

文章编号:1005-0523(2019)01-0109-08

# g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在水环境污染去除和检测方面的应用研究进展

章家立, 李 阳, 彭小明, 罗文栋

(华东交通大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330013)

**摘要:** 石墨相氮化碳由于其优良性能被广泛应用于能源及环境保护领域。文章简述了石墨相氮化碳光催化机理及几种常用的制备和改性方法, 归纳其在水处理中去除污染物方面的应用(降解有机污染物、还原水中重金属离子、灭活微生物)以及检测等, 进而介绍了石墨相氮化碳在水处理中光催化技术与其他技术耦合的研究进展。最后, 对石墨相氮化碳未来的研究方向进行展望, 认为优化制备方法、提高回收效率、与其他技术耦合是石墨相氮化碳未来的发展方向。

**关键词:** 水处理; 石墨相氮化碳; 传感; 光催化

**中图分类号:** X522

**文献标志码:** A

TiO<sub>2</sub> 作为一种传统的金属半导体催化剂在催化领域应用最为广泛, 但是由于具有较大的禁带宽度, 对可见光利用率低, 在使用时受到了限制。类石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)是一种由地球上丰富的碳氮元素组成、对可见光响应的聚合半导体。它带隙较窄, 具有物理化学特性稳定、荧光强度高、反应过程无有害物质释放、制备成本相对低廉等优点, 自 2009 年被 Wang 等<sup>[1]</sup>发现可以在可见光下产氢后, 引起了广泛的关注, 现已被广泛应用于光催化降解与合成有机物、还原 CO<sub>2</sub>、分解水制氢、还原重金属离子、生物传感、消毒等领域的研究。近年来国内外对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 做了不少研究, 本文将简单介绍氮化碳的催化机理、制备和改性方法, 重点围绕国内外对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在水处理中的光催化及检测领域的研究进展, 以及与其他技术耦合的研究进展展开讨论。

## 1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化原理

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中的最低未占据分子轨道(LUMO)与最高占据分子轨道(HOMO)之间的禁带宽度大约为 2.7 eV, 可以吸收太阳光谱中波长小于 475 nm 的蓝紫光部分<sup>[2]</sup>。当 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 受到光照射, 光子能量大于等于禁带宽度时, 价带上的电子(e<sup>-</sup>)会从价带(VB)跃迁到导带(CB)上, 同时在价带上留下空穴(h<sup>+</sup>), 形成光生载流子和氧化还原体系。光生电子可直接还原污染物, 也可以与吸附在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面的溶解氧生成超氧自由基(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>), 从而间接降解污染物(过程 I); 光生空穴可直接氧化吸附在表面的污染物, 也可在一定条件下与表面的水分子经一系列反应生成羟基自由基(·OH), 间接氧化污染物(过程 II)。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 HOMO 位于 +1.4 V (vs NHE, pH=7), 价带光生空穴有一定的氧化性, 可满足光解水产氧的热力学要求(过程 III); LUMO 位于 -1.3 V (vs NHE, pH=7), 导带上光生电子有较强的还原能力, 可实现分解水产氢(过程 IV)<sup>[2]</sup>。

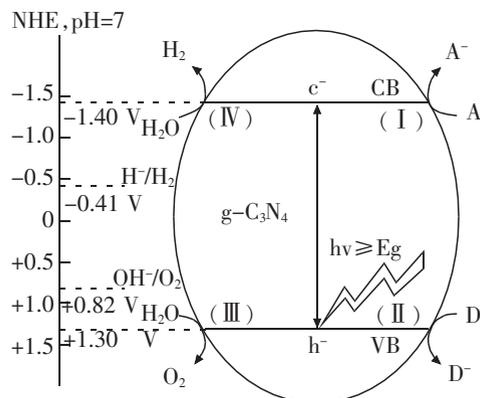


图 1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氧化还原光催化机理  
Fig.1 Mechanism illustrating the photocatalytic redox reactions over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

收稿日期:2018-08-14

基金项目:国家自然科学基金(21464006)

作者简介:章家立(1968—),男,教授,博士,研究方向为功能材料。

## 2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的制备及改性方法

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的制备方法有很多,较为常用的有热缩聚法、溶剂热法、电化学沉积法。

热缩聚法是利用富碳富氮的有机物(如三聚氰胺、尿素等)作为前驱物,在惰性气体或空气气氛中缩合反应制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。此法样品产量大、原料广泛。Li 等<sup>[3]</sup>将草酸铵和三聚氰胺通过氢键结合成超分子形成三聚氰胺-草酸铵堆积片,然后在 550 °C 热缩合得到壁厚为 6 nm 左右、内径为 15 nm 左右的多孔纳米管状 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,其比表面积为 91.1 m<sup>2</sup>/g,空隙体积为 0.63 cm<sup>3</sup>/g,在可见光下,产氢速率提高到纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 9.5 倍。热缩聚法直接简便,是目前 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 制备的主流方法。

溶剂热法是以液相为反应体系,原始混合物在密闭体系内(例如反应釜)通过缩聚反应制备氮化碳的方法。此法有诸多优点,如反应过程容易人为控制、条件温和、反应物和产物分散均匀性好等。张等<sup>[4]</sup>以三聚氰胺和三聚氯氰为原料,乙腈为溶剂,在 180 °C 下反应 12, 24, 48, 96 h, 分别合成了不同形态和性能的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 其中 24 h 下合成的多孔片状的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 比表面积可达 102.0 m<sup>2</sup>/g, 光电流响应最高、交流抗阻最小,在电化学传感方面具有良好的应用前景。Guo 等<sup>[5]</sup>以酒石酸和尿素作为前驱体,以油酸作为溶剂,在 120 °C 下加热搅拌 30 min 后清洗离心得到不规则、有错位等晶体缺陷的氮化碳纳米薄片,其量子产率为 17.9%。

电化学沉积法所用的仪器简单,沉积所需温度低,可降低 C-N 成键的反应能垒,反应条件更加温和,因此更加适合工业生产,但此方法制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 N/C 比往往较低。Li 等<sup>[6]</sup>以三聚氯氰和三聚氰胺的乙腈饱和溶液为电解液,以硅(100)为基板,在电压 1 200 V, 25 °C 条件下沉积 3 h, 获得含晶体 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的薄膜。三聚氰胺与三聚氯氰比值为 2:1, 1:1 时,对应的产物 N/C 比分别为 0.81, 0.88。实验结果表明,反应体系中前驱物物质的量的比值对产物的化学组成、化学键态以及晶体结构均有一定影响。电化学沉积法也可与其他方法结合以调控形貌。Bai 等<sup>[7]</sup>以双氰胺为前驱体,硅球为模板,丙醇为电解液,通过电化学沉积法与模板法结合合成了由纳米颗粒组成、直径为 0.8~1.1 μm, 壳体厚度为 80~250 nm, 低摩擦系数的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 空心微球。一系列表征分析表明其中有一定数量的石墨碳副产物产生, N/C 比较低。

体相氮化碳通常具有比表面积小、光生载流子复合快、能级带隙宽等缺点,为了提高氮化碳的性能,科研人员一直尝试对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 改性。主要方法有形貌调控、与其他物质结合等。

形貌控制是指通过改变前驱体的种类、反应条件等方式制备出比表面积大、活性位点多的氮化碳,如氮化碳量子点<sup>[8]</sup>、纳米棒<sup>[9]</sup>、纳米片、核壳结构<sup>[10]</sup>、纳米空心球<sup>[11]</sup>、纳米管<sup>[12]</sup>等。此方法缩短了光生载流子的扩散距离,降低了载流子的复合率,从而提高了光催化效果。形貌调控常用的途径有硬模板法<sup>[13-14]</sup>、软模板法<sup>[15]</sup>、无模板法。通过将氮化碳与其他物质结合,增大其对可见光的吸收范围、抑制光生载流子的复合,也是提高光催化性能的有效改性手段,例如表面修饰<sup>[16]</sup>、掺杂改性<sup>[17]</sup>、与半导体复合<sup>[18]</sup>等。最近, Ran 等<sup>[19]</sup>在室温条件下,通过将磷烯(FP)与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 混合以自组装的方式制备了 2D/2D FP/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结复合材料。电荷能够在磷烯和氮化碳界面之间实现高效转移,且由于改进的磷烯电子结构,复合材料具有了更好的制氢性能。当磷烯含量为 1.8% 时,其产氢率高达 570 μmol/h/g, 是同条件下纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 1 330% 倍, 高于同条件下 Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的产氢率(548 μmol/h/g), 显示了优异的产氢性能。

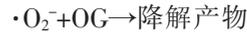
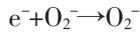
## 3 氮化碳在水处理领域中的应用

氮化碳由于无金属、有合适的能隙宽度、稳定性好,在水处理领域中有广泛的应用前景。现根据作用原理及作用对象,对其研究进展分别展开讨论。

### 3.1 光催化领域

#### 3.1.1 光催化降解有机染料

染料废水有机物浓度高、色度高,含有的有机物成分复杂,是目前较为难处理的工业废水之一<sup>[20]</sup>。直接排入水体会使溶解氧减少,阻止水生生物所需的阳光进入水体,对水环境造成很大的危害。运用光催化技术可将有机染料彻底分解、矿化。对于染料降解, Li 等<sup>[21]</sup>将 AgBr 纳米颗粒负载到用硬模板法合成的空心氮化碳纳米球(HCNS)上,得到的 HCNS/AgBr 可在 10 min 之内降解 97% 的橙黄 G(OG), 显示出了优异的催化降解性能。其降解机理如下:



Wang 等<sup>[22]</sup>用预聚合的方法将三聚氰胺在 350 ℃ 的条件下加热 2 h,冷却至室温后在 550 ℃ 条件下加热 2 h,合成了多孔氮化碳。大的比表面积和多孔结构为催化反应提供了丰富的活性位点。在可见光的照射下,催化剂能够在 15 min 内降解 98% 的罗丹明 B,降解速率是体相氮化碳的 8.8 倍。

### 3.1.2 光催化降解农药

我国是农业大国,同时也是农药生产和施用大国。农药具有较好的水溶性,能够渗入土壤,污染地表水、地下水,使水生生物生存受到影响,且很有可能使人畜中毒。光催化技术对难降解的农药有显著的降解作用。

Liu 等<sup>[23]</sup>用硝酸对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 进行处理得到酸化的氮化碳,以十种典型除草剂为光催化降解目标污染物,实验数据表明制备的酸化氮化碳对比原始氮化碳对农药的降解效率提高了 3.6%~49.6%,产生的空穴与羟基自由基协同作用于污染物,实现对十种除草剂同时的有效降解。

吡虫啉和啶虫脒在农业生产中应用普遍。Sun 等<sup>[24]</sup>将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 用浓硝酸和硫酸处理后得到酸化氮化碳 ACN,将其与钨酸(HPW)混合得到复合催化剂 HPW/ACN。酸化后的氮化碳 ACN 表面的羟基和羧基与钨酸形成氢键,自行组装得到高效复合催化剂。研究表明,HPW/ACN 对吡虫啉的降解速率常数为 0.005 8 min<sup>-1</sup>,是 ACN 的 16 倍;对啶虫脒的降解速率常数为 0.001 7 min<sup>-1</sup>,是 ACN 的 30 倍。实验数据表明制备的光催化剂有良好的降解性能。

### 3.1.3 光催化降解抗生素

抗生素进入水体后,会危害水生生物,对生态环境造成不良影响。同时通过食物链积累或者直接饮水,能够破坏人体免疫系统<sup>[25]</sup>,影响人类健康。

Wang 等<sup>[26]</sup>通过直接煅烧三聚氰胺和 P25(一种商用 TiO<sub>2</sub>)合成了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>。在三聚氰胺与 P25 比值是 1:2,煅烧温度为 600 ℃ 时,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 降解效率最高,可在 60 min 内降解 95% 的环丙沙星。

Wang 等<sup>[27]</sup>利用热熔胶工艺将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 嵌进皮芯复合聚酯纤维材料的表面用以降解磺胺嘧啶(SDZ)。实验数据表明,复合材料在 3 h 的模拟太阳光照射下,可实现接近 100% 的 SDZ 降解。循环 20 次后,催化性能下降很少,说明制备的复合材料有较强的稳定性。

表 1 氮化碳去除典型有机污染物的应用

Tab.1 Application of the carbon nitride in removal of typical organic pollutants

污染物	光催化剂	光源	降解效果	文献
诺氟沙星	mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	350 W 氙灯 (λ>420 nm)	1.5 h, 90%	[28]
对硝基苯酚	Pt/CN-DA	500 W 汞灯	1.33 h, 100%	[29]
苯酚	Ag <sub>2</sub> O/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	(1)500 W 氙灯 (λ>420 nm) (2)300 W 汞灯	(1)1.5 h, 100% (2)0.33 h, 100%	[30]
双酚 A	CD/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	太阳光	1.5 h, 100%	[31]
盐酸四环素	CN-MCA	500 W 氙灯 (λ>420 nm)	2 h, 80.54%	[32]
阿替洛尔	B@C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /LiFe PO <sub>4</sub> /CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	500 W 氙灯 (λ>400 nm)	1 h, 99.4%	[33]
莠去津	CdS/RGO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	350 W 氙灯 (装有紫、红外线过滤片)	5 h, 90.50%	[34]
甲基橙	Cu/MCNS	300 W 卤素灯 (λ>420 nm)	1.5 h, 100%	[35]

### 3.1.4 光催化灭活微生物

水体中含有各种病毒、细菌、藻类等微生物,这些微生物有的会破坏生态环境,有的会致病。光催化技术可用于灭活水中有毒有害的微生物,在水处理消毒和防治水体富营养化领域有着巨大的应用潜力。

Li 等<sup>[36]</sup>研究了  $g-C_3N_4$  对病毒的灭活性能和机制。他们以 MS2 噬菌体病毒作为模型病毒进行了光催化灭活实验。在整个过程中,病毒先发生形体变形,蛋白质损失、被氧化,进而 RNA 泄漏,最后被氧化彻底灭活。实验结果表明,当病毒浓度为  $1 \times 10^8$  PFU/mL,  $g-C_3N_4$  浓度为 150 mg/L 时,病毒可在 360 min 内全部失活。随后,该课题组<sup>[37]</sup>通过大量实验数据,用响应面分析法建立了半经验模型,用以预测不同实验条件下  $g-C_3N_4$  对病毒的灭活情况。

除灭活病毒外,  $g-C_3N_4$  同样可用于灭活细菌。Wang 等<sup>[38]</sup>用 RGO(还原氧化石墨烯)和  $g-C_3N_4$  包裹  $S_8$  按不同的顺序合成了 RGO/CNS<sub>8</sub>(RGO 位于最外层)和 CNRGOS<sub>8</sub>(CN 位于最外层)两种不同的三元异质结复合材料,用于灭活大肠杆菌。研究结果显示,在不同氧气供给条件下,灭活机理不同。有氧条件下, CNRGOS<sub>8</sub> 的灭活效率较高,氧化是主要灭活原因;而在厌氧条件下, RGO/CNS<sub>8</sub> 灭菌效率较高,光生电子起主要作用。最近, Vidyasagar 等<sup>[39]</sup>用制备得到的 Ag/AgO/ $g-C_3N_4$  进行了灭活大肠杆菌的实验。由于 Ag 的局域表面等离子共振作用以及 AgO 的带隙较窄,复合催化剂带隙宽度减小,光吸收能力得到增强,除此之外,光生载流子复合得到抑制,因此复合催化剂显示出良好的灭活大肠杆菌的效果。OH·和  $h^+$  对大肠杆菌的氧化应激起主要作用。结果显示,当细菌浓度为  $1 \times 10^5$  cfu/mL, 催化剂浓度为 5 mg/mL 时,可灭活几乎 100% 的细菌。

Song 等<sup>[40]</sup>尝试用  $g-C_3N_4$  灭活藻类,他们将  $g-C_3N_4$  负载到复合膨胀珍珠岩上,得到了一种悬浮的催化剂用于去除铜绿微囊藻。当细胞浓度为  $2.7 \times 10^6$  cells/mL, 催化剂浓度为 2.0 g/L, 经 6 h 的光照后, 74.4% 的微囊藻可以被去除。主要是  $\cdot O_2$  和 HO· 通过细胞膜, 加强了氧化应激, 致使蛋白质和 RNA 损坏, 从而破坏微囊藻细胞体。之后该课题组<sup>[41]</sup>改进了催化剂, 将  $g-C_3N_4/TiO_2$  异质结催化剂通过溶胶凝胶法涂覆到多孔载体上。 $g-C_3N_4$  有效增加了光吸收范围, 在相同实验条件下复合催化剂对微囊藻的去除率提高到 84.4%, 同时可以有效去除裂解微囊藻胞体后胞体所释放的藻毒素 Microcystin-LR。这为解决水体富营养化提供了新思路。

### 3.1.5 光催化处理含重金属废水

随着人们对重金属开采、冶炼、加工、使用日益增多,越来越多的重金属进入环境,水中重金属污染物不仅影响自然环境,也影响人类健康<sup>[42]</sup>。治理含重金属废水是水处理研究方向的主流之一。光催化技术可以还原重金属离子使其转化为低毒或无毒的形态。

Li 等<sup>[43]</sup>最近用一步煅烧法用三聚硫氰酸作为硫源合成了 S- $g-C_3N_4$ , 当三聚硫氰酸与三聚氰氯的含量比为 1.5:1 时,对 Cr(VI) 的还原效果最好。实际含铬水体常为酸性,故研究人员研究了其在 pH=3.2 时的还原能力,结果显示 S- $g-C_3N_4$  表现出了更强的还原能力,在可见光照射 1 h 后,100% 的 Cr(VI) 可被还原,说明催化剂在实际水体中具有较好的应用性。

## 3.2 水环境传感领域

水环境污染日益复杂,实现水体中污染物的高灵敏、快速和特异性检测对监测水污染情况、保护水体环境具有非常重要的意义。 $g-C_3N_4$  不仅有良好的光催化性能,同时它还可以作为一种新型、绿色无毒、快速响应的检测材料,应用于荧光传感、电化学传感、电化学发光传感、光电化学传感领域,用以监测分析水体环境。

鉴于  $g-C_3N_4$  具有高效的荧光发射特性, Zhuang 等<sup>[44]</sup>用柠檬酸钠作为碳源,三聚氰胺作为氮源合成了  $g-C_3N_4$  纳米片,基于  $g-C_3N_4$  与汞离子之间的荧光淬灭现象对汞离子浓度进行检测,结果表明合成材料对汞离子有较强的选择性,荧光强度与浓度在 0.001~1.0  $\mu\text{mol/L}$  的范围内成良好的线性关系,测定的浓度限值为 0.3 nmol/L,此范围满足对我国对生活饮用水中检测汞的灵敏度要求<sup>[45]</sup>,同时具有选择性高、敏感性强的优点。

由于具有较大的比表面积、良好的电子传导能力,  $g-C_3N_4$  也被应用于电化学传感领域。Yola 等<sup>[46]</sup>用石墨烯量子点(GQDs)修饰的氮化碳纳米管( $C_3N_4$  NTs)修饰玻碳电极,制备了分子印记聚合物,用于检测农药毒死蜱。GQDs 和  $C_3N_4$  NTs 的引入增加了电极的活性面积和表面的导电性,电化学反应的速率、检测信号得到了增强。结果显示,可检测范围是  $1.0 \times 10^{-11}$ ~ $1.0 \times 10^{-9}$  mol/L, 极限值为  $2.0 \times 10^{-12}$  mol/L。

电化学发光(ECL)技术是电化学与化学发光技术的结合,同时具有电化学与化学发光的优点。Cheng 等<sup>[47]</sup>于 2012 年首次报道了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 ECL 行为,并基于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>体系(以 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>作为阴极共反应试剂)构建了 ECL 传感器用于检测 Cu<sup>2+</sup>。最近, Du 等<sup>[48]</sup>基于采用湿化学煅烧法合成的存在氧空位的氧化锗掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 构建了一种 ECL 传感器,用于检测内分泌干扰物 17β-雌二醇。附着在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 上的适配子可对 17β-雌二醇特殊识别、结合,抑制电子转移,导致 ECL 信号减弱。在优化的实验条件下,浓度在 1×10<sup>-8</sup>~1×10<sup>-14</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的检测范围内与 ECL 强度呈现一个良好的线性关系,检测限为 3.33 fmol/L。氧空位促进了催化活性,ECL 信号较 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 得到了极大的增强。

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 优异的材料特性和良好的光响应性质,使关于其光电化学性质的研究同样得到了科研人员的关注。Dang 等<sup>[49]</sup>基于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QD/rGO 复合材料构建了光电化学(PEC)传感平台,用来检测抗生素磺胺地索辛(SDM),实验数据表明浓度在 0.5~80 nmol/L 的范围内与光电流呈现良好的线性关系,检测限低至 0.1 nmol/L(≈31.03 ng/L)。此外,传感器表现出较强的选择性、再生性和稳定性。在实际水体的检测试验中,传感器显示出良好的应用潜力。

## 4 光催化耦合

在探索 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的过程中,研究人员尝试将其与其他技术耦合,以克服单独使用的缺点,提高水处理效果。

### 4.1 与膜分离法耦合

膜分离技术是一项环保、能有效去除污染物的技术,该技术面临的最大的问题是膜污染。氮化碳作为光催化剂往往呈粉末状而具有不易回收的缺点,将膜分离技术与光催化技术耦合得到复合膜可以同时克服两种技术的缺点。Zhao 等<sup>[50]</sup>通过真空过滤和高压工艺将光催化剂装载到醋酸纤维素膜上,得到的复合膜对罗丹明 B 的去除率是膜过滤的 4 倍,对于大肠杆菌的去除率比膜过滤高出 3 个数量级,渗透通量是原来的 3.7 倍。在过滤实际水体的实验中,复合膜显示出对 COD<sub>Mn</sub>, TOC, UV254 和细菌的有效去除能力。

### 4.2 与臭氧氧化法耦合

臭氧氧化有机物分两种机理:直接作用与间接作用。直接作用是指臭氧与水中有机污染物直接反应,反应较慢、有选择性。而间接作用是指臭氧溶于水后分解产生强氧化剂·OH,与有机物反应较快、无选择性。一般情况下,臭氧产生的·OH 很少,氧化不彻底。当其与其他技术结合后,可产生较多的·OH。Liao 等<sup>[51]</sup>将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化与臭氧氧化技术相结合,由于光生电子容易转移到臭氧上,抑制了光生载流子的重组,且羟基自由基产量增加,其催化能力得到增强。在降解草酸和双酚 A 的实验中,耦合系统可在 120 min 后降解 80.0%的草酸和 85.2%的双酚 A,降解效果强于单独的臭氧氧化降解与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化降解系统。

### 4.3 与生化法耦合

生化法是低成本、有效的水处理方法,但是当处理难生化性废水时,这一方法就受到了限制。光催化可将大分子的有机物分解成为可生化的小分子物质,弥补了生物法的缺点。Xu 等<sup>[52]</sup>将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与石油烃降解菌 *Acinetobacter* sp. JLS1 耦合以降解石油烃组分中正十六烷。研究结果显示:在 4 h 可见光照射下,耦合系统对正十六烷的去除率为 78.2%,远高于单一的光催化和生物降解系统的去除率。耦合系统降解能力提升的原因可能是由于光催化作用将大分子的正十六烷转变为小分子物质,更易被生化降解;光催化产生的活性氧自由基攻击细菌细胞膜,增加了细胞膜的空隙和渗透性,使胞外物质易进入细胞;由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的存在,菌株 JLS1 细胞内 *alkB* 基因(一种与烃类降解相关的基因)的转录表达水平得到了显著的提升,细菌降解能力增强。

不仅可以光催化与生化法直接耦合,研究者们还通过建立燃料电池体系,将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化与微生物降解作用进行间接耦合。微生物燃料电池是一种既可实现污染物降解又可同时实现发电的技术<sup>[53]</sup>。李<sup>[54]</sup>建立了光催化耦合生物阳极的体系,用以去除硝酸盐。该体系以微生物电极为阳极,产生的电子经由外电路到达阴极(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>光催化电极),促进硝酸盐的还原。可见光照射下,反应 3.5 h 后,硝酸盐的去除率为 72.57%,产物的氮气选择性可达 99.54%,最大功率密度是 33 mW/m<sup>2</sup>。

## 5 展望

$g-C_3N_4$  由于具有独特的物理化学性质,在光催化去除污染物、传感方面应用范围较广,但是由于制备技术以及回收问题目前仍然主要停留在实验室阶段。在未来的研究中,应该优化制备方法,如降低温度、压力等,以降低制备成本,实现工业化生产。其次,由于  $g-C_3N_4$  在催化应用时一般呈粉末状,甚至是纳米级,难以回收,因此实现快速、高效回收也应是以后研究方向的重点,例如可将  $g-C_3N_4$  固定在其他载体上,或者使其具有磁性。目前实验研究中的反应条件大多都是单一的,与复杂的实际水体相差很大,因此可以考虑与其他技术进行耦合,增强实用性,以应对更加复杂的实际水体环境。

### 参考文献:

- [1] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [2] 张金水, 王博, 王心晨. 氮化碳聚合物半导体光催化[J]. *化学进展*, 2014, 26(1): 19-29.
- [3] LI K, XIE X, ZHANG W D. Porous graphitic carbon nitride derived from melamine ammonium oxalate stacking sheets with excellent photocatalytic hydrogen evolution activity[J]. *Chemcatchem*, 2016, 8(12): 2128-2135.
- [4] 张胜, 肖智天, 周鑫, 等. 高比表面积  $g-C_3N_4$  制备及电催化性质的研究[J]. *武汉工程大学学报*, 2017, 39(1): 25-30.
- [5] GUO J Q, LIN Y P, HUANG H, et al. One-pot fabrication of fluorescent carbon nitride nanoparticles with high crystallinity as a highly selective and sensitive sensor for free chlorine[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 244: 965-971.
- [6] Li C, CAO C B, ZHU H S, et al. Electrodeposition route to prepare graphite-like carbon nitride[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2004, 106(3): 308-312.
- [7] BAI X J, JIE L, CAO C B. Synthesis of hollow carbon nitride microspheres by an electrodeposition method[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(8): 2327-2331.
- [8] ZHUANG Q F, GUO P, ZHENG S, et al. Green synthesis of luminescent graphitic carbon nitride quantum dots from human urine and its bioimaging application[J]. *Talanta*, 2018(188): 35-40.
- [9] DAS D, BANERJEE D, DAS N S, et al. Low temperature synthesis of graphitic carbon nitride nanorods for heavy metal ions sensing[J]. *Solid State Sciences*, 2018(82): 99-105.
- [10] NING M H, CHEN Z, LI L, et al. Modified Si nanowire/graphite-like carbon nitride core-shell photoanodes for solar water splitting[J]. *Electrochemistry Communications*, 2018(87): 13-17.
- [11] ZHANG J S, ZHANG M W, YANG C, et al. Nanospherical carbon nitride frameworks with sharp edges accelerating charge collection and separation at a soft photocatalytic interface[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(24): 4121-4126.
- [12] TONG Z W, YANG D, SUN Y Y, et al. Tubular  $g-C_3N_4$  isotype heterojunction: enhanced visible light photocatalytic activity through cooperative manipulation of oriented electron and hole transfer[J]. *Small*, 2016, 12(30): 4093-4101.
- [13] LI Q, YANG J P, FENG D, et al. Facile synthesis of porous carbon nitride spheres with hierarchical three-dimensional mesostructures for  $CO_2$  capture[J]. *Nano Research*, 2010, 3(9): 632-642.
- [14] CHEN D M, YANG J J, DING H. Synthesis of nanoporous carbon nitride using calcium carbonate as templates with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2016(391): 384-391.
- [15] PEER M, LUSARDI M, JENSEN K F. A Facile soft templated synthesis of high surface area and highly porous carbon nitrides[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(4): 1496-1506.
- [16] QIN J Y, ZENG H P. Photocatalysts fabricated by depositing plasmonic Ag nanoparticles on carbon quantum dots/graphitic carbon nitride for broad spectrum photocatalytic hydrogen generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017(209): 161-173.
- [17] WANG W J, LI G Y, AN T C, et al. Photocatalytic hydrogen evolution and bacterial inactivation utilizing sonochemical-synthesized  $g-C_3N_4$ /red phosphorus hybrid nanosheets as a wide-spectral-responsive photocatalyst: The role of type I band alignment[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2018(238): 126-135.
- [18] MA L N, WANG G H, JIANG C J, et al. Synthesis of core-shell  $TiO_2@g-C_3N_4$  hollow microspheres for efficient photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2018(430): 263-272.

- [19] RAN J R, GUO W W, WANG H L, et al. Metal-free 2D/2D phosphorene/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> van der waals heterojunction for highly enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> production[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(25): e1800128.
- [20] 张滕, 王勇梅, 彭昌盛, 等. 染料废水的处理方法及研究进展[J]. *环保科技*, 2016, 22(1): 36-40.
- [21] LI X W, CHEN D Y, LI N J, et al. AgBr-loaded hollow porous carbon nitride with ultrahigh activity as visible light photocatalysts for water remediation[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2018(229): 155-162.
- [22] WANG C, FAN H Q, REN X H, et al. Porous graphitic carbon nitride nanosheets by pre-polymerization for enhanced photocatalysis[J]. *Materials Characterization*, 2018(139): 89-99.
- [23] LIU X, LI C S, ZHANG Y, et al. Simultaneous photodegradation of multi-herbicides by oxidized carbon nitride: performance and practical application[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017(219): 194-199.
- [24] SUN Y H, MENG P C, LIU X. Self-assembly of tungstophosphoric acid/acidified carbon nitride hybrids with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for the degradation of imidacloprid and acetamiprid[J]. *Applied Surface Science*, 2018(456): 259-269.
- [25] JONES O A, LESTER J N, VOULVOULIS N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water?[J]. *Trends in Biotechnology*, 2005, 23(4): 163-167.
- [26] WANG H Q, LI J Z, MA C C, et al. Melamine modified P25 with heating method and enhanced the photocatalytic activity on degradation of ciprofloxacin[J]. *Applied Surface Science*, 2015(329): 17-22.
- [27] WANG X Y, LU W Y, CHEN Y X, et al. Effective elimination of antibiotics over hot-melt adhesive sheath-core polyester fiber supported graphitic carbon nitride under solar irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018(335): 82-93.
- [28] 王盈霏, 王枫亮, 黎杰华, 等. 介孔氮化碳光催化降解诺氟沙星的动力学机制[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(4): 1346-1355.
- [29] SUN J W, XU J S, GRAFMUELLER A, et al. Self-assembled carbon nitride for photocatalytic hydrogen evolution and degradation of p-nitrophenol[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017(205): 1-10.
- [30] 任海涛. Ag 增强 TiO<sub>2</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料光催化转化含氮和苯酚污染物的研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- [31] SIM L C, WONG J L, HAK C H, et al. Sugarcane juice derived carbon dot graphitic carbon nitride composites for bisphenol A degradation under sunlight irradiation[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2018, 9(1): 353-363.
- [32] WANG D B, LI S, FENG Q G. Supramolecular self-assembled carbon nitride for the degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2018, 29(11): 9380-9386.
- [33] KUMAR A, KUMARI A, SHARMA G, et al. Utilizing recycled LiFePO<sub>4</sub> from batteries in combination with B@C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as sustainable nano-junctions for high performance degradation of atenolol[J]. *Chemosphere*, 2018(209): 457-469.
- [34] JO W K, SELVAM N C S. Z-ACHEME CdS/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with RGO as an electron mediator for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production and pollutant degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017(317): 913-924.
- [35] JOURSHABANI M, SHARIATINIA Z, BADIOEI A. Sulfur-doped mesoporous carbon nitride decorated with Cu particles for efficient photocatalytic degradation under visible-light irradiation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(35): 19239-19253.
- [36] LI Y, ZHANG C, SHUAI D M, et al. Visible-light-driven photocatalytic inactivation of MS<sub>2</sub> by metal-free g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Virucidal performance and mechanism[J]. *Water Research*, 2016(106): 249-258.
- [37] ZHANG C, LI Y, ZHANG W L, et al. Metal-free virucidal effects induced by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light irradiation: Statistical analysis and parameter optimization[J]. *Chemosphere*, 2017(195): 551-558.
- [38] WHANG W J, YU J C, XIA D H, et al. Graphene and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets cocrapped elemental α-sulfur as a novel metal-free heterojunction photocatalyst for bacterial inactivation under visible-light [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8724-8732.
- [39] VIDYASAGAR D, GHUGAL S G, KULKARNI A, et al. Silver/Silver(II) oxide (Ag/AgO) loaded graphitic carbon nitride microspheres: An effective visible light active photocatalyst for degradation of acidic dyes and bacterial inactivation[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2018(221): 339-348.
- [40] SONG J K, WANG X J, MA J X, et al. Visible-light-driven in situ inactivation of *Microcystis aeruginosa* with the use of floating g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst: Performance, mechanisms and implications [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2018(226): 83-92.

- [41] SONG J K, WANG X J, MA J X, et al. Removal of *Microcystis aeruginosa* and Microcystin-LR using a graphitic  $C_3N_4/TiO_2$  floating photocatalyst under visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018(348):380-388.
- [42] 韦学玉, 刘志刚, 万耀强, 等. 磁性壳聚糖纳米材料对水中  $Cu(II)$  吸附性能的研究[J]. *华东交通大学学报*, 2017, 34(4):129-136.
- [43] CUI Y J, LI M, WANG H, et al. In-situ synthesis of sulfur doped carbon nitride microsphere for outstanding visible light photocatalytic  $Cr(VI)$  reduction[J]. *Separation & Purification Technology*, 2018(199):251-259.
- [44] ZHUANG Q F, SUN L M, NI Y N. One-step synthesis of graphitic carbon nitride nanosheets with the help of melamine and its application for fluorescence detection of mercuric ions[J]. *Talanta*, 2017(164):458-462.
- [45] 金银龙, 陈昌杰, 陈西平, 等. GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [46] YOLA M L, ATAR N. A Highly efficient nanomaterial with molecular imprinting polymer: carbon nitride nanotubes decorated with graphene quantum dots for sensitive electrochemical determination of chlorpyrifos[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(6):B223-B229.
- [47] CHENG C M, HUANG Y, TIAN X Q, et al. Electrogenerated chemiluminescence behavior of graphite-like carbon nitride and its application in selective sensing  $Cu^{2+}$ [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(11):4754-4759.
- [48] DU X J, JIANG D, DAI L M, et al. Oxygen vacancy engineering in europia clusters/graphite-like carbon nitride nanostructures induced signal amplification for highly efficient electrochemiluminescence aptasensing[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(5):3615-3620.
- [49] DANG X M, ZHAO H M, WANG X N, et al. Photoelectrochemical aptasensor for sulfadimethoxine using  $g-C_3N_4$  quantum dots modified with reduced graphene oxide[J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(7):345.
- [50] ZHAO H X, CHEN S, QUAN X, et al. Integration of microfiltration and visible-light-driven photocatalysis on  $g-C_3N_4$  nanosheet/reduced graphene oxide membrane for enhanced water treatment[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016(194):134-140.
- [51] LIAO G Z, ZHU D Y, LI L S, et al. Enhanced photocatalytic ozonation of organics by  $g-C_3N_4$  under visible light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014(280):531-535.
- [52] XU X J, ZHAI Z H, LI H Y, et al. Synergetic effect of bio-photocatalytic hybrid system:  $g-C_3N_4$  and *Acinetobacter sp. JLS1* for enhanced degradation of C16 alkane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017(323):520-529.
- [53] DU Z W, LI H R, GU T Y. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy[J]. *Biotechnology Advances*, 2007, 25(5):464-482.
- [54] 李亮. 光催化耦合燃料电池去除水中无机氮[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.

## On Applications of Graphitic Carbon Nitride in Pollutant Removal and Detection in Water Environment

Zhang Jiali, Li Yang, Peng Xiaoming, Luo Wendong

(School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** The graphitic carbon nitride has been widely used in energy and environmental protection owing to its excellent properties. This paper discussed the mechanism and the preparation and modification methods of graphitic carbon nitride. In addition, its applications in both pollutant removal and detection were reviewed, such as the degradation of organic pollutants, reduction of heavy metal ions and the inactivation of microorganisms. Then, it introduced the development of some photocatalytic coupling technologies of graphitic carbon nitride in water treatment. It maintains the graphitic carbon nitride application in the future is prospective, especially in the direction of preparation methods optimization, recovery efficiency improvement and combination with other technologies.

**Key words:** water treatment; graphitic carbon nitride; detection; photocatalysis