_4 durch UV-Licht angeregt, und es entstehen Elektron-Loch-Paare. Anschließend wandern die auf dem BiPO_4 photogenerierten Löcher zum $\text{g-C}_3\text{N}_4$, weil das Valenzband des BiPO_4 tiefer liegt als das HOMO des $\text{g-C}_3\text{N}_4$. 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sowie einem anorganischen Halbleiter mit schmaler Bandlücke bestehen. Die Aktivität des Komposit-Photokatalysators $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TaON}$ beim photochemischen Abbau von Rhodamin B ist höher als die von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ und TaON als Einzelphasen,^[73] und es wurde ein Schema für die Trennung und den Transport der Elektronen und Löcher auf dem $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TaON}$ -Komposit vorgeschlagen.^[73] Nach diesem können die Elektronen auf den $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Oberflächen durch die genau definierte Grenzfläche hindurch leicht zum TaON wandern, weil das Leitungsband-Kantenpotential des $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (-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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Oberfläche. Die Elektron-Loch-Rekombination wird dadurch weniger wahrscheinlich, und die photokatalytische Aktivität wird gefördert.^[73] Desweiteren wurden $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Heteroübergänge hergestellt, indem man $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mit einer wässrigen $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Lösung imprägnierte, bevor es bei 350°C mit H_2S -Gas sulfidiert wurde (Abbildung 12 a).^[74a] Diese gestapelten $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Übergänge ergaben aufgrund ihrer großen Kontaktfläche, effizienten Lichtabsorption und raschen Ladungstrennung eine wesentliche Verstärkung der photokatalytischen Aktivitäten für die H_2 -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 H_2 -Erzeugung mit sichtbarem Licht möglich sind.^[74]

Die Komposite einer dritten Gruppe bestehen aus Kohlenstoff und $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Yu et al. berichteten über die photokatalytischen Aktivität von Graphen/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Kompositen für die H_2 -Erzeugung.^[75] Der Einbau von Graphenblättern, die als elektronenleitende Kanäle dienen, kann den Elektronentransfer unterstützen und die photokatalytische Aktivität

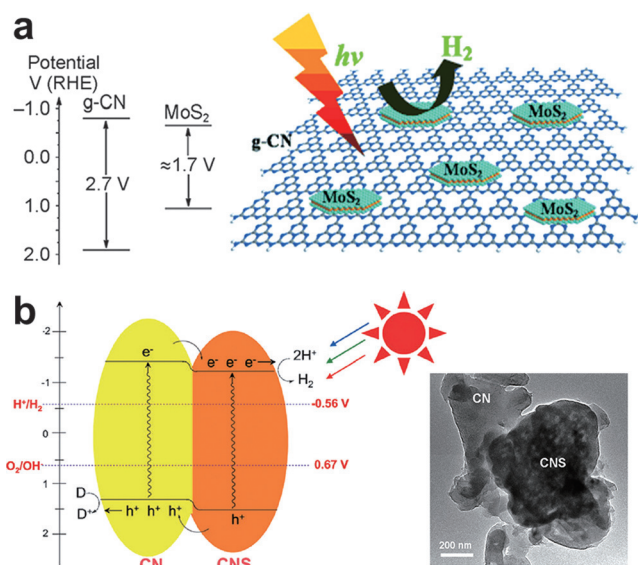


Abbildung 12. a) Idealisiertes Strukturmodell mit gestapelten MoS₂/g-C₃N₄-Übergängen für die Wasserstoffherzeugung und Bandenergie diagramme für g-C₃N₄ und dünnes MoS₂. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [74a], Copyright 2013, Wiley-VCH. b) Der organische Heteroübergang CN/CNS sowie typische TEM-Bilder 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 Kompositstyp 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 isotypen 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 Methyleneblau 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 Umwelthanwendungen.

7. Anwendungen von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 (H_2 und O_2 können im Idealverhältnis von 2:1 erzeugt werden) mit sichtbarem Licht, an denen $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sowie zwei verschiedene Metalloxide, BiVO_4 und WO_3 , beteiligt sind.^[79] Beim Photosystem für die Umwandlung von CO_2 in CO diente das $\text{g-C}_3\text{N}_4$ als Aktivierungsmittel von CO_2 sowie als Photokatalysator, und der Cobaltbipyridin-Komplex $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ diente als Redoxvermittler. Die Quantenausbeute betrug 0,25 % bei 420 nm.^[80b] Für die Umwandlung von CO_2 in Ameisensäure mit einer Quantenausbeute von 2 % verankerten Maeda et al. Rutheniumkomplexe auf der Oberfläche von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalysatoren.^[80c,d] Yu und Mitarbeiter demonstrierten, dass $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Materialien in Wasser bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht.^[82] Materialien auf der Basis von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -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 Photokatalysa-

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 Ladungsrekombination aufweist. Mögliche photokatalytische Anwendungen werden außerdem von der schlechten Kristallinität des polymeren $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sowie von zahlreichen Oberflächendefekten eingeschränkt.

Für die Verbesserung der photokatalytischen Leistung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ist daher die Entwicklung von Synthesemethoden und physikochemischen Strategien erforderlich, die die Herstellung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Phasen mit einer optimierten elektronischen Struktur, Nanostruktur, Kristallstruktur und Heterostruktur ermöglichen. Erstens ist das Dotieren, d.h. der Einbau von Verunreinigungen in das $g\text{-C}_3\text{N}_4$, eine effektive Methode, um die Redoxpotentiale der Ladungsträger anzupassen und die Lichtabsorption zu erhöhen. Durch eine Copolymerisation, bei der aromatische Gruppen auf der $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Zweitens wurden zahlreiche nanostrukturierte $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Materialien mit diversen Synthesemethoden wie Exfoliationsverfahren, Hart- und Weichtemplatverfahren, Solvothermaltechnik oder durch supramolekulare Vororganisation erzeugt. Im allgemeinen zeigt nanostrukturiertes $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ drittens durch eine Anpassung der $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Kristallstruktur mittels Polykondensation in einer Salzsäuremelze erhöhen. Schließlich ist auch der Aufbau von Heterostruktur-Photokatalysatoren, bei denen das $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Struktur auf unterschiedlichen Ebenen könnten die photokatalytischen Anwendungen von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ somit auf rationalem Weg wesentlich erweitert werden.

Obwohl wesentliche Anstrengungen zur Anpassung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Materialien und zur Optimierung ihrer photokatalytischen Aktivität bereits unternommen worden sind, ist das volle Potenzial der $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Materialien noch lange nicht ausgeschöpft. Die größten Herausforderungen betreffen 1) die Synthese von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Photokatalysatoren der 600-nm-Klasse mit einer Bandlücke von 1.8–2.0 eV (was einer Lichtabsorption bei etwa 600–700 nm entspricht)^[9] sowie mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit und 2) die Steuerung der Oberflächenkinetik auf $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ für die nachhaltige Katalyse, die Sonnenenergieumwandlung 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. Bojds, J. O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8177–8182; b) E. Wirnhier, M. Döbbling, 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. Schlögl, 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. Cazzelles, 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. Krashenninnikov, 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. Viridi, 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