

介孔石墨相氮化碳纳米片的制备 及光催化抗菌性能研究

马占强 宋 鹏 石兆勇 侯典云*

(河南科技大学农学院, 洛阳 471023)

摘 要 采用盐酸预处理三聚氰胺后煅烧的方法制备介孔石墨相氮化碳纳米片(mpg-C₃N₄)。通过X射线衍射、红外光谱、扫描电镜、紫外-可见光光谱、荧光光谱和比表面积对样品的性质进行表征,并研究石墨相氮化碳(g-C₃N₄)和mpg-C₃N₄的光催化抗菌(大肠杆菌)活性。mpg-C₃N₄和g-C₃N₄具有相同的分子结构,但mpg-C₃N₄的介孔和超薄纳米片结构有效增大了比表面积,同时显著降低了光生e⁻和h⁺的复合率,从而表现出优异的光催化抗菌活性。h⁺和•O₂⁻是mpg-C₃N₄光催化抗菌过程中主要的活性基团。

关键词 介孔 g-C₃N₄ 纳米片, 光催化, 抗菌, 大肠杆菌

Facile preparation of mpg-C₃N₄ nanosheet for enhanced photocatalytic disinfection performance

Ma Zhanqiang Song Peng Shi Zhaoyong Hou Dianyun

(College of Agriculture, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023)

Abstract Mesoporous g-C₃N₄ nanosheets (mpg-C₃N₄) were synthesized via the calcination of melamine pretreated by HCl. The samples were characterized by XRD, FT-IR, TEM, UV-Vis, PL and BET. The photocatalytic activities were evaluated by the photocatalytic disinfection of *E.coli*. Mpg-C₃N₄ had similar molecular structure with g-C₃N₄, but the specific surface area of mpg-C₃N₄ was much larger than that of g-C₃N₄ due to the structure of mesoporous and ultrathin nanosheets which restricted the recombination of photogenerated electrons and holes. Therefore, mpg-C₃N₄ exhibited the more excellent photocatalytic disinfection performances. h⁺ and •O₂⁻ were the major active radicals in the photocatalytic disinfection of *E.coli*.

Key words mesoporous g-C₃N₄ nanosheet (mpg-C₃N₄), photocatalysis, disinfection, *E.coli*

光催化技术是将太阳能转化为化学能的绿色技术,近年来聚焦了众多研究者的目光,在水污染治理^[1-3]、净化空气^[4-6]、光解水制氢^[7-9]、还原CO₂为碳氢燃料^[10-12]等方面开展了大量的研究。工业现代化的高速发展带来了严重的环境污染问题,解决环境污染问题是实现人类社会可持续发展的必要条件,其中饮用水的污染问题严重影响着人类健康和生活水平。饮用水中的有害微生物会导致各种疾病,特别是传染病的流行。传统饮用水的消毒方法是添加消毒剂,但此过程产生的一些消毒副产物对人类的长期健康也有着不同程度的影响。为克服传统饮用水消毒方法的弊端,光催化技术在杀菌消毒

方面的研究逐渐进入大家的视野^[13-14]。光催化过程产生的活性基团可杀灭细菌,但又不会产生副产物,有效避免了二次污染问题。光催化剂是光催化技术的核心,以TiO₂为代表的传统光催化剂只能在紫外光区响应^[15-16],而太阳光中只有3%是紫外光,为更加高效地利用太阳能,开发高效的可见光响应光催化剂对促进光催化技术的应用有着十分重要的意义。

2009年,Wang等^[17]在可见光下将石墨相氮化碳(g-C₃N₄)用于光解水制氢的研究成果,掀起了大家对g-C₃N₄作为光催化剂的研究热潮^[18-21]。g-C₃N₄是一种可见光响应的非金属有机光催化剂,

基金项目:国家自然科学基金(U1404829);河南省科技厅重点攻关项目(152102110164);河南省教育厅自然科学研究项目(13A180260);河南科技大学大学生研究训练计划SRT(2016137)

作者简介:马占强(1978-),男,博士,副教授,主要研究方向为生物修复和微生物资源利用。

联系人:侯典云。

具有稳定性好、价廉易得等优点^[22-23]。 $g-C_3N_4$ 具有独特的层状结构,层内由 C、N 两种元素构成的共价键组成,层间是靠范德华力结合在一起。在自然界中并没有发现 $g-C_3N_4$,所有的 $g-C_3N_4$ 都是通过实验合成,目前主要是通过煅烧含氮化合物制备 $g-C_3N_4$ 。三聚氰胺是制备 $g-C_3N_4$ 使用最广泛的前驱体,但直接煅烧三聚氰胺制得的 $g-C_3N_4$ 比表面积较小,光催化活性十分有限^[24-25]。本研究拟通过盐酸预处理三聚氰胺制备介孔 $g-C_3N_4$ 纳米片($mpg-C_3N_4$),有效地增加比表面积,同时超薄的纳米片和良好的介孔结构有利于光生电子和空穴快速地迁移至催化剂表面参与反应,抑制光生电子和空穴的复合,提高了光催化杀灭大肠杆菌(*E.coli*)的活性。值得一提的是,目前关于介孔 $g-C_3N_4$ 在光催化抗菌方面的研究还未见报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺(AR),成都科龙化工试剂厂;盐酸(AR),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(AR),天津富宇精细化工有限公司;氯化钠(AR),山东省化工研究院;胰蛋白胨(BR),上海伊卡生物技术有限公司;酵母提取物(BR),Oxoid 公司;琼脂粉(BR),国药集团化学试剂有限公司。

X 射线衍射仪(XRD,D8 Focus 型),德国 Bruker 公司;红外光谱仪(FT-IR,Frontier 型),美国 PerkinElmer 公司;透射电镜(TEM,G2 F20 S-TWIN 型),美国 FEI 公司;紫外-可见光光谱仪(UV-Vis,UV-3600 型),日本 Shimadzu 公司;荧光光谱仪(PL,F-7000 型),日本 Hitachi 公司;比表面和孔分析仪(BET,NOVA 2000e 型),美国 Quantachrome 公司。

1.2 材料制备

$g-C_3N_4$ 的制备:称取 10g 三聚氰胺放入坩埚内,密封后在箱式炉中以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 520°C 后保持 3h,待冷却后研磨,过 100 目筛网后收集的黄色粉末为 $g-C_3N_4$ 。

$mpg-C_3N_4$ 的制备:称取 10g 三聚氰胺放入烧杯,加入 50mL 蒸馏水,磁力搅拌 1h 后滴加 2mL HCl 溶液(1:1,体积比),继续磁力搅拌 1h 后烘干。收集样品放入坩埚内,密封后在箱式炉中以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 520°C 后保持 3h,待冷却后研磨,过 100 目筛网后收集的淡黄色粉末为 $mpg-C_3N_4$ 。

1.3 光催化抗菌(大肠杆菌, *E.coli*) 实验

取 10mL 大肠杆菌培养液放入无菌离心管中,在 8000r/min 下离心 10min 收集菌体,将收集到的大肠杆菌分散于生理盐水中,调整菌液浓度为 $10^8\text{CFU}/\text{mL}$ 。分别取上述菌液 50mL 放入两个无菌三角瓶中,分别加入 $g-C_3N_4$ 或 $mpg-C_3N_4$,控制浓度为 $0.1\text{mg}/\text{mL}$,磁力搅拌下用装载滤光片的 300W 氙灯照射($\lambda > 420\text{nm}$),每隔 20min 取一定量的菌液稀释后涂于 LB 固体培养基上,在 37°C 恒温培养箱中培养 24h,采用计数法统计不同时刻菌液中的菌群数。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 $g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 的 XRD 谱图。由图可知, $g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 均在 12.9° 和 27.6° 处有两个特征衍射峰, 12.9° 处源于 $g-C_3N_4$ 层内七嗪环的结构,对应 $g-C_3N_4$ 的(100)晶面; 27.6° 处源于 $g-C_3N_4$ 的层间堆叠,对应 $g-C_3N_4$ 的(002)晶面^[26-27]。 $g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 具有相同的衍射峰位置,且与 JCPDS 87-1526 卡片相对应,说明通过煅烧三聚氰胺或盐酸处理的三聚氰胺制得的均为 $g-C_3N_4$ 。由图还可知, $mpg-C_3N_4$ 特征衍射峰的强度远低于 $g-C_3N_4$,这是由于介孔结构降低了材料本身的结晶性导致的。

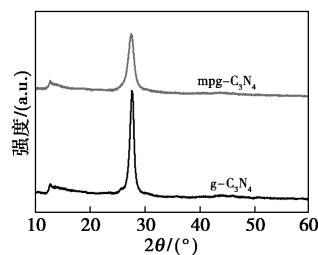


图 1 $g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

图 2 为 $g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 的 FT-IR 谱图。由图可知, $g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 具有相似的 FT-IR 谱图,分别为 810cm^{-1} 附近强的吸收峰、 $1000 \sim 1700\text{cm}^{-1}$ 区域内的多个吸收峰和 $2900 \sim 3400\text{cm}^{-1}$ 区域内的宽吸收峰。其中 $g-C_3N_4$ 结构中七嗪环的弯曲振动对应的是 810cm^{-1} 附近强的吸收峰;七嗪环上 C—N、C=N 或者环外 C—N 的伸缩振动对应的是 $1000 \sim 1700\text{cm}^{-1}$ 区域内的多个吸收峰;而 $2900 \sim 3400\text{cm}^{-1}$ 区域内的宽吸收峰是由 $g-C_3N_4$ 边缘 N—H 的伸缩振动或者吸附的 H_2O 分子中 O—

H 的伸缩振动引起的。 $g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 相似的 FT-IR 谱图说明两者具有相同的分子结构。

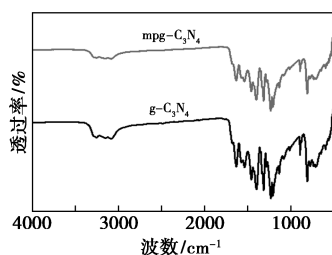


图 2 $g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 的 FT-IR 谱图

2.3 TEM 分析

$g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 的 TEM 图见图 3。由图 3(a)可知, $g-C_3N_4$ 呈现厚片状, 厚片是由层与层堆叠组成的, 验证了 $g-C_3N_4$ 具有类似石墨的层状结构。从图 3(b)可知, $mpg-C_3N_4$ 也具有片状结构, 但是同 $g-C_3N_4$ 相比又有一些不同点: 一是 $mpg-C_3N_4$ 的片层上有许多不规则的介孔; 二是 $mpg-C_3N_4$ 片层厚度明显比 $g-C_3N_4$ 小很多。在光催化过程中, 光生电子和空穴必须从材料内部迁移到表面才能参与反应, 而在迁移过程中一部分光生电子和空穴复合从而降低了光催化反应的效率, 这是目前制约光催化活性提高的主要因素。 $mpg-C_3N_4$ 所具有的介孔和超薄片层结构均会缩短光生电子和空穴从材料内部迁移到表面的距离和时间, 降低光生电子和空穴复合的几率, 对光催化活性的提高具有积极意义。

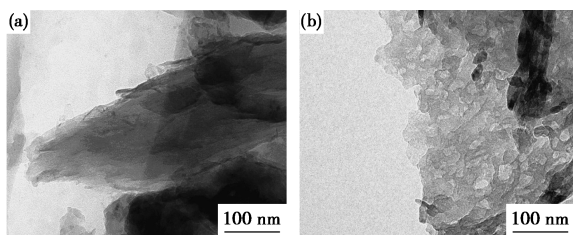


图 3 $g-C_3N_4$ (a) 和 $mpg-C_3N_4$ (b) 的 TEM 图

2.4 UV-Vis 和 PL 分析

$g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 的 UV-Vis 谱图和 PL 谱图见图 4。

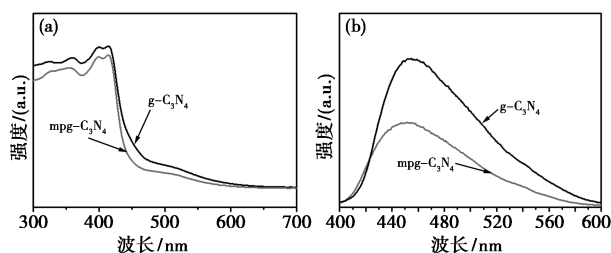


图 4 $g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 的 UV-Vis 谱图(a)和 PL 谱图(b)

由图 4(a)可知, $mpg-C_3N_4$ 的 UV-Vis 谱图同 $g-C_3N_4$ 相比, 出现了轻微的蓝移, 这可能是由于 $mpg-C_3N_4$ 的片层厚度较薄而导致的量子局域效应引起的。随着氮化碳厚度的降低, 价带和导带会分别朝着相反的方向移动, 导致带隙变大, 在 UV-Vis 谱图上表现为蓝移^[28-29]。另外, 通过 TEM 图可发现 $mpg-C_3N_4$ 片层厚度明显小于 $g-C_3N_4$, 因此 $mpg-C_3N_4$ 的 UV-Vis 谱图出现蓝移。 $g-C_3N_4$ 片层厚度变薄而导致的量子局域效应也会使得 PL 谱图中发射峰的位置蓝移。在图 4(b)中, $g-C_3N_4$ 的发射峰位于 460nm, 而 $mpg-C_3N_4$ 的发射峰蓝移至 450nm。同时还可看出 $mpg-C_3N_4$ 同 $g-C_3N_4$ 相比, 发射峰的强度明显下降, 表明 $mpg-C_3N_4$ 中光生载流子的分离效率优于 $g-C_3N_4$ 。

2.5 BET 分析

$g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 的吸附等温线和孔径分布图见图 5。由图可知, $g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 的吸附等温线均表现为 IV 型等温线的特征, 具有 H3 型迟滞环。 $mpg-C_3N_4$ 的比表面积 ($50.18\text{m}^2/\text{g}$) 远远大于 $g-C_3N_4$ 的比表面积 ($13.24\text{m}^2/\text{g}$)。对于催化反应而言, 大的比表面积意味着更多的活性位点, 且为反应物提供良好的吸附条件, 有利于催化反应的快速进行。从图 5 插图可知, $g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 都具有大量 $\sim 3\text{nm}$ 的微孔, 但 $mpg-C_3N_4$ 又具有 $\sim 13\text{nm}$ 的介孔, 进一步证明了 $mpg-C_3N_4$ 具有介孔结构。

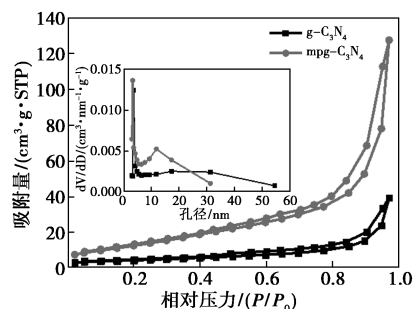


图 5 $g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 的吸附等温线和孔径分布图(插图为孔径分布图)

2.6 光催化抗菌性能分析

$g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$ 光催化抗菌曲线见图 6 (a)。由图 6(a)可知, 只有光照或者只分别加入 $g-C_3N_4$ 和 $mpg-C_3N_4$, 对大肠杆菌的菌群浓度几乎没有影响。在光照和 $g-C_3N_4$ 的共同作用下, 140min 后大肠杆菌全部失活, 而在光照和 $mpg-C_3N_4$ 的共同作用下, 100min 后大肠杆菌都已经全部失活, 说明 $mpg-C_3N_4$ 的光催化抗菌活性明显优

于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。光催化杀菌过程中产生的活性基团 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 可以通过氧化作用破坏大肠杆菌的细胞膜,从而导致大肠杆菌体内的组成物质泄露,最终使得大肠杆菌失活,达到抗菌的目的。

为了考察 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 光催化抗菌过程中发挥主要作用的活性基团,分别加入草酸铵(AO)、对苯醌(BQ)和叔丁醇(TBA)作为 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂,结果见图 6(b)。由图可知,TBA 的加入对抗菌曲线几乎没影响,而 AO 和 BQ 的加入却会削弱抗菌效果,说明 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 光催化杀灭大肠杆菌过程中主要的活性基团。

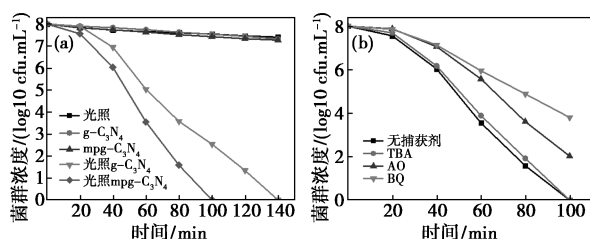


图 6 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 光催化抗菌曲线(a)和不同捕获剂对 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 光催化抗菌曲线的影响(b)

3 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 光催化机理分析

在可见光的照射下, $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 价带上的 e^- 受到激发跃迁至导带,生成光生电子空穴对(e^-h^+)。 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 的介孔和超薄纳米片结构有效增大了比表面积,同时减小了光生 e^- 和 h^+ 从体内迁移至表面的距离和时间,有效降低了光生 e^- 和 h^+ 的复合率,为发挥良好的光催化抗菌活性打下了坚实的基础,这也是 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性优于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的主要原因。迁移至 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 表面的 e^- 可将 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$,而 $\cdot\text{O}_2^-$ 具有强氧化作用可破坏大肠杆菌的细胞膜导致其失活;同时迁移至 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 表面的 h^+ 也具有强氧化作用,也能破坏大肠杆菌的细胞膜从而杀灭大肠杆菌。添加不同捕获剂的实验也表明, h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 光催化杀灭大肠杆菌过程中主要的活性基团。

4 结论

通过盐酸预处理三聚氰胺后煅烧的方法制备 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 。与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 具有更优的光催化抗菌(大肠杆菌)活性。 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 光催化杀灭大肠杆菌过程中的主要活性基团。 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 具有与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相同的分子结构,但 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 的介孔和超薄纳米片结构有效地增大了

比表面积,同时显著降低了光生 e^- 和 h^+ 的复合率,从而表现出优异的光催化抗菌活性。

参考文献

- [1] Muñoz-Batista M J, de los Milagros Ballari M, Kubacka A, et al. Acetaldehyde degradation under UV and visible irradiation using $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ composite systems: evaluation of the photocatalytic efficiencies[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 255: 297-306.
- [2] Guo Y, Lin S, Li X, et al. Amino acids assisted hydrothermal synthesis of hierarchically structured ZnO with enhanced photocatalytic activities[J]. Applied Surface Science, 2016, 384: 83-91.
- [3] Yan X, Zhu X, Li R, et al. Au/BiOCl heterojunction within mesoporous silica shell as stable plasmonic photocatalyst for efficient organic pollutants decomposition under visible light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 303: 1-9.
- [4] Xia D, Hu L, He C, et al. Simultaneous photocatalytic elimination of gaseous NO and SO_2 in a BiOI/ Al_2O_3 -padded trickling scrubber under visible light[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 929-938.
- [5] Mehedi I M, Hossain M F, Takahashi T, et al. Nano-structural variation of highly aligned anodic Titania nanotube arrays for gas phase photocatalytic application[J]. Journal of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry, 2017, 335: 200-210.
- [6] Sugrañez R, Balbuena J, Cruz-Yusta M, et al. Efficient behaviour of hematite towards the photocatalytic degradation of NO_x gases[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 529-536.
- [7] Shen S, Chen J, Wang X, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of transition-metal doped ZnIn_2S_4 and its photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(23): 10112-10119.
- [8] Xu L, Sun X, Tu H, et al. Synchronous etching-epitaxial growth fabrication of facet-coupling $\text{NaTaO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ heterostructured nanofibers for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 184: 309-319.
- [9] Kanhere P, Zheng J, Chen Z. Visible light driven photocatalytic hydrogen evolution and photophysical properties of Bi^{3+} doped NaTaO_3 [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(6): 4889-4896.
- [10] Iwase A, Yoshino S, Takayama T, et al. Water splitting and CO_2 reduction under visible light irradiation using Z-scheme systems consisting of metal sulfides, CoO_x -loaded BiVO_4 , and a reduced graphene oxide electron mediator[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(32): 10260-10264.
- [11] Tan L, Ong W, Chai S, et al. Visible-light-active oxygen-rich TiO_2 decorated 2D graphene oxide with enhanced photocatalytic activity toward carbon dioxide reduction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 160-170.
- [12] Song G, Xin F, Yin X. Photocatalytic reduction of carbon diox-

- ide over $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanobelts heterostructure in cyclohexanol[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2015, 442:60-66.
- [13] Liang J, Shan C, Zhang X, et al. Bactericidal mechanism of BiOI-AgI under visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279:277-285.
- [14] Ashkarran A A, Hamidinezhad H, Haddadi H, et al. Double-doped TiO_2 nanoparticles as an efficient visible-light-active photocatalyst and antibacterial agent under solar simulated light[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 301:338-345.
- [15] Wei Z, Liang F, Liu Y, et al. Photoelectrocatalytic degradation of phenol-containing wastewater by $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrid heterostructure thin film[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201:600-606.
- [16] Hassan M S, Amna T, Yang O B, et al. TiO_2 nanofibers doped with rare earth elements and their photocatalytic activity[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(7):5925-5930.
- [17] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1):76-80.
- [18] Wu M, Yan J, Zhang X, et al. Ag_2O modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(30):15710-15714.
- [19] Fu Y, Huang T, Zhang L, et al. $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ catalyst with superior catalytic performance for the degradation of dyes: a borohydride-generated superoxide radical approach [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(32):13723-13733.
- [20] Raziq F, Qu Y, Zhang X, et al. Enhanced cocatalyst-free visible-light activities for photocatalytic fuel production of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ by trapping holes and transferring electrons [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(1):98-107.
- [21] Bi L, Xu D, Zhang L, et al. Metal Ni-loaded $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for enhanced photocatalytic H_2 evolution activity: the change in surface band bending[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(44):29899-29905.
- [22] Dong G, Ho W, Li Y, et al. Facile synthesis of porous graphene-like carbon nitride ($\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_3$) with excellent photocatalytic activity for NO removal[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174-175:477-485.
- [23] Xing Z, Chen Z, Zong X, et al. A new type of carbon nitride-based polymer composite for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(51):6762-6764.
- [24] Yan S, Li Z, Zou Z. Photodegradation performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ fabricated by directly heating melamine[J]. *Langmuir*, 2009, 25(17):10397-10401.
- [25] 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.
- [26] Dong G, Zhang L. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(3):1160-1166.
- [27] Li X, Guo Z, Li J, et al. Quenched electrochemiluminescence of Ag nanoparticles functionalized $\text{g-C}_3\text{N}_4$ by ferrocene for highly sensitive immunosensing [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 854:40-46.
- [28] Lin Q, Li L, Liang S, et al. Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light photocatalytic activities[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 163:135-142.
- [29] She X, Xu H, Xu Y, et al. Exfoliated graphene-like carbon nitride in organic solvents: enhanced photocatalytic activity and highly selective and sensitive sensor for the detection of trace amounts of Cu^{2+} [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(8):2563-2570.

收稿日期:2017-05-18

(上接第 133 页)

- [2] Samokhvalov A, Tatarchuk B J. Characterization of active sites, determination of mechanisms of H_2S , COS and CS_2 sorption and regeneration of ZnO low-temperature sorbents: past, current and perspectives [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(8):3197-3209.
- [3] Svoronos P D, Bruno T J. Carbonyl sulfide: a review of its chemistry and properties [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41(22):5321-5336.
- [4] Wu Z S, Yang S, Sun Y, et al. 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe_2O_3 nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(22):9082-9085.
- [5] Cong H P, Ren X C, Wang P, et al. Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3):2693-2703.
- [6] 刘湘梅, 蒋瑞. 层状自组方法制备三维石墨烯复合材料[J]. 材料保护, 2014, 47(增刊 1):20-22.
- [7] 王臻. 类石墨烯 MoS_2 /石墨烯复合纳米材料的合成及其电化学储锂性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [8] 黄国创. 过渡金属硫化物与石墨烯复合纳米材料的合成及其电化学储锂性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [9] Liu S S, Zhang X B, Shao H, et al. Preparation of MoS_2 nanofibers by electrospinning[J]. *Mater Lett*, 2012, 73:223E5.
- [10] 汤鹏, 肖坚坚, 郑超, 等. 类石墨烯二硫化钼及其在光电子器件上的应用[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(4):667-677.
- [11] Kim K S, Park S J. Influence of multi-walled carbon nanotubes on the electrochemical performance of graphene nanocomposites for supercapacitor electrodes [J]. *Electrochim Acta*, 2011, 56:1629-1635.
- [12] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7):1558-1565.

收稿日期:2017-05-24

修稿日期:2017-07-17