



# 铁基石墨相氮化碳复合材料在水处理中的研究进展

刘 晨<sup>1,2</sup>, 杜永娟<sup>1</sup>, 焦钰珠<sup>1</sup>, 孙迎雪<sup>1,3,4</sup>

(1. 北京工商大学生态环境学院, 北京 100048; 2. 北京恩菲环保股份有限公司, 北京 100038;  
3. 北京工商大学国家环境保护食品链污染防治重点实验室, 北京 100048; 4. 北京工商  
大学中国轻工业清洁生产与资源综合利用重点实验室, 北京 100048)

**[摘要]** 铁基石墨相氮化碳复合材料结合了铁基材料、石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )以及异质结结构的优点, 在促进复合材料光生电子-空穴的分离、扩大可见光响应能力、提高材料光催化性能等方面有着显著的优势。综述了铁基石墨相氮化碳异质结体系的基本分类、结构特点及其研究进展, 包括 II 型异质结体系(n-n 结、p-n 结)、Z 型异质结体系(全固态 Z 结、直接 Z 结)以及典型非异质结体系(铁离子掺杂、核壳结构)中光生载流子的转移机制, 总结了铁基材料在不同异质结体系中光催化降解有机物过程的氧化机理与增强机制。

**[关键词]** 石墨相氮化碳; 铁物种; 异质结; 光催化机制; 水处理

**[中图分类号]** X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)06-0125-08

## Research progress on iron-based graphitic carbon nitride composites in water treatment

LIU Chen<sup>1,2</sup>, DU Yongjuan<sup>1</sup>, JIAO Yuzhu<sup>1</sup>, SUN Yingxue<sup>1,3,4</sup>

(1. School of Ecology and Environment, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;  
2. Beijing ENFI Environmental Protection Co., Ltd., Beijing 100038, China; 3. State Environmental Protection  
Key Laboratory of Food Chain Pollution Control, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048,  
China; 4. Key Laboratory of Cleaner Production and Integrated Resource Utilization of China National  
Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

**Abstract:** Iron-based graphitic carbon nitride integrates the advantages of iron-based materials, graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) and heterojunction to accelerate the separation of photo-induced charges, extend the visible light absorption range and enhance the photocatalytic performance of composites. This review aimed to give a comprehensive introduction in basic classifications, structural features and research progress of iron-based graphitic carbon nitride heterojunction, including the photogenerated charges transfer mechanism of type-II heterojunction(n-n heterojunction and p-n heterojunction), Z-scheme heterojunction(all-solid-state Z-scheme and direct Z-scheme) and typical non-heterojunction(iron ion doping, core-shell structure). The oxidation and activity-enhanced mechanisms of iron-based materials in the photocatalytic degradation of organic pollutants in different heterojunction systems were summarized.

**Key words:** graphitic carbon nitride; iron species; heterojunction; photocatalytic mechanism; water treatment

近年来水环境中不断被检出新兴微量有机污染物, 如持久性有机污染物、农药、抗生素、雌激素等<sup>[1]</sup>。由太阳能驱动的半导体光催化材料不仅可以高效降解有机污染物, 还可降低能源消耗<sup>[2-3]</sup>, 在处理有毒微量有机物方面具有明显优势。

石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )作为一种新兴的可见光

响应型催化剂<sup>[4]</sup>, 由于具有可响应可见光<sup>[5-6]</sup>、易制备、稳定性好<sup>[7]</sup>以及能够快速降解有机污染物<sup>[8]</sup>等优点, 正成为光催化领域的研究热点。但 $g-C_3N_4$ 也存在光生载流子复合率较高<sup>[9-10]</sup>、可见光利用率较低等缺点<sup>[9,11]</sup>。在针对 $g-C_3N_4$ 的各种改性方法中, 与其他半导体共同构筑半导体异质结的方法被广泛

研究<sup>[12-13]</sup>。异质结是指具有不同能带结构的半导体材料接触后在交界处形成的特殊界面<sup>[14]</sup>,有利于促进光生载流子的分离。而铁基半导体中的铁物种可作为光生电子的捕获剂<sup>[15]</sup>,对光生电子-空穴对( $e^-$ - $h^+$ )的分离起促进作用;铁物种的引入还可拓宽  $g-C_3N_4$  对可见光的响应范围<sup>[15-16]</sup>,提高材料的光催化性能。因此, $g-C_3N_4$ 常与铁基半导体结合构筑不同的异质结体系,而具有交错能带结构的异质结体系才是分离光生电子-空穴最有效的结构<sup>[17]</sup>。

笔者综述了铁基  $g-C_3N_4$  异质结的分类及特点,重点评述了 II 型异质结体系(n-n 结、p-n 结),Z 型异质结体系(全固态 Z 结、直接 Z 结)以及部分非异质结体系中铁基  $g-C_3N_4$  的结构特性及其对水中难降解有机物的去除效果与机制,以期为铁基  $g-C_3N_4$  光催化氧化技术的发展与实际应用提供参考。

## 1 铁基 $g-C_3N_4$ 异质结基本分类

铁基  $g-C_3N_4$  异质结是指  $g-C_3N_4$  与不同铁基半导体光催化材料经紧密接触后以特殊的方式结合形成的界面<sup>[2]</sup>,并产生界面能带对准。根据半导体的能带排列位置不同,异质结可分为跨隙结(I 型)、交错隙结(II 型)以及断隙结(III 型)<sup>[18-19]</sup>,结构如图 1 所示。

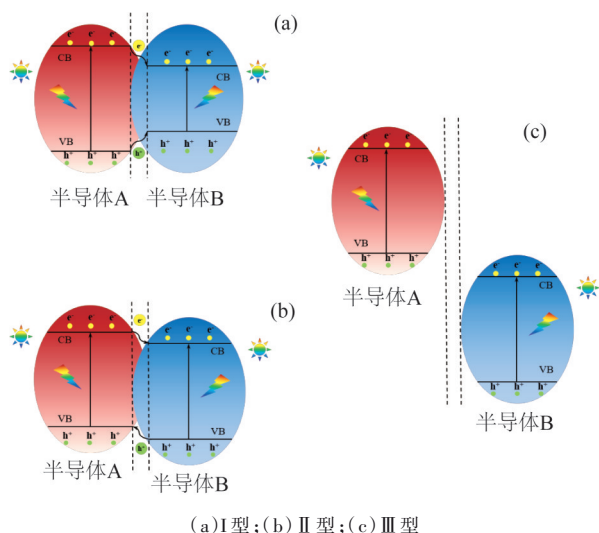


图 1 半导体异质结类型

Fig. 1 Types of heterojunction

跨隙结如图 1(a) 所示,半导体 A 的光生电子与空穴皆会向半导体 B 迁移,导致光生载流子在半导体 B 上聚集,光生电子-空穴对的复合率依旧很高<sup>[19-20]</sup>。交错隙结(II 型异质结)中  $g-C_3N_4$  与铁基半导体具有交错的能带结构,是分离光生电子-空穴

最有效的结构[图 1(b)]。断隙结如图 1(c) 所示,光生电子或空穴无法通过界面传送到另一个半导体,可以被视为 2 个单独的半导体<sup>[14,18]</sup>,很难实现光生载流子的有效分离。

一般来说,未经改性的  $g-C_3N_4$  是典型的 n 型半导体<sup>[21]</sup>,而铁基半导体分为 p 型(空穴为多数载流子)与 n 型(电子为多数载流子)2 种。根据电荷的转移和分离机理,II 型异质结可划分为 p-n 结、n-n 结<sup>[14]</sup>以及 Z 结构 3 种结构<sup>[18]</sup>。根据载流子介体的引入类型,Z 结构分为 3 类<sup>[22-23]</sup>:(1)传统 Z 结构,以可逆的氧化还原离子对(如  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ )作为载流子的转移介质<sup>[24]</sup>;(2)全固态 Z 结构,以电子导体(如 Au、Ag 等)作为载流子转移的桥梁<sup>[25]</sup>;(3)直接 Z 结构,2 个半导体在没有载流子转移介质的情况下紧密接触<sup>[12,17]</sup>。

## 2 铁基石墨相氮化碳 II 型异质结体系

### 2.1 n-n 结体系

n-n 异质结是由  $g-C_3N_4$  与 n 型铁基半导体组合而成。根据  $g-C_3N_4$  与铁基半导体导带的位置关系,光生电子向具有更高电势半导体的导带迁移,同时光生空穴以相反路线转移<sup>[12]</sup>,有效地驱动了光生载流子的分离<sup>[26]</sup>。但是,载流子在此迁移方式下会削弱光生电子的还原能力与光生空穴的氧化能力<sup>[17]</sup>。

铁酸锌( $ZnFe_2O_4$ )作为一种典型含铁二元金属氧化物,属于 n 型半导体<sup>[27]</sup>,其价带与导带分别由 O 的 2p 轨道与 Fe 的 3d 轨道组成<sup>[28]</sup>,较窄的带隙宽度(1.9 eV)赋予其更强的可见光响应能力<sup>[29]</sup>,因此常被用于与  $g-C_3N_4$  构筑异质结。B. PALANIVEL 等<sup>[30]</sup>构建了  $ZnFe_2O_4/g-C_3N_4$  复合物,通过高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)证实了  $ZnFe_2O_4$  与  $g-C_3N_4$  之间异质结的形成; $ZnFe_2O_4/g-C_3N_4$  光吸收边缘(670 nm)较原始  $g-C_3N_4$  出现明显红移;光致发光(PL)光谱中荧光强度的急剧下降说明光生电子-空穴的复合率明显降低;X 射线光电子能谱(XPS)显示,283.65 eV 处峰对应的结合能可以归结为 Zn-C 键与氧空位的耦合,它可以缩小带隙、增强复合材料的可见光响应。在太阳光辐射 60 min 后, $ZnFe_2O_4/g-C_3N_4$  对亚甲基蓝(MB)的降解率可达 90% 以上,明显高于单独  $ZnFe_2O_4$  或  $g-C_3N_4$  光催化的降解率,且在该过程中,羟基自由基( $\cdot OH$ )是 MB 逐步降解的主要活性物种,而  $\cdot OH$  是通过  $ZnFe_2O_4$  导带产生的超氧自由基

( $O_2^{\cdot-}$ )与 $H_2O_2$ 反应生成的。S. BORTHAKUR等<sup>[29]</sup>在采用 $ZnFe_2O_4/g-C_3N_4$ 对罗丹明B(RhB)的降解过程中也得出类似结果。这表明,异质结的形成可提高复合材料的光响应能力,促进光生载流子的分离,从而提高光催化性能。K. K. DAS等<sup>[31]</sup>采用导电聚合物聚吡咯(PPY)对 $ZnFe_2O_4/g-C_3N_4$ 复合物进一步修饰改性, $O-H$ 基团的存在(XPS结果证实)表明 $ZnFe_2O_4$ 和 $g-C_3N_4$ 之间形成了异质结;PPY的低带隙起到了光敏化剂的作用,有助于减缓光生电子-空穴对的复合过程,加速系统内电子的迁移。PPY和 $g-C_3N_4$ 中产生的光生电子聚集在 $ZnFe_2O_4$ 中Fe的3d轨道上,易被 $O_2$ 捕获,促进 $O_2^{\cdot-}$ 的产生,实现对环丙沙星(CIP)的高效降解。

## 2.2 p-n 结体系

p-n 异质结是指 p 型铁基材料与  $g-C_3N_4$  在接触后形成的特殊界面,如图 2 所示。

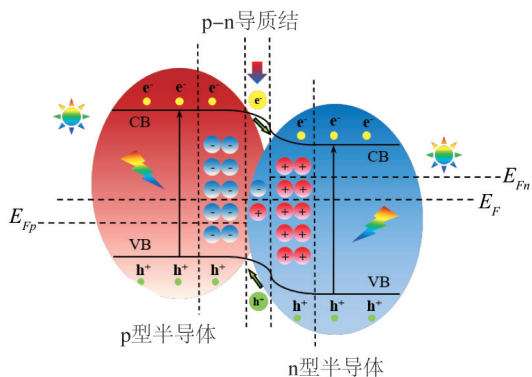


图 2 p-n 结

Fig. 2 p-n heterojunction

p-n 异质结的特点为界面处发生了能带弯曲,形成了内建电场<sup>[32]</sup>。这是由于 p 型与 n 型半导体的费米能级分别接近各自的价带与导带<sup>[19]</sup>,为使复合材料的费米能级达到新的平衡,两半导体之间发生自由电子的转移(由 n 至 p),最终造成 p 型半导体一侧带负电荷,n 型半导体一侧带正电荷<sup>[33]</sup>。虽然额外的电场进一步提高了载流子分离能力,但光生电子-空穴氧化还原能力较低的问题依然存在。

铁酸铜( $CuFe_2O_4$ )具有 1.4 eV 的相对窄的带隙<sup>[34]</sup>,可与  $g-C_3N_4$  构成 p-n 结, $CuFe_2O_4$  结构内存在的  $\equiv Cu^{III}/\equiv Cu^0$  与  $\equiv Fe^{III}/\equiv Fe^{II}$  氧化还原循环对通过利用光生电子促进了载流子的分离<sup>[35-36]</sup>,且  $\equiv Fe^{III}$  可由  $\equiv Cu^0$  还原进一步强化了  $\cdot OH$  的产生。Ruobai LI 等<sup>[37]</sup>发现在可见光催化下,与  $g-C_3N_4$  或  $CuFe_2O_4$  相

比, $CuFe_2O_4/g-C_3N_4$  复合材料对普蔡洛尔(PRO)具有更优异的光催化降解能力。p-n 异质结的存在可促进光生电子由  $CuFe_2O_4$  向  $g-C_3N_4$  转移,有利于硫酸根自由基( $SO_4^{\cdot-}$ )的产生;进一步地, $SO_4^{\cdot-}$ 通过与  $H_2O$  反应产生  $\cdot OH$ ,实现了对 PRO 的高效降解。Xiangyu WANG 等<sup>[38]</sup>发现  $MnFe_2O_4$  与  $CuFe_2O_4$  性质相似,且同为 p 型半导体。 $\equiv Mn^{III}/\equiv Mn^{II}$  不仅表现出  $\equiv Cu^{II}/\equiv Cu^I$  的特点, $\equiv Mn^{III}$  还可由  $\equiv Fe^{II}$  还原,从而促进 Mn、Fe 元素之间的氧化还原循环,使得  $MnFe_2O_4/g-C_3N_4$  对不同难降解有机物有着高效的降解能力<sup>[38-39]</sup>。

$LaFeO_3$ 、 $BiFeO_3$  作为典型的 p 型半导体,可与  $g-C_3N_4$  形成 p-n 结<sup>[40-41]</sup>。Yan WU 等<sup>[40]</sup>构建了  $LaFeO_3/g-C_3N_4$  复合材料,透射电子显微镜(TEM)显示  $LaFeO_3$  和  $g-C_3N_4$  之间存在相互连接的晶格条纹,证实了异质结结构的形成;且 XPS 结果显示,由  $N-La-O$  和  $N-Fe-O$  组成的 p-n 结界面能够产生更多活性物种( $\cdot OH$ 、 $O_2^{\cdot-}$ ),从而提高电荷转移能力和光催化性能,实现对典型染料亮蓝(BB)的高效降解。Yuhuan XU 等<sup>[42]</sup>同样制备了  $LaFeO_3/g-C_3N_4$  复合材料,紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)显示复合材料的吸收带边可达 700 nm,可见光利用率进一步提升。Xingfu WANG 等<sup>[43]</sup>制备了  $g-C_3N_4/BiFeO_3$  复合材料用于甲基橙(MO)的降解,TEM 显示  $g-C_3N_4$  的引入导致  $BiFeO_3$  的形貌从立方体变为纺锤状,且纺锤状的  $BiFeO_3$  纳米颗粒随机附着在  $g-C_3N_4$  表面,适量的  $BiFeO_3$  有利于  $g-C_3N_4/BiFeO_3$  中异质结的形成。

## 3 铁基石墨相氮化碳 Z 型异质结体系

### 3.1 全固态 Z 结构体系

全固态 Z 结构最大的特点是以贵金属(Ag、Pt 等)或石墨烯材料(GO、rGO)作为  $g-C_3N_4$  与铁基半导体之间光生载流子的传递介质<sup>[44]</sup>,结构图见图 3。

如图 3 所示,半导体 A 中的光生空穴与半导体 B 中的光生电子发生迁移,并在电子介质上发生重组<sup>[25]</sup>,这不仅提高了光生载流子的分离效率,还保存了半导体 A 中强还原性的光生电子以及半导体 B 中强氧化性的光生空穴,强化了光催化性能。

G. GEBRESLASSIE 等<sup>[45]</sup>通过在铁酸镍( $NiFe_2O_4$ )/ $g-C_3N_4$  复合物的基础上引入了 rGO,构造出含全固态 Z 结构的复合材料,在 rGO 的作用下, $g-C_3N_4/rGO/NiFe_2O_4$  中光生载流子的迁移路径发生改变,光生电子从  $NiFe_2O_4$  向  $g-C_3N_4$  迁移,且电子向

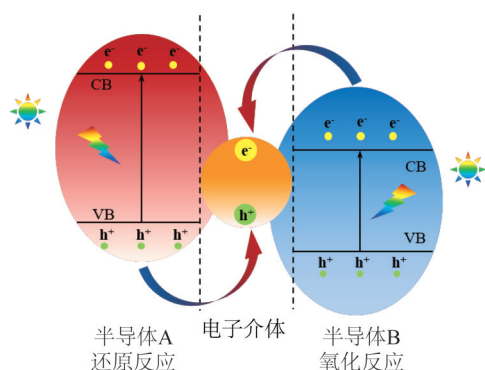


图3 全固态Z结

Fig. 3 All-solid-state Z-scheme

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的反向迁移受到抑制, 因此 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 价带 (+2.13 V) 产生的强氧化性的 h<sup>+</sup> 被保留下来, 有利于促进 ·OH 的产生 [ $E(\cdot\text{OH}/\text{OH}^-) = +1.99 \text{ eV}$ ], 并成为 MO 光催化降解过程中的主要活性物种。钨酸铁 (FeWO<sub>4</sub>) 的带隙宽度相对较窄, 对可见光响应能力更强<sup>[46]</sup>。Cong WANG 等<sup>[47]</sup> 研究发现, 在对 RhB 的去除过程中, rGO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-FeWO<sub>4</sub> (rGO 先与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结合) 的光催化能力明显低于 rGO/FeWO<sub>4</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (rGO 先与 FeWO<sub>4</sub> 结合), PL 光谱也证实 rGO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-FeWO<sub>4</sub> 的光生载流子分离效率较低, 这表明材料的接触顺序会对全固态 Z 型催化剂性能造成影响。K. RABÉ 等<sup>[48]</sup> 通过原位沉积的方法将 Fe<sup>0</sup> 颗粒引入 TiO<sub>2</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之间形成 Z 结构, Fe<sup>0</sup> 通过转移光生电子保存了 TiO<sub>2</sub> 价带强氧化性的 h<sup>+</sup>, 促进了 ·OH 的产生, 提高了对 RhB 的降解率。Xiangyu WANG 等<sup>[49]</sup> 还发现, 在 rGO 的作用下, 光生电子可以迅速转移到 Fe<sup>0</sup> 上, 促进了类 Fenton 反应的发生, 该过程对 RhB 的降解有着重要作用。Fe<sup>0</sup> 被氧化为 Fe<sup>2+</sup> 后, 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应产生 ·OH; 而 Fe<sup>2+</sup> 被氧化变为 Fe<sup>3+</sup> 后, 得到光生电子再次被还原为 Fe<sup>0</sup>, 这不仅避免了 Fe<sup>0</sup> 被 O<sub>2</sub> 氧化, 还促进了光生载流子的分离。

### 3.2 直接 Z 结构体系

直接 Z 结构是由 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与铁基半导体直接接触后形成, 虽然避免了电子介体的引入, 但光生电子的迁移途径依旧呈现 Z 型<sup>[22]</sup>, 结构见图 4。

如图 4 所示, 为使复合材料费米能级达到平衡, 两个半导体之间发生自由电子的转移<sup>[12]</sup>, 最终半导体 A 侧带正电荷, 半导体 B 侧带负电荷<sup>[24]</sup>。受内建电场的影响, 在光激发下, 半导体 B 中的光生电子与半导体 A 中的光生空穴复合<sup>[17,24]</sup>; 而能带弯曲与库

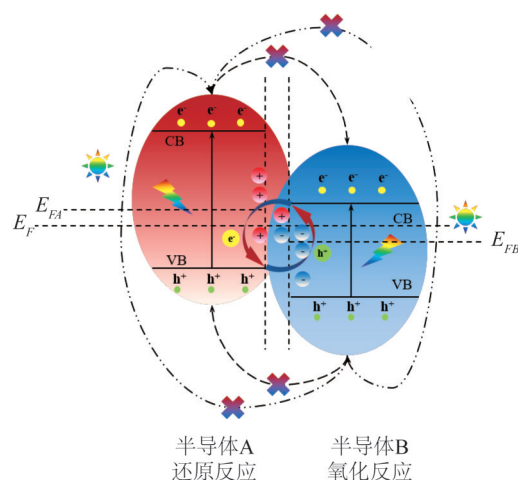


图4 直接Z结

Fig. 4 Direct Z-scheme

仑排斥所引发的内建电场和额外势垒阻碍了光生电子从半导体 A 的导带向半导体 B 的导带迁移<sup>[24,44]</sup>, 相应地, 也抑制光生空穴由半导体 B 的价带向半导体 A 的价带迁移。直接 Z 结构最大的特点是保留了两半导体中具有强还原能力的光生电子以及强氧化能力的光生空穴。

P. MISHRA 等<sup>[50]</sup> 在磷掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的基础上引入 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 后构筑出 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/P-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料, 从 TEM 图像可以观察到 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 附着在 P-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 上, 为复合材料中存在异质结提供了佐证; 进一步地, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的能带结构以及 ·OH 在苯酚降解过程中起主要作用这一猝灭实验结果表明复合材料光生载流子的迁移机制符合直接 Z 结。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的引入增强了 P-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的表面电荷, 提高了 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/P-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在可见光区的响应能力, 在模拟太阳光下, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/P-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对苯酚的降解率可达 96%, 比磷掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 高 2 倍。在此基础上 P. MISHRA 等<sup>[51]</sup> 又引入 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ·OH 作为主要活性物种在 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的价带 (+2.1 V) 产生, 证实复合材料 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/P-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有双 Z 结构。虽然 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 自身具有很强的光致发光性, 但 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 产生的光生电子捕获在其 π 骨架上, 抑制光生电子-空穴对的复合, 进一步提高材料的光催化性能和可回收能力。Guanshu ZHAO 等<sup>[52]</sup> 通过向 BiVO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中引入具有磁性的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 提高了 BiVO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合材料的回收再利用能力, O<sub>2</sub><sup>·-</sup> 与 h<sup>+</sup> 为主要活性物种证明了拥有直接 Z 结构的三元复合材料的成功合成, 且可见光响应范围拓展到 600 nm; 在降解氧氟沙星 (OFL) 的过程中, 哌嗪环的 C—C 键极易受到 O<sub>2</sub><sup>·-</sup> 的攻击而断裂。

金属有机骨架(MOFs)作为一类多孔晶体材料<sup>[53]</sup>,是光生电子的优良载体,可有效地分离光生载流子。部分铁基MOFs具有半导体的特性,也常被用于光催化剂的合成,如MIL-88A<sup>[54]</sup>、MIL-101<sup>[55]</sup>以及MIL-53<sup>[56]</sup>等。Feiping ZHAO等<sup>[55]</sup>在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>表面原位生长MIL-101(Fe),构建了含Z型异质结的MIL-101(Fe)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,异质结的生成强化了材料间的相互作用,相较于单独的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,MIL-101(Fe)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的带隙变窄,可利用更多的可见光。MIL-101(Fe)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>催化能力的提升直接体现在对铬(VI)的还原与双酚A的降解上,且O<sub>2</sub><sup>·-</sup>、h<sup>+</sup>为光催化氧化过程中的主要活性物种。较弱的DMPO—·OH信号表明,MIL-101(Fe)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中具有较强氧化能力的h<sup>+</sup>仍保留于MIL-101(Fe)的价带(+2.50 V)上,为Z结构的生成提供了证明。Zhuwang SHAO等<sup>[54]</sup>采用MIL-88A也合成出含Z结构的复合材料MIL-88A(Fe)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,XPS显示复合材料Fe的2p峰位置与纯MIL-88A(Fe)相比出现正位移,证实二者之间存在强相互作用,且MIL-88A(Fe)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在可见光下对RhB的降解效率是单独g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的4.7倍。Yuqi CUI等<sup>[56]</sup>采用MIL-53、α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>构筑出三元直接Z结构的复合物MIL-53(Fe)/α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,TEM图像显示g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>片状结构和MIL-53(Fe)棒状结构均嵌入在α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中。O<sub>2</sub><sup>·-</sup>作为主要活性物种在α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MIL-53(Fe)的导带产生,同时α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>价带保留了强氧化性的h<sup>+</sup>,证明三者之间形成了直接Z结构。MIL-53(Fe)/α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在45 min内即可对染料分子氨基黑10B达到100%的降解率,而二元材料Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在120 min时对氨基黑10B的降解率仅有50%,光催化性能的提升主要是源于三元材料光生电子-空穴对分离效率的提高与可见光吸收范围的扩大。

## 4 铁基石墨相氮化碳非异质结体系

### 4.1 铁离子掺杂石墨相氮化碳

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的“六重腔”中填充了6个N的孤对电子,可以和Fe<sup>3+</sup>或Fe<sup>2+</sup>络合<sup>[57]</sup>,而Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>的存在有助于光生电子-空穴的分离<sup>[58]</sup>。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的基本单元结构七嗪环中的吡啶N可与Fe<sup>3+</sup>形成σ—π配位键<sup>[59]</sup>,使得Fe<sup>3+</sup>被牢固地固定在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的骨架上<sup>[60]</sup>。此外, $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{ eV}$ ,位于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的价带和导带之间,导致部分光生电子被Fe<sup>3+</sup>捕获<sup>[61]</sup>。

Jinshan HU等<sup>[60]</sup>在N<sub>2</sub>氛围下将Fe<sup>3+</sup>引入g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的结构中,该材料在模拟可见光下对苯酚的降解率可达100%。UV-vis DRS显示,相较g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,改性后材料出现明显红移,对可见光的利用率得到提高。此外,π键能够加速g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>与Fe<sup>3+</sup>之间的光生电子转移,使光生电子迅速迁移到Fe<sup>3+</sup>上,提高光催化性能。Xunhe WANG等<sup>[59]</sup>运用电化学阻抗谱(EIS)发现Fe<sup>3+</sup>掺杂增强了光生电子的传输;UV-vis DRS分析表明,Fe和N之间的反馈积累使得改性复合材料的禁带变窄,光响应范围增加<sup>[59-60]</sup>。Jinshan HU等<sup>[62]</sup>在Fe<sup>3+</sup>掺杂改性g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基础上又引入rGO,进一步提高了光生载流子的分离效率,分离的光生电子强化了·OH的产生。Wei MIAO等<sup>[63]</sup>还发现,通过改变热解时间可以很好地改变Fe<sup>3+</sup>掺杂改性g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光学性质,随着热解时间的增加,材料的表面由光滑的厚层逐渐出现裂纹与气孔,最终导致光吸收红移。

### 4.2 核壳结构

核壳结构可将催化材料的比表面积最大化,促进光生电子的转移。纳米零价铁(nZVI)不仅具有表面积大、还原性强等优点,还可提高光催化剂的可见光响应能力,故受到了广泛研究。Wenyan WANG等<sup>[64]</sup>合成了具有核壳结构的碳掺杂nZVI@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,该复合材料的优异性能可归功于碳掺杂g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的外壳与nZVI的协同作用。Wenjia KONG等<sup>[65]</sup>在nZVI@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的基础上引入导电聚合物聚丙烯酸(PAA),有效地促进了光生电子的转移;均匀分布的nZVI明显改善了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>表面光生电子的转移,促进了活性自由基O<sub>2</sub><sup>·-</sup>和·OH的产生,从而实现在可见光下PAA/nZVI@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>核壳材料对磺胺二甲嘧啶的高效降解。

## 5 结语与展望

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>因具有可见光响应能力而被认为是极具应用前景的光催化材料,然而较高的光生电子-空穴对复合率削弱了其光催化性能。在针对g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的改性方法中,构筑半导体异质结因可结合各单组分的优点而得到广泛研究。其中,铁基材料因具有促进光生载流子分离、拓宽可见光响应范围等优点常被应用于异质结的构筑。虽然铁基g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料对不同难降解有机物的光催化降解有着优异的效果,但距离实际工程应用还有一定距离。因此,未来

还需从以下几个方面加强研究:

(1) 不同铁基  $g-C_3N_4$  异质结体系的详细形成过程有待进一步阐明。例如, 可采用原位表征技术、密度泛函理论(DFT)计算等方法进一步研究。

(2) 光催化材料降解有机物过程中结构和活性的关系及分子机制还需深入探讨。目前多数研究集中于通过电子顺磁共振、猝灭实验等方法验证光催化过程中的活性物种及其贡献程度, 并推断异质结类型; 或是利用气相或液相色谱鉴定反应中间体, 推断有机物降解过程。

(3) 开发多结体系, 例如开发三元复合材料, 结合多种材料的优势。

(4) 将铁基  $g-C_3N_4$  复合材料与其他技术耦合(如电催化、膜分离等), 结合多体系优势, 提高对污染物的去除率。

(5) 目前铁基  $g-C_3N_4$  复合材料的研究大多停留在实验室阶段, 距离工程应用还有不少挑战。如何降低成本、提高催化材料的重复利用能力也是研究的方向之一。

#### 参考文献

- [1] 王文龙, 吴乾元, 杜烨, 等. 城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路[J]. 环境科学, 2021, 42(6): 2573-2582.  
WANG Wenlong, WU Qianyan, DU Ye, et al. Key problems and novel strategy of controlling emerging trace organic contaminants during municipal wastewater reclamation [J]. Environmental Science, 2021, 42(6): 2573-2582.
- [2] AKERDI A G, BAHRAMI S H. Application of heterogeneous nanosemiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(5): 103283.
- [3] HUANG Danlian, CHEN Sha, ZENG Guangming, et al. Artificial Z-scheme photocatalytic system: What have been done and where to go?[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 385: 44-80.
- [4] CHANG Xueming, YAO Xiaolong, DING Ning, et al. Photocatalytic degradation of trihalomethanes and haloacetonitriles on graphitic carbon nitride under visible light irradiation[J]. Science of the Total Environment, 2019, 682: 200-207.
- [5] MAMBA G, MISHRA A K. Graphitic carbon nitride( $g-C_3N_4$ ) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 198: 347-377.
- [6] XU BENTUO, AHMED M B, ZHOU J L, et al. Graphitic carbon nitride based nanocomposites for the photocatalysis of organic contaminants under visible irradiation: Progress, limitations and future directions [J]. Science of the Total Environment, 2018, 633: 546-559.
- [7] 赵福友, 金泽睿, 曹帅杰, 等. 超声协同  $g-C_3N_4$  光催化降解罗丹明 B 的研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(1): 113-117.  
ZHAO Fuyou, JIN Zerui, CAO Shuaijie, et al. Degradation Rhodamine B by ultrasound coupled with  $g-C_3N_4$  photocatalysis[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(1): 113-117.
- [8] 王丽娟, 张海潇, 张锐, 等. 石墨相氮化碳活化过硫酸钠暗反应降解亚甲基蓝[J]. 工业水处理, 2020, 40(8): 75-79.  
WANG Lijuan, ZHANG Haixiao, ZHANG Rui, et al. Degradation of methylene blue by sodium persulfate dark reaction activated with graphitic carbon nitride[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(8): 75-79.
- [9] DONG Guoping, ZHANG Yuanhao, PAN Qiwen, et al. A fantastic graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2014, 20: 33-50.
- [10] WANG Chongchen, YI Xiaohong, WANG Peng. Powerful combination of MOFs and  $C_3N_4$  for enhanced photocatalytic performance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 247: 24-48.
- [11] ZHENG Qinmin, SHEN Hongchen, SHUAI Danmeng. Emerging investigators series: Advances and challenges of graphitic carbon nitride as a visible-light-responsive photocatalyst for sustainable water purification[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2017, 3(6): 982-1001.
- [12] LI Yunfeng, ZHOU Minghua, CHENG Bei, et al. Recent advances in  $g-C_3N_4$ -based heterojunction photocatalysts[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 56: 1-17.
- [13] 刘廷予, 宫懿桐, 赵锦, 等.  $Co_3O_4/g-C_3N_4$  复合光催化剂降解罗丹明 B 的研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(2): 92-95.  
LIU Tingyu, GONG Yitong, ZHAO Jin, et al. Study on the degradation of Rhodamine B by  $Co_3O_4/g-C_3N_4$  composite photocatalyst [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(2): 92-95.
- [14] AROTIBA O A, ORIMOLADE B O, KOIKI B A. Visible light-driven photoelectrocatalytic semiconductor heterojunction anodes for water treatment applications[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2020, 22: 25-34.
- [15] WANG Dengjun, SALEH N B, SUN Wenjie, et al. Next-generation multifunctional carbon-metal nanohybrids for energy and environmental applications [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(13): 7265-7287.
- [16] TAO Qingqing, BI Jingtao, HUANG Xin, et al. Fabrication, application, optimization and working mechanism of  $Fe_2O_3$  and its composites for contaminants elimination from wastewater[J]. Chemosphere, 2021, 263: 127889.
- [17] WANG Songcan, YUN J H, LUO Bin, et al. Recent progress on visible light responsive heterojunctions for photocatalytic applications[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 33(1): 1-22.
- [18] ZHANG Liping, JARONIEC M. Toward designing semiconductor-

- semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 2–17.
- [19] REN Yijie, ZENG Deqian, ONG W J. Interfacial engineering of graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ )-based metal sulfide heterojunction photocatalysts for energy conversion: A review[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(3): 289–319.
- [20] FU Junwei, YU Jianguo, JIANG Chuanjia, et al.  $g-C_3N_4$ -based heterostructured photocatalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(3): 1701503.
- [21] HUA Shixin, QU Dan, AN Li, et al. Highly efficient p-type  $Cu_3P$ /n-type  $g-C_3N_4$  photocatalyst through Z-scheme charge transfer route[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 240: 253–261.
- [22] LOW Jinxiang, JIANG Chuanjia, CHENG Bei, et al. A review of direct Z-scheme photocatalysts[J]. *Small Methods*, 2017, 1(5): 1700080.
- [23] KUMAR A, RAIZADA P, SINGH P, et al. Perspective and status of polymeric graphitic carbon nitride based Z-scheme photocatalytic systems for sustainable photocatalytic water purification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123496.
- [24] XU Quanlong, ZHANG Liuyang, YU Jianguo, et al. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications[J]. *Materials Today*, 2018, 21(10): 1042–1063.
- [25] ZHOU Peng, YU Jianguo, JARONIEC M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(29): 4920–4935.
- [26] MARSCHALL R. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(17): 2421–2440.
- [27] LAN Yayao, LIU Zhifeng, GUO Zhengang, et al. A promising p-type  $Co-ZnFe_2O_4$  nanorod film as a photocathode for photoelectrochemical water splitting[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(39): 5279–5282.
- [28] LIU Shouqing, ZHU Xiaolei, ZHOU Yang, et al. Smart photocatalytic removal of ammonia through molecular recognition of zinc ferrite/reduced graphene oxide hybrid catalyst under visible-light irradiation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(15): 3210–3219.
- [29] BORTHAKUR S, SAIKIA L.  $ZnFe_2O_4@g-C_3N_4$  nanocomposites: An efficient catalyst for Fenton-like photodegradation of environmentally pollutant Rhodamine B[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(2): 103035.
- [30] PALANIVEL B, PERUMAL S D M, MAIYALAGAN T, et al. Rational design of  $ZnFe_2O_4/g-C_3N_4$  nanocomposite for enhanced photo-Fenton reaction and supercapacitor performance[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 498: 143807.
- [31] DAS K K, PATNAIK S, MANSINGH S, et al. Enhanced photocatalytic activities of polypyrrole sensitized zinc ferrite/graphitic carbon nitride n-n heterojunction towards ciprofloxacin degradation, hydrogen evolution and antibacterial studies[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 561: 551–567.
- [32] MAJDOUB M, ANFAR Z, AMEDLOUS A. Emerging chemical functionalization of  $g-C_3N_4$ : Covalent/noncovalent modifications and applications[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 12390–12469.
- [33] PUTRI L K, NG B J, ONG W J, et al. Engineering nanoscale p-n junction via the synergetic dual-doping of p-type boron-doped graphene hybridized with n-type oxygen-doped carbon nitride for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(7): 3181–3194.
- [34] ZHANG Wang, QUAN Bo, LEE C, et al. One-step facile solvothermal synthesis of copper ferrite-graphene composite as a high-performance supercapacitor material[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4): 2404–2414.
- [35] YAO Yunjin, LU Fang, ZHU Yanping, et al. Magnetic core-shell  $CuFe_2O_4@C_3N_4$  hybrids for visible light photocatalysis of orange II[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 297: 224–233.
- [36] 曹宇, 宋思扬, 吴丹, 等.  $CuFe_2O_4/g-C_3N_4$  非均相光 Fenton 降解罗丹明 B 的研究[J]. *工业水处理*, 2021, 41(6): 221–226.
- CAO Yu, SONG Siyang, WU Dan, et al. Heterogeneous photo-Fenton processes using  $CuFe_2O_4/g-C_3N_4$  for the degradation of Rhodamine B[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(2): 92–95.
- [37] LI Ruobai, CAI Meixuan, XIE Zhijie, et al. Construction of heterostructured  $CuFe_2O_4/g-C_3N_4$  nanocomposite as an efficient visible light photocatalyst with peroxydisulfate for the organic oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 974–982.
- [38] WANG Xiangyu, WANG Anqi, MA Jun. Visible-light-driven photocatalytic removal of antibiotics by newly designed  $C_3N_4/MnFe_2O_4$ -graphene nanocomposites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 336: 81–92.
- [39] WANG Jing, YUE Min, HAN Yuze, et al. Highly-efficient degradation of triclosan attributed to peroxymonosulfate activation by heterogeneous catalyst  $g-C_3N_4/MnFe_2O_4$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123554.
- [40] WU Yan, WANG Hou, TU Wenguang, et al. Quasi-polymeric construction of stable perovskite-type  $LaFeO_3/g-C_3N_4$  heterostructured photocatalyst for improved Z-scheme photocatalytic activity via solid p-n heterojunction interfacial effect[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 347: 412–422.
- [41] 南峰. 二维材料/氧化物半导体异质结制备及其光电化学与光催化性能的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2018.
- NAN Feng. Preparation of two-dimensional materials/oxide semiconductor heterojunctions and their photoelectrochemical/photocatalytic properties[D]. Suzhou: Soochow University, 2018.
- [42] XU Yuhuan, DING Lijun, WEN Zuorui, et al. Core-shell  $LaFeO_3@g-C_3N_4$  p-n heterostructure with improved photoelectrochemical performance for fabricating streptomycin aptasensor[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 511: 145571.
- [43] WANG Xingfu, MAO Weiwei, ZHANG Jian, et al. Facile fabrication of highly efficient  $g-C_3N_4/BiFeO_3$  nanocomposites with en-

- hanced visible light photocatalytic activities[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 448: 17-23.
- [44] LI Haijin, TU Wenguang, ZHOU Yong, et al. Z-scheme photocatalytic systems for promoting photocatalytic performance: Recent progress and future challenges[J]. Advanced Science, 2016, 3(11): 1500389.
- [45] GEBRESLASSIE G, BHARALI P, CHANDRA U, et al. Novel g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/graphene/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites as magnetically separable visible light driven photocatalysts[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 382: 111960.
- [46] LIU Chang, LÜ Huihong, YU Changlin, et al. Novel FeWO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> nanoplate with p-n heterostructure and its enhanced mechanism for organic pollutants removal under visible-light illumination[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104044.
- [47] WANG Cong, WANG Guanlong, ZHANG Xiufang, et al. Construction of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and FeWO<sub>4</sub> Z-scheme photocatalyst: Effect of contact ways on the photocatalytic performance[J]. RSC Advances, 2018, 8(33): 18419-18426.
- [48] RABÉ K, LIU Lifan, NAHYOON N A, et al. Fabrication of high efficiency visible light Z-scheme heterostructure photocatalyst g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sup>0</sup>(1%)/TiO<sub>2</sub> and degradation of Rhodamine B and antibiotics[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 96: 463-472.
- [49] WANG Xiangyu, LU Mengyang, MA Jun, et al. Preparation of air-stable magnetic g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Fe<sup>0</sup>-graphene composite by new reduction method for simultaneous and synergistic conversion of organic dyes and heavy metal ions in aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 212: 586-596.
- [50] MISHRA P, BEHERA A, KANDI D, et al. Facile construction of a novel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@P-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Nanoscale Advances, 2019, 1(5): 1864-1879.
- [51] MISHRA P, BEHERA A, KANDI D, et al. Novel magnetic retrievable visible-light-driven ternary Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/phosphorus-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite photocatalyst with significantly enhanced activity through a double-Z-scheme system[J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59(7): 4255-4272.
- [52] ZHAO Guanshu, DING Jing, ZHOU Fanyang, et al. Construction of a visible-light-driven magnetic dual Z-scheme BiVO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalyst for effective removal of ofloxacin: Mechanisms and degradation pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126704.
- [53] 王崇臣, 王恂. 金属-有机骨架在水处理中的应用研究进展[J]. 工业水处理, 2020, 40(11): 1-9.
- WANG Chongchen, WANG Xun. The application of metal-organic frameworks in the wastewater treatment: A state-of-the-art review[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(11): 1-9.
- [54] SHAO Zhuwang, ZHANG Dafeng, LI Hong, et al. Fabrication of MIL-88A/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> direct Z-scheme heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 220: 16-24.
- [55] ZHAO Feiping, LIU Yongpeng, HAMMOUDA S B, et al. MIL-101(Fe)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced visible-light-driven photocatalysis toward simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of bisphenol A in aqueous media[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 272: 119033.
- [56] CUI Yuqi, NENGZI Lichao, GOU Jianfeng, et al. Fabrication of dual Z-scheme MIL-53(Fe)/α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ternary composite with enhanced visible light photocatalytic performance[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 232: 115959.
- [57] AN Sufeng, ZHANG Guanghui, WANG Tingwen, et al. High-density ultra-small clusters and single-atom Fe sites embedded in graphitic carbon nitride(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) for highly efficient catalytic advanced oxidation processes[J]. ACS Nano, 2018, 12(9): 9441-9450.
- [58] PAN Tao, CHEN Dongdong, FANG Jianzhang, et al. Facile synthesis of iron and cerium co-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with synergistic effect to enhance visible-light photocatalytic performance[J]. Materials Research Bulletin, 2020, 125: 110812.
- [59] WANG Xunhe, NAN Zhaodong. Highly efficient Fenton-like catalyst Fe-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> porous nanosheets formation and catalytic mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 233: 116023.
- [60] HU Jinshan, ZHANG Pengfei, AN Weijia, et al. In-situ Fe-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterogeneous catalyst via photocatalysis-Fenton reaction with enriched photocatalytic performance for removal of complex wastewater[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 245: 130-142.
- [61] MA Tao, SHEN Qianqian, ZHAO Bin, et al. Facile synthesis of Fe-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2019, 107: 107451.
- [62] HU Jinshan, ZHANG Pengfei, CUI Jifang, et al. High-efficiency removal of phenol and coking wastewater via photocatalysis-Fenton synergy over a Fe-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> graphene hydrogel 3D structure[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 84: 305-314.
- [63] MIAO Wei, LIU Ying, CHEN Xiaoyan, et al. Tuning layered Fe-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> structure through pyrolysis for enhanced Fenton and photo-Fenton activities[J]. Carbon, 2020, 159: 461-470.
- [64] WANG Wenyan, XU Yunlan, ZHONG Dengjie, et al. Electron utilization efficiency of ZVI core activating PMS enhanced by C-N/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> shell[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 608: 117828.
- [65] KONG Wenjia, YUE Qinyan, GAO Yue, et al. Enhanced photodegradation of sulfadiazine via PAA/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Fe<sup>0</sup> polymeric catalysts under visible light[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127456.
- [作者简介] 刘晨(1995—), 硕士研究生。电话: 18600549517, E-mail: liuchenliuchen95@qq.com。通讯作者: 孙迎雪, 博士, 教授。E-mail: sunyx@th.btbu.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-02-28(修改稿)