

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ làm xúc tác quang hóa phân hủy xanh methylen trong vùng ánh sáng khả kiến

Synthesis of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ material for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue

Đặng Thị Ngọc Hoa^{1,2,*}, Nguyễn Thị Thanh Tú³

¹Trường Đại học Y dược Huế, Đại học Huế

²Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

³Trường Đại học Văn Lang, thành phố Hồ Chí Minh

*Email: dangthingochoa@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 10/7/2020

Accepted: 20/9/2020

Keywords:

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$,
methylene blue,
visible light
photocatalyst.

ABSTRACT

In this study, an efficient strategy for the synthesis of solvent titanium dioxide and titanium dioxide/graphitic carbon nitride ($\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$) heterostructure photocatalyst was applied to fabricate a kind of visible-light-driven photocatalyst. The obtained samples were characterised by means of X-ray diffraction, infrared spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy and photoluminescence. The heterostructure shows higher absorption edge towards harvesting more solar energy compared with pure TiO_2 and pure $\text{g-C}_3\text{N}_4$ respectively. The photocatalytic behaviour under visible light and kinetics of the $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst via methylene blue degradation were addressed. The results showed that the introduction of solvent titanium dioxide into $\text{g-C}_3\text{N}_4$ enhanced the photocatalytic activity in the visible light region. $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ is potential visible light driven photocatalyst for the organic substances degradation in aqueous solutions.

Giới thiệu chung

Hiện nay, toàn thế giới nói chung và con người nói riêng đều đối mặt với những thách thức về môi trường. Vấn đề ô nhiễm môi trường ngày càng nghiêm trọng bởi các chất hóa học, nhất là các chất hữu cơ khó phân hủy. Giải quyết các vấn đề trên là một vấn đề hết sức cấp thiết.

Các biện pháp công nghệ như quá trình oxy hóa – khử kết hợp, lọc khí, hấp phụ là cấp thiết. Từ đó, người ta bắt đầu quan tâm đến vật liệu bán dẫn có vai trò xúc tác quang là Titandioxide – TiO_2 . Đây là một loại vật liệu mang nhiều ưu điểm, đặc biệt là thân thiện với môi

trường, bền nhiệt, bền hóa,... Tinh thể TiO_2 có nhiều dạng thù hình trong đó có 3 dạng thù hình chính là: rutile, anatase, brookite [1]. Anatase có độ kém bền nhiệt hơn pha rutile, ở nhiệt độ 915°C sẽ chuyển sang pha rutile. Dạng rutile có độ đặc khít lớn, nên khả năng chịu nhiệt cao. Rutile là dạng phổ biến nhất của TiO_2 . Tuy nhiên, dạng anatase thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn. Tất cả các dạng tinh thể đó của TiO_2 tồn tại trong tự nhiên như là các khoáng, nhưng chỉ có rutile và anatase ở dạng đơn tinh thể là được tổng hợp ở nhiệt độ thấp. Hai pha này cũng được sử dụng trong thực tế làm chất màu, chất độn, chất xúc tác... TiO_2 trở về mặt hoá học, đặc biệt là dạng đã nung. TiO_2 tan

không đáng kể trong dung dịch kiềm, không phản ứng với dung dịch kiềm, amoniac, các axit hữu cơ, vô cơ. TiO_2 bị phân huỷ ở 2000°C và phản ứng với oxit kim loại, hợp chất cacbonat ở nhiệt độ cao [2].

TiO_2 có một số hạn chế như năng lượng vùng cấm rộng và e^- quang sinh dễ tái kết hợp với lỗ trống quang sinh. Vì thế, TiO_2 chỉ thể hiện tính quang xúc tác khi được kích thích bởi bức xạ tử ngoại nhưng phần này chiếm rất nhỏ ($< 5\%$) năng lượng bức xạ mặt trời. Chính vì vậy, để vật liệu TiO_2 có hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến, các trạng thái pha tạp kim loại hoặc phi kim thường được tạo ra giữa vùng hóa trị và vùng dẫn [3]. Vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$ là một loại vật liệu thuộc nhóm C_3N_4 có cấu trúc tương tự graphite [4]. Vật liệu này có năng lượng vùng cấm bé, có khả năng dẫn điện và độ bền cơ học cao nên là chất làm nền lý tưởng để tạo ra các composite có khả năng ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác [5].

Tuy nhiên, các tiền chất của TiO_2 rất dễ bị thủy phân trong môi trường ẩm nên việc tạo ra các composite có sự phân tán cao của TiO_2 là rất khó [6]. Vì vậy, chúng tôi chọn đề tài: "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ làm xúc tác quang hóa phân hủy xanh methylen trong vùng ánh sáng khả kiến".

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu TiO_2 hòa tan được thực hiện bằng phương pháp thủy nhiệt với sự hỗ trợ của máy siêu âm: Phân tán 0,25 g bột TiO_2 thương mại vào 12,5 mL dung dịch NaOH 10 M, đem siêu âm khoảng 15 phút để bột TiO_2 dễ phân tán. Sau đó, chuyển toàn bộ dung dịch vào bình teflon rồi đem đi xử lý thủy nhiệt trong tủ sấy ở 130°C trong 10 giờ. Sau khi làm mát ở nhiệt độ phòng, đem ly tâm và rửa dung dịch được tách ra bằng nước cất và dung dịch HCl 0,1M, sản phẩm sau đó được sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong 2 giờ. Sản phẩm được hòa tan bằng dung dịch H_2O_2 ở 90°C dưới máy khuấy từ trong 1 giờ thu được dung dịch TiO_2 hòa tan có màu vàng đồng nhất (có thể ổn định dung dịch ở nhiệt độ thấp hơn 10°C). Sản phẩm thu được là dung dịch phức titanium hòa tan [7-10].

Ở giai đoạn cho phản ứng với H_2O_2 , để có dung dịch màu vàng đồng nhất, chúng tôi tiến hành khảo sát tỷ lệ thể tích của H_2O_2 . Tỷ lệ thể tích lần lượt là 20 mL (ký hiệu P1), 25 mL (ký hiệu P2) và 30 mL (ký hiệu P3).

Tổng hợp vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$ từ melamin ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$): Cân 5 g bột $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ nghiền mịn bằng cối mã nã. Sau đó, cho mẫu vào cốc sứ, nung ở 500°C trong 4 giờ. Để nguội đến nhiệt độ phòng, nghiền mịn thu được sản phẩm [11].

Tổng hợp $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$: Phân tán dung dịch phức titanium và bột melamin bằng nước và siêu âm trong 2 giờ, sau đó khuấy gia nhiệt và nung ở 500°C trong 4 giờ. Để nguội đến nhiệt độ phòng, nghiền mịn thu được sản phẩm. Tổng hợp mẫu vật liệu $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ để tìm ra mẫu có xúc tác tối ưu nhất với các tỷ lệ khác nhau bằng cách thay đổi thể tích của phức titanium hòa tan lần lượt là 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL.

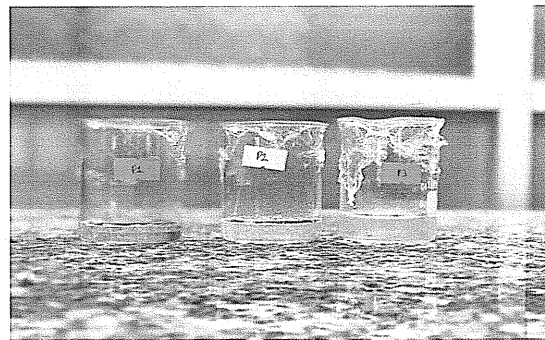
Thử hoạt tính xúc tác quang của tổ hợp $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$: Hoạt tính xúc tác quang được đánh giá dựa trên khả năng phân hủy của xanh methylen dưới tác dụng của đèn halogen. Cân 0,1 g $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ vào cốc, dùng giấy bóng bọc kín cốc, khuấy từ trong 30 phút (giai đoạn khuấy trong bóng tối) để cho quá trình hấp phụ cân bằng, sau đó khuấy từ dưới điều kiện chiếu sáng bởi đèn halogen trong 1 giờ. Lấy dung dịch ly tâm để loại bỏ xúc tác, tách phần dung dịch đo độ hấp thụ quang ở bước sóng cực đại 670 nm.

Phương pháp đặc trưng vật liệu: phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) giảm nhiễu xạ tia X được ghi bởi một nhiễu xạ kế D8 Advance Bruker, Đức với một nguồn bức xạ Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), công suất 40 KV, 40 mA. Phương pháp phổ hồng ngoại IR được thực hiện trên máy Nicolet IS 10. Phương pháp đo phổ huỳnh quang (PL) thực hiện trên máy FL3C – 22, Horiba, Mỹ. Phương pháp đo phổ khuếch tán phản xạ tử ngoại-khả kiến (DRS) được đo trên máy Jasco V670, Nhật trong vùng $\lambda = 200 - 800 \text{ nm}$. Phương pháp trắc quang (UV-VIS) tiến hành trên máy Lambda 25 Spectrophotometer – Perkin Elmer, Nhật.

Kết quả và thảo luận

Tổng hợp TiO_2 hòa tan

Kết quả tổng hợp TiO_2 hòa tan được trình bày ở hình 1.



Hình 1: Các dung dịch phức TiO_2 hòa tan theo thể tích H_2O_2

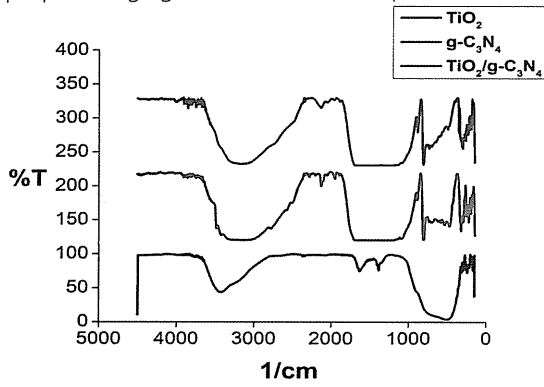
Để thu được dung dịch màu vàng đồng nhất, chúng tôi tiến hành khảo sát tỷ lệ thể tích của H_2O_2 cần cho vào phản ứng. Với thể tích dưới 20 mL và trên 30 mL,

dung dịch có màu vàng rất nhạt và không hòa tan hết TiO_2 . Vì vậy, chúng tôi chọn khảo sát thể tích của H_2O_2 bắt đầu từ 20 mL. Trong các tỷ lệ thể tích khảo sát, thể tích 30 mL (P3) cho dung dịch màu vàng đậm, trong suốt nhất và TiO_2 hòa tan hoàn toàn. Trong khi đó, các mẫu P1, P2 vẫn còn bột TiO_2 . Chính vì vậy, chúng tôi chọn thể tích của H_2O_2 cần cho vào phản ứng là 30 mL cho các khảo sát tiếp theo.

Một số đặc trưng của vật liệu

Giải đồ phổ hồng ngoại của vật liệu TiO_2 , $g-C_3N_4$ và $TiO_2/g-C_3N_4$

Sản phẩm TiO_2 , $g-C_3N_4$ và $TiO_2/g-C_3N_4$ được đánh giá qua phổ hồng ngoại (IR) thu được kết quả ở hình 2.



Hình 2: Phổ IR của các vật liệu TiO_2 , $g-C_3N_4$ và $TiO_2/g-C_3N_4$

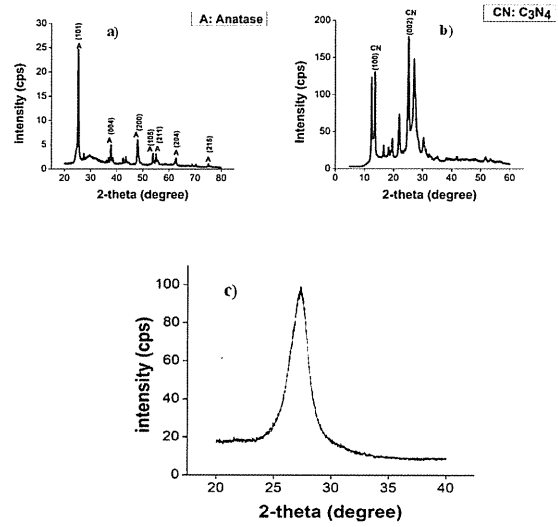
Từ hình 2, ta thấy ở giải đồ phổ IR của vật liệu TiO_2 xuất hiện liên kết O-H dao động hóa trị ở $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ (cao nhất tại 3420 cm^{-1}) và dao động biến dạng ở $1630-1600\text{ cm}^{-1}$ (cao nhất tại 1626 cm^{-1}) và thể hiện dải hấp thụ ở $800 - 500\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của liên kết Ti-O [12,13].

Giải đồ phổ IR của vật liệu $g-C_3N_4$ ta dễ dàng nhận thấy có số sóng 806 cm^{-1} nhọn mạnh là mode dao động của các đơn vị triazine, vùng $1245 - 1650\text{ cm}^{-1}$ đó là dấu hiệu của liên kết C-N của vòng dị thể và 3142 cm^{-1} dao động biểu hiện liên kết N-H đặc trưng cho $g-C_3N_4$ [12,13].

Giải đồ phổ IR của vật liệu $g-C_3N_4$ đều thấy xuất hiện các peak có số sóng 808 cm^{-1} , vùng $1250 - 1650\text{ cm}^{-1}$ và số sóng 3176 cm^{-1} minh chứng mạnh mẽ cho sự có mặt của $g-C_3N_4$ trong vật liệu. Bên cạnh đó, xuất hiện peak tại số sóng tại 650 cm^{-1} là tín hiệu của liên kết Ti-O. Nhìn chung, kết quả phổ IR đã chứng minh được sự có mặt của TiO_2 và $g-C_3N_4$ trong vật liệu $TiO_2/g-C_3N_4$.

Giải đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu TiO_2 , $g-C_3N_4$ và $TiO_2/g-C_3N_4$

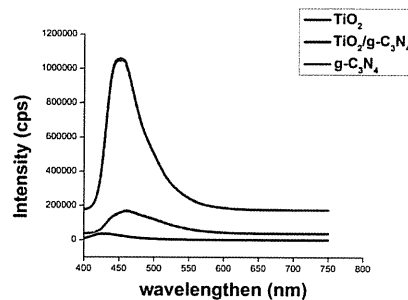
Kết quả đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của TiO_2 , $g-C_3N_4$ và $TiO_2/g-C_3N_4$ được trình bày trong hình 3.



Hình 3: Giải đồ XRD của các vật liệu: a) TiO_2 ; b) $g-C_3N_4$ và c) $TiO_2/g-C_3N_4$

Kết quả nhiễu xạ tia X trong hình 3a) cho thấy rằng peak thứ nhất có cường độ mạnh ở $2\theta = 27^\circ$ tương ứng với mặt (101) và có các peak tiếp theo ở $2\theta = 37^\circ, 48^\circ, 53^\circ, 55^\circ, 62^\circ$ và 75° tương ứng với các mặt đặc trưng của TiO_2 dạng Anatase (JCPDS No. 21-1272). Hình 3b) cho thấy có hai peak có cường độ mạnh ở $2\theta = 13^\circ$ và $2\theta = 27^\circ$ tương ứng với mặt (100) và (002) của $g-C_3N_4$. Hình 3c) cho thấy trong phổ biểu diễn một peak có cường độ mạnh ở $2\theta = 27,3^\circ$ và peak đặc trưng của TiO_2 ở cường độ nhỏ $2\theta = 37,7^\circ$ nhưng do gần với peak đặc trưng của $g-C_3N_4$ nên trên phổ có thể bị che [14], [15]. Như vậy kết quả giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy các peak nhiễu xạ được quan sát rõ, định nhiễu xạ sắc nét và cường độ nhiễu xạ khá cao đặc biệt ở vật liệu $TiO_2/g-C_3N_4$. Chứng tỏ vật liệu $TiO_2/g-C_3N_4$ có độ kết tinh cao.

Phân tích phổ huỳnh quang (PL)

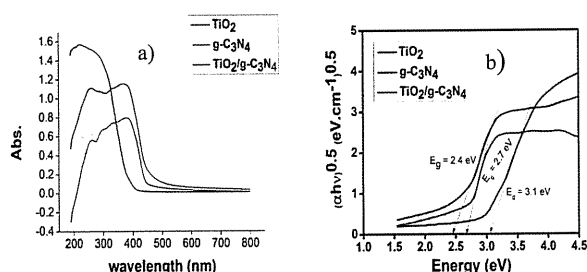


Hình 4: Phổ huỳnh quang của các vật liệu TiO_2 , $g-C_3N_4$ và $TiO_2/g-C_3N_4$

Tính chất huỳnh quang của ba mẫu vật liệu TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ được nghiên cứu bằng phân tích phổ quang phát xạ, được thể hiện trong giản đồ ở hình 4. Dựa vào giản đồ ta thấy, phổ huỳnh quang của TiO_2 xuất hiện peak ở bước sóng 430 nm và phổ huỳnh quang của $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ xuất hiện ở khoảng 460 nm đều thuộc vùng ánh sáng khả kiến [16]. Ở đây, cường độ peak của mẫu giảm dần từ $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 cho thấy có sự nhảy chuyển dịch điện tử xảy ra chậm, đặc biệt vật liệu TiO_2 với kích thước nhỏ nhất trong ba vật liệu có hiệu ứng bẫy lượng tử nên sự tái kết hợp giữa điện tử và lỗ trống quang sinh chậm nên cường độ huỳnh quang thấp nhất. Như vậy mẫu vật liệu $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ tổng hợp có thể có hoạt tính xúc tác quang.

Phân tích phổ khuếch tán phản xạ tử ngoại-khả kiến (DRS)

Để đặc trưng tính chất quang và nghiên cứu năng lượng vùng cấm của ba mẫu vật liệu TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ chúng tôi đo phổ UV-Vis rắn, kết quả được thể hiện ở hình 5.



Hình 5: a) Phổ UV-Vis rắn của các mẫu vật liệu; b) Đồ thị năng lượng vùng cấm theo phương trình Tauc

Kết quả ở hình 5a) cho thấy các peak cực đại của ba mẫu vật liệu TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nằm trong vùng ánh sáng tử ngoại gần cụ thể lần lượt bằng 222 nm, 383 nm và 370 nm [17].

Dựa vào hình 5b), ta thấy có 3 tiếp tuyến theo phương trình Tauc lần lượt là: $E_{g1} = 3,1 \text{ eV}$, $E_{g2} = 2,7 \text{ eV}$, $E_{g3} = 2,4 \text{ eV}$. Từ đó ta có kết quả năng lượng vùng cấm của các mẫu vật được trình bày ở bảng 1.

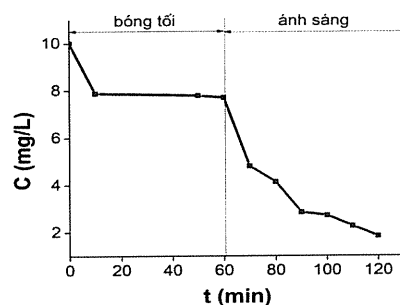
Bảng 1: Năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu

STT	Mẫu	Bước sóng (nm)	E_g (eV)
1	TiO_2	396	3,1
2	$\text{g-C}_3\text{N}_4$	458	2,7
3	$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	508	2,4

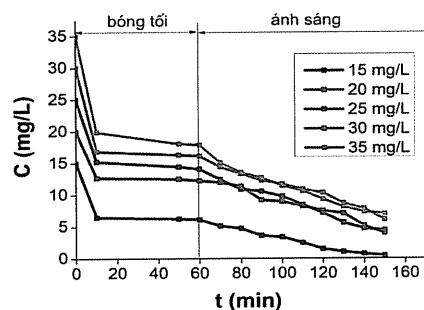
Theo các tài liệu đã công bố, năng lượng vùng cấm của TiO_2 dạng rutile là $E_g = 3,0 \text{ eV}$ và dạng Anatase là $E_g = 3,2 \text{ eV}$ nên chỉ hấp thụ UV < 400 nm. Do đó, khả năng xúc tác quang của TiO_2 cũng bị hạn chế và giải pháp là đưa kim loại hoặc phi kim vào để mở rộng khả năng xúc tác quang. Qua kết quả phân tích, mẫu vật liệu $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ có năng lượng vùng cấm thấp hơn năng lượng vùng cấm của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ có $E_g = 2,7 \text{ eV}$. Điều này sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho sự kích thích electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn để thực hiện cơ chế xúc tác, làm cho khả năng xúc tác quang cao hơn của mẫu vật liệu TiO_2 . Vì vậy, chúng tôi chọn vật liệu $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ cho khảo sát xúc tác quang.

Khả năng xúc tác quang phân hủy xanh methylene (MB) của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Phổ UV-vis của sản phẩm phân hủy MB dưới ánh sáng đèn sợi đốt theo thời gian phản ứng (hình 6), có cực đại hấp phụ ở 670 nm, điều này liên quan đến sự chuyển dịch điện tử $\pi - \pi^*$ trong cấu trúc MB, do vậy mà cường độ màu giảm dần theo thời gian.



Hình 6: Biểu đồ thể hiện sự ảnh hưởng của thời gian đến sự phân hủy MB của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ trong bóng tối và trong ánh sáng



Hình 7: Động học quang xúc tác của sự phân hủy MB trên chất xúc tác $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ trong bóng tối và dưới ánh sáng

Khi không chiếu ánh sáng, trong 10 phút đầu thì sự hấp phụ MB giảm làm nồng độ giảm từ 10 mg/L xuống 7,89 mg/L, giai đoạn sau đó thì dung dịch có

giảm sự phân hủy nhưng không đáng kể hay giai đoạn hấp phụ đạt cân bằng. Khi chiếu ánh sáng từ phút 60 đến 120 phút, sự phân hủy MB giảm mạnh và làm nồng độ của dung dịch giảm xuống còn 1,83 mg/L chứng tỏ rằng vật liệu $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hấp phụ tốt và có khả năng xúc tác quang hóa cao.

Động học quang xúc tác của sự phân hủy MB trên chất xúc tác $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ dưới ánh sáng đèn sợi đốt cũng được chúng tôi thực hiện.

Động học hấp phụ và phân hủy quang hóa được trình bày ở hình 7. Kết quả phân hủy MB trên xúc tác $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ cho thấy hầu hết các nồng độ khảo sát ở giai đoạn hấp phụ đều đạt cân bằng hấp phụ bão hòa từ 50 đến 60 phút. Khi chiếu ánh sáng đến 150 phút thì nồng độ dung dịch MB giảm xuống còn lại 0,45 mg/L; 3,96 mg/L; 4,41 mg/L; 6,1 mg/L và 7 mg/L ứng với các nồng độ ban đầu là: 15 mg/L; 20 mg/L; 25 mg/L; 30 mg/L và 35 mg/L. Như vậy kết quả cho thấy, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ có hoạt tính xúc tác quang hóa dưới ánh sáng mặt trời.

Bảng 2: Hằng số tốc độ ở các giá trị nồng độ đầu khác nhau của MB

C_0 (ppm)	k (min^{-1})	R^2	p
15	0.029	0.951	< 0.001
20	0.012	0.918	< 0.001
25	0.013	0.968	< 0.001
30	0.009	0.952	< 0.001
35	0.010	0.992	< 0.001

Các đường thẳng tương quan giữa $\ln(C_t/C_0)$ và thời gian t có hệ số xác định R^2 cao (0.918 - 0.992) và phân tích hồi quy tuyến tính cho thấy sự tương quan tuyến tính này được chấp nhận về mặt thống kê ($p < 0.05$). Như vậy, phản ứng phân hủy quang hóa MB tuân theo mô hình động học bậc nhất Langmuir – Hinshelwood. Hằng số tốc độ k gần như giảm theo chiều tăng nồng độ đầu MB. Sự giảm này chứng tỏ cho rằng liên quan đến sự hình thành sản phẩm trung gian hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác làm giảm khả năng phân hủy quang hóa MB dẫn đến ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng.

Kết luận

Chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp được vật liệu TiO_2 hòa tan bằng phương pháp thủy nhiệt, tổng hợp được vật liệu $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Các sản phẩm TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ được đặc trưng bằng các phương pháp phổ hồng ngoại IR, giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ huỳnh

quang và phổ UV-Vis rắn có năng lượng vùng cấm thấp của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Chúng tôi cũng đã nghiên cứu ứng dụng được khả năng xúc tác quang phân hủy xanh methylene trên $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ trong vùng ánh sáng khả kiến.

Tài liệu tham khảo

- Gupta S.M., Tripathi M, Chinese Science Bulletin, 56 (2011) 1639–1657. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>
- A. Kafizas, X. Wang, S.R. Pendlebury, P. Barnes, M. Ling, C. Sotelo-Vazquez, R. Quesada-Cabrera, C. Li, I.P. Parkin, J.R. Durrant, The Journal of Physical Chemistry A 120 (2016) 715–723. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b11567>
- Li, K.; Gao S. M.; Wang Q. Y.; Xu H.; Wang Z.Y.; Huang B. B.; Dai Y., Lu J., ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (2015) 9023–9030. <https://doi.org/10.1021/am508505n>
- David M. Teter, Russell J. Hemley, Low-Compressibility Carbon Nitrides, Science, 271 (1996) 53–55. <https://doi.org/10.1126/science.271.5245.53>
- Michael Janus Bojdzys aus Grudziadz (2009). On new allotropes and nanostructures of carbon nitrides, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam. <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2010/4123/> URN urn:nbn:de:kobv:517-opus-41236 <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-41236>.
- D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, Journal of Materials Chemistry 14 (2004) 3370. <https://doi.org/10.1039/B406378C>
- X. Chen, S. Cao, X. Weng, H. Wang, Z. Wu, Catalysis Communications 26 (2012) 178. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.05.019>
- A.A. Farghali, A.H. Zaki, M.H. Khedr, International Journal of Advanced Research, 2 (2014) 285–291.
- T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Advanced Materials 11 (1999) 1307–1311. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199910\)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199910)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H)
- Yu J., Yu H., Materials Chemistry and Physics, 100 (2006) 507–512. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.02.002>
- Z. Jin, Q. Zhang, S. Yuan, T. Ohno, RSC Advances, 5 (2015) 4026–4029. <https://doi.org/10.1039/C4RA13355B>
- Song, X.; Hu, Y.; Zheng, M.; Wei, C., Appl. Catal. B-Environ, 182 (2016) 587–597. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.007>
- Jiang, Y.; Li, F.; Liu, Y.; Hong, Y.; Liu, P.; Ni, L., J. Ind. Eng. Chem, 41 (2016) 130–140. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.013>
- Sheng, Y.; Wei, Z.; Miao, H.; Yao, W.; Li, H.; Zhu, Y., Chem. Eng. J., 370 (2019) 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.197>

15. Wei, K.; Li, K.; Yan, L.; Luo, S.; Guo, H.; Dai, Y.; Luo, X., *Appl. Catal. B-Environ*, 222 (2018) 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.070>.
16. Wei, Z.; Liang, F.; Liu, Y.; Luo, W.; Wang, J.; Yao, W.; Zhu, Y., *Appl. Catal. B-Environ.*, 201 (2017) 600–606. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.003>
17. Jiang, G.; Yang, X.; Wu, Y.; Li, Z.; Han, Y.; Shen, X. *Mol. Catal*, 432 (2017) 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.026>.