



介孔氮化碳的合成及其在环境卫生领域中的应用

吴 晗, 赵腾雯, 陈可妍, 徐厚君*, 王曼曼*

(华北理工大学 公共卫生学院, 河北 唐山 063210)

摘 要: 石墨相氮化碳是一种新兴的二维蜂窝状纳米材料, 其结构中C原子和N原子以 sp^2 方式杂化, 通过 P_z 轨道上的孤对电子相互作用形成类似于苯环的 π 键, 构成高度离域的共轭体系。这一独特结构使其可与一些离子或分子产生疏水、 $\pi-\pi$ 键、氢键和静电力等相互作用, 进而成为一种颇具潜力的吸附剂。但同时石墨相氮化碳本身紧密堆叠的层状结构导致其比表面积较小($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$)。介孔氮化碳应运而生, 其具有孔尺寸为 $2 \sim 50 \text{ nm}$ 的典型介孔结构, 与石墨相氮化碳相比, 比表面积和孔体积获得有效提高且吸附位点更加丰富。该文总结了介孔氮化碳的合成方法及其在环境卫生领域的应用, 并展望了其发展方向。

关键词: 石墨相氮化碳; 介孔氮化碳; 环境卫生; 综述

中图分类号: O613.6; G353.11 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2022)08-1259-08

Synthesis of a Mesoporous Graphitic Carbon Nitride and Its Application in the Field of Environmental Sanitation

WU Han, ZHAO Teng-wen, CHEN Ke-yan, XU Hou-jun*, WANG Man-man*

(School of Public Health, North University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Graphitic carbon nitride, an emerging two-dimensional honeycomb nanomaterial, is composed of π -conjugated graphitic planes via sp^2 -hybridized of C and N through the interaction of lone pair electrons on the P_z orbital. This highly delocalized conjugated structure endows it multiple interactions with target molecules or ions, such as hydrogen bonds, $\pi-\pi$ interaction, hydrophobic effects, and electrostatic interactions. Thus, graphitic carbon nitride is regarded as a potential adsorbent. However, the aggregated layer-by-layer structure resulted in its limited surface area ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$). Compared with bulk sample, mesoporous graphitic carbon nitride with typical pore size ranging from $2 \sim 50 \text{ nm}$ possesses larger surface area and higher pore volume, which could provide more active sites exposed on its surface. The synthesis of mesoporous graphitic carbon nitride and its application in the field of environmental sanitation are herein summarized, and its development trend is also prospected.

Key words: graphitic carbon nitride; mesoporous graphitic carbon nitride; environmental sanitation; review

氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$, 图1)是由多层三嗪或七嗪的二维片层通过弱范德华力相互堆叠而成的一种二维蜂窝状纳米材料, 结构中的C原子和N原子以 sp^2 方式杂化, 通过 P_z 轨道上的孤对电子相互作用形成类似于苯环的 π 键, 构成高度离域的共轭体系^[1-3]。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中存在电子离域特性和丰富的含氮官能团(如: $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}_2$ 等), 使其可与一些离子或分子产生疏水、 $\pi-\pi$ 键、氢键和静电力等相互作用, 从而成为一种颇具潜力的吸附剂^[4]。特殊结构带来优势的同时也引起一定弊端, 即紧密堆叠的层结构导致 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 有限的比表面积($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$)和孔体积($< 0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$), 一定程度上限制了其在吸附分离领域的应用^[5]。

为解决上述问题, 介孔氮化碳(MCN)应运而生。与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, MCN具有丰富有序的介孔结构($2 \sim 50 \text{ nm}$), 比表面积 $\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积高于 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, 进而提供了更多的吸附位点^[6-11]。本文对

收稿日期: 2022-04-06; 修回日期: 2022-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(82073608)

* 通讯作者: 徐厚君, 硕士, 副教授, 研究方向: 卫生分析化学, E-mail: houjunxu@126.com

王曼曼, 博士, 教授, 研究方向: 卫生分析化学, E-mail: mmwangheuu@126.com

MCN 的合成方法及其在环境卫生领域中的应用进行了综述,并展望了其未来发展方向。

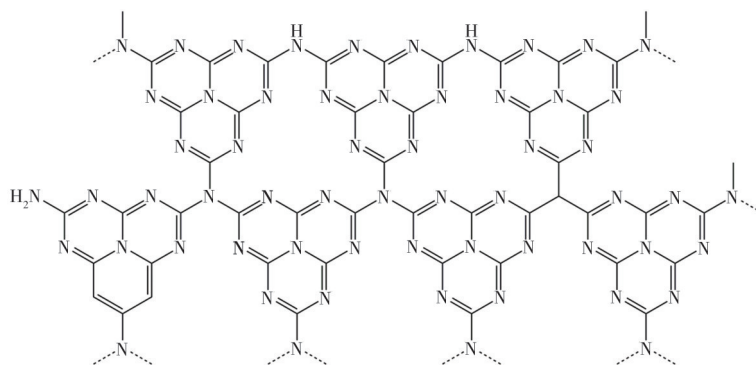


图1 石墨相氮化碳的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of graphitic carbon nitride

1 介孔氮化碳的合成

MCN 的合成通常采用模板法和无模板法^[12-13]。模板法以氰胺、三聚氰胺、乙二胺-四氯化碳和六亚甲基四胺等作为前驱体,以介孔材料、表面活性剂、嵌段聚合物或离子液体等为模板,通过高温煅烧聚合,氢氟酸或氟化氢铵等为去模板剂去除模板制备 MCN。因此,模板的选择是合成的关键步骤,根据模板工艺的不同,可将模板法分为硬模板法和软模板法。与模板法不同,无模板法无需模板剂,而是通过调节煅烧温度,在合成过程释放气体或利用超声剥离获得介孔结构的一种方法。

1.1 硬模板法

硬模板法又称纳米浇筑法,是目前已报道的制备 MCN 的最常用方法,即利用结构高度有序的二维或三维介孔材料作为模板,向其中引入液态有机前驱体,经过高温煅烧聚合形成特定结构后,使用去模板剂去除模板,最终得到反向复制孔道的 MCN(图 2A)。目前广泛应用的模板包括:MCM-41s 系列(MCM-41 和 MCM-48 等)、SBA-n 系列(SBA-3、SBA-15 和 SBA-16 等)、FDU 系列(FDU-5 和 FDU-12 等)和 KIT 系列(KIT-1 和 KIT-6)等。MCM-41s 系列开启了介孔材料合成的先河^[14],MCM-41 最为典型,其介孔结构由一维线性孔道堆积成六方相阵列,孔道之间相互平行,呈有序的“蜂巢状”,该模板孔径大小均匀,且在 2~10 nm 范围内连续可调。SBA-15 是 SBA-n 系列的典型代表,是一种高度有序的二维六方结构材料,孔壁较厚、孔径大、热稳定性高。FDU 系列具有与 SBA-15 结构相同的二维六方有序结构,孔径大且窗口尺寸宽,典型代表为 FDU-5 和 FDU-12。KIT 系列中,KIT-6 呈现三维立方孔道,孔径易调控且孔壁较厚。

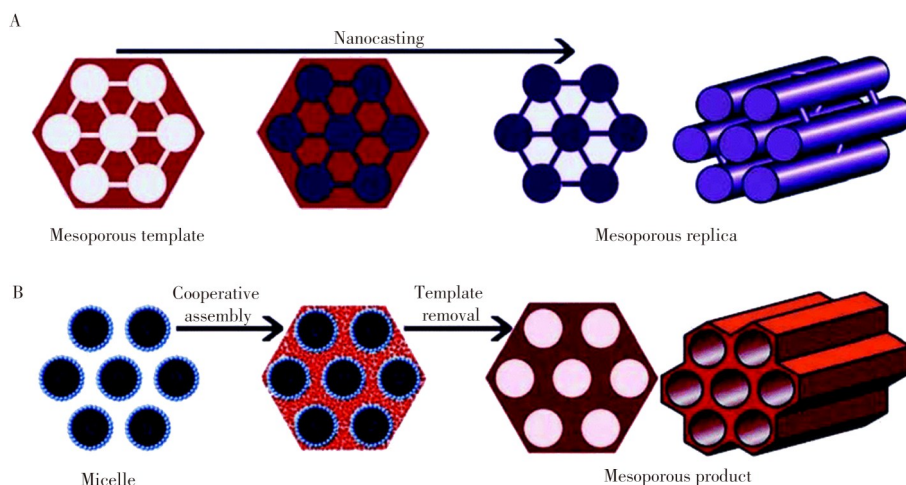


图2 硬模板法(A)及软模板法(B)的合成示意图^[11]

Fig. 2 Hard-template approach(A) and soft-template approach(B)^[11]

2005 年,Vinu 等^[15]首次以 SBA-15 作为硬模板,乙二胺-四氯化碳作为前驱体制备 MCN。该材料反向复制了模板的有序介孔结构,比表面积和孔体积分别为 550 m²/g 和 0.55 cm³/g。Vinu^[16]通过改变前

驱体乙二胺-四氯化碳的质量比来调控 MCN 比表面积、孔体积和孔径等性质, 当二者比值为 0.45 时, MCN 含氮量达到最佳, 比表面积高达 $818 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在后续工作中, Vinu 等^[17-18]分别使用 3D 笼型结构的 SBA-16 和 FDU-12 为模板, 乙二胺-四氯化碳为前驱体合成 MCN。前者的比表面积为 $810 \text{ m}^2/\text{g}$; 后者的比表面积为 $630 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$, 且用作 CO_2 吸附剂时, 在 273 K 对 CO_2 的最大吸附容量为 $594 \text{ mg CO}_2/\text{g}$ (13.5 mmol/g)。此外, 该课题组^[19]还以具有 3D 双螺旋结构的 KIT-6 为模板, 构筑了比表面积高达 $637 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 MCN。Xu 等^[20]使用较大孔径 ($\sim 35 \text{ nm}$) 的介孔二氧化硅泡沫作为硬模板合成 MCN, 比表面积和孔体积分别为 $432 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.84 \text{ cm}^3/\text{g}$, 远大于块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料 ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$)。Zhao 等^[21]以六亚甲基四胺为前驱体, SBA-15 为模板制备 MCN, 获得了超高的比表面积 ($1116 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔体积 ($1.54 \text{ cm}^3/\text{g}$), 以及双峰孔结构 (4.8 和 11 nm) (图 3)。Xu 等^[22]以二氰二胺为前驱体, 将其分别灌注至 SBA-15 和 FDU-12 模板, 通过调节前驱体和模板用量, 实现 MCN 比表面积在 $269 \sim 715 \text{ m}^2/\text{g}$ 和孔体积在 $0.40 \sim 0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ 范围内可调。

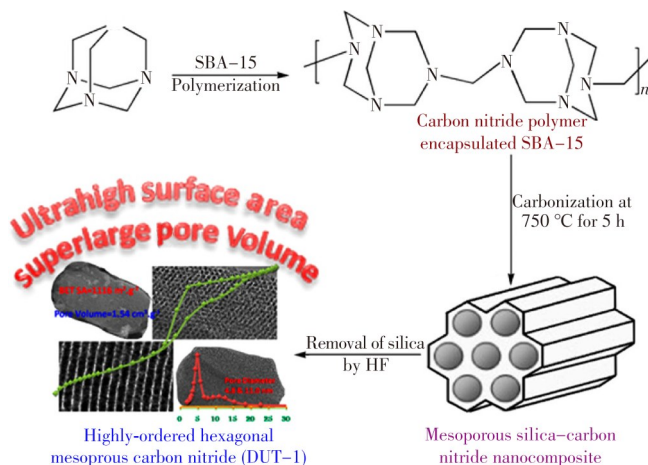


图3 MCN的合成示意图^[21]

Fig. 3 Illustration of synthetic procedure for highly-ordered MCN material by using SBA-15 as a hard template^[21]

硬模板法使用介孔材料作为模板, 合成原理简单, 制备的 MCN 孔道有序且孔径较为均一, 比表面积和孔体积较大, 可广泛用于催化和吸附分离等领域。但硬模板法存在以下不足: ①大多数模板价格昂贵; ②使用去模板剂氢氟酸或氟化氢铵去除模板时, 腐蚀性较强, 会对环境和人体健康产生毒害作用; ③合成过程涉及前驱体的灌注、干燥、高温焙烧、去除模板和洗涤等步骤, 一般需 6~7 天, 导致周期长。

1.2 软模板法

软模板法是以具有两亲性质的表面活性剂、Triton X-100 或离子液体等有机分子为模板, 在特定条件下, 自发形成结构有序的胶束, 前驱体依靠与模板剂之间的氢键、静电作用力、疏水作用力和范德华力等非共价作用在超分子表面进行自组装, 经高温焙烧聚合后去除模板得到 MCN (图 2B)。

表面活性剂是一种重要的软模板剂, 其类型和性质影响 MCN 的合成。根据表面活性剂亲水基的带电性质, 可将其分为阳离子、阴离子和非离子型表面活性剂。其中, 季铵盐阳离子表面活性剂 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$, $n = 8 \sim 22$, $\text{X} = \text{Cl}$ 、 Br 和 OH) 在合成介孔材料中最为常用, 可通过调节表面活性剂的胶束形成参数, 构筑不同结构的介孔材料, 但产物孔径小、孔壁薄且热稳定性差。阴离子型表面活性剂种类繁多, 主要包括羧酸盐、硫酸盐和磷酸盐等, 具有成本低和毒性小的特点, 但此种表面活性剂合成的介孔材料有序性差。嵌段聚合物 (P123 和 F127 等) 是非离子型表面活性剂的典型代表, 耐碱性强, 合成的产物稳定性好且孔壁厚, 但规整度低、孔径分布宽且有序性差。

Yan^[23]以三聚氰胺为前驱体, 嵌段聚合物 P123 为软模板剂, 在酸性水相条件下使三聚氰胺在 P123 表面自组装, 经干燥和高温焙烧后, 合成具有蠕虫结构和窄孔径分布的 MCN, 比表面积为 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Wang 等^[24]以双氰胺为前驱体, 提出离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐作为一种独特的软模板剂, 合成富含硼和氟的 MCN, 通过改变前驱体和软模板剂的比例, 可调控 MCN 的比表面积为 $32 \sim 421 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

Liang 等^[25]以三聚氰胺为前驱体,首次使用八甲基多面体低聚倍半硅氧烷作为软模板剂合成 MCN,比表面积和孔体积分别为 $35.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.091 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。此外,该模板剂表现出高稳定性和良好的可重复使用性,为 MCN 模板的可回收使用提供了新思路。

软模板法操作简单、合成周期较短、环境友好,并且模板剂价格低廉,极大地节约了成本。但软模板法在合成过程中,通常需先在 40°C 以下形成模板剂,而后在 $\geq 300^\circ\text{C}$ 下高温煅烧形成最终产物,温度差可能会导致中间缩聚物发生分解,产率较低甚至为 0;此外,该方法较高的煅烧温度易导致介孔结构塌陷,难以严格控制产物的尺寸和形貌,且比表面积和孔体积较小。

1.3 无模板法

顾名思义,无模板法即无需任何固体或液体模板,以尿素和双氰胺等作为前驱体,以合成过程中释放气体为特点,通过调节煅烧温度或直接利用物理和化学剥离即可简便、快捷地制备 MCN。

Min 等^[26]不借助模板,直接将尿素放入马弗炉热解而得到 MCN,比表面积和孔体积分别为 $51 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$,虽数值有限,但该方法突破了模板法的局限,为无模板法合成 MCN 提供了可能,成为无模板法中最经典的方法。Zhang 等^[27]分别采用尿素、硫脲和双氰胺作为前驱体,通过直接高温焙烧的方法合成 MCN。结果发现,MCN 的性质与前驱体的选择存在直接关系,采用尿素作为前驱体制备得到的产物比表面积和孔体积最高,为 $69.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.321 \text{ cm}^3/\text{g}$,而使用硫脲和双氰胺合成 MCN 的比表面积分别为 11.3 和 $12.3 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 0.085 和 $0.086 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。与上述 MCN 的合成方法不同,Kumar 等^[28]将块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 直接分散于乙醇-水(1:2,体积比)混合溶液中,室温条件下超声得到 MCN,其比表面积和孔体积分别为 $112.38 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$,远高于块状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 $8.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

无模板法从成本、周期和环境污染等方面而言,均为制备 MCN 的最理想方法,尤其在如燃料电池这类对材料比表面积、孔道有序等参数要求不高的领域。与软模板法类似,通过此方法合成的材料基本都是无序的,孔径分布较宽,比表面积和孔体积参数显著低于硬模板法。

2 介孔氮化碳在环境卫生领域中的应用

随着工业化的迅速发展,赖以生存的水资源受到严重破坏,大量有机染料、重金属离子和放射性核素等污染物被释放入水环境中,随水体流动在水环境中迁移、转化,并可以通过食物链蓄积在生物体中,最终影响生态环境和人体健康。因此,如何有效去除和分析水环境中的污染物对环境卫生和人体健康具有重要意义。

MCN 具有优异的比表面积和孔隙率,内置丰富的一NH—、—NH₂含氮官能团以及电子离域特性,使其能与一些离子或分子产生疏水、 $\pi-\pi$ 键、氢键和静电力等相互作用;此外,MCN 的化学稳定性和热稳定性良好,制备简单且可再生使用^[3],可作为吸附剂用于去除和分析水环境中有机染料、重金属离子和其他有机污染物。

2.1 介孔氮化碳在污染物去除领域中的应用

2.1.1 有机染料的去除 常见的有机染料有亚甲基蓝、结晶紫、刚果红、孔雀石绿和活性橙等,这类物质广泛用于医药、纺织、化工、印染和皮革等行业。根据文献报道,在典型的染色和生产制造过程中,约 10%~20% 的染料未处理,并随废水流失成为有机染料废水^[29]。这些来源不同的有机染料废水成分复杂、排放量大、酸碱性强,当其进入水环境时,不仅影响水生植物的光合作用,而且还会破坏水生态平衡,从而危及鱼类和其他水生生物的生存。由于大部分有机染料含有苯环,结构稳定且难以降解,具有潜在的致畸、致癌和致突变作用,且会引起生殖和中枢神经系统紊乱等不良后果^[30-31]。

Peng 等^[32]以 SBA-15 为模板,乙二胺-四氯化碳为前驱体,使用硬模板法制备 MCN 吸附剂去除水环境中的亚甲基蓝。MCN 的比表面积高达 $667 \text{ m}^2/\text{cm}^3$,最大吸附容量可达 361 mg/g 。吸附遵循 Langmuir 等温线和伪二级动力学模型,且为自发吸热过程。Li 等^[33]使用尿素作为前驱体,通过无模板法直接加热尿素得到 MCN 纳米片,用于废水中亚甲基蓝的去除,最大吸附容量为 72.2 mg/g ,约为文献报道的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 吸附剂的 6 倍^[34-36]。Azimi 等^[37]通过硬模板法制备硼掺杂的 MCN 作为吸附剂去除废水中的孔雀石绿,当溶液 pH 值为 5,孔雀石绿初始浓度为 20 mg/L 时,使用 18 mg 吸附剂在 30 min 内即可完成吸附,去除效率为 99.8%,最大吸附容量为 310 mg/g 。

2.1.2 重金属离子的去除 重金属是相对原子质量在63.5~200.6之间, 比重大于5.0的有害金属(如铜、锌、砷、汞、镉、铬、钴、铅和镍等)^[38], 具有强稳定性、低降解性和蓄积性, 可随食物链进入人体, 损害中枢神经系统, 诱发胸痛、呼吸困难和肾功能衰竭等疾病。重金属离子污染通常是指进入水体中的重金属超过水体自身的净化能力, 进而改变了水体的组成及其理化性质, 恶化水生生物的生长条件, 进而影响人类生活和健康的一种自然现象。重金属离子的主要污染源包括有色金属矿山开采与冶炼、蓄电池和电子制造等工业生产, 以及含重金属制品的使用、不当废弃处理和污水灌溉等。MCN表面具有丰富的活性基团(如—NH—和—NH₂等), 有利于吸附水环境中的重金属离子以达到去除和净化水质的目的。

Lee等^[39]利用KIT-6为模板, 氰胺为前驱体, 通过硬模板法制备具有3D立方结构的MCN吸附剂。MCN结构中内置的胺官能团对Ag⁺具有较强的亲和力, 可选择性去除水环境中的Ag⁺。MCN对Ag⁺的吸附遵循伪二级动力学模型和Freundlich等温线, 且为吸热反应, 最大吸附容量达400 mg/g。Chen等^[40]通过硬模板法合成MCN, 通过MCN表面含氮官能团与Cr⁶⁺之间的静电相互作用去除废水中Cr⁶⁺。当溶液pH值为5.7时, 最大吸附容量为48.3 mg/g, 高于常用的活性炭(35.34 mg/g)和有序介孔碳CMK-3(35.09 mg/g)吸附剂。Xin等^[41]以二氧化硅纳米粒子为模板, 双氰胺为前驱体, 使用硬模板法制备MCN吸附剂用于去除废水中Ni²⁺, 吸附过程遵循Langmuir等温线和伪二级动力学模型, 最大吸附容量为15.3 mg/g, 约为块状g-C₃N₄(1.14 mg/g)的14倍。Anbia等^[42]制备三聚氰胺基树枝状大分子胺功能化的MCN去除水环境中的Cu²⁺和Pb²⁺, Langmuir等温线和伪二级动力学模型可以更好地拟合吸附剂对Cu²⁺和Pb²⁺的吸附过程, 且为放热反应。当溶液pH值为8, 20℃下分别使用2、4.5 g/L吸附剂在20 min内即可达到吸附平衡, 最大吸附容量分别为196、200 mg/g。

2.1.3 有机污染物的去除 有机污染物是造成环境污染和对生态系统产生有害影响的有机化合物, 按来源可分为天然有机污染物和人工合成有机污染物两大类, 具有持久性、可累积性和慢性毒性, 可通过食物链在生物体内蓄积, 并对人体产生直接或间接危害, 如神经系统受损和内分泌紊乱等, 甚至诱发恶性肿瘤。水环境中的有机污染物主要来源于纸张、纺织品、皮革和塑料生产等行业, 随工业废水排入水环境后, 造成水体污染, 破坏生态平衡。

Moradi^[43]以MCM-48为模板, 乙二胺-四氯化碳为前驱体, 合成MCN吸附剂用于水环境中苯的去除, 由于MCN的比表面积高达1280 m²/g, 对苯的最大吸附容量可达3.53 mmol/g。Haque^[44]等借助MCN内置—NH—和—NH₂碱性官能团可与酸性分子相互作用的特性, 将其用于废水中微酸性苯酚的去除。MCN对苯酚的最大吸附容量高达609 mg/g, 是商品化活性炭吸附剂(257.0 mg/g)的2.4倍、介孔碳CMK-3(473.0 mg/g)的1.3倍^[45-46]。Sam等^[47]以氰胺为前驱体, 粒径为7 nm的二氧化硅为模板合成MCN吸附剂, 用于去除水环境中的N-亚硝基吡咯烷。吸附过程借助吸附剂与目标物之间的静电相互作用, 最大吸附容量为17.9 mg/g。此外, 该课题组^[48]以氰胺为前驱体分别制备块状g-C₃N₄和MCN, 介孔结构的引入使MCN的比表面积增至287 m²/g, 远高于块状g-C₃N₄的11 m²/g。将MCN用作吸附剂去除水环境中的苯胺, 当苯胺初始浓度为100 mg/L时, 块状g-C₃N₄和MCN分别吸附1.93、6.60 mg/L, 表明较大的比表面积有利于对目标物的吸附。Yan等^[49]以SBA-15为模板, 乙二胺-四氯化碳为前驱体, 分别在673、773、873 K煅烧温度下合成MCN去除水环境中的全氟辛酸磺酸。煅烧温度会影响MCN的比表面积和碱性基团含量, 从而影响对目标物的吸附性能。随着煅烧温度的升高, MCN的比表面积增加, 但结构中的碱性基团含量下降, 在673、773、873 K合成的MCN对全氟辛酸磺酸的最大吸附容量分别为625、555.5、433.7 mg/g。Xu等^[50]合成了钯掺杂的MCN吸附剂, 通过疏水和 $\pi-\pi$ 相互作用去除水溶液中的四溴双酚A, 最大吸附容量为242 mg/g, 是活性炭、SBA-15和硅藻土等商品化吸附剂的2~10倍, 且溶液pH值和共存离子Cl⁻、Br⁻、SO₄²⁻等对吸附过程无显著影响。Yan等^[51]以硫酸亚铁铵和硫酸铁铵为磁源, 制备磁性介孔氮化碳吸附剂, 建立了去除水环境中全氟辛酸磺酸和全氟辛酸的新方法。磁性介孔氮化碳对二者的吸附过程借助静电和疏水相互作用, 遵循伪二级动力学和Langmuir模型, 对全氟辛酸磺酸和全氟辛酸的最大吸附容量分别为455、370 mg/g; 同时, 磁性介孔氮化碳在外部磁场的作用下易被回收。Xu等^[52]制备LaFeO₃/MCN复合材料去除废水中的土霉素, LaFeO₃的引入使g-C₃N₄的比表面积由14.67 m²/g增至80.0 m²/g, 最大吸附容量由11.30 mg/g提高至102 mg/g。

2.1.4 其他污染物的去除 除上述介绍的水环境中有机染料、重金属离子和有机污染物之外, MCN 还可用于去除水环境中微生物。Huang 等^[53]制备盐酸质子化的 MCN 作为生物吸附剂, 用于去除水环境中的微囊藻毒素(LR 亚型)和微囊藻毒素(RR 亚型)。将 MCN 质子化不仅使目标物的去除率提高至 96%, 而且也增强了吸附能力, 其最大吸附容量为 2.36 ~ 2.87 mg/g, 约为商品化活性炭吸附剂的 2 倍。

表 1 列出了部分介孔氮化碳及其复合物在环境卫生领域中的应用。

表 1 介孔氮化碳及其复合物在环境卫生领域中的应用

Table 1 Applications of MCN and its composites in the field of environmental sanitation

Adsorbent	Template	Precursor	Synthetic method	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Sample	Analyte	Adsorption capacity(mg/g)
MCN	SBA-15	乙二胺-四氯化碳	硬模板法	667 m ² /cm ³	0.50	环境水	亚甲基蓝	361 ^[32]
MCN 纳米片	-	尿素	无模板法	175	-	废水	亚甲基蓝	72.2 ^[33]
BMCN	SBA-15	乙二胺-四氯化碳	硬模板法	431	0.46	废水	孔雀石绿	310 ^[37]
MCN	KIT-6	氰胺	硬模板法	203	0.54	环境水	Ag ⁺	400 ^[39]
MCN	SBA-15	乙二胺-四氯化碳	硬模板法	487	0.56	废水	Cr ⁶⁺	48.3 ^[40]
MCN	SiO ₂	双氰胺	硬模板法	169	0.24	废水	Ni ²⁺	15.3 ^[41]
MDA-MCN-1 ^a	SBA-15	乙二胺-四氯化碳	硬模板法	102	0.12	环境水	Cu ²⁺ 、Pb ²⁺	196、200 ^[42]
MCN	MCM-48	乙二胺-四氯化碳	硬模板法	1280	0.72	环境水	苯	3.53 mmol/g ^[43]
MCN	SBA-15	乙二胺-四氯化碳	硬模板法	505	0.55	废水	苯酚	609 ^[44]
MCN	SiO ₂	氰胺	硬模板法	287	-	环境水	N-亚硝基吡咯烷	17.9 ^[47]
MCN	SiO ₂	氰胺	硬模板法	287	-	环境水	苯胺	6.60 mg/L ^[48]
MCN	SBA-15	乙二胺-四氯化碳	硬模板法	447	0.51	环境水	全氟辛酸磺酸	625 ^[49]
Pd/MCN	SBA-15	乙二胺-四氯化碳	沉积-沉淀法	469	0.51	环境水	四溴双酚 A	242 ^[50]
MMCN ^b	SBA-15	乙二胺-四氯化碳	化学沉淀法	404	0.44	环境水	全氟辛酸磺酸、全氟辛酸	455、370 ^[51]
LaFeO ₃ /MCN	双氰胺	氯化铵	硬模板法	80.0	-**	废水	土霉素	102 ^[52]
<i>m</i> , <i>p</i> , <i>g</i> -C ₃ N ₄ -H ⁺	SiO ₂	氰胺	硬模板法	194	0.71	水	微囊藻毒素 (LR, RR 亚型)	2.36 ~ 2.87 ^[53]
MCN	SBA-15	乙二胺-四氯化碳	硬模板法	503	0.55	环境水	多氯联苯、多环芳烃	- ^[54]
MCN	SBA-15	六亚甲基四胺	硬模板法	560	0.64	环境水、牛奶	磺胺类抗生素	- ^[55]

a: mesoporous carbon nitride functionalized with melamine-based dendrimer amine; b: magnetic mesoporous carbon nitride; *: protonated mesoporous graphitic carbon nitride; **: no data

2.2 介孔氮化碳在样品前处理领域中的应用

吸附剂对环境样品中有机染料、重金属离子和有机污染物的去除主要基于吸附剂和目标物之间的吸附作用。利用这一作用原理, MCN 还可用于样品前处理领域。一般情况下, 环境样品组分复杂, 且目标物含量通常处于微量或痕量水平, 难以直接准确定量, 因此在仪器分析前需对目标物进行有效富集和净化以达到仪器检测的要求。

Ghaemmaghami 等^[54]以 SBA-15 为模板, 乙二胺-四氯化碳为前驱体, 利用电泳沉积法构筑固相微萃取纤维涂层, 比表面积高达 503 m²/g, 将其用于富集净化水环境中的多环芳烃, 富集倍数达 2 874 ~ 11 375, 检出限为 0.2 ~ 2 ng/L, 该纤维涂层至少可使用 150 次。Zhang 等^[55]以 SBA-15 为模板, 六亚甲基四胺为前驱体, 使用硬模板法制备 MCN 吸附剂, 柱辅助分散固相萃取结合高效液相色谱, 分析水环境和牛奶样品中 5 种磺胺类抗生素, 流程如图 4 所示。当 pH 2.0 时, 使用 30.0 mg 吸附剂可在 10 min 内完成吸附, 方法的检出限为 0.09 ~ 0.2 ng/mL。该方法既保留了 MCN 的优势, 同时也克服了因材料超轻而难以从样品基质中分离的弊端。

此外, MCN 还可用于生物样品的前处理领域, 目前仅有 1 篇文献报道, Zhang 等^[56]通过水热合成法制备 MCN@NiCo₂O₄ 作为固相微萃取吸附剂, 顶空固相微萃取结合气相色谱-火焰离子检测器分析血清样品中的痕量多氯联苯和多环芳烃。吸附剂通过 π - π 、疏水和氢键相互作用吸附目标物, 方法检出限为 1.2 ~ 3.3 pg/mL, 该纤维涂层可至少使用 150 次。

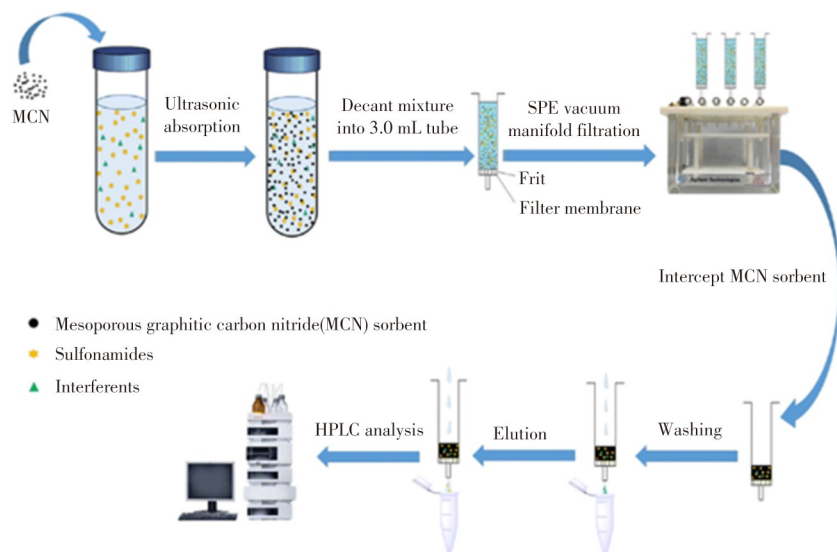
图4 MCN柱辅助分散固相萃取磺胺类抗生素流程示意图^[55]

Fig. 4 Column-assisted dispersive solid-phase extraction procedure for pretreatment of sulfonamides prior via MCN^[55]

3 总结与展望

综上所述, MCN的合成方法主要包括模板法和无模板法。其中硬模板法由于合成原理简单, 制备得到的材料孔道有序、孔径均一, 比表面积和孔体积较大而受到广泛关注。而如何调控MCN的孔特性, 发展低成本、绿色环保的无模板合成方法构筑MCN将成为未来必然趋势。在应用方面, MCN成功用于去除水环境中的有机染料、重金属离子、有机污染物和微生物等; 但在样品前处理领域中的研究应用才刚刚崭露头角。今后的研究中, 可通过对MCN表面接枝或修饰获得新的性质; 掺杂金属或非金属元素也会增加其活性, 改善其性能; 将其与碳材料、金属有机骨架材料、金属氧化物等结合形成多元复合物, 也可发挥不同材料的优势, 实现特定功能的设计。总之, MCN未来的发展一方面聚焦于MCN形貌、物理化学性质等性能参数的调控提升, 另一方面可拓展其在分析科学、食品卫生和生物医药前处理分析领域中的应用。

参考文献:

- [1] Chen Y, Tan C L, Zhang H, Wang L Z. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44: 2681–2701.
- [2] Teter D M, Hemley R J. *Science*, **1996**, 271(5245): 53–55.
- [3] Sun Y P, Ha W, Chen J, Qi H Y, Shi Y P. *TrAC-Trends Anal. Chem.*, **2016**, 84: 12–21.
- [4] Nian Q X, Zhao T W, Zhang Z Y, Wang X S, Wang M M. *J. Instrum. Anal.* (念琪循, 赵腾雯, 张子扬, 王学生, 王曼曼. 分析测试学报), **2020**, 39(7): 929–934.
- [5] Shiraishi Y, Kofuji Y, Sakamoto H, Tanaka S, Ichikawa S, Hirai T. *ACS Catal.*, **2015**, 5: 3058–3066.
- [6] Suib S L. *Chem. Rev.*, **2017**, 17: 1169–1183.
- [7] Zhang P F, Zhang J S, Dai S. *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23: 1986–1998.
- [8] Yan T T. *Adsorption of Representative Perfluorinated Octane Compounds on Mesoporous Carbon Nitride and Magnetic Mesoporous Carbon Nitride*. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (闫婷婷. 典型全氟化合物在介孔氮化碳和磁性介孔氮化碳上的吸附. 南京: 南京理工大学), **2014**.
- [9] Jun Y S, Hong W H, Antonietti M, Thomas A. *Adv. Mater.*, **2009**, 21: 4270–4274.
- [10] Li H, Wang L Z, Liu Y D, Lei J Y, Zhang J L. *Res. Chem. Intermediat.*, **2016**, 42: 3979–3998.
- [11] Sun S D, Liang S H. *Nanoscale*, **2017**, 9: 10544–10578.
- [12] Wang Y, Jiang Q, Shang J K, Xu J, Li Y X. *Acta Phys. Chim. Sin.* (王悦, 蒋权, 尚介坤, 许杰, 李永昕. 物理化学学报), **2016**, 32(8): 1913–1928.
- [13] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, Leonowicz M E, Kresge C T, Schmitt K D, Chu C T, Olson D H, Sheppard E W, McCullen S B, Higgins J B, Schlenker J L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114(27): 10834–10843.
- [14] Lakhi K S, Park D H, Al-Bahily K, Cha W, Viswanathan B, Choy J H, Vinu A. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46: 72–101.
- [15] Vinu A, Ariga K, Mori T, Nakanishi T, Hishita S, Golberg D, Bando Y. *Adv. Mater.*, **2005**, 17: 1648–1652.
- [16] Vinu A. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18: 816–827.

- [17] Vinu A, Srinivasu P, Sawant D P, Mori T, Ariga K, Chang J S, Jhung S H, Balasubramanian V V, Hwang Y K. *Chem. Mater.*, **2007**, 19(17): 4367–4372.
- [18] Lakhi K S, Cha W S, Joseph S, Wood B J, Aldeyab S S, Lawrence G, Choy J H, Vinu A. *Catal. Today*, **2015**, 243: 209–217.
- [19] Talapaneni S N, Anandan S, Mane G P, Anand C, Dhawale D S, Varghese S, Mano A, Mori T, Vinu A. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22: 9831–9840.
- [20] Xu J, Long K Z, Chen T, Xue B, Li Y X, Cao Y. *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3: 3192–3199.
- [21] Zhao Z K, Dai Y T, Lin J H, Wang G R. *Chem. Mater.*, **2014**, 26: 3151–3161.
- [22] Xu J, Chen T, Jiang Q, Li Y X. *Chem. Asian J.*, **2014**, 9: 3269–3277.
- [23] Yan H J. *Chem. Commun.*, **2012**, 48: 3430–3432.
- [24] Wang Y, Zhang J S, Wang X C, Antonietti M, Li H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49: 3356–3359.
- [25] Liang Z W, Liu L, Zhuang X J, Tang Z C, Li H P, Kang W B. *Sustain. Energy Fuels*, **2021**, 5: 112–116.
- [26] Min S X, Lu G X. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116: 19644–19652.
- [27] Zhang Y W, Liu J H, Wu G, Chen W. *Nanoscale*, **2012**, 4: 5300–5303.
- [28] Kumar S, Surendar T, Kumar B, Baruah A, Shanker V. *RSC Adv.*, **2014**, 4: 8132–8137.
- [29] Zangeneh H, Zinatizadeh A A L, Habibi M, Akia M, Hasnain Isa M H. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, 26: 1–36.
- [30] Tkaczyk A, Mitrowska K, Posyniak A. *Sci. Total Environ.*, **2020**, 717: 137222.
- [31] Xiao W, Jiang X P, Liu X, Zhou W M, Garba Z N, Lawan I, Wang L W, Yuan Z H. *J. Clean. Prod.*, **2021**, 284: 124773.
- [32] Peng J B, Zhang W L, Liu Y, Jiang Y H, Ni L, Qiu J. *Water Air Soil Pollut.*, **2017**, 228: 9.
- [33] Li D F, Huang W Q, Zou L R, Pan A, Huang G F. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2018**, 18(8): 5502–5510.
- [34] Xu J, Wang Y J, Zhu Y F. *Langmuir*, **2013**, 29: 10566–10572.
- [35] Zhu B C, Xia P F, Ho W K, Yu J G. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 344: 188–195.
- [36] Liu J H, Zhang T K, Wang Z C, Dawson G, Chen W. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21: 14398–14401.
- [37] Azimi E B, Badiei A, Ghasemi J B. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 469: 236–245.
- [38] Ren C R. *Preparation of Magnetic Nanocomposites for Adsorption of Heavy Metal Ions*. Hangzhou: Zhejiang University (任春溶. 磁性纳米复合材料的制备及其对重金属离子的吸附性能研究. 杭州: 浙江大学), **2017**.
- [39] Lee S U, Jun Y S, Lee E Z, Heo N S, Hong W H, Huh Y S, Chang Y K. *Carbon*, **2015**, 95: 58–64.
- [40] Chen H, Yan T T, Jiang F. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, **2014**, 45: 1842–1849.
- [41] Xin G, Xia Y J, Lü Y H, Liu L M, Yu B. *Water Environ. Res.*, **2016**, 88(4): 318–324.
- [42] Anbia M, Haqshenas M. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 12: 2649–2664.
- [43] Moradi S E. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **2013**, 27(3): 365–372.
- [44] Haque E, Jun J W, Talapaneni S N, Vinu A, Jhung S H. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20: 10801–10803.
- [45] Girods P, Dufour A, Fierro V, Rogaume Y, Rogaume C, Zoulalian A, Celzard A. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 166: 491–501.
- [46] Haque E, Khan N A, Talapaneni S N, Vinu A, Jegal J, Jhung S H. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2010**, 31(6): 1638–1642.
- [47] Sam M S, Lintang H O, Sanagi M M, Lee S L, Yuliati L. *Spectrochim. Acta A*, **2014**, 124: 357–364.
- [48] Sam M S, Lintang H O, Sanagi M M, Lee S L, Yuliati L. *Adv. Mater. Res.*, **2014**, 925: 135–139.
- [49] Yan T T, Chen H, Wang X, Jiang F. *RSC Adv.*, **2013**, 3: 22480–22489.
- [50] Xu C M, Qiu P X, Chen H, Zhou Y, Jiang F, Xie X C. *Colloid Surf. A*, **2016**, 506: 654–663.
- [51] Yan T T, Chen H, Jiang F, Wang X. *J. Chem. Eng. Data*, **2014**, 59: 508–515.
- [52] Xu K, Yang X S, Ruan L D, Qi S L, Liu J L, Liu K Y, Pan S L, Feng G W, Dai Z Q, Yang X J, Li R, Feng J. *Catalysts*, **2020**, 10: 301.
- [53] Huang C H, Zhang W M, Yan Z M, Gao J, Liu W, Tong P, Zhang L. *RSC Adv.*, **2015**, 5: 45368–45375.
- [54] Ghaemmaghami M, Yamini Y, Amanzadeh H, Monjezi B H. *Chem. Commun.*, **2018**, 54: 507–510.
- [55] Zhang J, Li W Q, Zhu W L, Yang Y X, Qin P G, Zhou Q, Lu M H, Cai Z W. *Microchim. Acta*, **2019**, 186: 279.
- [56] Zhang J, Li W Q, Zhu W L, Qin P G, Lu M H, Zhang X B, Miao Y C, Cai Z W. *Chem. Commun.*, **2019**, 55: 10019–10022.

(责任编辑: 龙秀芬)