

## 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的制备 及其对亚甲基蓝的光催化降解性能

钱周琦,杜晓琳,刘琳

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

**摘 要:** 为了提高石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )的光催化活性并实现其回收再利用,首先制备掺 Br 氮化碳,再将其与纤维素复合,制备具有宏观三维多孔结构的掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料,研究其对亚甲基蓝(MB)的光催化活性。研究表明:制备得到的掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有良好的三维多孔结构,掺 Br 氮化碳很好地负载于复合材料表面及孔壁;掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料还展现出较好的力学性能,当压缩应变为 80% 时,压缩应力达到 207 kPa。掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料能够在 160 min 光照时间内降解 98% 的亚甲基蓝,优于掺 Br 氮化碳;在  $H_2O_2$  辅助下,其降解效率在 120 min 能达到 99.5%。宏观三维的掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料极易回收再利用,经 4 次循环,其对亚甲基蓝的光催化效率仍高于 85%。研究结果对于实现宏观三维掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料对规模化水污染治理具有一定的参考意义。

**关键词:** 掺 Br 氮化碳;宏观三维光催化剂;多孔网络结构;力学性能;光催化降解

**中图分类号:** TQ352.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2018)11-0686-06

### 0 引 言

石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )是一种无金属的 n 型半导体材料,禁带宽度为 2.77 eV,可利用清洁能源太阳光,在光催化降解有机污染物、光解水产氢及二氧化碳还原等方面展现出应用潜能<sup>[1-3]</sup>。但  $g-C_3N_4$  本身较低的可见光吸收能力和较高的光生电子-空穴复合率,降低了  $g-C_3N_4$  的光催化活性,限制了其实际应用<sup>[4-5]</sup>。为提高  $g-C_3N_4$  的光催化活性,各国科研工作者在  $g-C_3N_4$  的掺杂改性方面开展大量研究<sup>[6-8]</sup>。Yan 等<sup>[9]</sup>制备 B 掺杂的  $g-C_3N_4$ ,提高了其对罗丹明 B 与甲基橙的光催化降解活性;Lan 等<sup>[10]</sup>通过热聚合法制备了 Br 改性的  $g-C_3N_4$ ,该材料展现出增强的光催化分解水产氢性能。现有研究表明,异质原子的掺杂能够提高  $g-C_3N_4$  的载流子传输能力,降低光生电子-空穴的复合,且掺杂过程简单易实现,是一种提高  $g-C_3N_4$  光催化活性的理想

方法。但这些掺杂改性的氮化碳大多以纳米粉体形式存在,在使用过程中悬浮于水体易团聚从而降低其光催化活性,且存在不易回收再利用等问题。研究开发一种宏观三维的氮化碳基新型光催化材料,是有效解决上述问题的方法。

为了提高  $g-C_3N_4$  的光催化活性并实现其回收再利用,本文首先制备掺 Br 氮化碳,再将其与纤维素复合,制备具有三维多孔结构的掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料,进一步研究其对亚甲基蓝(MB)的可见光催化活性。本文所制备的掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有三维多孔的网络结构,比表面积大、吸附能力强且利于物质传递;掺 Br 氮化碳均匀负载在复合材料表面和孔壁上,在抑制其自聚的同时,还能为光催化反应提供一个稳定的微环境。此外,制备的宏观三维掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有较理想的力学性能,有利于回收再利用,预期在水体污染物降解方面可展现出优良的应用潜能。

收稿日期:2017-12-12 网络出版日期:2018-02-26

基金项目:国家自然科学基金项目(51303159,51672251);浙江省公益技术研究计划(LGF18E030003)

作者简介:钱周琦(1993-),男,浙江嵊州人,硕士研究生,主要从事氮化碳基光催化剂方面的研究。

通信作者:刘琳,E-mail:linliu@zstu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

脱脂棉(山东菏泽三木卫生材料有限公司);氢氧化钠,尿素,30%过氧化氢溶液(AR,杭州高晶精细化工有限公司);三聚氰胺,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,溴化铵,亚甲基蓝(AR,上海阿拉丁试剂有限公司)。

### 1.2 合成方法

#### 1.2.1 掺 Br 氮化碳的制备

将三聚氰胺/尿素/溴化铵固体混合物以 5 °C/min 的升温速率在箱式电阻炉中加热至 550 °C,并保温 2 h,再冷却至室温。将得到的掺 Br 氮化碳研磨 15 min 后,贮存于 50.0 mL 的样品瓶中。另外,通过相同条件下热聚合三聚氰胺/尿素混合物制备  $g-C_3N_4$  作对比样。

#### 1.2.2 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的制备

配制含 7 wt% NaOH 和 12 wt% 尿素的水溶液,放入冰箱预冷至 -12 °C。将 2.0 g 的脱脂棉加入到 98.0 g NaOH 尿素混合溶液中,经过剧烈搅拌后得到均匀透明的纤维素溶液 100.0 g。然后加入 1.8 g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),于室温下搅拌 45 min,将之放于孔板中,并在室温下反应 8 h,得到纤维素水凝胶。将所得的纤维素水凝胶用去离子水中洗涤至 pH 值为中性。将洗净的纤维素水凝胶使用搅拌器绞碎,搅拌过夜,得到纤维素凝胶浆,再将 3.0 g 制备的掺 Br 氮化碳倒入其中,继续搅拌 12 h。将得到的氮化碳/纤维素浆倒于孔板中,冷冻干燥后得到掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料。并通过直接冷冻干燥纤维素凝胶浆制得纤维素气凝胶作对比样。

### 1.3 仪器与设备

利用 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Electron 公司)和 K-Alpha X-射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)研究掺 Br 氮化碳的结构成分;通过 D8 discover X-射线粉末衍射仪(德国 Bruker 公司)对样品的晶体结构进行分析;利用 Ultra 55 场发射扫描电子显微镜(德国 Carl Zeiss 公司)对样品的形貌结构进行分析;借助 Instron 5943 材料试验机(美国 INSTRON 公司)测定了掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的力学性能;采用光化学反应仪(中国 XPA 系列)和 U-3900 紫外-可见分光光度计(日本 Hitachi 公司)对目标染料降解前后的浓度进行了测定。

### 1.4 光催化性能测试

掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料光催化降解亚甲基蓝(MB)的实验在光化学反应仪中进行,采用 350 W

的氙灯作为可见光光源。将 0.08 g 掺 Br 氮化碳/纤维素复合材料和 0.1 mL 溶质质量分数为 30% 的  $H_2O_2$  溶液加入到 30.0 mL 的初始浓度  $C_0$  为 12 mg/L 的亚甲基蓝中,先进行 80 min 的暗处理,使掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料与亚甲基蓝溶液达到吸附-脱附平衡;然后将氙灯打开进行光催化实验,每过 40 min 取样,并利用紫外-可见分光光度计测试亚甲基蓝吸光度确定其  $t$  时刻的浓度  $C$ ,并用  $C/C_0$  表示 MB 的残留率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 傅里叶变换红外光谱与光电子能谱分析

为了研究掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的组成,采用里叶变换红外光谱(FT-IR)和光电子能谱仪(XPS)对所得样品进行表征。图 1 为  $g-C_3N_4$ 、掺 Br 氮化碳、原纤维素、纯纤维素水凝胶和掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的傅里叶变换红外光谱图。其中,通过图 1 掺 Br 氮化碳与  $g-C_3N_4$  对比发现,两者具有类似的红外吸收振动峰,分别为在 810  $cm^{-1}$  处的三嗪环振动峰,在 887  $cm^{-1}$  处的 N-H 的振动峰,在 1200~1700  $cm^{-1}$  处芳族七嗪衍生物上重复 CN 单位的氮碳单键和氮碳双键伸缩振动峰,以及在 3000~3500  $cm^{-1}$  处的自由 N-H 和吸附水的 O-H 的伸缩振动峰<sup>[11]</sup>。由于 Br 的掺杂是微量的,因此没有改变原有的七嗪环结构。通过图 1 原纤维素与纤维素气凝胶的对比发现,相比于原纤维素,纤维素气凝胶上 1430  $cm^{-1}$  处的一 OH 特征吸收峰减弱了,并出现了 1545  $cm^{-1}$  处的 N-H 的特征吸收峰,这主要归因于 MBA 与纤维素上的羟基发生交联反应。通过将掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的 FT-IR 图与掺 Br 氮化碳和纯纤维素水凝胶对比,可以证实形成掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料后,掺 Br 氮化碳和纤维素的结构成分没有发生变化。

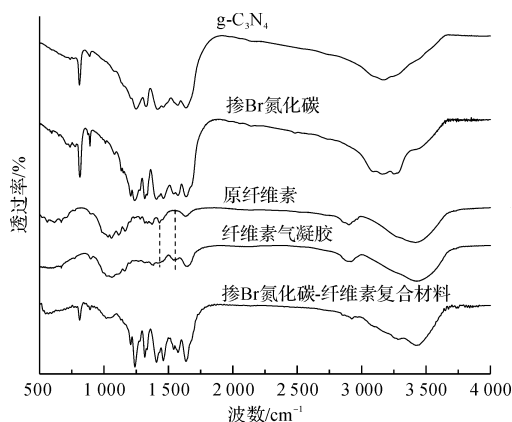


图1  $g-C_3N_4$ 、掺 Br 氮化碳、原纤维素、纤维素气凝胶和掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的红外光谱图

通过光电子能谱仪(XPS)能够检测固体表面的电子结构,图2为掺Br氮化碳的Br 3d的高分辨光电子能谱图,由此可以清楚地分辨出位于75 eV的Br 3d的峰,直接证实溴元素的成功掺杂。

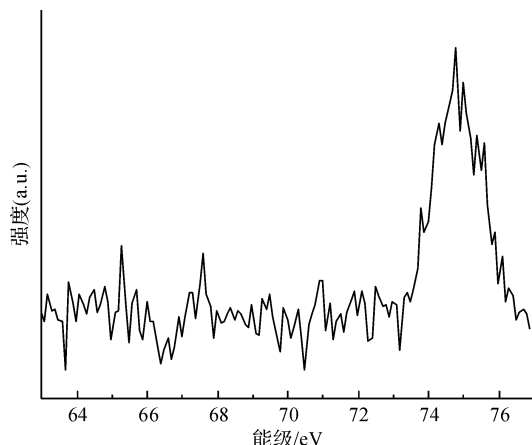


图2 掺Br氮化碳的Br 3d的高分辨光电子能谱图

## 2.2 X射线衍射分析

图3为g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、掺Br氮化碳、纤维素气凝胶和掺Br氮化碳-纤维素复合材料的X射线衍射光谱。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>与掺Br氮化碳都具有两个特征峰,分别位于13.1°和27.8°。其中13.1°的特征峰对应于(100)晶面,27.8°的特征峰对应于(002)晶面。两者之间峰型极其相似,说明Br的掺杂改性几乎没有破坏g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的二维层状结构。纤维素气凝胶的两个馒头峰对应于纤维素Ⅱ晶型,这种晶型的纤维素主要为再生纤维素。从图3中发现掺Br氮化碳-纤维素复合材料主要具有三个特征峰,其中掺Br氮化碳的峰强并没有减弱,再生纤维素峰强却明显减弱。这可能是因为掺Br氮化碳较为均匀地分散在再生纤维素的表面,从而一定程度上减弱了再生纤维素的X射线衍射峰强度。

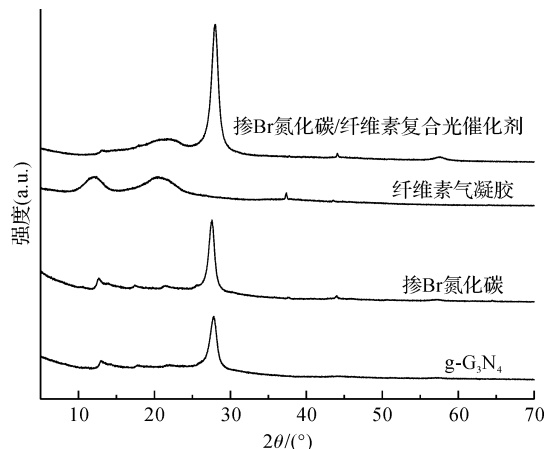


图3 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、掺Br氮化碳、纤维素气凝胶和掺Br氮化碳-纤维素复合材料的X射线衍射光谱

## 2.3 场发射扫描电镜分析

图4为掺Br氮化碳-纤维素复合材料在不同放大倍数下的扫描电镜图以及在水中的数码照片。如图4(a)所示,掺Br氮化碳-纤维素复合材料具有宏观三维多孔的网络结构,这种三维多孔结构的形成,得益于纤维素凝胶浆与掺Br氮化碳共同完成的“自上而下”自组装成型<sup>[12]</sup>。首先,纤维素分子链间通过MBA进行交联,使纤维素溶液形成了纤维素水凝胶。在冷冻干燥缓慢的脱水过程中,绞碎的纤维素凝胶浆与掺Br氮化碳能够自发地形成有序的纤维素自组装体,这是因为纤维素分子链间存在着因交联而形成的空间位阻,能够限制纤维素分子链间的快速自聚。从图4(b)中发现掺Br氮化碳-纤维素复合材料的孔径在100 μm左右,这有利于物质的快速传递,增强其吸附性能。从图4(c)和图4(d)中,可以清晰地发现掺Br氮化碳较为均匀地固载在纤维素的表面,不仅抑制了其自聚,为光催化反应提供一个相对稳定的微环境,还有利于掺Br氮化碳的回收再利用。从图4(e)中可以清楚看出掺Br氮化碳-纤维素复合材料能够悬浮于水面上,并在水中保持良好的形状,这是因为掺Br氮化碳-纤维素复合材料的密度较低且容易吸水。因此,进一步的,通过式(1)对圆柱状的掺Br氮化碳-纤维素复合材料的密度进行计算:

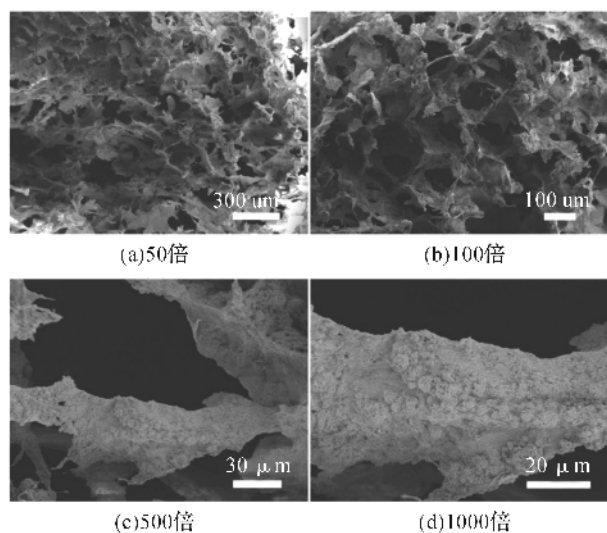
$$\rho = \frac{m}{h\pi r^2} \quad (1)$$

其中: $\rho$ 为掺Br氮化碳-纤维素复合材料的密度; $m$ 为掺Br氮化碳-纤维素复合材料的质量; $h$ 为掺Br氮化碳-纤维素复合材料的高度; $r$ 为掺Br氮化碳-纤维素复合材料的半径。计算得到掺Br氮化碳-纤维素复合材料的密度很小,约为0.05 g/cm<sup>3</sup>,这有利于掺Br氮化碳-纤维素复合材料对溶液的吸收和传质,有利于整体材料的漂浮而获得太阳光照射,有利于掺Br氮化碳-纤维素复合材料在规模化水污染治理中的快速回收。

## 2.4 力学性能测试

通过万能材料测试机测试了纤维素气凝胶与掺Br氮化碳-纤维素复合材料的压缩力学性能。如图5所示,制备的宏观三维的掺Br氮化碳-纤维素复合材料与纤维素气凝胶均具有较好的力学性能。其中压缩应变在0~60%时,两者的应力变化较小,且变化趋势相似,当应变为60%时,纤维素气凝胶与掺Br氮化碳-纤维素复合材料的压缩应力约为47 kPa,推测其压缩应力主要来源于纤维素骨架;压缩应变





(e)数码相机照片

图 4 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的 SEM 图像和数码相机照片

超过 60% 时,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料能承受比纤维素气凝胶更高的压缩应力,当压缩应变为 80% 时,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的压缩应力为 207 kPa,远高于纤维素气凝胶的 109 kPa,这归因于掺 Br 氮化碳的添加。相比之前文献报道的细菌纤维素气凝胶 12 kPa 的力学强度<sup>[13]</sup>,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有较好的力学性能。这种具有较好力学强度的宏观三维光催化剂能够更好地应用于复杂的水体环境中,并且能在规模化的水污染治理中展现出较好的潜能。

## 2.5 光催化性能

亚甲基蓝是一种芳香杂环阳离子染料,我国的物竞化学品数据库表明,亚甲基蓝可能对环境产生一定的危害。如图 6 所示,以亚甲基蓝为目标污染物,研究了掺 Br 氮化碳和掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的光催化性能。掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料

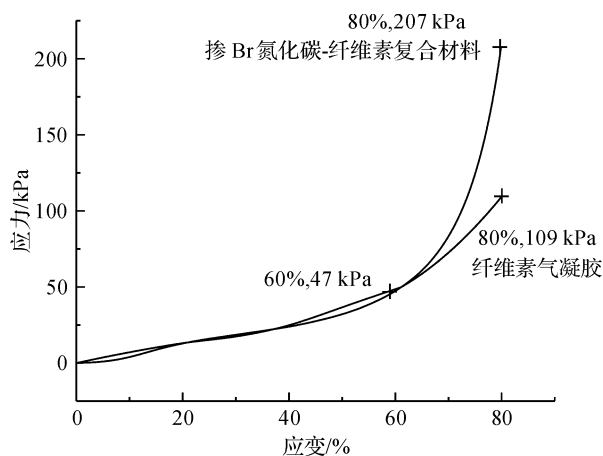


图 5 纤维素气凝胶与掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的应力应变曲线

的染料富集能力与降解能力均优于掺 Br 氮化碳。在 40 min 暗处理下,已达到了吸附-脱附平衡,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料对亚甲基蓝的吸附达 85%,比 Br 氮化碳高 27%。增加光照后,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料在 160 min 便能够去除溶液中 98% 的亚甲基蓝,比同时的 Br 氮化碳高了 16%。掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有对亚甲基蓝增强的吸附性能,有利于其对亚甲基蓝的光催化降解。这是因为光催化反应主要发生在光催化剂的表面,因此光催化材料对染料分子的吸附越强,越有利于光催化反应的进行。这种极强的吸附作用,主要源自于含有游离氨基的掺 Br 氮化碳以及富含羟基的纤维素与阳离子染料亚甲基蓝之间的静电吸附作用。最重要的是,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的三维多孔结构有利于溶液快速分离,不引起二次污染。

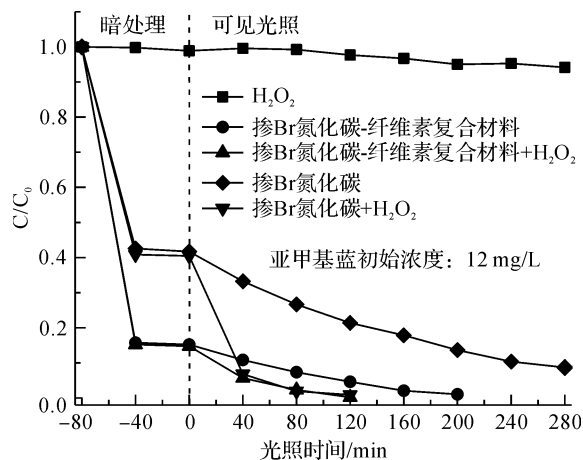
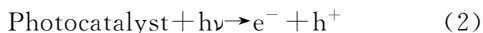


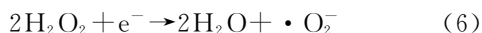
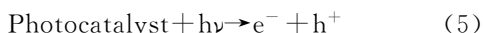
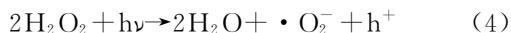
图 6 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的光催化活性

向溶液中加入少量的  $H_2O_2$ ,可以提高掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料对亚甲基蓝的光催化降解速

率。在黑暗或光照下,纯  $\text{H}_2\text{O}_2$  不能快速降解亚甲基蓝溶液。而在  $\text{H}_2\text{O}_2$  辅助下,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料能够在 120 min 光照下降解约 99.5% 的亚甲基蓝,反应速率明显提高,表现出与掺 Br 氮化碳相当的光催化能力。通过对比发现, $\text{H}_2\text{O}_2$  的存在不影响样品与亚甲基蓝溶液间的吸附作用。这种增强的光催化降解效率,主要归因于光催化反应的反应机理。当溶液中不含  $\text{H}_2\text{O}_2$  时,光催化反应的反应机理为式(2)~(3):



但水溶液中溶解氧的量有限,超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )的生成速率较慢,因此需要的光催化反应时间较长,反应相对缓慢。而在  $\text{H}_2\text{O}_2$  辅助下,光催化反应的反应机理为式(4)~(7):



由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  对电子的捕获作用产生了大量的超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )<sup>[14]</sup>,成为了  $\cdot\text{O}_2^-$  来源的主要渠道,从而最终导致了光催化反应的加速。且这种宏观三维的多孔复合材料能够极大的简化光催化剂的回收去除过程,能够避免水体的二次污染,在规模化水污染治理中的应用具有一定的学术价值和参考意义。

光催化剂的稳定性是光催化剂的考量因素,且对于宏观三维易回收的 Br 氮化碳-纤维素复合材料尤为重要。掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料在  $\text{H}_2\text{O}_2$  辅助下的四次光催化降解循环实验,如图 7 所示,每次循环均包括 80 min 的暗处理与 120 min 的光照。在进行完一次循环实验后,用镊子将掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料取出。为了防止掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料内部的水稀释新的亚甲基蓝溶液,先将吸附的水挤出后,再加入到新的亚甲基蓝溶液中继续进行下一次实验。结果表明,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有很好的循环稳定性,经过四次循环实验后,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料仍能够降解 85% 的亚甲基蓝溶液。这说明掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有较为理想的光催化循环性,是一种理想的光催化材料。

### 3 结 论

本文制备的具有宏观三维多孔结构的掺 Br 氮

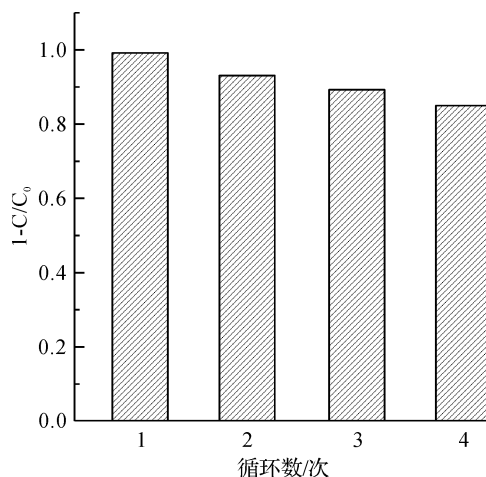


图 7 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的循环试验

化碳-纤维素复合材料,在降解亚甲基蓝时展现出了优异的光催化活性,并且极易回收再利用,在规模化水污染治理中表现出优良的应用潜能,主要结论如下:

a) 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的网络孔径约为 100  $\mu\text{m}$ ,且掺 Br 氮化碳均匀的分布在纤维素上,这种结构有利于水体交换并给光催化反应提供稳定的微环境。掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的力学性能较好,应变为 80% 时,应力为 207 kPa。

b) 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有很好的光催化活性,尤其在  $\text{H}_2\text{O}_2$  的辅助下,光照 120 min 后亚甲基蓝溶液的光催化降解率可达 99%,且四次循环后其光催化降解率仍可达 85%。进行光催化反应时,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的主要活性基团为超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ ),而  $\text{H}_2\text{O}_2$  的辅助能够增加光催化反应时  $\cdot\text{O}_2^-$  的数量。

c) 所制备的宏观三维多孔光催化剂不仅具有很好的光催化活性,而且易于回收,不易造成二次污染,符合绿色可持续发展战略,对于大规模水污染治理具有一定的学术价值和指导意义。

### 参考文献:

- [1] Liu Y, Yuan X, Wang H, et al. Novel visible light-induced g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange[J]. Catalysis Communications, 2015,70:17-20.
- [2] Kang Y, Yang Y, Yin L C, et al. An amorphous carbon nitride photocatalyst with greatly extended visible-light-responsive range for photocatalytic hydrogen generation [J]. Advanced Materials, 2015,27(31):4572-4577.
- [3] Yu J, Wang K, Xiao W, et al. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into hydrocarbon solar fuels over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pt

- nanocomposite photocatalysts [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(23): 11492-11501.
- [4] Zhao Z, Sun Y, Dong F. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: A review [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(1): 15-37.
- [5] Zhang J, Zhang M, Yang C, et al. Nanospherical carbon nitride frameworks with sharp edges accelerating charge collection and separation at a soft photocatalytic interface [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(24): 4121-4126.
- [6] Zhang Y, Mori T, Ye J, et al. Phosphorus-doped carbon nitride solid: enhanced electrical conductivity and photocurrent generation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(18): 6294-6295.
- [7] Zhang G, Zhang M, Ye X, et al. Iodine modified carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts for hydrogen evolution [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(5): 805-809.
- [8] Zhang J, Sun J, Maeda K, et al. Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 675-678.
- [9] Yan S, Li Z, Zou Z. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light irradiation [J]. *Langmuir*, 2010, 26(6): 3894-3901.
- [10] Lan Z, Zhang G, Wang X. A facile synthesis of Br-modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> semiconductors for photoredox water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 192: 116-125.
- [11] Chen X, Kuo D H, Lu D. Nanonization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with the assistance of activated carbon for improved visible light photocatalysis [J]. *RSC Advances*, 2016(6): 66814-66821.
- [12] Yuan Z, Zhang J, Jiang A, et al. Fabrication of cellulose self-assemblies and high-strength ordered cellulose films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 117: 414-421.
- [13] Sai H, Fu R, Xing L, et al. Surface modification of bacterial cellulose aerogels' web-like skeleton for oil/water separation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(13): 7373-7381.
- [14] 荣新山. 半导体(金属氧化物, 氮化碳)基复合材料的制备及其吸附/光催化性能研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2016: 83-92.

## Photodegradation of methylene blue over Br-doped carbon nitride/cellulose composite

QIAN Zhouqi, DU Xiaolin, LIU Lin

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In order to improve the photocatalytic activity and cycle performance of graphite phase carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), the Br-doped carbon nitride and macroscopic three-dimensional Br-doped carbon nitride-cellulose composite was prepared, and its photocatalytic activity of methylene blue (MB) was studied. The results showed that the obtained Br-doped carbon nitride-cellulose composite exhibited three-dimensional porous structure. The Br-doped carbon nitride was well supported on the surface of the composite. Meanwhile, the Br-doped carbon nitride-cellulose composite possessed good mechanical property, the compressive stress reached 207 kPa when the compressive strain was 80%. Br-doped carbon nitride-cellulose composite exhibited better photocatalytic activity than Br-doped carbon nitride and could remove 98% of MB after irradiation for 160 min; with the mediation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the photodegradation efficiency of Br-doped carbon nitride-cellulose composite reached 99.5% after 120 min light irradiation. As a macroscopic 3D photocatalyst, Br-doped carbon nitride-cellulose composite can be easily reused, and the photodegradation rate of MB by Br-doped carbon nitride-cellulose composite can still higher than 85% after four cycles. This article has a certain guiding significance for the application of the macroscopic three-dimensional Br-doped carbon nitride-cellulose composite in large-scale water pollution treatment.

**Key words:** Br-doped carbon nitride; macroscopic 3D photocatalyst; porous network structure; mechanical strength; photodegradation

(责任编辑: 刘国金)