

石墨相氮化碳的光催化改性及在环境污染物降解中的应用

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.0005

李 贞 凌雯昕

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘 要: 石墨相氮化碳 ($g-C_3N_4$) 作为一种不含金属的绿色半导体材料, 逐渐成为光催化领域的热门材料之一, 在降解环境污染物方面表现出广阔的发展前景和应用潜力。首先, 对 $g-C_3N_4$ 光催化剂降解污染物的机理进行分析, 并从形貌结构设计、金属/非金属掺杂、构建异质结 3 个方面对 $g-C_3N_4$ 的光催化改性研究进行了阐述。其次, 总结了在气体、土壤、水体 3 个不同环境下 $g-C_3N_4$ 光催化剂降解污染物的应用研究。最后, 对 $g-C_3N_4$ 在包装领域的实际应用进行了展望。

关键词: 石墨相氮化碳; 光催化; 改性; 环境污染物

中图分类号: TB484; O643.3

文献标志码: A

1 研究背景

工业技术不断发展的同时也伴随着生态环境的日渐破坏, 土地、空气和水等污染问题已经引起了人们的广泛关注。污染物还可以通过多种媒介进入人体内, 从而导致健康问题。如包装废弃物及过度包装现象使得有毒金属的处理问题日趋严重^[1]。包装材料中含有的重金属可迁移至环境中, 对环境以及人体健康产生危害。镉 Cd、铬 Cr (VI) 等具有致癌性和致突变性, 它们不仅化学性质稳定, 不易降解, 还可以在人体器官中积聚, 对健康产生危害^[2]。包装印刷油墨中含有的挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs)、有机染料、增塑剂等排入环境中会对水土资源以及生物产生有害影响^[3]。此外,

一些如四环素类 (tetracyclines, TC)、环丙沙星 (ciprofloxacin, CIP)、左氧氟沙星 (levofloxacin, LEVO) 抗生素和阿特拉嗪 (atrazine, ATZ) 农药等产品还会随着丢弃的包装被投入环境中, 从而对土壤、水等资源造成污染。因此, 对环境污染物的处理引起了学者们的不断探讨。

光催化技术被认为是降解有机污染物的重要手段之一。光催化技术是指以光催化剂为载体, 将太阳能转变为化学能, 再与目标污染物发生化学反应的一种技术, 其以反应温和、制备高效和无后续二次污染等优势成为了国内外学者的研究热点。光催化技术的关键核心是光催化剂的研究和应用。常见的光催化剂有硫化物、氧化物、氮化物、硒化物等无机半导体材料, 以及石墨相氮化碳 (graphitic carbon

收稿日期: 2024-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (42407344); 湖南省自然科学基金资助项目 (2020JJ5134); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (20C0619)

作者简介: 李 贞, 女, 讲师, 博士, 主要研究方向为绿色包装材料改性及应用, E-mail: lizhen@hut.edu.cn

nitride, $g\text{-C}_3\text{N}_4$)、共价有机框架 (covalent organic frameworks, COFs) 等有机半导体光催化剂^[4]。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为不含金属的半导体光催化剂, 因其可调节的电子结构、良好的吸收可见光的能力、优秀的稳定性和低成本的原料等优势, 成为光催化应用的热门材料之一。实验室中通常采用在高温下煅烧富碳氮前驱体的高温热聚合方法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 该方法操作简单易于控制, 前驱体来源广泛, 如三聚氰胺^[5]、双氰胺^[6]、尿素^[7]、硫脲^[8]等。将前驱体在马弗炉、管式炉等设备中进行加热保温退火等操作, 研磨产物得到最基础的体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 产品。然而, 体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 存在比表面积小、电子-空穴对易复合、有限的活性位点等局限, 使得其光催化活性并不能在实际应用中得到良好发挥。因此, 学者们针对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的改性也在持续进行, 通过形貌结构设计、金属/非金属掺杂、空位缺陷修饰、构建异质结等手段来提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能。

2 石墨相氮化碳光催化降解污染物的机理

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为半导体光催化材料, 其受到外界幅射光的激发能产生导带电子和价带空穴, 从而使其与吸附在表面的污染物发生一系列的反应, 将污染物转化为无害的副产品, 反应机理如图 1 所示^[9]。

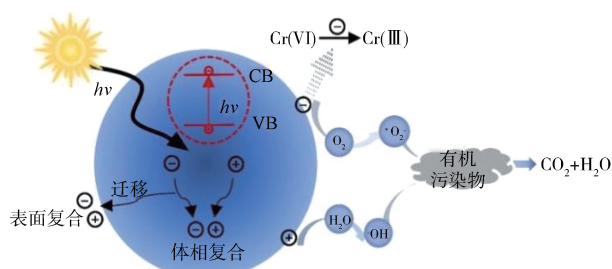


图 1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光降解污染物、金属 Cr 的机理

Fig. 1 Mechanism of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photodegradation of pollutants and metal Cr

由图 1 可知, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化行为的关键之一是能带结构的调整。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有合适的禁带宽度 (约 2.7 eV), 能够充分吸收太阳光, 其最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道分别为 +1.4 V 和 -1.3 V。当能量大于或等于半导体带隙能的光照射在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料表面, 价带 (valence band, VB) 上的电子吸收光能后跃迁到导带 (conduction band, CB) 上, 使导带上产生激发态电子 (e^-), 价带上产生空穴 (h^+)。

光生电子-空穴对与水分子或溶解氧反应后, e^- 生成超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), h^+ 生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 该自由基具有超高的活性, 能与有机污染物反应, 使其降解为 CO_2 、 H_2O 等, 金属离子如 Cr(VI) 等则可被还原成更低价态的离子。

3 石墨相氮化碳的光催化改性

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相对于 TiO_2 等光催化剂来说, 具有制备便捷、成本低廉、催化性能好等优点, 但同时也存在不足。首先, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有二维层状结构, 在制备过程中由于范德华力和强氢键的作用, 会使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 发生团聚现象, 层与层之间的堆叠会减少比表面积和暴露的活性位点。传统制备的块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积一般不超过 $10 \text{ m}^2/\text{g}$, 尺寸约为数百纳米甚至数微米, 厚度约为数十纳米或数百纳米, 严重影响了材料的催化活性。其次, 在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化反应中, 光诱导空穴的转移比光诱导电子的慢得多, 导致光载流子在转移过程中具有严重的高复合速率, 这也是催化性能较差的原因之一^[10]。再次, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可吸收太阳光谱中小于 475 nm 波长的蓝光和紫光, 不能覆盖大部分的可见光, 对可见光的利用率有限^[11]。这些不足都会限制 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能, 但也为研究者针对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化改性提供了方向。

3.1 形貌结构设计

调控 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的形貌结构是一种有效提高其光催化性能的改性策略。调控形貌结构可以扩大 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积, 改善其对可见光的吸收, 增加光催化反应位点, 从而使其在理化、光电、光学等方面具有优异的性能。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 常见的调控形貌结构主要包括多孔形貌、超薄纳米片和仿生结构形貌 (见图 2)。

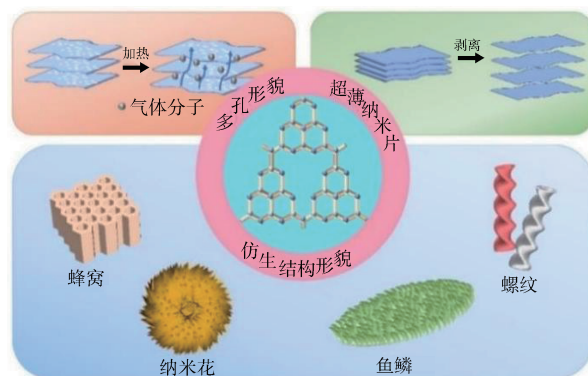


图 2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基材料的形貌结构调控

Fig. 2 Morphology and structure control of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based materials

3.1.1 多孔形貌

多孔形貌的材料因其较高的比表面积、可调控的孔洞形貌等优势,被广泛应用在催化领域。可调控的孔洞形貌可以暴露更多的活性位点,提供更多的区域负载纳米粒子,防止粒子的团聚,从而有效提高负载粒子光催化剂的光催化效应^[4, 12]。目前,学者们通常将前驱体浸渍到介孔模板中,并以混合煅烧的方式制备多孔形貌的 $g-C_3N_4$ 。王莹莹等^[13]以 NH_4Cl 为气体模板,通过高温煅烧的方式制备了多孔氮化碳(PCN)。相较于传统硬模板 SiO_2 的后续需要用 NH_4HF_2 或 HF 去除模板, NH_4Cl 可以直接在高温下受热分解,简化了实验操作的同时,生成的气体有助于形成多孔结构,还能减少层与层之间的堆积作用;分解产生的氨基还能与 $g-C_3N_4$ 边缘位置未聚合的氨基或羟基结合,从而导致 $g-C_3N_4$ 的吸收范围变宽,从而提高降解 RhB 的能力(50 min 内降解 98%)。Bao J. 等^[14]设计了一种简单的模板介导方法,通过在 $N-HN$ 、 $N-HO$ 的氢键和静电作用下,预先组织模板(Cu-三聚氰胺-氰尿酸)自组装形成有序的多孔结构形貌,而铜以与 $g-C_3N_4$ 基质配位键的形式存在, $Cu(OA)_2$ 的引入不仅有助于形成更多的中孔,还可以促进污染物的扩散和转移。与纯体相 $g-C_3N_4$ 相比, $Cu-PCN$ 具有更大的比表面积($142.8\text{ m}^2/\text{g}$)、更宽的可见光吸收范围和更低的载流子复合速率。在可见光驱动降解 TC 的实验中, $Cu-PCN$ 样品材料在以 H_2O_2 为助催化剂的条件下,其 TC 的降解率高达 98%,表现出远高于纯 $g-C_3N_4$ (47%) 的光催化能力。此外,通过控制合成工艺条件,如加热过程(直接加热和顺序加热)^[15]、加热气氛^[16]等也可以制备出更大表面积和孔径的结构形貌。

3.1.2 超薄纳米片

除多孔形貌外,超薄形式的纳米片结构由于具有较短的层间距离,可以提供快速迁移的通路,促进电子-空穴之间的分离,是常用的增强光催化性能的形貌之一。通过制备二维超薄纳米片的 $g-C_3N_4$,不仅可以提供更大的比表面积,还能提供丰富的反应活性位点,有效地改善固有的物理化学性质和光催化活性。将体相 $g-C_3N_4$ 剥离成少层甚至单层纳米片结构的研究引起了广泛的关注。这些研究大多是通过破坏层之间的范德华力和氢键而得到超薄纳米片结构,常用的方法主要有物理剥离^[17]、热剥离^[18]、化学剥离^[19]。Liu W. Z. 等^[20]通过简单的球磨法将

特殊功能基团炔基引入 $g-C_3N_4$ 共轭体系,利用球磨的机械力进行剥离,形成具有充足孔隙率的超薄结构,进而提供更多的活性位点和接触界面。通过控制 CaC_2 与 $g-C_3N_4$ 的质量比来控制炔基的量,当质量比为 0.25 时,纳米片发生褶皱随机聚集形成具有大比表面积的涡旋状结构,优化对光的捕捉能力。以 RhB 和 LEVO 为污染物,光照下其降解效率分别为 93.7% (12 min) 和 80.2% (18 min),均远高于未处理的 $g-C_3N_4$ 。热剥离主要是通过二次煅烧的方式使体相 $g-C_3N_4$ 层间部分的氢键发生断裂,剥离为二维的纳米片结构,增大其比表面积^[18]。朱君江等^[21]以尿素和三聚氰胺混合物为前驱体,研磨后在不同气氛中(空气、氢气)对体相石墨型氮化碳进行二次煅烧剥离,制备了不同性能的薄层氮化碳,并通过氮气吸附-脱附测试研究样品对水相有机污染物的光催化降解性能。结果发现,空气氛围下的样品具有更高的比表面积($120.9\text{ m}^2/\text{g}$),并且在降解盐酸四环素的实验中表现出更好的降解效果(40 min 接近 100%)。

3.1.3 仿生结构形貌

除了传统的形貌结构,自然界中丰富的生物体能够给我们带来诸多启示,模拟生物体的特殊形态也是研究者设计和构建光催化剂形貌的研究方向之一。仿生结构利用生物体的一些特性,从光的吸收、载流子分离与转移以及催化反应三个角度来提高光催化的性能。例如:受蝴蝶复眼和翅膀鳞片的光子晶体结构启发,制备具有良好光吸收性能的光催化剂^[22];通过向日葵向阳性的特点制备自动跟踪从 0° 到 90° 任何入射角的光并锁定光源的新型光催化剂^[23],以废弃生物质材料柚子皮为模板制备具有特定形貌的光催化材料^[24]。Zhang Y. 等^[25]从植物叶片互不遮挡的“叶镶嵌”结构受到启发,以双氰胺-甲醛(dicyandiamide-formaldehyde, DF)树脂为结构导向剂与尿素共聚合成具有叶镶嵌排列的藤蔓状形貌的 $g-C_3N_4$ 光催化剂。 $g-C_3N_4$ 片层通过侧基的空间位阻沿着 DF 聚合物链交错, $g-C_3N_4$ 结构逐渐由块状变成松散片状,组装成藤状结构氮化碳(VCN),该结构提供了更大的比表面积,大大提高了光利用率,并改善了其结晶度和界面电荷传输,进而提高催化性能。Xu H. 等^[26]以三聚氰胺和三硫氰尿酸为原料通过氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用,自组装形成了具有蜂窝管状结构的氮化碳(SCN),再与生物炭(biochar, BC)复合制备硫掺杂 $g-C_3N_4$ /生物炭材料。结果发现,

蜂窝管状结构直径约为 1~2 μm ，可以促进电子的线性转移，有利于抑制光生载流子复合。同时，BC 可作为电子受体，与 SCN 复合后有利于促进光生电子的转移，在过硫酸盐（persulfate, PS）体系下对 TC 的降解率为 81.7%。

综上所述，前驱体的预处理、加热工艺的条件等因素对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的微观结构起到重要的调控作用，进而影响 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的形貌特征、比表面积和光利用率，从而对材料的光催化性能产生影响。

3.2 金属 / 非金属掺杂

半导体材料的带隙宽度是影响其对可见光的响

应和催化活性的因素之一，带隙越窄，光响应越强，但带隙过细也会导致光生载流子的氧化还原能力减弱。因此，调整半导体至合适的带隙宽度是研究者一直以来的研究方向之一。对半导体材料进行改性的过程中，掺杂改性可以在光催化剂的价带和导带之间产生新的能级，改变电子结构，从而调节对太阳光谱的利用范围，高效提高催化性能。根据掺杂元素的种类不同，掺杂改性主要分为金属掺杂、非金属掺杂和共掺杂。表 1 列举了部分通过 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 掺杂改性来降解污染物的诸多尝试。

表 1 元素掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料在降解污染物方面的应用
Table 1 Application of element-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ materials in the degradation of pollutants

催化剂	制备材料	光源	催化剂用量	降解时间	目标污染物	降解率	参考文献
N/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	双氰胺、N,N- 二甲基甲酰胺	300 W 氙气灯	50 mg	60 min	10 mg/L 的 TC 溶液	82%	[27]
N/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	三聚氰胺、氰尿酸、二乙烯三胺	300 W 氙灯	50 mg	60 min	20 mg/L 的 TC 溶液	87%	[28]
ZnSe/S/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	三聚氰胺、硫磺、硒粉、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	30 W LED 灯	11 mg	60 min	10 mg/L 的 MB 溶液	95%	[29]
O/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	双氰胺、尿素、草酸铵	300 W 氙灯	50 mg	30 min	25 mg/L 的 RhB 溶液	96%	[30]
P/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	尿素、六氯环三磷腈	7 mW/cm ² LED 二极管灯	50 mg	90 min	10 mg/L 的 RhB 溶液	80%	[31]
C/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	三聚氰胺、葡萄糖	300 W 氙灯	1 g/L	240 min	20 $\mu\text{mol/L}$ 的 RhB 溶液	96%	[25]
S/Cd/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	三聚氰胺、三硫氰尿酸、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液	200 W 氙灯	50 mg	15 min、 15 min	20 mg/L 的 RhB 溶液和 10 mg/L 的 TC 溶液	97% (RhB) 、 90% (MB)	[32]
Ag/C/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	尿素、纤维素纳米纤维、 AgNO_3	300 W 氙灯	50 mg	21 min、 15 min	20 mg/L 的 RhB 溶液和 10 mg/L 的 TC 溶液	100% (RhB) 、 75% (TC)	[33]

3.2.1 金属掺杂

近年来，研究者用金属元素（如 Fe、Cu、Mo 等）对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行掺杂改性，并应用在污染物的降解上，获得了较好的光催化效果。金属元素的加入不会取代 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构中的 C、N 原子，而是将金属元素掺杂进七嗪环的氮孔结构中来影响 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 电子结构和光学性质。氮孔带有大量的负电荷，易与金属元素反应，从而调节活性位点的产生和促进载流子电荷的转移，提高材料的光催化活性。Zhang W. B. 等^[34] 因 Mn 元素在过渡金属中表现出较高的结合能和带边位置，将其通过溶剂热法吸附在研磨后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中，强吸收能使得 Mn 原子与 N 原子键合形成离子键，稳定存在于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面；且吸附 Mn 后 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的带隙减小，出现吸收带边上移，光吸收范围扩大。通过在太阳光下的降解 RhB 实验来检测光催化剂性能，结果表明，160 min 后溶液粉红色消失，Mn 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化效率为 0.047 min^{-1} ，是原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的三倍。Zhu Z.

等^[35] 采用密度泛函理论（density functional theory, DFT）和实验相结合的方法研究了 Co 掺杂对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 CN 骨架、光电性能、载流子迁移等产生的影响，并将其应用于 2- 巯基苯并噻唑的降解。结果表明， $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构上有 Co 元素并不以氧化物的形式存在，而是生成了 Co—CN 键，形成了高度共轭的体系；形貌上 Co 的掺杂对 CN 的带隙和厚度存在一定的影响，呈现出典型的二维片状结构，相对于体相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 而言厚度更薄、表面更光滑。Co 掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 2-巯基苯并噻唑的最佳降解率可以达到 81%，远高于原始的 36%。综上，研究者们通过一系列的研究证明，金属掺杂是提高催化剂光电性能、提高光催化效率的有效手段之一。

3.2.2 非金属掺杂

金属元素不仅昂贵，而且还会对环境产生污染，因此非金属元素的掺杂对光催化剂的改性十分重要。大多数的非金属元素也都能被引进 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的骨架

中,从而改变电子结构,有效调控带隙,改进电荷分离效率,提高材料的光催化活性。常见的非金属原子有 N^[27]、S^[29]、O^[30]、P^[31]、C^[5]、卤族元素等,都能一定程度改善 g-C₃N₄ 的光催化性能,更好地做到从吸附到催化再到转换的一系列过程。非金属掺杂主要是以三嗪结构中的环内 N 位、C 位为掺杂位点,引入掺杂原子并使其成为光生载流子的新复合位点。其中 C、N 属于自掺杂,从材料的本身选择原子来改变电子结构,避免了其他杂原子的引入。Zhen X. L. 等^[28]以三聚氰胺和氰尿酸配合物为前驱体,二乙烯三胺(diethylenetriamine, DETA)为氮掺杂源,通过自掺杂和量子限域效应的协同作用合成了 N 掺杂的具有中空纳米管状结构的 g-C₃N₄ (N-PCN)。N 具有高电离能和高电负性,通过 N 的自掺杂使 N-PCN 表现出增宽的带隙(约 2.86 eV)和更强的还原电位,同时 N 的自掺杂可以促进氧分子的吸附,且吸附界面处的电子大量转移向氧分子,二者皆促进产生更多的超氧自由基参与有机污染物的降解反应中。在降解 TC 的实验中最佳的降解率达到 87%,其反应速率比未改性的 g-C₃N₄ 更快。Zheng Y. M. 等^[36]通过超分子自组装和溶剂热处理合成了一种新型 S 掺杂的 CN/还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)多孔纳米片。rGO 具有大的比表面积,有利于改善电荷转移和抑制载流子复合,但同时也会导致材料的带隙变宽,可见光利用率下降,而掺杂引入的 S 原子可以优先取代 N 原子,从而导致带隙减小。总的来说, S 掺杂和多孔结构的协同作用有效地降低了 CN 的带隙,增大比表面积,促进了光生载流子的分离和转移。光催化性能测试表明,在可见光的照射下对 RhB 的降解效率能快速达到 100%,而在对污染物 Cr(VI)的降解率可以达到 85.2%,远高于未掺杂 S 样品的光催化性能。

3.2.3 共掺杂

除了通过单一的金属/非金属元素掺杂对 g-C₃N₄ 进行电子结构的调整,研究者们进一步研究了双元素^[32]、三元素^[37]掺杂等改性措施。共掺杂可以整合单个元素的各自优势,弥补单一原子掺杂产生的缺陷,减少光生载流子的复合,共同提高催化剂的光催化性能。Li Y. H. 等^[38]以氯化钾、氯化钠为钠和钾的掺杂来源,通过熔盐方法制备钠-钾共掺杂的 g-C₃N₄,其中 Na 元素为面内掺杂,而 K 元素为面内和层间掺杂。钠-钾两种元素的共掺杂可以在平面内和层之间进行电子转移,来增强空穴和电子分离性能,在一定的有氧条件和可见光照射下,对铀 U(VI)的降

解率接近 100%,优于各自的单元素掺杂效率。除了金属和金属的共掺杂,金属和非金属之间共掺杂也能产生非常优异的催化效果。Xu Y. S. 等^[6]将磷钼酸水合物和双氰胺混合物以质量比 1:28 的比例直接通过热处理的方式将 P 和 Mo 共掺杂到 CN 中,并应用在对 TC 的光降解催化中。结果表明, P 和 Mo 共掺杂使得 CN 的片层更薄,尺寸更小; P 和 Mo 原子高度分散在 CN 片的网络中,二者的互补效应对可见光捕获以及电荷分离都起到了促进作用。此外,共掺杂能够诱导 N 空位和氰基的产生并进入 CN 网络中,促进与 TC 分子的相互作用,优化后的 PM-CN 光催化降解率是双氰胺热处理后的 3.33 倍。合理利用好各种原子之间的共掺杂,并将其应用在催化剂对环境污染物的降解处理中,这也是后续通过掺杂改性来提高材料光催化效率的研究方向之一。

3.3 构建异质结

3.3.1 光催化中的异质结模型

在光催化反应中,单一催化剂的稳定性较差,易被腐蚀破坏,且单一半导体材料的电子积累是影响催化效率的重要因素之一。研究者的常见改进策略是通过构建异质结来形成能带差将光生电子和空穴分离,从而显著提升光生载流子分离效率。目前,根据增强电荷分离机制的不同,常用在光催化中的异质结模型主要有以下 5 种: II 型异质结、p-n 型异质结、Z 型异质结(包括传统 Z 型异质结、全固态 Z 型异质结和直接 Z 型异质结)、S 型异质结、肖特基结,如图 3 所示。

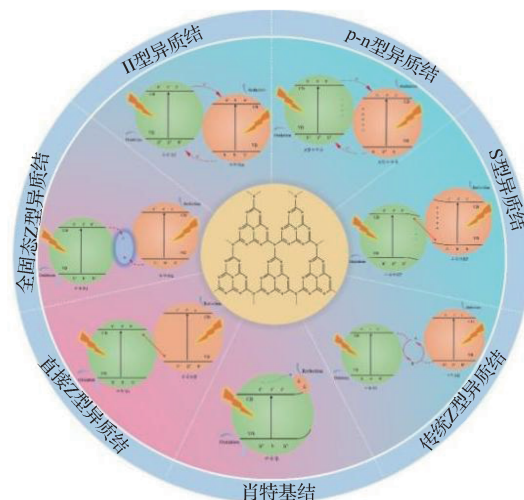


图 3 典型 g-C₃N₄ 基异质结的电荷转移示意图

Fig. 3 Charge transfer diagram of a typical g-C₃N₄ base heterojunction

II 型异质结的形成是由于在光照下半导体自身的电子从 VB 受激发向 CB 跃迁, 接触时电子能量的差异使得半导体 I 的光生电子将转移向半导体 II, 而光生空穴将从半导体 II 迁移向半导体 I。II 型异质结可以快速促进光生电子-空穴对的分离并转移, 从而提高光催化效率, 但同时氧化还原能力会被减弱。

p-n 型异质结由 p 型半导体和 n 型半导体交界面产生, 两者半导体的能带差异与 II 型异质结相似, 不同的是 n 型半导体存在正空间电荷区, p 型半导体存在负空间电荷区, 两者之间形成的电势垒导致能带弯曲。特殊的电子转移路径可以实现电子的流通, 促使光生电子向更正的能级移动, 空穴的流动则相反, 由此 p-n 型异质结可以有效限制光生载流子的复合。

Z 型异质结的电子在半导体上的转移呈现出字母“Z”型。根据异质结间的介质不同可分为传统 Z 型异质结、全固态 Z 型异质结和直接 Z 型异质结, 其中直接 Z 型异质结无介质、直接接触, 光照下的电子激发跃迁, 从半导体 I 的 CB 转移到半导体 II 的 VB 中, 并与空穴重新结合, 保留了半导体 I 的 VB 上具有强氧化能力的空穴和半导体 II 上具有强还原能力的电子。除了常见的二元材料构建的 Z 型异质结, 研究者们还通过三元材料的直接接触构建了双 Z 型异质结, 使得电子和空穴对的分离得到进一步提高^[39]。

S 型异质结主要由还原型光催化剂 (reduction-type photocatalyst, RP) 和氧化型光催化剂 (oxidation-type photocatalysts, OP) 构建而成, 形成条件主要是 RP 的 CB 位置和费米能级须同时高于 OP 的, 属于错开型异质结, 又称为阶梯型异质结。半导体接触时, 在费米能级差异的影响下电子将从 RP 转移到 OP 直到费米能级匹配, 并在界面处产生能带弯曲和内部电场。光照下 OP 的 CB 中的光生电子将与 RP 的 VB 中的光生空穴复合, 而自身的电荷复合被显著抑制。在内建电场、能带弯曲和静电相互作用等 3 个因素的影响下, S 型异质结不仅呈现出光催化体系中最强的氧化还原能力, 还具有高的电荷分离和转移效率^[40]。

肖特基结的结构与 PN 结相似, 是由不同功函数的金属与半导体形成交界面, 能够提供驱动力以约束接触面处不令人满意的电荷载流子复合。在光催化反应中半导体产生的大量光生电子被激发后跃迁到 CB, 具有高于肖特基势垒的能量后会再次转移到

金属上进而发生还原反应, 而空穴则在半导体上发生氧化反应。平衡时, 较小的肖特基势垒会使光生电子反向流动, 从而无法抑制载流子复合, 而过大的肖特基势垒会阻碍光生电子的流通, 因此选择合适的半导体材料和金属材料, 调节其能带宽度至关重要^[41]。

3.3.2 g-C₃N₄ 异质结的构建

将 g-C₃N₄ 与其他常见的光催化材料如金属氧化物、金属硫化物、铋基催化剂、金属有机框架材料 (metal organic frameworks, MOFs)、COFs 等结合构建异质结, 是增强光催化性能的有效手段之一, 常用的光催化剂能带信息如图 3 所示。在光催化领域中, 将 g-C₃N₄ 与其他材料组合构建异质结具有相比于单一光催化剂更强的优势: 1) 对可见光的吸收范围增大; 2) 光生载流子的复合得到抑制; 3) 接触面积增大, 反应活性位点增多; 4) 结合不同材料的优势和特性。

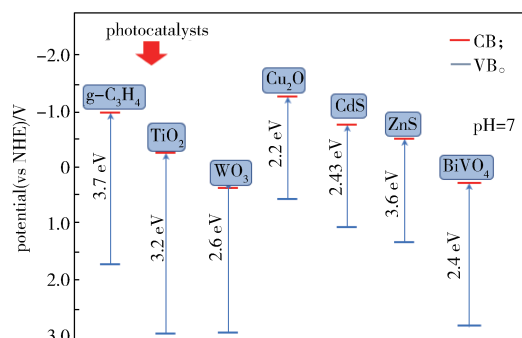


图 3 常见的半导体光催化剂的能带结构图

Fig. 3 Band structure diagram of common semiconductor photocatalysts

常见的 g-C₃N₄ 为 2D 纳米片形式, 二维氮化碳纳米片具有较大的表面积, 有利于与其它不同维度的光催化剂之间进行横向和纵向接触^[10]。Zhao C. 等^[42]制备了 Z 型异质结的 C 掺杂 g-C₃N₄/WO₃ 复合材料, 即在垂直平面内构建 2D/2D 异质结。由于电荷载体的分离速率和活性位点的协同改善, C 掺杂后的 g-C₃N₄ 具有更高的光催化活性, 而可见光照射下的 C 掺杂 g-C₃N₄ 和 WO₃ 纳米立方体都产生电子跃迁, 并通过异质结进行电子的转移和复合, 从而保留具有极强氧化还原能力的电子和空穴生成·O₂⁻和·OH。结果表明, C 掺杂 g-C₃N₄/WO₃ 复合材料的表面积显著提高 (57.20 m²/g), 60 min 内对 TC 的降解率为 75.0%, 明显高于改性前的 g-C₃N₄。

与 2D 维度的 WO₃ 纳米片相比, WO₃ 量子点 (WOQD) 具有更丰富的表面缺陷和量子尺寸效应。

Huang J. 等^[43]通过一锅溶剂热法和湿化学法设计了具有表面缺陷的 WOQD 偶联 CN 纳米片的 Z 型异质结构,提高复合材料的孔隙率以及 WOQD 的均匀分布率,Z 型异质结可以有效地避免电子-空穴的快速复合,展现出更多的活性位点提高光催化性能。结果表明,WOQD 的尺寸约为 2 nm,呈现无聚集的均匀颗粒状,WOQD 的独特结构与 g-C₃N₄ 纳米片复合产生的 Z 型异质结和局域表面等离子体共振效应(local surface plasmon resonance, LSPR)显著改善了复合材料的光诱导电荷转移,增强了电荷分离和光氧化还原能力,在对抗生素 CIP 和 TC 的降解实验中表现出优异的性能。当 $\lambda > 365$ nm (全光谱光) 时,180 min 降解 98.5% 的 CIP 和 98% 的 TC,其降解速率是 CN 的 7 倍;当 $\lambda > 710$ nm (近红外光) 时,240 min 下的 CIP 降解率为 62.5%,TC 降解率为 65.4%,是 CN 的 9 至 10 倍。

4 石墨相氮化碳光催化降解环境污染物的研究进展

4.1 g-C₃N₄ 光催化降解空气中的污染物

大量汽车尾气以及工农业废气的排放导致大气污染物增加,已经持续对环境造成破坏,并对人体健康产生威胁。光催化剂 g-C₃N₄ 在气相污染物方面的应用主要包括气体净化和能源转化两个方面^[44]。g-C₃N₄ 可制备成薄膜或涂层应用于空气净化中。Wang F. P. 等^[45]以玻璃为衬底,直接热缩合三聚氰胺合硫脲制备 g-C₃N₄ 膜,再将 Ag 纳米粒子高度分散在薄膜上进一步增强对可见光的吸收。结果表明,在 180 min 后光催化膜对混合物甲醛乙醛等气体的降解率达到 61.56%,约为纯 g-C₃N₄ 膜的 3 倍,该光催化膜对具有较宽浓度范围的室内 VOCs 具有较好的去除效果。为了进一步提高 g-C₃N₄ 材料在 VOCs 降解方面的性能,研究者对 g-C₃N₄ 的改性进行了更多的研究。Cong X. H. 等^[46]将 CdS 与 g-C₃N₄ 复合构建异质结,通过改变能带结构和增强电荷转移来提高对气态甲苯的降解效率。结果表明,异质结界面增加了电荷转移,同时抑制了光生电子-空穴对的复合。Fu F. 等^[47]通过水热法将 K 掺杂的 g-C₃N₄ 与 BiOCl 复合构建异质结,K⁺的插入和 Z 型异质结构收窄了 g-C₃N₄ 的带隙,优化了光生载流子的迁移和电子空穴对的分离,在可见光照射下 150 min 对甲苯的降解率达到

85%。在能源转换方面的应用主要是将 CO₂ 转化为更高能量的碳质燃料^[44]。表 2 例举了近年来的一些能源转换方面的研究进展。

表 2 g-C₃N₄ 在能源转换方面的应用
Table 2 Application of g-C₃N₄ in energy conversion

光催化剂	合成方法	转换率	参考文献
ACNNT	原位自组装	CO: 88.20 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$	[41]
CNP	热缩合法	CO: 35.66 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$	[48]
PCCN	水热-热解缩合法	CH ₄ : 41.85 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$	[49]
BiOBr/g-C ₃ N ₄ @ Bi	溶剂热法	CO: 7.40 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$	[50]
NF@Cu/g-C ₃ N ₄	酸蚀刻、水热法、浸渍-超声-纯固体升华转化法	CH ₃ OH: 56.72 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$	[51]
Fe/Co/g-C ₃ N ₄	DFT 计算	HCOOH: 能垒 0.789 eV	[52]

4.2 g-C₃N₄ 光催化降解土壤中的污染物

土壤系统作为人类活动和发展的主要生态系统之一,不断地受到来自人类活动和工业生产的影响,主要包括土壤重金属污染加重、化肥农药导致土壤酸化等。光催化技术是一种有潜力的土壤修复技术,而石墨相氮化碳更具有稳定、成本低等优势。然而,过去关于 g-C₃N₄ 性能的研究主要聚焦在水环境中重金属、有机染料等污染物的降解,对于在土壤中的应用研究较少。Qie H. T. 等^[53]制备了碱改性生物炭和石墨相氮化碳复合的土壤修复剂 BCNaOH/g-C₃N₄,用于修复稻田土壤中的 ATZ 污染和 Pb 金属污染。结果表明,改性后的 BC 孔隙结构得到优化,对 Pb 具有较强的吸附能力, π - π 堆叠结构构建了完整的光生电子转移途径,对 ATZ 达到了较优异的降解效果。35 d 后水稻田中的 ATZ 浓度下降 60.21%,Pb 金属浓度下降 65.49%。Yang G. L. 等^[54]通过将 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒锚定在 g-C₃N₄ 表面构建异质结,提高了对土壤中荧光蒽的降解。模拟阳光照射 12 h 后对荧光蒽的最佳降解率为 88.7%。Luo Z. J. 等^[7]采用尿素进行热聚合制备的 g-C₃N₄ 表现出优于双氰胺和三聚氰胺的比表面积和降解活性,并探究不同前驱体对土壤中菲的降解效果。电子顺磁共振试验表明,土壤中主要存在的活性自由基为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$,其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要的降解因素。不同 g-C₃N₄ 光催化剂在土壤污染物中的应用及降解率对比如表 3 所示。

表 3 g-C₃N₄ 基材料在土壤中的应用Table 3 Application of g-C₃N₄-based materials in soil

光催化剂	目标污染物	降解率	参考文献
BCNaOH/ g-C ₃ N ₄	ATZ、Pb	60.21%、65.49%(35 d)	[53]
g-C ₃ N ₄ /α-Fe ₂ O ₃	荧光蒽	88.70% (12 h)	[54]
BC/g-C ₃ N ₄	总石油烃 (TPH)	54.50% (28 d)	[55]
C/g-C ₃ N ₄	石油烃	67.37% (5 h)	[56]
g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄	菲	92.26% (2 h)	[57]

4.3 g-C₃N₄ 光催化剂降解水体中的污染物

近年来, 研究者们关于 g-C₃N₄ 基光催化剂在水体污染物处理方面的应用进行了大量的改性研究, 通过提高 g-C₃N₄ 的催化性能以及制备膜^[45]、水凝胶^[58]、气凝胶^[59]等手段来优化应用。目前, g-C₃N₄ 在水体中大多用于降解有机染料、抗生素以及还原金属离子等, 降解率如表 4 所示。为了应对传统粉末光催化剂的回收问题, Zhang X. W. 等^[60]以高岭石为光催化剂载体, 通过真空过滤和铁物质 (γ-FeOOH 纳米片、Fe₂O₃ 量子点和 Fe 单原子) 修饰制备了 2D/2D 杂化 g-C₃N₄/高岭石光催化膜, 并从比表面积、生成自由基、孔隙结构等理化因素综合评价其催化性能。结果表明, Fe 单原子的加入在双酚 A 的降解率上较优越, 并且在实际的成本控制和水体污染物处理中具有一定的可行性。Liang J. 等^[61]采用超声波辅助水热法制备具有 C/N 缺陷和表面羟基化共改性的 g-C₃N₄ 来还原水中的 Cr (VI), 并添加柠檬酸溶液进行光催化还原实验。结果表明, 缺陷和表面羟基可以提高光电流密度和电荷分离效率, 促进电荷从 g-C₃N₄ 向柠檬酸再向 Cr (VI) 的转移, 而柠檬酸溶液不仅作为电荷转移桥梁, 还能提供 H 质子活化 Cr(VI), 产生质子辅助电子转移过程。

表 4 g-C₃N₄ 基材料在水体中的应用Table 4 Application of g-C₃N₄-based materials in water

光催化剂	目标污染物	降解率	参考文献
N/g-C ₃ N ₄	四环素	87% (60 min)	[28]
Fe 铁原子 / g-C ₃ N ₄ / 高岭石膜	双酚 A	100% (180 min)	[60]
BiOBr/g-C ₃ N ₄ / Ti ₃ C ₂ Tx	TC-HCl、RhB	97% (60 min) 、 98% (50 min)	[62]
PCN/WFB/BiVO ₄	Cr (VI) 、RhB	100% (40 min) 、 97% (50 min)	[63]
Ce/g-C ₃ N ₄	阿莫西林	92%(120 min)	[64]

5 总结与展望

g-C₃N₄ 易从尿素、双氰胺等低成本的原料中制得, 是一种绿色可持续的材料。它可作为高效的净化环境污染物的光催化剂, 在环境污染物的处理修复领域得到了广泛应用。本研究从 g-C₃N₄ 的改性研究和环境应用两个方面进行探讨, 综述了形貌结构、元素掺杂以及异质结的构建可以有效地从提高光吸收范围、增加活性位点数量、促进载流子电荷分离 3 个方面优化催化效率, 并强调了 g-C₃N₄ 在空气、土壤、水体环境下能源的转换以及针对气体、抗生素、金属、有机污染物等的处理效果。

g-C₃N₄ 在实际应用中仍然存在催化效率不高、使用过程受限等问题。粉末状光催化剂易出现分散性不高、团聚等现象, 并且循环效益差, 在污染物处理时的可循环使用性需要进一步研究。研究人员通过多种改性手段提高 g-C₃N₄ 光催化降解污染物的性能, 并在实验室等小规模研究应用中已取得显著进展。然而, 在实际的生产应用中, 大型高效的反应器、高温设备的使用和维护以及能源和废料排放等问题也是影响规模化生产成本的重要因素。如何优化制备工艺以及提高生产效率是未来工业化生产的努力方向。在污染物处理的可循环使用性方面, 选择合适的载体材料可以有效地改善分离和回收的问题, 减少材料的二次污染。g-C₃N₄ 与塑料薄膜载体结合, 在自然光下对薄膜内部产生的气体、细菌等有一定的抑制效果, 同时能对自身表面污染物进行自清洁分解, 在保证食品安全、延长食品保质期的同时, 对改善水、土、空气污染方面也具有一定的效果。

此外, g-C₃N₄ 优异的光学性能使其在光电能源、环境修复保护、食品包装安全等领域都有较为广泛的应用前景。随着可持续发展理念和生产技术的不断进步, g-C₃N₄ 将具有更绿色、更清洁的创新潜力。

参考文献:

- [1] FU X S, CHEN E J, MA B, et al. Establishment of an Indirect Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Method for the Detection of Heavy Metal Cadmium in Food Packaging Materials[J]. Foods, 2021, 10(2): 413.
- [2] XIE S J. Water Contamination Due to Hexavalent Chromium and Its Health Impacts: Exploring Green Technology for Cr (VI) Remediation[J]. Green Chemistry

- Letters and Reviews, 2024, 17(1): 2356614.
- [3] HASANIN M S, ABDELHAMEED R M, ABBAS H A, et al. Photocatalytic Degradation of Hazard Migrated Compound from Food Packaging Materials Using Antimicrobial Strontium Titanate Incorporated Cellulose Acetate[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2024, 447: 115223.
 - [4] 赵文玲. 功能化纳米多孔材料光催化性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2022.
 - [5] WANG W, LIU C Y, XU S S, et al. Intermediate-Hydrothermal Strategy of Carbon Doped g-C₃N₄ for Improved Photocatalytic Degradation and Disinfection Capacity[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2022, 139: 109335.
 - [6] XU Y S, LIANG Y H, ZENG Y A, et al. Co-Doping g-C₃N₄ with P and Mo for Efficient Photocatalytic Tetracycline Degradation Under Visible Light[J]. Ceramics International, 2022, 48(17): 24677–24686.
 - [7] LUO Z J, SONG Y Y, WANG M J, et al. Comparison of g-C₃N₄ Synthesized by Different Precursors in Remediation of Phenanthrene Contaminated Soil and Ecotoxicity[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2020, 389: 112241.
 - [8] DENISOV N M, CHUBENKO E B, BONDARENKO V P, et al. Synthesis of Oxygen-Doped Graphitic Carbon Nitride from Thiourea[J]. Technical Physics Letters, 2019, 45(2): 108–110.
 - [9] 冯程洋. 高效 g-C₃N₄ 基光催化剂的构建及其用于催化降解水体四环素类抗生素的性能和机理研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2021.
 - [10] HAN Y Y, LU X L, TANG S F, et al. Metal-Free 2D/2D Heterojunction of Graphitic Carbon Nitride/Graphdiyne for Improving the Hole Mobility of Graphitic Carbon Nitride[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(16): 1702992.
 - [11] WU Y L, WANG Y M, LI M T. Progress in Photocatalysis of g-C₃N₄ and Its Modified Compounds[J]. E3S Web of Conferences, 2021, 233: 01114.
 - [12] CHEN B, YU J, WANG R, et al. Three-Dimensional Ordered Macroporous g-C₃N₄-Cu₂O-TiO₂ Heterojunction for Enhanced Hydrogen Production[J]. Science China Materials, 2022, 65(1): 139–146.
 - [13] 王莹莹, 王海花, 马永宁, 等. 基于气体模板法制备的多孔 g-C₃N₄ 对罗丹明 B 的降解效果及机理 [J]. 环境工程学报, 2022, 16(10): 3243–3254.
 - [14] BAO J, BAI W D, WU M B, et al. Template-Mediated Copper Doped Porous g-C₃N₄ for Efficient Photodegradation of Antibiotic Contaminants[J]. Chemosphere, 2022, 293: 133607.
 - [15] OH J, SHIM Y, LEE S, et al. Structural Insights into Photocatalytic Performance of Carbon Nitrides for Degradation of Organic Pollutants[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2018, 258: 559–565.
 - [16] NGUYEN T K A, PHAM T T, GENDENSUREN B, et al. Defect Engineering of Water-Dispersible g-C₃N₄ Photocatalysts by Chemical Oxidative Etching of Bulk g-C₃N₄ Prepared in Different Calcination Atmospheres[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 103: 232–243.
 - [17] LIANG Y H, SHANG R, LU J R, et al. 2D MOFs Enriched g-C₃N₄ Nanosheets for Highly Efficient Charge Separation and Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(5): 2797–2810.
 - [18] YIN F X, QIN P Q, XU J S, et al. Methylene Blue Incorporated Donor-Acceptor g-C₃N₄ Nanosheet Photocatalyst for H₂ Production[J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2023: 2212062.
 - [19] TONG J C, ZHANG L, LI F, et al. Rapid and High-Yield Production of g-C₃N₄ Nanosheets via Chemical Exfoliation for Photocatalytic H₂ Evolution[J]. RSC Advances, 2015, 5(107): 88149–88153.
 - [20] LIU W Z, SUN M X, DING Z P, et al. Ball Milling Synthesis of Porous g-C₃N₄ Ultrathin Nanosheets Functionalized with Alkynyl Groups for Strengthened Photocatalytic Activity[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 282: 120097.
 - [21] 朱君江, 肖瑶, 颜亚玉, 等. 剥离方式对石墨型氮化碳光催化降解污染物性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(1): 40–48.
 - [22] LIN B, XIA M Y, XU B R, et al. Bio-Inspired Nanostructured g-C₃N₄-Based Photocatalysts: A Comprehensive Review[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(8): 2141–2172.
 - [23] QIN J J, CHU K B, HUANG Y P, et al. The Bionic Sunflower: A Bio-Inspired Autonomous Light Tracking Photocatalytic System[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(7): 3931–3937.
 - [24] FANG R M, YANG Z Q, GUO M N, et al. G-C₃N₄@CPP/BiOClBr-OV Biomimetic Fractal Heterojunction Synergistically Enhance Carrier Dynamics for Boosted CO₂ Photoreduction Activity[J]. Applied Surface

- Science, 2024, 656: 159712.
- [25] ZHANG Y, WU L L, ZHAO X Y, et al. Leaf-Mosaic-Inspired Vine-Like Graphitic Carbon Nitride Showing High Light Absorption and Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(25): 1801139.
- [26] XU H, ZHANG T, WANG D, et al. Degradation of Tetracycline Using Persulfate Activated by a Honeycomb Structured S-Doped g-C₃N₄/Biochar Under Visible Light[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 300: 121833.
- [27] JIANG L B, YUAN X Z, ZENG G M, et al. Nitrogen Self-Doped g-C₃N₄ Nanosheets with Tunable Band Structures for Enhanced Photocatalytic Tetracycline Degradation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 536: 17–29.
- [28] ZHEN X L, FAN C Z, TANG L, et al. Advancing Charge Carriers Separation and Transformation by Nitrogen Self-Doped Hollow Nanotubes g-C₃N₄ for Enhancing Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants[J]. *Chemosphere*, 2023, 312: 137145.
- [29] BIGDELI TABAR M, AZIMI H, YOUSEFI R. S-Doped g-C₃N₄ (S-CN) Nanosheets Effects on the Photocatalytic Performance of ZnSe/S-CN Heterostructures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968: 172033.
- [30] AN W X, PEI X Q, ZHAO H L, et al. Synthesis of O-Doped Porous g-C₃N₄ Nanosheets to Enhance the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 130: 109418.
- [31] MATĚJKA V, ŠKUTA R, FONIOK K, et al. The Role of the g-C₃N₄ Precursor on the P Doping Using HCCP as a Source of Phosphorus[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 3319–3335.
- [32] ZHANG W J, XU D T, WANG F J, et al. Enhanced Photocatalytic Performance of S/Cd Co-Doped g-C₃N₄ Nanorods for Degradation of Dyes[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 653: 130079.
- [33] TIAN C H, TAO X, LUO S, et al. Cellulose Nanofibrils Anchored Ag on Graphitic Carbon Nitride for Efficient Photocatalysis Under Visible Light[J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, 5(9): 2129–2143.
- [34] ZHANG W B, ZHANG Z J, KWON S, et al. Photocatalytic Improvement of Mn-Adsorbed g-C₃N₄[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 271–281.
- [35] ZHU Z, TANG X, WANG T S, et al. Insight into the Effect of Co-Doped to the Photocatalytic Performance and Electronic Structure of g-C₃N₄ by First Principle[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 319–328.
- [36] ZHENG Y M, LIU Y Y, GUO X L, et al. Sulfur-Doped g-C₃N₄/rGO Porous Nanosheets for Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Refractory Contaminants[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 41: 117–126.
- [37] LIU Q Q, SHEN J Y, YU X H, et al. Unveiling the Origin of Boosted Photocatalytic Hydrogen Evolution in Simultaneously (S, P, O)-Codoped and Exfoliated Ultrathin g-C₃N₄ Nanosheets[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248: 84–94.
- [38] LI Y H, SHI L, MAO Y, et al. Efficient Reduction of Uranyl Under Aerobic Conditions by Sodium and Potassium Co-Doped Carbon Nitride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136872.
- [39] MOALEJ N S, SHEIBANI S, MOKMELI M. Ternary Z-Scheme NiO/CdO/Co₃O₄ Nanocomposite Powder with Enhanced Photocatalytic Activity Under Visible Light Irradiation[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(3): 195.
- [40] LI Y F, XIA Z L, YANG Q, et al. Review on g-C₃N₄-Based S-Scheme Heterojunction Photocatalysts[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 125: 128–144.
- [41] CHEN L, LI H Y, LI H M, et al. Accelerating Photogenerated Charge Kinetics via the g-C₃N₄ Schottky Junction for Enhanced Visible-Light-Driven CO₂ Reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 318: 121863.
- [42] ZHAO C, RAN F L, DAI L, et al. Cellulose-Assisted Construction of High Surface Area Z-Scheme C-Doped g-C₃N₄/WO₃ for Improved Tetracycline Degradation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255: 117343.
- [43] HUANG J, WANG B S, HAO Z J, et al. Boosting Charge Separation and Broadening NIR Light Response over Defected WO₃ Quantum Dots Coupled g-C₃N₄ Nanosheets for Photocatalytic Degrading Antibiotics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129109.
- [44] LI Y H, REN Z T, HE Z J, et al. Crystallinity-Defect Matching Relationship of g-C₃N₄: Experimental and Theoretical Perspectives[J]. *Green Energy &*

- Environment, 2024, 9(4): 623–658.
- [45] WANG F P, LI W, ZHANG W M, et al. Facile Fabrication of the Ag Nanoparticles Decorated Graphitic Carbon Nitride Photocatalyst Film for Indoor Air Purification Under Visible Light[J]. Building and Environment, 2022, 222: 109402.
- [46] CONG X H, LI A M, GUO F, et al. Construction of CDS@g-C₃N₄ Heterojunction Photocatalyst for Highly Efficient Degradation of Gaseous Toluene[J]. Science of the Total Environment, 2024, 913: 169777.
- [47] FU F, YANG J, XU H, et al. Enhancing the Photocatalytic Performance of the G-C₃N₄/BiOCl Heterojunction in Gaseous Toluene Degradation via K⁺ Decoration in g-C₃N₄[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 276: 118793.
- [48] LI Z, AO J L, WANG Z, et al. Boosting the Photocatalytic CO₂ Reduction Activity of g-C₃N₄ by Acid Modification[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 338: 126577.
- [49] HUANG Q S, LI Q J, CHU C C, et al. Synergetic Regulation of Electronic Structure of Graphitic Carbon Nitride Through Phosphorus and Carbon Co-Doping for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 482: 149155.
- [50] WANG Z Q, DU R, FENG C X, et al. Facile Construction of Double Vacancy Modified BiOBr/g-C₃N₄@Bi Heterojunctions for Effective Photochemical CO₂ Reduction[J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1310: 138290.
- [51] WANG W W, XIANG M Q, WANG W Z, et al. High-Performance Monolithic Microreactor with a Novel Pod-Shaped NF@Cu/g-C₃N₄ for Enhanced Visible Light Reduction of CO₂ to Methanol[J]. Ceramics International, 2024, 50(12): 20869–20878.
- [52] ZHONG S, SHI H Y, ZHANG L S, et al. Insights into Bimetallic Single-Atom-Doped g-C₃N₄ Photo-Catalysts for CO₂ Conversion to HCOOH: A DFT Study[J]. Materials Today Communications, 2024, 39: 109036.
- [53] QIE H T, REN M, YOU C, et al. High-Efficiency Control of Pesticide and Heavy Metal Combined Pollution in Paddy Soil Using Biochar/g-C₃N₄ Photoresponsive Soil Remediation Agent[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139579.
- [54] YANG G L, JIANG Y, YIN B J, et al. Efficiency and Mechanism on Photocatalytic Degradation of Fluoranthene in Soil by Z-Scheme g-C₃N₄/α-Fe₂O₃ Photocatalyst Under Simulated Sunlight[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2023, 30(27): 70260–70276.
- [55] LIN H Y, YANG Y, SHANG Z X, et al. Study on the Enhanced Remediation of Petroleum-Contaminated Soil by Biochar/g-C₃N₄ Composites[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(14): 8290.
- [56] 李法云, 李佳宇, 吝美霞, 等. 大豆秸秆生物炭负载石墨相氮化碳对土壤石油烃的光催化降解[J]. 应用基础与工程科学学报, 2022, 30(3): 519–529.
- [57] WANG J, LUO Z J, SONG Y Y, et al. Remediation of Phenanthrene Contaminated Soil by g-C₃N₄/Fe₃O₄ Composites and Its Phytotoxicity Evaluation[J]. Chemosphere, 2019, 221: 554–562.
- [58] BALAKRISHNAN A, KUNNEL E S, SASIDHARAN R, et al. 3D Black g-C₃N₄ Isotype Heterojunction Hydrogels as a Sustainable Photocatalyst for Tetracycline Degradation and H₂O₂ Production[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 475: 146163.
- [59] FANG X Y, FENG C Z, LI T, et al. g-C₃N₄/Polyvinyl Alcohol-Sodium Alginate Aerogel for Removal of Typical Heterocyclic Drugs from Water[J]. Environmental Pollution, 2023, 319: 121057.
- [60] ZHANG X W, LI C Q, LIANG J L, et al. Catalytic Membrane with Multiscale Iron-Based Catalysts Anchored on 2D/2D Hybrid g-C₃N₄/Layered Clay for Pollutant Removal[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 685: 121924.
- [61] LIANG J, FANG N J, LIU C Q, et al. Highly Efficient Cr(VI) Photoreduction by C/N Vacancies and Hydroxyl co-Modified g-C₃N₄: The New Insight into the Key Role of Citric Acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 486: 150155.
- [62] WU Z H, YANG L F, YANG X F, et al. Synthesis of a Novel Ternary BiOBr/g-C₃N₄/Ti₃C₂T_x Hybrid for Effectively Removing Tetracycline Hydrochloride and Rhodamine B[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 940: 168734.
- [63] LUO S Y, LI S P, ZHANG S, et al. Visible-Light-Driven Z-Scheme Protonated g-C₃N₄/Wood Flour Biochar/BiVO₄ Photocatalyst with Biochar as Charge-Transfer Channel for Enhanced RhB Degradation and Cr(VI) Reduction[J]. Science of the Total Environment, 2022, 806: 150662.
- [64] LUO J M, HAN H N, WANG X L, et al. Constructing

Oxygen Absorption and Activation Sites in Ce-Doped g-C₃N₄ Photocatalyst for Effective Removal of Amoxicillin: Performance, Mechanism and Degradation Pathways[J]. Applied Surface Science, 2023, 611:

155808.

(责任编辑: 李玉华)

Photocatalytic Modification of g-C₃N₄ and Its Application in Degradation of Environmental Pollutants

LI Zhen, LING Wenxin

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), as a metal-free green semiconductor material, is becoming one of the popular materials in the field of photocatalysis gradually, and shows a broad development prospect and application potential in degrading environmental pollutants. The mechanism of degradation of pollutants by g-C₃N₄ photocatalyst is analyzed, and the studies on photocatalytic modification of g-C₃N₄ are also described in terms of morphological structure design, metal/non-metal doping, and construction of heterojunction. The application studies of g-C₃N₄ photocatalysts for pollutant degradation in three different environments, namely, gas, soil and water are summarized. Finally, the practical application of g-C₃N₄ in the field of packaging is prospected.

Keywords: graphitic carbon nitride; photocatalysis; modification; environmental pollutant