

金属掺杂石墨相氮化碳复合膜的制备及其光催化性能研究

何潇潇^{1,2}, 郑文镛^{2,3}, 熊贝月², 刘乙容², 王佳², 俞培焰², 高仁金², 王莉玮^{1,2*}

(1.福州大学石油化工学院, 福建 福州 350116; 2.闽江学院材料与化学工程学院, 福建 福州 350108;
3.福州大学环境与安全工程学院, 福建 福州 350116)

摘要:通过简单的高温工艺合成了金属掺杂(Cu, Mg, Al, Ca) $g-C_3N_4$, 再将一维材料纳米纤维素(CNF-C)插入二维材料 $g-C_3N_4$ 中, 采用真空辅助抽滤法制备得到光催化复合膜, 通过XRD、SEM、FT-IR、UV-Vis DRS对所制备的 $g-C_3N_4$ /CNF-C复合膜的微观结构、化学组成和理化性质进行表征。结果表明, 金属掺杂光催化剂的可见光催化活性得到改善, 有利于污染物降解, 减少了带隙, 延长了可见光吸收; 掺杂Cu的 $g-C_3N_4$ 制备的复合膜对罗丹明B染料的降解表现出最高的光催化性能, 7 h降解率达42.6%; 掺杂Mg的 $g-C_3N_4$ 的复合膜水通量约为未掺杂 $g-C_3N_4$ 的3倍, 达到了 $918.63 L/(h \cdot m^2 \cdot bar)$ 。

关键词:石墨相氮化碳; 光催化; 复合膜; 罗丹明B

中图分类号:TQ116

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0169-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.031

Preparation of metal-doped graphite phase carbon nitride composite membrane and study on its photocatalytic properties

HE Xiao-xiao^{1,2}, ZHENG Wen-biao^{2,3}, XIONG Bei-yue², LIU Yi-rong²,
WANG Jia², YU Pei-yan², GAO Ren-jin², WANG Li-wei^{1,2*}

(1.College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China;

2.College of Materials and Chemical Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China;

3.College of Environment & Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: Metal-doped (Cu, Mg, Al, Ca) $g-C_3N_4$ is synthesized via a simple high-temperature process, and then one-dimensional nanofibrillar cellulose (CNF-C) is inserted into two-dimensional $g-C_3N_4$, and finally photocatalytic composite membranes are prepared through vacuum-assisted filtration method. XRD, SEM, FT-IR, and UV-Vis DRS are employed to systematically characterize the microstructure, chemical composition and physicochemical properties of the designed $g-C_3N_4$ /CNF-C composite membrane. Results show that the visible photocatalytic activity of the metal-doped photocatalyst is improved, which favoring pollutant degradation, reducing the band gap and prolonging the visible light absorption. In particular, Cu-doped $g-C_3N_4$ composite membrane shows the highest photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B dye, delivering a degradation rate of 42.6% in 7 h. The water flux of Mg-doped $g-C_3N_4$ composite membrane is around three times that of the undoped $g-C_3N_4$, which reaches $918.63 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$.

Key words: graphite phase carbon nitride; photocatalysis; composite membrane; Rhodamine B

染料废水和抗生素废水未经处理直接排入天然水体将造成严重的环境污染和资源浪费, 威胁到人类的生命、健康和安全。因此, 人们渴望开发绿色和可持续的技术, 以解决全球工业化带来的水污染问题。

利用半导体光催化剂将太阳能转化为可持续燃料和化学品已成为可持续和环境清洁发展中广泛使用的技术^[1-3]。多年来, 各种半导体如硫化物、氧化物和氮化物已被研究并作为活性光催化剂^[4-6]。然

而, 光催化剂通常为纳米级粉末, 纳米级粉末对于实际的光催化体系特别是水处理并不理想, 因为其在光催化处理后难以从水中去除, 从而难以回收和再利用。残留在水体中的光催化纳米颗粒易引起人类或动物的健康危害。为克服上述不足, 膜过滤与光催化结合被提出, 即利用光催化层来修饰膜功能。Wang等^[7]通过终端过滤在PVDF膜表面沉积 $ZnIn_2S_4$ 光催化剂, 得到动态光催化膜。与原有的PVDF膜相比, 动态光催化膜更有利于氟伐他汀的

收稿日期:2023-11-30;修回日期:2024-06-05

基金项目:福建省发树慈善基金会资助研究专项(MFK23007);福建省科技厅自然科学基金项目(2023J11394);闽江学院校长基金(103952023071)

作者简介:何潇潇(1999-),女,硕士生,研究方向为光催化材料,1723461629@qq.com;王莉玮(1973-),女,博士,教授,研究方向为功能光催化材料、复合材料,通讯联系人,wlw@mju.edu.cn。

降解和矿化。同时,膜污染问题显著减少,防污性能显著提高。Yang 等^[8]通过界面自组制备了 BiOBr/Bi₂MoO₆@MXene 三元异质结光催化复合膜。Bi₂MoO₆与 BiOBr 和 MXene 的三元异质结提高了光源吸收能力,并成功降低了电子-空穴对络合比。

n 型聚合物半导体 g-C₃N₄(石墨化氮化碳)是一种具有相对稳定的类芳香 C-N 杂环结构的非金属光催化材料^[9-10]。由于其约 2.7 eV 的带隙而引起人们的广泛关注^[11-12],这使得其具有可见光吸收能力,并且材料结构中光诱导载流子的特定氧化还原能力使其具有潜在的光催化活性^[13-14],可广泛用于水分解、有机光合作用和污染物降解^[15-16]。但由于 g-C₃N₄ 片层间距较窄,光生成的电子-空穴对的快速重组和 g-C₃N₄ 较小的表面积抑制了其效率^[17]。为了减轻这些缺陷,许多研究人员通过形态调制、元素掺杂和复合材料的构建来修饰 g-C₃N₄^[18-20]。其中,金属掺杂是改善半导体光催化性能的有效机制,并有助于调节光学带隙和减少光产生的电子空穴复合^[21-22]。

笔者在制备 g-C₃N₄ 的基础上,先通过金属盐作为掺杂剂与三聚氰胺高温煅烧,然后与能够加强其他纳米粒子间交互作用的纳米纤维素混合来调控 g-C₃N₄ 片层结构^[23],采用真空抽滤法制备新型 g-C₃N₄ 复合膜,研究金属的加入对复合膜结构、形貌的影响规律及对复合膜光催化性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料

硫酸铜、硫酸镁、硫酸铝、罗丹明 B,均为分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;氯化钙,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;纳米纤维素,分析纯,桂林奇宏科技有限公司生产;三聚氰胺,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;乙醇,分析纯,西陇科学股份有限公司生产。

1.2 复合膜的制备

1.2.1 金属掺杂 g-C₃N₄ 的制备

将 10 g 三聚氰胺加入到一个总容积为 30 mL 的有盖坩埚中,放入马弗炉中,在 550℃ 下,以 2.2℃/min 的升温速率煅烧 4 h。冷却至室温后,收集样品并记为纯 g-C₃N₄。为了得到金属掺杂的 g-C₃N₄,煅烧处理前,在三聚氰胺中加入 20 mg 的过渡金属盐。金属掺杂产物记为 g-C₃N₄-M(g-C₃N₄-M, M 分别为 Ca、Al、Mg、Cu)。

1.2.2 纳米纤维素 CNF-C 溶液的制备

将一定量的纳米纤维素与水在磁力下强力搅拌使其混合均匀,直至溶液呈透明凝胶状,停止搅拌,得到所需的 CNF-C 溶液。

1.2.3 g-C₃N₄/CNF-C 复合膜的制备

选定 g-C₃N₄ 或 g-C₃N₄-M 与 CNF-C 的比例,将其与 30% 乙醇共同混合搅拌,当 g-C₃N₄ 或 g-C₃N₄-M 分散到溶液中形成 g-C₃N₄ 或 g-C₃N₄-M/CNF-C 混合溶液即在溶液表面观察不到明显的 g-C₃N₄ 或 g-C₃N₄-M 颗粒时停止搅拌。将混合好的 g-C₃N₄ 或 g-C₃N₄-M/CNF-C 溶液超声震荡 8 h 后将溶液取出,在真空辅助下以 PTFE 微孔滤膜为基底进行抽滤,抽滤得到的产品在室温下晾干约 24 h 左右,即可得到 g-C₃N₄ 或 g-C₃N₄-M/CNF-C 复合纳滤膜。

1.3 表征方法

利用日本理学的 SimartLab SE X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测定;利用日立的 SU8010 扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌;利用日本岛津的 UV-2600 紫外-可见光谱仪测定样品的 UV-Vis 光谱;利用美国 Thermo fisher 公司的 NICOLET IS50 傅里叶变换红外光谱仪对样品进行测定。

1.4 水通量测试

将抽滤在 PTFE 微孔滤膜(孔径:22 μm)上的 g-C₃N₄ 或 g-C₃N₄-M/CNF-C 复合纳滤膜放在有效测试面积为 4 cm² 滤杯中,测量水通量。

控制氮气压力为 100 kPa,用蒸馏水压实 10 min 后,测量时间 t 内通过膜的蒸馏水通量 $V(L)$,则得到 g-C₃N₄ 或 g-C₃N₄-M/CNF-C 复合纳滤膜的纯水通量 J_0 为:

$$J_0 = V/At \quad (1)$$

其中: J_0 为膜的水通量, L/(m²·h); t 为时间, h; V 为 t 时间透过膜的液体的体积, L; A 为膜有效面积, m²。

1.5 截留性能测试

通过测量罗丹明 B 染料透过膜前后的溶液在紫外线下的吸光度以评估复合膜的截留性能。测量染料截留率 R 的计算式为:

$$R = (1 - A/A_0) \times 100\% \quad (2)$$

其中: A 和 A_0 分别为透过膜染料的吸光度及原始染料的吸光度, Abs。

1.6 光催化降解罗丹明 B 测试

取 200 mL 罗丹明 B 溶液与制备好的 g-C₃N₄ 或 g-C₃N₄-M/CNF-C 复合纳滤膜一同放入光反应

器中,在黑暗条件下搅拌 1 h 以建立吸附-解吸平衡,然后在 350 W 氙灯下照射进行可见光催化。在催化过程中,每隔 20 min 用注射器收集 3 mL 溶液,在 553 nm 条件下用紫外分光光度计记录溶液吸光度变化。污染物的降解效率的计算式为:

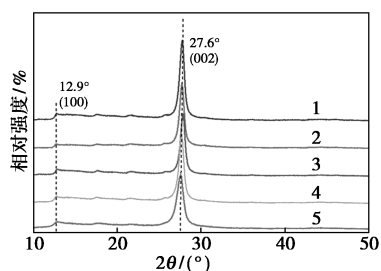
$$\%E = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (3)$$

其中: C_0 为罗丹明 B 的吸附-解吸平衡后初始浓度; C_t 分别为时间 t 降解后的罗丹明 B 浓度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

将不同金属阳离子掺杂 $g-C_3N_4$ 制备得到的 $g-C_3N_4-M$ 样品进行 XRD 测试,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在 2θ 为 12.8° 和 27.8° 处观察到 2 个尖锐的衍射峰,分别对应于 (100) 晶面 (三-s-三嗪段) 和 (002) 晶面 (共轭芳香体系的堆叠)^[24],相比于纯的 $g-C_3N_4$, $g-C_3N_4-M$ 样品的衍射峰均发生了变化。相比于纯的 $g-C_3N_4$,Al、Mg、Ca 掺杂的 $g-C_3N_4$ 样品在 27.8° 处的衍射峰略微向小角度发生偏移,导致样品层间距变大,而 Cu 掺杂的 $g-C_3N_4$ 样品向大角度发生偏移,样品层间距变小,同时,(002) 平面的强度降低,表明金属离子的引入限制了 $g-C_3N_4$ 的生长并降低了 $g-C_3N_4$ 的结晶度。除此之外,在所有 4 种不同的金属离子掺杂氮化碳中均未发现金属和相关相的痕迹,表明金属离子在没有破坏石墨结构的情况下已成功掺入 $g-C_3N_4$ 结构中。

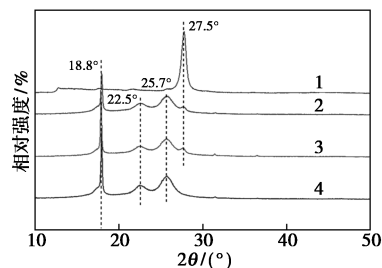


1— $g-C_3N_4$; 2— $g-C_3N_4-Al$; 3— $g-C_3N_4-Cu$;
4— $g-C_3N_4-Mg$; 5— $g-C_3N_4-Ca$

图 1 $g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4-Al$ 、 $g-C_3N_4-Cu$ 、 $g-C_3N_4-Mg$ 、 $g-C_3N_4-Ca$ 的 XRD 图

选取 $g-C_3N_4-Cu$ 为金属掺杂的代表进行复合膜的 XRD 测试,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,复合膜中 2θ 分别为 18.0° 、 22.5° 和 25.7° 属于 PTFE 基底膜, $2\theta = 13.1^\circ$ 处代表 (100) 晶面的峰消失了,相应 (002) 晶面在 $2\theta = 27.5^\circ$ 处的峰强度大大

降低,但峰位置没有移动,表明在剥离和重组过程中层间结构没有变化,纳米片中没有引入额外的官能团。

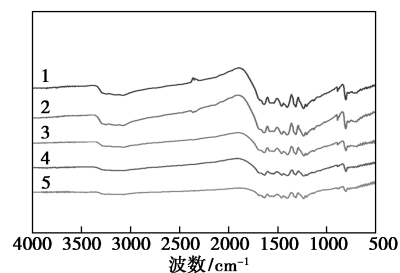


1—PTFE; 2— $g-C_3N_4-CNF$ 膜; 3— $g-C_3N_4-Cu/CNF$ 膜;
4— $g-C_3N_4$

图 2 复合膜的 XRD 图

2.2 FT-IR 分析

对制备的催化剂样品中的表面官能团进行 FT-IR 测试,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,所有样品均显示出 3 个相似的典型特征峰。 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4-M$ 样品在 810 、 $1200 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰分别对应于三-s-三嗪环、C-N 杂环和 $-NH/NH_2$ 的拉伸振动。此外,除了 $g-C_3N_4$ 的特征振动峰外,在金属掺杂的 $g-C_3N_4$ 样品中未观察到金属特征峰,表明金属掺杂过程中 $g-C_3N_4-M$ 的主要化学核心骨架保持不变。



1— $g-C_3N_4$; 2— $g-C_3N_4-Al$; 3— $g-C_3N_4-Ca$;
4— $g-C_3N_4-Cu$; 5— $g-C_3N_4-Mg$

图 3 $g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4-Al$ 、 $g-C_3N_4-Cu$ 、 $g-C_3N_4-Mg$ 、 $g-C_3N_4-Ca$ 的 FT-IR 谱图

2.3 形貌结构分析

未掺杂和掺杂过渡金属 (Cu、Ca、Al 和 Mg) 的 $g-C_3N_4$ 样品的 SEM 图如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,前驱体没有被金属离子掺杂的 $g-C_3N_4$ 样品是由许多无规碎片以及片层与片层之间结合紧密的不规则块体结构组成。从图 4(a)~图 4(f) 中可以看出,所有 $g-C_3N_4$ 样品上都观察到薄片状形貌,表明金属掺杂并没有改变原始 $g-C_3N_4$ 的形貌。

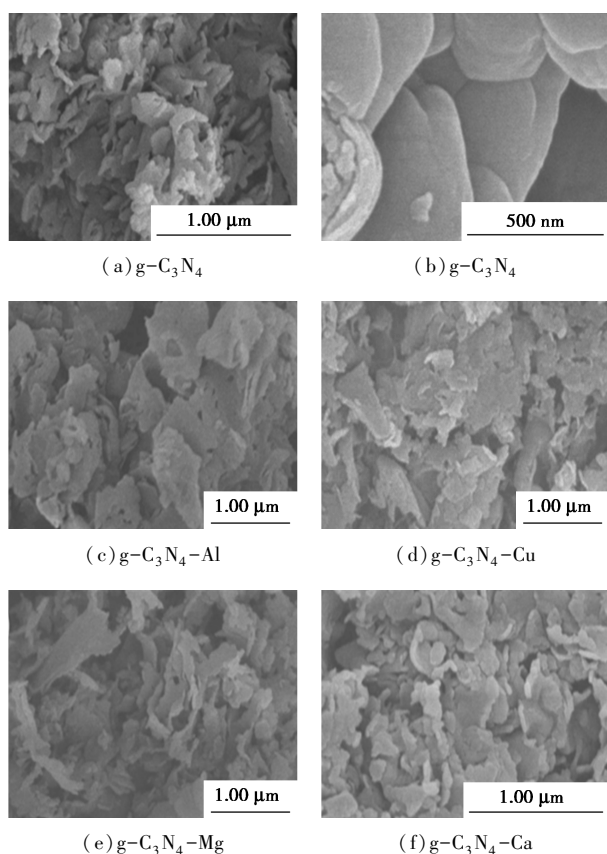
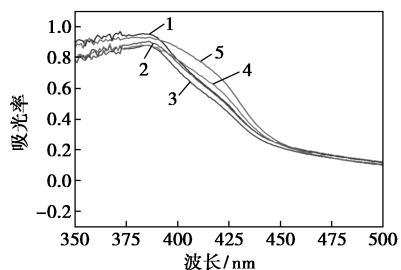


图 4 不同样品的 SEM 图

2.4 光学性质分析

催化剂的光学吸收特性影响着其光催化能力, Al、Cu、Ca、Mg 掺杂的 $g-C_3N_4$ 在 350~500 nm 范围内的紫外-可见吸收光谱如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 经过 Mg、Ca 掺杂后的 $g-C_3N_4$ 的光吸收出现一定程度的红移, 表示 $g-C_3N_4-m$ 样品可利用光的范围得到了扩大, $g-C_3N_4-m$ 样品在可见光区光捕获能力增强, 提高了 $g-C_3N_4$ 的催化能力^[25]。

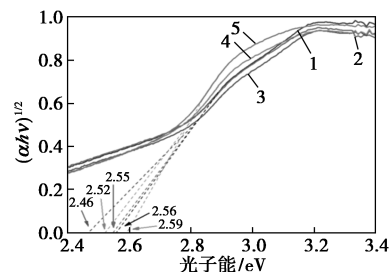


1— $g-C_3N_4$; 2— $g-C_3N_4-Al$; 3— $g-C_3N_4-Cu$;
4— $g-C_3N_4-Mg$; 5— $g-C_3N_4-Ca$

图 5 $g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4-Al$ 、 $g-C_3N_4-Cu$ 、 $g-C_3N_4-Mg$ 、 $g-C_3N_4-Ca$ 的 UV-Vis 漫反射图

根据 Taucplot 法可计算出各种光催化的禁带宽度 (E_g), 催化剂的带隙图如图 6 所示。从图 6 中可

以看出, 经过 Cu (2.46 eV)、Mg (2.52 eV) 掺杂后的 $g-C_3N_4$ 比 $g-C_3N_4$ (2.56 eV) 有更小的带隙, 能有效减少光生载流子的复合。



1— $g-C_3N_4$; 2— $g-C_3N_4-Al$; 3— $g-C_3N_4-Cu$;
4— $g-C_3N_4-Mg$; 5— $g-C_3N_4-Ca$

图 6 $g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4-Al$ 、 $g-C_3N_4-Cu$ 、 $g-C_3N_4-Mg$ 、 $g-C_3N_4-Ca$ 的禁带宽度

2.5 水通量测试

不同金属掺杂制备的复合膜的纯水通量测试结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 在加入金属改性后, 复合膜的纯水通量都有所提升, 其中 $g-C_3N_4-Mg/CNF-C$ 复合膜的水通量最高, 约为纯 $g-C_3N_4/CNF-C$ 复合膜的 3 倍, 达到了 918.63 L/($h \cdot m^2 \cdot bar$)。

表 1 制备的复合膜纯水通量图

复合膜类型	水通量/ [L·(h·m ² ·bar) ⁻¹]	复合膜类型	水通量/ [L·(h·m ² ·bar) ⁻¹]
$g-C_3N_4$	297.80	$g-C_3N_4-Ca$	693.34
$g-C_3N_4-Al$	337.83	$g-C_3N_4-Cu$	388.74
$g-C_3N_4-Mn$	918.63		

2.6 截留性能测试

不同金属的 $g-C_3N_4/CNF-C$ 复合膜对于罗丹明 B 染料的进料通量与截留率如表 2 所示。由表 2 可知, 纯 $g-C_3N_4/CNF-C$ 复合膜对罗丹明 B 染料的截留率仅为 7.1%, 经金属 Al、Cu 掺杂后制备的复合膜的截留率都有所提升, 与之对应的是进料通量出现大幅下降, 均低于纯 $g-C_3N_4/CNF-C$ 复合膜的进料通量。虽然金属 Mg、Ca 掺杂后复合膜对染料

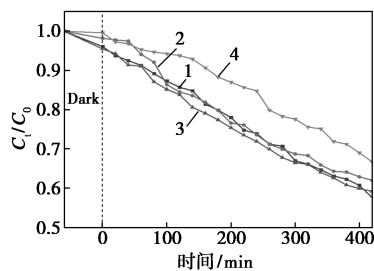
表 2 不同金属掺杂制备复合膜的截留率与进料通量

复合膜类型	进料通量/[L·(h·m ² ·bar) ⁻¹]	截留率/%
$g-C_3N_4$	357.77	7.11
$g-C_3N_4-Al$	136.05	23.75
$g-C_3N_4-Mn$	106.36	20.04
$g-C_3N_4-Ca$	388.09	7.10
$g-C_3N_4-Cu$	662.39	8.35

截留率提升不大,但进料通量却高于纯 $g-C_3N_4/CNF-C$ 复合膜。

2.7 光催化降解罗丹明 B

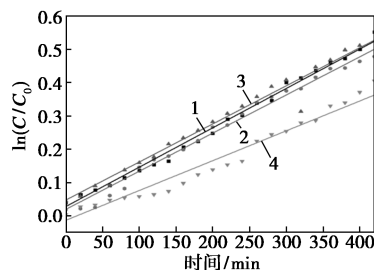
选择 RhB 有机染料作为模型,通过测量可见光下 RhB 溶液的降解率以评估不同光催化剂的光降解性能,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在可见光下连续照射 RhB 溶液 420 min 后,Ca 掺杂的 $g-C_3N_4$ 催化降解较差,仅催化降解了 33.1% 的 RhB 溶液。最初, $g-C_3N_4-Al$ 和 $g-C_3N_4-Cu$ 相比, $g-C_3N_4-Cu$ 在 80 min 之前都表现出更好的降解效果,随着时间的推移, $g-C_3N_4-Al$ 和 $g-C_3N_4-Cu$ 多次都显示出相同浓度的 RhB 染料;但在此之后, $g-C_3N_4-Cu$ 仍然继续进一步分解染料,从其他样品中显示出最佳的制备材料,对 RhB 染料降解率达 42.6%。一方面,含金属的 $g-C_3N_4$ 可以模拟金属酶催化活化 H_2O_2 生成羟基自由基($\cdot OH$)和超氧自由基($\cdot O_2^-$)的作用(类似于芬顿反应)^[26-27];另一方面,金属掺杂可以有效地改善光生电子和空穴的分离和迁移。



1— $g-C_3N_4-Cu$; 2— $g-C_3N_4-Al$; 3— $g-C_3N_4-Mg$; 4— $g-C_3N_4-Ca$

图 7 制备的复合膜对 RhB 的降解率

制备的复合膜在可见光照射下降解 RhB 的光降解常数 k 分别如图 8 和表 3 所示。



1— $g-C_3N_4-Cu$; 2— $g-C_3N_4-Al$; 3— $g-C_3N_4-Mg$; 4— $g-C_3N_4-Ca$

图 8 复合膜相应的光降解常数图

表 3 复合膜相应的光降解常数

复合膜类型	$k/(min^{-1})$	复合膜类型	$k/(min^{-1})$
$g-C_3N_4-Cu$	0.00118	$g-C_3N_4-Mg$	0.00114
$g-C_3N_4-Al$	0.00114	$g-C_3N_4-Ca$	0.00089

从图 8 和表 3 中也可以看出,Cu 掺杂的 $g-C_3N_4$ 制备的复合膜降解速率最高,对 RhB 降解的催化效果最好。

3 结论

(1) 金属盐掺杂改性后,复合膜的纯水通量都有所提升,其中 $g-C_3N_4-Mg/CNF-C$ 复合膜的水通量最高,约为纯 $g-C_3N_4/CNF-C$ 复合膜的 3 倍。

(2) 金属盐掺杂改性后,复合膜对罗丹明 B 染料的截留率也增大,其中 $g-C_3N_4-Al/CNF-C$ 复合膜的截留率最高,为 23.75%。

(3) 通过光催化降解罗丹明 B 染料的测试, $g-C_3N_4-Cu/CNF-C$ 复合膜的降解效果最好,降解率达 42.6%。

参考文献

- [1] Hussain A, Hou J H, Tahir M, *et al.* Fine-tuning internal electric field of BiOBr for suppressed charge recombination[J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(1): 104766.
- [2] Hussain A, Hou J H, Wang X Z, *et al.* Recent advances in BiOX-based photocatalysts to enhanced efficiency for energy and environment applications[J]. *Catal Rev*, 2022, 66: 1-55.
- [3] Dou Q, Hou J H, Hussain A, *et al.* One-pot synthesis of sodium-doped willow-shaped graphitic carbon nitride for improved photocatalytic activity under visible-light irradiation[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 624: 79-87.
- [4] Hou J H, Zhang T T, Jiang T, *et al.* Fast preparation of oxygen vacancy-rich 2D/2D bismuth oxyhalides-reduced graphene oxide composite with improved visible-light photocatalytic properties by solvent-free grinding[J]. *J Clean Prod*, 2021, 328: 129651.
- [5] Rehman Z U, Bilal M, Hou J H, *et al.* Photocatalytic CO_2 reduction using TiO_2 -based photocatalysts and TiO_2 Z-scheme heterojunction composites: A review[J]. *Molecules*, 2022, 27(7): 2069.
- [6] Zhang T T, Chen L F, Jiang T, *et al.* Chemical precipitation synthesis of $Bi_{0.7}Fe_{0.3}OCl$ nanosheets via Fe(III)-doped BiOCl for highly visible light photocatalytic performance[J]. *Mater Today Commun*, 2021, 26: 102145.
- [7] Liu T T, Wang L, Liu X, *et al.* Dynamic photocatalytic membrane coated with $ZnIn_2S_4$ for enhanced photocatalytic performance and antifouling property[J]. *Chem Eng J*, 2020, 379: 122379.
- [8] Yang Z M, Lin Q Q, Zeng G Y, *et al.* Ternary hetero-structured BiO-Br/ $Bi_2MoO_6@MXene$ composite membrane: Construction and enhanced removal of antibiotics and dyes from water[J]. *J Membr Sci*, 2023, 669: 121329.
- [9] Xiang X, Chen D Y, Li N J, *et al.* Mil-53(Fe)-loaded polyacrylonitrile membrane with superamphiphilicity and double hydrophobicity for effective emulsion separation and photocatalytic dye degradation[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 282: 119910.
- [10] Li L X, Luo C J, Chen X S, *et al.* A Novel multifunctional photocata-

- lytic separation membrane based on single-component seaweed-like g-C₃N₄[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(23): 2213974.
- [11] Wang X C, Maeda K, Thomas A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nat Mater*, 2009, 8(1): 76–80.
- [12] Jiang J, Cao S W, Hu C L, *et al.* A comparison study of alkali metal-doped g-C₃N₄ for visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Chin J Catal*, 2017, 38(12): 1981–1989.
- [13] Yuan Y J, Wang F, Hu B, *et al.* Significant enhancement in photocatalytic hydrogen evolution from water using a MoS₂ nanosheet-coated ZnO heterostructure photocatalyst [J]. *Dalton T*, 2015, 44(24): 10997–11003.
- [14] He K, Xie J, Luo X, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic H₂ production over Z-scheme g-C₃N₄ nanosheets/WO₃ nanorods nanocomposites loaded with Ni(OH)_x cocatalysts [J]. *Chin J Catal*, 2017, 38(2): 240–252.
- [15] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability [J]. *Chem Rev*, 2016, 116(12): 7159–7329.
- [16] Yu X, Ng S F, Putri L K, *et al.* Point-defect engineering: Leveraging imperfections in graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) photocatalysts toward artificial photosynthesis [J]. *Small*, 2021, 17(48): 2006851.
- [17] Shakeel M, Arif M, Yasin G, *et al.* Layered by layered Ni-Mn-LDH/g-C₃N₄ nanohybrid for multi-purpose photo/electrocatalysis: Morphology controlled strategy for effective charge carriers separation [J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 242: 485–498.
- [18] Liu Y Y, Zheng Y M, Zhang W J, *et al.* Template-free preparation of non-metal (B, P, S) doped g-C₃N₄ tubes with enhanced photocatalytic H₂O₂ generation [J]. *J Mater Sci Technol*, 2021, 95: 127–135.
- [19] Zhou Y F, Yu M C, Zhan R N, *et al.* Ti₃C₂ MXene-induced interface electron separation in g-C₃N₄/Ti₃C₂ MXene/MoSe₂ Z-scheme heterojunction for enhancing visible light-irradiated enoxacin degradation [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 275: 119194.
- [20] Mo Z, Xu H, Chen Z G, *et al.* Self-assembled synthesis of defect-engineered graphitic carbon nitride nanotubes for efficient conversion of solar energy [J]. *Appl Catal B*, 2018, 225: 154–161.
- [21] Hou J H, Wei R, Wu X G, *et al.* Lantern-like bismuth oxyiodide embedded typha-based carbon via in situ self-template and ion exchange-recrystallization for high-performance photocatalysis [J]. *Dalton Trans*, 2018, 47(19): 6692–6701.
- [22] Hou J H, Yang M Y, Dou Q, *et al.* Defect engineering in polymeric carbon nitride with accordion structure for efficient photocatalytic CO₂ reduction and H₂ production [J]. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138425.
- [23] 于海标. 氧化石墨烯的还原与纳米纤维素复合材料的制备及导热性能研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2021.
- [24] She X J, Liu L, Ji H Y, *et al.* Template-free synthesis of 2D Porous ultrathin nonmetal-doped g-C₃N₄ nanosheets with highly efficient photocatalytic H₂ evolution from water under visible light [J]. *Appl Catal B Environ*, 2016, 187: 144–153.
- [25] Ding Z X, Chen X F, Antonietti M, *et al.* Synthesis of transition metal-modified carbon nitride polymers for selective hydrocarbon oxidation [J]. *Chem Sus Chem*, 2011, 4: 274–281.
- [26] Wang X C, Chen X F, Thomas A, *et al.* Metal-containing carbon nitride compounds; A new functional organic-metal hybrid material [J]. *Adv Mater*, 2009, 21: 1609–1612.
- [27] Li Y, Zhang Q, Lu Y, *et al.* Surface hydroxylation of TiO₂/g-C₃N₄ photocatalyst for photo-Fenton degradation of tetracycline [J]. *Ceram Int*, 2022, 48: 1306–1313. ■
-
- (上接第168页)
- [17] Fu H Q, Liu J X, Bedford N M, *et al.* Synergistic Cr₂O₃@Ag heterostructure enhanced electrocatalytic CO₂ reduction to CO [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(29): 2202854.
- [18] Yang M Q, Zhou K L, Wang C, *et al.* Iridium single-atom catalyst coupled with lattice oxygen activated CoNiO₂ for accelerating the oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(48): 25692–25700.
- [19] Wang M, Nikolaou V, Loiudice A, *et al.* Tandem electrocatalytic CO₂ reduction with Fe-porphyrins and Cu nanocubes enhances ethylene production [J]. *Chemical Science*, 2022, 13(43): 12673–12680.
- [20] Chen C B, Li Y F, Yu S M, *et al.* Cu-Ag tandem catalysts for high-rate CO₂ electrolysis toward multicarbons [J]. *Joule*, 2020, 4(8): 1688–1699.
- [21] Li Y X, Wang S Y, Wang X S, *et al.* Facile top-down strategy for direct metal atomization and coordination achieving a high turnover number in CO₂ photoreduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(45): 19259–19267.
- [22] Li Z T, Wei L Q, Jiang W J, *et al.* Chemical state of surrounding iron species affects the activity of Fe-N_x for electrocatalytic oxygen reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 251: 240–246.
- [23] Xu H J, Cai H Z, Cui L X, *et al.* Molecular modulating of cobalt phthalocyanines on amino-functionalized carbon nanotubes for enhanced electrocatalytic CO₂ conversion [J]. *Nano Research*, 2023, 16: 3649–3657.
- [24] Wu X F, Zhao J Y, Sun J W, *et al.* Isolation of highly reactive cobalt phthalocyanine via electrochemical activation for enhanced CO₂ reduction reaction [J]. *Small*, 2023, 19(23): 2207037.
- [25] Lin L, Li H B, Yan C C, *et al.* Synergistic catalysis over Iron-nitrogen sites anchored with cobalt phthalocyanine for efficient CO₂ electroreduction [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(41): 1903470.
- [26] Li H D, Pan Y, Wang Z C, *et al.* Coordination engineering of cobalt phthalocyanine by functionalized carbon nanotube for efficient and highly stable carbon dioxide reduction at high current density [J]. *Nano Research*, 2022, 15: 3056–3064.
- [27] Gong S H, Wang W B, Xiao X X, *et al.* Elucidating influence of the existence formation of anchored cobalt phthalocyanine on electrocatalytic CO₂-to-CO conversion [J]. *Nano Energy*, 2021, 84: 105904. ■