

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.10.008

$g-C_3N_4$ 基光催化剂的改性制备及在废水处理中的应用

苏荣军¹, 姜 灏¹, 魏 澜¹, 王俊豪¹, 赵志晨¹, 朱相成²,
张广山³

(1. 哈尔滨商业大学 食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150076; 2. 安徽大学 经济学院,
安徽 合肥 230601; 3. 青岛农业大学 资源与环境学院, 山东 青岛 266109)

摘 要: 石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是具有二维层状结构的无金属半导体材料,以低成本富氮材料为前驱体就可制得。 $g-C_3N_4$ 具有合适的禁带宽度、良好的热稳定性和化学稳定性以及绿色环保无污染等优点,被广泛应用于产氢、降解有机染料及 CO_2 的还原等领域,因此在光催化领域有着诱人的应用前景。但纯 $g-C_3N_4$ 比表面积小、光生载流子易复合,使其光催化性能受到一定的影响,所以需要不同的制备及改性方法来提高其光催化性能。归纳了 $g-C_3N_4$ 的制备及改性方法,综述了近年来 $g-C_3N_4$ 在印染、抗生素、重金属和农药等生产废水处理中的应用,并对 $g-C_3N_4$ 今后在合成、改性方面的研究进行了展望。

关键词: 石墨相氮化碳; 废水处理; 光催化剂

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)10-0055-07

Preparation and Modification of $g-C_3N_4$ -based Photocatalyst and Its Application in Wastewater Treatment

SU Rong-jun¹, JIANG Hao¹, WEI Lan¹, WANG Jun-hao¹, ZHAO Zhi-chen¹,
ZHU Xiang-cheng², ZHANG Guang-shan³

(1. School of Food Engineering, Harbin Commerce University, Harbin 150076, China; 2. Economics School, Anhui University, Hefei 230601, China; 3. College of Resource and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Graphite phase carbon nitride ($g-C_3N_4$) is a metal-free semiconductor material with two-dimensional layered structure, which can be prepared by using low-cost nitrogen-rich materials as precursors. It has the advantages of suitable band gap width, good thermal, chemical stability, environment-friendly and pollution-free. It is widely used in hydrogen production, degradation of organic dyes and CO_2 reduction and other fields, leading to an attractive application prospect in the field of photocatalysis. However, the photocatalytic performance of pure $g-C_3N_4$ is limited by its small specific surface area and the easy recombination of photogenerated carriers on its surface. Therefore, different preparation and modification methods are needed to improve its photocatalytic performance. The

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(51678185); 青岛农业大学高层次人才科研项目(6651120004); 合肥市高科技风险投资有限公司资助项目(HSDHX202110181); 黑龙江冰众环保科技有限公司资助项目(HSDHX202110051)

通信作者: 张广山 E-mail: gszhanghit@gmail.com

preparation and modification methods of $g-C_3N_4$ were summarized. The application of $g-C_3N_4$ on various industrial wastewater from printing and dyeing, antibiotics, heavy metals and pesticides in recent years was reviewed. The future research on the synthesis and modification of $g-C_3N_4$ was prospected.

Key words: graphite phase carbon nitride($g-C_3N_4$); wastewater treatment; photocatalysis

与传统污(废)水处理方法相比,光催化降解技术具有无毒、高效、成本低等优点,已成为处理废水中污染物的一种新型高效方法。氮化碳作为一种绿色光催化剂受到广泛关注。氮化碳具有 $\alpha-C_3N_4$ 、 $\beta-C_3N_4$ 、立方 C_3N_4 、类立方 C_3N_4 、石墨相氮化碳 $g-C_3N_4$ 五种结构,其中 $g-C_3N_4$ 构型最为稳定,具有较高的化学稳定性和热稳定性,它的带隙能适中,为2.7 eV (460 nm),可捕获可见光。此外, $g-C_3N_4$ 的合成方法既便宜又方便,而其独特的离域共轭结构,使其具有很高的电子导电性。

目前, $g-C_3N_4$ 结构已被开发出许多潜在的应用能力,其中大多数都涉及催化作用,如有机物的氧化、电催化、光降解和太阳能水裂解。此外,也有 $g-C_3N_4$ 用于传感的报道,例如葡萄糖或金属离子。其中光催化是最重要的应用之一,特别是在光解水制氢方面。但是 $g-C_3N_4$ 存在禁带宽度大、光生载流子与空穴复合率高、可见光利用率低等缺点,由此导致其在光催化领域的应用受到了限制,所以常常通过对 $g-C_3N_4$ 的改性来提高光催化效率。为此对 $g-C_3N_4$ 的制备及改性进行了总结,介绍了光催化技术在废水处理中的应用状况,并对今后的研究方向进行了展望。

1 $g-C_3N_4$ 的制备方法

$g-C_3N_4$ 的制备方法主要分为物理法和化学法。物理法包括离子注入、反应溅射及激光束溅射等,其产物多为无定型结构的薄膜状 $g-C_3N_4$ 。化学法包括热缩聚法、溶剂热法、电化学沉积法和固相反应法。其中化学法应用较为广泛。

1.1 溶剂热法

溶剂热法制备 $g-C_3N_4$ 具有反应条件温和、过程易于控制和体系均匀性好等优点。Muhmood等^[1]以2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和双氰胺为前驱体,乙腈为溶剂,在178℃的密封高压釜中制得了球型光催化剂。Wang等^[2]以三聚氰胺和双氰胺为前驱体,乙腈为溶剂,在180℃的密封高压釜中制得石墨相氮化碳空心微球。

1.2 电化学沉积法

电化学沉积技术不仅设备简单、制备过程易于控制,而且还能有效降低碳氮成键反应能垒和反应体系温度,近年来开始应用于 $g-C_3N_4$ 薄膜的制备。田瑀等^[3]以Si(100)片作为阴极,以石墨片作为阳极,以尿素的甲醇溶液为原液,在电流作用下,制得了氮化碳薄膜。

1.3 固相反应法

采用固相反应法制备 $g-C_3N_4$ 时,一般选择含有三嗪结构的化合物,如三聚氰氯、三聚氰胺等作为前驱体,因为三嗪结构的存在可以有效降低碳氮成键的反应能垒和促进类石墨层状晶体结构的生长。此方法操作简单,且制得的 $g-C_3N_4$ 具有良好的结晶度。王晓庆^[4]采用固相反应法以三聚氰胺为前驱体,通过高温煅烧制得了石墨相氮化碳。

1.4 热缩聚法

热缩聚法一般选用一种或多种三嗪环结构化合物作为前驱体,或通过低温聚合产生含三嗪结构的化合物,然后在高温诱导下将化合物缩聚成 $g-C_3N_4$ 。此方法直接而简便,安全且易控制反应条件,近年来逐渐成为 $g-C_3N_4$ 的一种常用和重要的合成方法,广泛应用于制备 $g-C_3N_4$ 基催化剂、催化剂载体和储能材料等。蒋克望^[5]以尿素、单氰胺、双氰胺、三聚氰胺为前驱体,通过热缩聚法合成 $g-C_3N_4$ 。实验结果表明,缩聚程度随反应温度的升高而变大,得到的 $g-C_3N_4$ 产率逐渐减小,颜色加深。

1.5 制备方法优、缺点比较

溶剂热法一般在高压釜中进行,样品大小受反应器容量的限制,不适合实际的工业生产和应用,且存在合成工艺复杂的缺点。固相反应法是一种固体物质直接参与反应,需要在高温下进行,且反应速率较慢,反应时一般呈粉末混合状态,与反应物接触不足。电化学沉积法所需的试剂很复杂。所以热缩聚法因其简便的工艺而逐渐成为制备 $g-C_3N_4$ 的主要方法。

$g-C_3N_4$ 不同制备方法的优、缺点比较见表1。

表1 不同方法制备 g-C₃N₄ 的优缺点

Tab.1 Advantages and disadvantages of different methods for preparing g-C₃N₄

制备方法	前驱体	仪器设备	优点	缺点
溶剂热法	含三嗪结构化合物	高压反应釜	统一的系统,易控制反应过程,防止有毒物质挥发	合成工艺复杂,产品经济效益差,不利于环境保护
电化学沉积法	含大量碳氮单键的高氮含量有机物	硅片,高压电辅助	制备过程易控制,反应条件温和	反应所需试剂复杂,产量不高
固相反应法	含三嗪结构化合物	马福炉,管式炉	操作简单,固体粉末颗粒团聚低	对反应环境和设备要求高
热缩聚法	含氰基化合物	马福炉,管式炉	结晶度高,操作简单安全,反应条件易控制	产品容易结块,比表面积小

2 g-C₃N₄ 的改性

2.1 金属掺杂

金属杂质的引入会带来附加的结合功能,通过降低带隙和增强可见光的吸收,使掺杂体系具有独特的光催化性能。g-C₃N₄掺杂金属元素的制备条件及性能^[6-15]见表2。

表2 金属元素掺杂 g-C₃N₄ 的制备方法及光催化性能

Tab.2 Preparation method and photocatalytic performance of metal doped g-C₃N₄

掺杂元素	制备方法	光催化性能	
		目标降解物	效果(相比纯 g-C ₃ N ₄)
K	电化学沉积法	四环素	效率提高 1.8 倍
Pd	电化学沉积法	对苯扎贝特	效率提高 2.9 倍
Er	甲醇回流法	罗丹明 B	效率提高 2.0 倍
Ni	原位还原法	亚甲基蓝	效率提高约 1.6 倍
Ag	热缩聚法	甲基橙	效率提高 1.9 倍
Mn	热缩聚法	亚甲基蓝	效率提高约 4 倍
Au	超声破碎法	亚甲基蓝	效率提高 2.69 倍
Fe	浸渍法	甲基橙	效率提高 4.9 倍
Cu	浸渍法	四环素	效率提高约 2.3

2.1.1 碱金属

碱金属离子如 K⁺和 Na⁺配合到 g-C₃N₄ 框架中,可以显著改善载流子的转移、运输和分离效率,诱导空间载流子分布,以增强光催化氧化还原反应。Zhang 等^[6]采用双氰胺和碘化钾在大气中热聚合法制备了钾掺杂石墨相氮化碳(K-C₃N₄)光催化剂。钾掺杂降低了 g-C₃N₄ 的价带(VB)位置,导致光生载流子在可见光下的分离和迁移增强。

2.1.2 过渡金属

除碱金属掺杂外,其他金属掺杂如 Pd、Fe、Cu、W、Zr 等也被广泛应用于修饰 g-C₃N₄ 的光学和电子性质。铂和钯等贵金属被用于 g-C₃N₄ 的功能化,其载流子迁移率提高,电子空穴分离增强,带隙缩小。

虽然贵金属掺杂可以提高 g-C₃N₄ 的光催化活性,但高昂的价格阻碍了其实际应用,所以过渡金属如 Fe、Cu、W、Zn、Mo、Zr 等已成为研究热点。

总之,金属离子作为 g-C₃N₄ 的掺杂剂得到了广泛应用。一般情况下,金属离子的引入会导致带隙中新能级的形成,延长可见光响应,有时还会抑制电子空穴对的复合率。虽然对碱金属或过渡金属掺杂 g-C₃N₄ 的研究报道已经很多,但也发现了金属掺杂的一些缺点,如掺杂离子的热稳定性较差。此外,新产生的能带可能作为复合中心,导致量子效率降低。

2.2 非金属掺杂

为了保持 g-C₃N₄ 的无金属性能,非金属(如 P、S、C、N、O、B、卤素等)掺杂引起了人们的高度关注。此外,非金属具有较高的电离能和较高的电负性。因此,在与其他化合物反应时,非金属通常可以通过获得电子而形成共价键。同时,非金属掺杂也可以避免掺杂金属离子化学态的热变化。g-C₃N₄ 掺杂非金属元素的制备条件及性能^[16-23]见表3。

表3 非金属元素掺杂 g-C₃N₄ 的制备方法及光催化性能

Tab.3 Preparation method and photocatalytic performance of non-metallic doped g-C₃N₄

掺杂元素	制备方法	光催化性能	
		目标降解物	效果(相比纯 g-C ₃ N ₄)
O	高温煅烧法	罗丹明 B	效率提高 3.7 倍
N	高温煅烧法	罗丹明 B	效率提高 2.1 倍
S	原位聚合法	甲基橙	效率提高 11.7 倍
I	热缩聚法	4-硝基苯酚	效率提高 1.8 倍
Cl	热缩聚法	罗丹明 B	效率提高 1.4 倍
P	两次煅烧法	罗丹明 B	效率提高 2 倍
C	溶剂热法和热缩聚法	罗丹明 B	效率提高 6.4 倍
B	溶剂热法	罗丹明 B	效率提高 7.21 倍

2.3 共掺杂

共掺杂或三掺杂可以结合这些单一掺杂剂的优点,提高光催化活性,在 TiO_2 改性中得到了广泛应用。近年来,非金属或金属离子的双掺杂对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的结构和光学性能产生了积极的影响,引起了人们的广泛关注。最近,开发的三掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 将三种不同的杂原子结合到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 框架中,以改善光催化性能。马琳等^[24]采用双氰胺、硝酸铁和磷酸氢二铵为原料制备了Fe、P共掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。Fe、P共掺杂抑制了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 晶粒生长,提高了催化剂比表面积,降低了带隙能,同时提高了光生电子-空穴对的分离效率。Chu等^[25]用改性 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料光引发N,N-二甲基丙烯酰胺和N,N-甲基双丙烯酰胺交联生成水凝胶。S或O掺杂分别通过替换N原子生成C—S或C—O键,而P掺杂通过取代 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的七嗪环中的C生成P—N键。P、S、O共掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 水凝胶在模拟太阳光照射下具有较高的去除亚甲基蓝的光催化活性,且易于分离和清洗,便于重复使用。

2.4 基于掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的异质结

元素掺杂通过改变 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子结构和表面性能可获得高效的光催化剂。异质结构通常被用来改善光生电子的分离,抑制电子-空穴对复合。将掺杂和异质结工程结合在一起进行 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的修饰,有望实现高效的可见光催化。近年来,掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的异质结研究成为热点。带隙较宽的无机半导体氧化物与掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 耦联,有利于光激发电子-空穴电荷的分离。Di等^[26]将 ZnO 接枝无定形 Fe_2O_3 基体($\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3$)与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 耦联,合成了具有松散多层结构的异质结光催化剂。研究表明, $\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化降解率优于纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ 。王立艳等^[27]以钛酸丁酯和三聚氰胺为前驱体,采用水热合成和煅烧法制备了 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结复合光催化剂材料。结果表明, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结光催化降解效率较纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 TiO_2 大大提高。

3 在废水处理领域的应用

3.1 印染废水

光催化工艺稳定、环境友好、能耗低、可降解多种传统方式难以降解的污染物,迄今为止,基于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化剂降解的主要染色复合物包括罗丹明B、甲基橙和亚甲基蓝等。Wang等^[28]发现在模拟

太阳光下罗丹明B能被掺杂Zr的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料降解成 CO_2 和 H_2O ,表明光催化体系中光生电子和空穴对能破坏包括苯基C—H键和C—O键在内的化学键,达到了降解印染废水污染物的目的。Zhang等^[29]通过热处理制备了Z型 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{P-g-C}_3\text{N}_4$ 光催化材料,并研究了其对甲基橙的降解性能。结果表明,Z型 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{P-g-C}_3\text{N}_4$ 异质结构对甲基橙的降解效果较好,是 V_2O_5 的14.5倍。这是由于Z型 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{P-g-C}_3\text{N}_4$ 异质结具有更大的比表面积,且异质结的形成提高了光激发电子-空穴对的分离效率,产生了更多的活性物质(H^+ 和 $\cdot\text{OH}$),从而提高了光催化活性。

3.2 抗生素生产废水

传统的抗生素废水处理方法普遍存在降解不完全、对抗生素种类和水质依赖性强、降解效率低等问题,而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化技术作为一种新型的化学处理技术,在抗生素废水处理中得到了广泛应用。Bai等^[30]合成了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CuS/g-C}_3\text{N}_4$ 三元异质结,并将其用于废水中环丙沙星的降解。研究表明,在 Bi_2WO_6 、 CuS 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间形成的异质结界面有效地缩小了光催化剂带隙。此外,与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 耦联可以抑制光生电子和空穴对的复合,加速界面电荷转移,因此 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CuS/g-C}_3\text{N}_4$ 具有增强可见光光催化性能,并具有良好的化学稳定性。He等^[31]通过两步水热法和绿色光还原法制备了6.7% $\text{Au/Ni}_2\text{P/g-C}_3\text{N}_4$ 三元复合光催化剂,并首次用于光催化降解盐酸左氧氟沙星。试验结果表明,6.7% $\text{Au/0.5\%Ni}_2\text{P/g-C}_3\text{N}_4$ 对盐酸左氧氟沙星的去除效果最佳(去除率为88.23%),比0.5% $\text{Ni}_2\text{P/g-C}_3\text{N}_4$ 二元复合材料和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的去除率有大幅提高。这是由于 Ni_2P 的强光学吸收特性和金纳米粒子的表面等离子共振效应使得可见光收集得到明显改善,从而增强了载流子的产生,并且催化剂的复合促进了光生电子-空穴对的分离和迁移,提高了表面积,为提高光催化性能提供了更多的活性位点。

3.3 重金属废水

光催化技术可以利用光激发产生的电子,将高毒性的金属离子还原为低毒甚至无毒的低价金属离子,且无二次污染。Zhang等^[32]通过将三聚氰胺在550℃空气中加热4h得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 置于5 mol/L的 HNO_3 或 HCl 水溶液中浸泡2h(分别记为 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-HNO}_3$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-HCl}$)。研究结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-HNO}_3$

HNO₃和g-C₃N₄-HCl的光催化活性均高于g-C₃N₄。酸处理后的样品具有较高的光催化活性,这可能与它们具有较大的BET比表面积、表面带正电荷和对Cr(VI)的吸附能力更强有关。此外,5 mol/L的HNO₃水溶液浸泡处理不仅可以去除g-C₃N₄-HNO₃光催化还原Cr(VI)后表面沉积的Cr(III),还可以提高g-C₃N₄-HNO₃的光催化再利用效率。Zhang等^[33]通过吸附-冷冻和微波处理得到BiOI/g-C₃N₄纳米复合材料,且在微波辐照10 min剥离出的g-C₃N₄纳米片(BiOI与g-C₃N₄物质的量之比为1:1)活性最佳,在Cr(VI)降解中应用具有优异的催化性能。研究表明,剥离得到的g-C₃N₄纳米片能够覆盖在BiOI片表面,在BiOI和g-C₃N₄纳米薄片之间成功构建了一个更有效的p-n异质结,使得光生载流子的复合率降低,分离度更高,可见光吸收能力更强,从而提高了光催化性能。

3.4 农药废水

目前农药废水的处理技术主要有膜分离、生物降解、吸附、高级氧化和电化学法等,与这些方法相比,光催化降解技术因其高效、无毒、无二次污染等优点而备受关注。郭炎等^[34]构建和制备了酞菁铜(CuPc)/g-C₃N₄复合光催化剂,g-C₃N₄分别与3%、6%、9%、12%的CuPc复合后,对2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)的光催化降解性能都有所提升,其中9% CuPc/g-C₃N₄的光催化降解率最高,说明g-C₃N₄在复合CuPc后,其电荷分离效率提升,光催化降解活性增强,处理农药废水效率高,并且可以使有机污染物完全矿化,达到无害化处理。所以,CuPc/g-C₃N₄催化剂有望成为新型的2,4-DCP高性能光催化降解剂。Ghodsi等^[35]通过水热法合成了g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag复合光催化剂,实现了对二嗪农的有效去除。研究表明,Fe₃O₄和Ag优异的电导率可使电子从g-C₃N₄导电带有效地转移到Fe₃O₄和Ag上,阻碍了载流子的复合,提高了光催化活性。而且生成的电子可以与O₂反应生成活性O²⁻。O²⁻也可以与H⁺反应并产生OH⁻。O²⁻和OH⁻最容易分解二嗪农,且g-C₃N₄中已经形成的空洞可以直接分解二嗪农。

4 结论与展望

g-C₃N₄因其合成方法简单、无毒、稳定性好等特性,且作为一种典型的窄带隙光催化半导体,在废水处理领域已有大量研究。针对禁带宽度大、光生载

流子与空穴复合率高、可见光利用率低等缺点,研究者们通过金属掺杂、非金属掺杂、共掺杂和构建异质结等方法对g-C₃N₄进行了改性,为进一步的研究奠定了基础。

未来可通过以下几方面的深入研究,提高g-C₃N₄在废水处理领域的应用:①在g-C₃N₄的合成过程中,虽然可以通过直接煅烧三聚氰胺、尿素等前驱体合成g-C₃N₄,但合成C/N物质的量比与理论值有一定差距。所以应进一步研究出更高效的低成本合成方法。②通过结合多种改性方法对g-C₃N₄进行改性,改善单一改性方法中存在的缺点,进一步提高光催化性能。③进一步研究g-C₃N₄光催化机理,为g-C₃N₄的改性提供更多的理论支撑,使g-C₃N₄在废水处理领域得到更为广泛的应用。

参考文献:

- [1] MUHMOOD T, UDDIN A. Fabrication of spherical-graphitic carbon nitride via hydrothermal method for enhanced photo-degradation ability towards antibiotic[J]. Chemical Physics Letters, 2020, 753: 137604.
- [2] WANG Y X, WANG H, CHEN F Y, *et al.* Facile synthesis of oxygen doped carbon nitride hollow microsphere for photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 417-425.
- [3] 田瑀,王建中,于卫锋,等. 醋酸对电化学沉积氮化碳薄膜的影响[J]. 中国科学(技术科学), 2009, 39(8): 1414-1418.
TIAN Yu, WANG Jianzhong, YU Weifeng, *et al.* Effect of acetic acid on electrochemical deposition of carbon-nitride thin film [J]. Scientia Sinica Technologica, 2009, 39(8): 1414-1418 (in Chinese).
- [4] 王晓庆. 无配体g-C₃N₄负载的纳米Pd催化的Heck反应的研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2016.
WANG Xiaoqing. Study on Heck Reaction Catalyzed by Nano-Pd without Ligand g-C₃N₄ [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [5] 蒋克望. 石墨相氮化碳(g-C₃N₄)的复合改性及其光催化性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2016.
JIANG Kewang. Composite Modification of Graphite Phase Carbon Nitride (g-C₃N₄) and Its Photocatalytic Performance [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016 (in Chinese).
- [6] ZHANG M, BAI X J, LIU D, *et al.* Enhanced catalytic activity of potassium-doped graphitic carbon nitride

- induced by lower valence position[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164: 77–81.
- [7] MA T, SHEN Q Q, ZHAO B, *et al.* Facile synthesis of Fe-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, 107: 107451.
- [8] WANG X Y, LU M Y, MA J, *et al.* Synthesis of K-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /carbon microsphere@graphene composite with high surface area for enhanced adsorption and visible photocatalytic degradation of tetracycline [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 91: 609–622.
- [9] YIN Z, TIAN Y J, GAO P, *et al.* Photodegradation mechanism and genetic toxicity of bezafibrate by Pd/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ catalysts under simulated solar light irradiation: the role of active species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122294.
- [10] 徐启立,沈朝峰,何昌春,等. 钼掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂的合成及其红光催化降解活性的研究[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(12): 2313–2321.
- XU Qili, SHEN Chaofeng, HE Changchun, *et al.* Synthesis of erbium doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ catalyst and its photocatalytic degradation activity under red light [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, 49(12): 2313–2321 (in Chinese).
- [11] 郑小刚,杜京城,李子黎,等. 金属镍掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其光降解性能[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(5): 950–956.
- ZHENG Xiaogang, DU Jingcheng, LI Zili, *et al.* Synthesis of metallic Ni-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and its photodegradation performance [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2017, 46(5): 950–956 (in Chinese).
- [12] 李娇娇. 原位复合法制备Ag掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及其光催化性能研究[D]. 西安:西安工业大学, 2019.
- LI Jiaojiao. Preparation of Ag Doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and Its Photocatalytic Performance by in Situ Composite Method [D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University, 2019 (in Chinese).
- [13] 艾兵,李思源,侯栋珺,等. Mn掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其可见光催化研究[J]. *化学试剂*, 2018, 40(2): 109–113.
- AI Bing, LI Siyuan, HOU Dongjun, *et al.* Preparation and visible-light photo catalysis of Mn-doped graphitic carbon nitride [J]. *Chemical Reagents*, 2018, 40(2): 109–113 (in Chinese).
- [14] FAISAL M, MOHAMMED J, HARRAZ F A, *et al.* Au nanoparticles-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under visible light illumination [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(14): 22090–22101.
- [15] 吴文倩,邓德明. 铁掺杂氮化碳的制备及其可见光催化性能[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2017, 63(3): 227–233.
- WU Wenqian, DENG Deming. Fabrication of Fe-doped carbon nitride with enhanced visible light photocatalytic performance [J]. *Journal of Wuhan University (Natural Science Edition)*, 2017, 63(3): 227–233 (in Chinese).
- [16] 汪慧静. Cu/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的制备及其可见光下四环素降解性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2020.
- WANG Huijing. Preparation of Cu/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Photocatalyst and Study on Tetracycline Degradation Performance in Visible Light [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020 (in Chinese).
- [17] 马元功,魏定邦,赵静卓,等. 磷掺杂石墨相氮化碳及其光催化性能研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(4): 196–201.
- MA Yuangong, WEI Dingbang, ZHAO Jingzhuo, *et al.* Study on P- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and its photocatalytic property [J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(4): 196–201 (in Chinese).
- [18] TRAN D A, NGUYEN P C T, NGUYEN N T, *et al.* One-step synthesis of oxygen doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for enhanced visible-light photodegradation of Rhodamine B [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 151: 109900.
- [19] LIU C, FENG Y, HAN Z T, *et al.* Z-scheme N-doped $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ heterojunction with superior visible-light-driven photocatalytic activity for organic pollutant removal and hydrogen production [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(1): 164–174.
- [20] LI H L, HUANG G Z, XU H Z, *et al.* Enhancing photodegradation activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ via decorating with S-doped carbon nitride quantum dots by in situ polymerization [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 292: 121705.
- [21] 刘宗梅,赵朝成,王帅军,等. 碘掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的制备及催化性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2018, 34(2): 365–372.
- LIU Zongmei, ZHAO Chaocheng, WANG Shuaijun, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of iodine doping $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum*

- Processing Section), 2018, 34(2): 365–372 (in Chinese).
- [22] GUO F, LI M Y, REN H J, *et al.* Facile bottom-up preparation of Cl-doped porous g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 228: 115770.
- [23] 张鑫鑫. P掺杂g-C₃N₄和Ag₃PO₄/g-C₃N₄复合材料的制备、表征及可见光催化性能研究[D]. 石家庄:河北科技大学, 2015.
- ZHANG Xinxin. Preparation, Characterization and Visible Light Catalytic Performance of P-doped g-C₃N₄ and Ag₃PO₄/g-C₃N₄ Composites[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2015 (in Chinese).
- [24] 马琳, 康晓雪, 胡绍争, 等. Fe-P共掺杂石墨相氮化碳催化剂可见光下催化性能研究[J]. 分子催化, 2015, 29(4): 359–368.
- MA Lin, KANG Xiaoxue, HU Shaozheng, *et al.* Preparation of Fe, P co-doped graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. Molecular Catalysis, 2015, 29(4): 359–368 (in Chinese).
- [25] CHU Y C, LIN T L, LIN Y R, *et al.* Influence of P, S, O-doping on g-C₃N₄ for hydrogel formation and photocatalysis: an experimental and theoretical study [J]. Carbon, 2020, 169: 338–348.
- [26] DI G L, ZHU Z L, ZHANG H, *et al.* Visible-light degradation of sulfonamides by Z-scheme ZnO/g-C₃N₄ heterojunctions with amorphous Fe₂O₃ as electron mediator [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2019, 538: 256–266.
- [27] 王立艳, 刘哲, 毕菲, 等. TiO₂/g-C₃N₄异质结的制备及光催化性能[J]. 吉林建筑大学学报, 2020, 37(5): 73–77.
- WANG Liyan, LIU Zhe, BI Fei, *et al.* Preparation and photocatalytic performance of TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction [J]. Journal of Jilin Jianzhu University, 2020, 37(5): 73–77 (in Chinese).
- [28] WANG Y G, WANG Y Z, LI Y G, *et al.* Simple synthesis of Zr-doped graphitic carbon nitride towards enhanced photocatalytic performance under simulated solar light irradiation [J]. Catalysis Communications, 2015, 72: 24–28.
- [29] ZHANG X F, JIA X B, DAN P Z, *et al.* V₂O₅/P-g-C₃N₄ Z-scheme enhanced heterogeneous photocatalytic removal of methyl orange from water under visible light irradiation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 608: 125580.
- [30] BAI Y C, MAO W, WU Y Q, *et al.* Synthesis of novel ternary heterojunctions via Bi₂WO₆ coupling with CuS and g-C₃N₄ for the highly efficient visible-light photodegradation of ciprofloxacin in wastewater [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 610: 125481.
- [31] He Y Q, ZHANG F L, MA B, *et al.* Remarkably enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution and antibiotic degradation over g-C₃N₄ nanosheets decorated by using nickel phosphide and gold nanoparticles as cocatalysts [J]. Applied Surface Science, 2020, 517: 146187.
- [32] ZHANG Y C, ZHANG Q, SHI Q W, *et al.* Acid-treated g-C₃N₄ with improved photocatalytic performance in the reduction of aqueous Cr(VI) under visible-light [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 142: 251–257.
- [33] ZHANG H Q, YANG J X, GUO L, *et al.* Microwave-aided synthesis of BiOI/g-C₃N₄ composites and their enhanced catalytic activities for Cr(VI) removal [J]. Chemical Physics Letters, 2020, 753: 138143.
- [34] 郭炎, 李晶, 郭超凡, 等. CuPc/g-C₃N₄的制备和光催化降解2,4-二氯苯酚性能研究[J]. 化学, 2020, 34(8): 4–6.
- GUO Yan, LI Jing, GUO Chaofan, *et al.* Preparation and photocatalytic 2,4-DCP degradation of CuPc/g-C₃N₄ [J]. Chemistry, 2020, 34(8): 4–6 (in Chinese).
- [35] GHODSI S, ESRAFI A, KALANTARY R R, *et al.* Synthesis and evaluation of the performance of g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag photocatalyst for the efficient removal of diazinon: kinetic studies [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 389: 112279.

作者简介: 苏荣军(1967–), 男, 河南三门峡人, 硕士, 教授, 博导, 从事水体污染控制技术研究工作。

E-mail: 765806356@qq.com

收稿日期: 2021-01-04

修回日期: 2021-02-14

(编辑: 丁彩娟)