

# 介孔石墨相氮化碳载银光催化抗菌性能研究

刘姿钰 董小梅 张曼莹\*

(江苏理工学院化学与环境工程学院,常州 213001)

**摘 要** 以氯化铵为气泡模板,三聚氰胺为石墨相氮化碳前驱体,采用光沉积法构筑介孔石墨相氮化碳载银(Ag)(m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag)催化剂。并对 m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的晶体结构、化学组成和形貌进行表征。考察了 Ag 含量对 m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 光降解性能和抗菌性能的影响。研究表明,制得的 m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 具有介孔结构,随着催化剂中 Ag 含量的增多,光降解能力明显提升,Ag 浓度为 160mg/g 的 m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 对甲基橙(MO)的降解效果最好,在降解 35min 条件下,最高降解率为 82%。m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 对铜绿假单胞菌的抗菌效果优于对大肠杆菌的抗菌效果。

**关键词** 介孔石墨相氮化碳载银,光降解,抗菌性

## Ag modified m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite with photocatalytic and antibacterial performance

Liu Ziya Dong Xiaomei Zhang Manying

(School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology,  
Changzhou 213001)

**Abstract** The mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag (m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag) composites were obtained by photodeposition method employing ammonium chloride as gaseous bubble template and melamine as g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> precursor. The crystalline structures, molar structures and morphology were characterized. The effects of silver content on the photocatalytic performance and antibacterial activity of samples were studied. The results showed that the prepared catalysts had mesoporous structure. The photocatalytic performances were promoted with the increase of Ag content. M-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag with Ag concentration of 160mg/g had the best degradation effect on MO. Under 35min degradation, the highest degradation rate was 82%. The antibacterial activity of m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag to *P.aeruginosa* was more obvious than that to *E.coli*.

**Key words** M-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag, photodegradation, antibacterial property

水资源是人类社会不可缺少的资源,但随着社会经济的高速发展,水污染问题也愈加严重<sup>[1]</sup>,对国民生活 and 经济发展产生了重大的影响<sup>[2]</sup>。近年来,开发高效半导体光催化剂已成为有效分解有害有机污染物解决环境问题的研究热点<sup>[3-5]</sup>。

在各种光催化剂中,石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)由于其独特的性能得到了越来越广泛关注。Mamba 等<sup>[6]</sup>详细地介绍了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在可见光驱动下用于环境污染治理的广阔前景。Yan 等<sup>[7]</sup>也证明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 半导体在可见光照射下具有优异的光催化活性和光化学稳定性。与此同时,为解决纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化过

程中,光电子-空穴对快速复合而导致的光催化降解活性降低这一问题,科研人员主要采用掺杂金属<sup>[8-9]</sup>或与其他半导体<sup>[10]</sup>耦合来修饰 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。其中贵金属特有的肖特基势垒<sup>[11]</sup>使贵金属掺杂更具研究价值。此外,由于片状石墨相氮化碳的比表面积较低,降解效果不理想,因此制备具有高掺杂、高吸附能力的介孔石墨相氮化碳(m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)具有广泛的应用前景<sup>[12]</sup>。

众所周知,银(Ag)纳米颗粒具有良好的导电性,其可快速有效转移光生电子以减少电子空穴对的复合并提高光催化活性<sup>[13]</sup>。同时,Ag 纳米颗粒

**基金项目:**国家自然科学基金青年基金(51508239);江苏省自然科学基金(BK20150245, BY2016030-01);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX17-0772)

**作者简介:**刘姿钰(1994-),女,硕士,主要研究方向为新型抗污染膜材料制备及应用。

**联系人:**张曼莹(1987-),女,博士,讲师,主要研究方向为抗污染膜材料制备及应用。

表现出特殊的局部表面等离子体共振(LSPR)效应,可以提高光催化性能<sup>[14]</sup>。此外,纳米银由于具有广谱杀菌性、超强的活性及渗透性<sup>[15]</sup>,可以有效杀灭细菌、真菌和支原体等致病微生物<sup>[16]</sup>,广泛应用于抗菌材料的制备<sup>[17]</sup>。

本研究以处理水中有机污染及生物污染为出发点,构建介孔石墨相氮化碳载银(m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag)纳米复合材料,并对其光催化和抗菌性能进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三聚氰胺、氯化铵、无水甲醇、硝酸银、甲基橙(MO)、氯化钠、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、硫酸铵、柠檬酸钠、七水硫酸镁,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;蛋白胨、酵母提取物、琼脂(Agar),英国OXOID公司;银标准溶液(1000mg/L),国家有色金属及电子材料分析测试中心;大肠杆菌(ATCC 15597)、铜绿假单胞菌(ATCC 27853),阿拉丁试剂有限公司。

马弗炉(KSL-1100X型),合肥科晶材料技术有限公司;超声波仪(VGT-1990QT型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;磁力搅拌器(MS-H-Pro, Scilogex, LLC型)、高压汞灯(HPL-N125W型),荷兰皇家飞利浦公司;医用离心机(TG16-WS型),湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;真空干燥箱(DZF-6020型),上海精宏实验设备有限公司;纯水仪(Basic-Q15-IT型),上海和泰仪器有限公司;小型高速离心机(LX-300型),Kylin-Bell Lab Instruments Co, Ltd.;X射线衍射仪(XRD, Empyrean型),荷兰PANalytical公司;电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, PE-2100DV型),美国PE公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27型),德国布鲁克公司;透射电子显微镜(TH, H7650型),日本日立公司;氙气灯(CEL-HXF300型, 300W),北京中教金源科技有限公司;紫外-分光光度计(UV-Vis, D-7型),南京菲勒仪器有限公司;恒温培养摇床(THZ-103B型)、电热恒温培养箱(DHP-9032型),上海一恒科学仪器有限公司;立式压力蒸汽灭菌器(LDZF-50KB型),上海申安医疗器械厂;全波长扫描酶标仪(A-5082型),南京美仪星生物科技有限公司。

### 1.2 样品的制备

#### 1.2.1 m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的制备

称取5g三聚氰胺和5g氯化铵在玛瑙研钵中研

磨,使其混合均匀。然后,将所得均匀固体放入有盖瓷碗中,采用马弗炉(KSL-1100X型,合肥科晶材料技术有限公司)在空气氛围中600℃加热2h,即制得m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[18]</sup>。

#### 1.2.2 m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag催化剂制备

首先,称取0.3g所制备的m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>加入100mL去离子水中,采用超声波仪(VGT-1990QT型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声30min,使其均匀分散。其次,将15mL不同浓度的硝酸银水溶液和10mL无水甲醇滴加到m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>溶液中。将混合液采用高压汞灯(HPL-N125W型,荷兰皇家飞利浦公司)照射下搅拌12h后,采用小型高速离心机(LX-300型, Kylin-Bell Lab Instruments Co, Ltd.)离心,并用去离子水洗涤3次,进行纯化。最后,将产物采用真空干燥箱(DZF-6020型,上海精宏实验设备有限公司)70℃干燥12h,即制得m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag。分别用m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(10)、m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(12)、m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(14)、m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(16)表示Ag浓度为100mg/g、120mg/g、140mg/g、160mg/g的m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sup>[19]</sup>。

### 1.3 样品的测试

#### 1.3.1 样品的表征

采用X射线衍射仪(XRD, Empyrean型, 荷兰PANalytical公司)对样品的相组成进行测试,扫描范围为5~90°。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, PE-2100DV型, 美国PE公司)测试m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag中银的含量。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27型, 德国布鲁克公司)测试分析样品的分子结构。采用透射电子显微镜(TH, H7650型, 日本日立公司)观察样品的形貌,将m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag粉末分散于超纯水中,用覆有碳膜的双面铜网蘸取后置于滤纸上自然晾干。

#### 1.3.2 光催化性能测试

通过测定MO在可见光光照下的降解效率来评价所制备样品的光催化性能<sup>[20]</sup>。将0.1g催化剂和10×10<sup>-6</sup>的MO溶液置于光催化反应器中,将此悬浊液在室温下黑暗搅拌30min,以保证达到吸附-脱附平衡,然后采用氙气灯(CEL-HXF300型, 300W, 北京中教金源科技有限公司用, 用420nm截止滤光片得到可见光)照射,适宜的时间间隔取样3mL,采用紫外-分光光度计(UV-Vis, D-7型, 南京菲勒仪器有限公司)对所取清液在464nm处测定其吸光度,并通过染料的标准曲线方程,计算不同光照

时间条件下染料浓度及其光催化降解率。

### 1.3.3 抗菌性测试

**抑菌环境。**将大肠杆菌、铜绿假单胞菌接种在细菌基础培养基(LB)培养液中,采用恒温培养摇床(THZ-103B型,上海一恒科学仪器有限公司)37℃培养12h。吸取100μL菌液用涂布棒均匀涂布在LB固体平板上,然后在平板上打出4个直径为6mm的圆孔,吸取不同Ag浓度的m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag溶液40μL加入到对应的圆孔中,最后将平板采用电热恒温培养箱(DHP-9032型,上海一恒科学仪器有限公司)37℃培养24h<sup>[21]</sup>。

在96孔板中对催化剂作用后受试菌种生长情况进行测试<sup>[22]</sup>。测试前先配制Ag储备液:将一定量的m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag置于250mL的去离子水中,将其采用恒温培养摇床(THZ-103B型,上海一恒科学仪器有限公司)摇1周,然后用水性滤膜过滤所得银储备液,采用电感耦合等离子体原子发射仪(ICP-AES, PE-2100DV型,美国PE公司)测定银储备液中银离子浓度。孔板中一系列不加Ag液的样品为对照,不加菌种为空白。将96孔板置于孔板采用恒温培养摇床(THZ-103B型,上海一恒科学仪器有限公司)37℃培养24h,每隔1h将孔板取出,采用全波长扫描酶标仪(A-5082型,南京美仪星生物科技有限公司)在600nm处测定吸光度,可得到纳米银作用下细菌生长曲线的变化。

用肉眼观察孔板中细菌生长浑浊程度。对菌落进行计数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag的XRD谱图见图1。从图可以看出,在 $2\theta=12.8^\circ$ 和 $2\theta=27.5^\circ$ 处出现了2个典型的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>衍射峰,12.8°处的弱衍射峰为g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(100)晶面,由平面结构内堆垛单元而形成,27.5°处的强衍射峰为g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(002)晶面,主要由芳香环堆垛形成<sup>[23]</sup>;在m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(16)谱线中

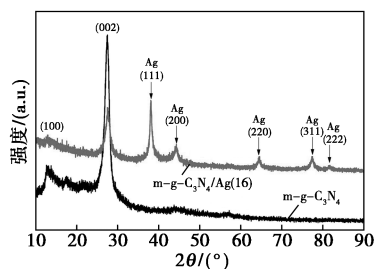


图1 m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag的XRD谱图

都出现了Ag(111)、Ag(200)、Ag(220)、Ag(311)、Ag(222)的衍射峰。此外两处的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>衍射峰都逐渐减弱,说明g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>晶体结晶度下降,并且材料中g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>占比降低,这与本课题组之前的研究结果一致。

### 2.2 TEM 分析

m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(16)的TEM图见图2。从图可以看出,黑色点状物为Ag颗粒,总体上颗粒小且分布相对均匀,但由于其基底为介孔材料且银含量高,导致局部出现银颗粒团聚。

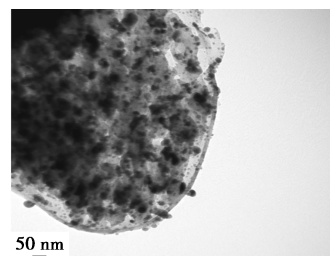


图2 m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(16)的TEM图

### 2.3 FT-IR 分析

m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(16)的FT-IR谱图见图3。从图可以看出,m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(16)的谱图基本与m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>相同<sup>[24]</sup>,在3000~3500cm<sup>-1</sup>处的宽峰归因于N—H和O—H的拉伸振动峰,这也许是由于少量未完全分解的尿素和吸附水导致的,在1200~1700cm<sup>-1</sup>范围内有一系列较强的C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>网状结构中芳香族杂环的特征峰,在1635cm<sup>-1</sup>、1240cm<sup>-1</sup>处的吸收峰分别是C=N键、C—N键,此外808cm<sup>-1</sup>处的峰可能对应于三嗪单位的呼吸模式,表明纳米银的修饰并不影响m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的结构<sup>[25]</sup>。

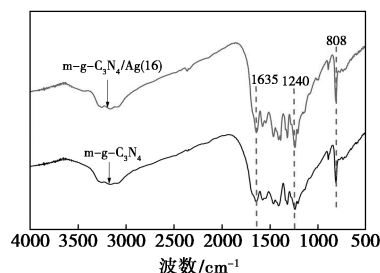


图3 m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(16)的FT-IR谱图

### 2.4 光降解性能分析

可见光照射各催化剂对MO的降解率曲线见图4。从图可以看出,纯m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(10)、m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(12)、m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(14)、m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag(16)在对MO降解35min条件下,降解率分别为36%、56%、71%、75%、82%。显然m-g-

$C_3N_4/Ag$  的光催化活性高于纯  $m-g-C_3N_4$ , 且随着  $m-g-C_3N_4/Ag$  中  $Ag$  掺杂量的增加, 光催化活性显著提高, 说明  $Ag$  在光催化中起着至关重要的作用<sup>[26]</sup>。这是因为  $m-g-C_3N_4$  产生光生电子( $e^-$ )和空穴( $h^+$ ), 光生电子( $e^-$ )可以与氧分子( $\cdot O_2^-$ )反应生成超氧自由基, 空穴( $h^+$ )与水分子( $H_2O$ )或氢氧根离子( $OH^-$ )反应生成具有强氧化活性的羟基自由基( $\cdot OH$ ), 超氧自由基、羟基自由基和空穴的强氧化性将有机污染物氧化成  $CO_2$  和  $H_2O$ 。同时, 由于  $Ag$  具有贵金属特有的表面等离子共振效应, 将其沉积在  $m-g-C_3N_4$  这类半导体材料表面, 可促使在可见光照射下, 由  $Ag$  表面等离子共振效应产生的光生电子跃迁至  $m-g-C_3N_4$  表面, 抑制光生电子-空穴复合, 从而提高了材料的光降解能力<sup>[27]</sup>。

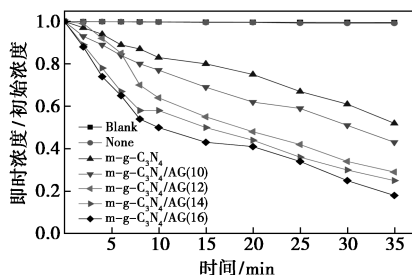


图4 可见光照射各催化剂对 MO 的降解率曲线图

## 2.5 抗菌性能分析

### 2.5.1 抑菌环分析

通过往 LB 固体平板中加入一定量的  $m-g-C_3N_4/Ag$ , 其中的银离子就会在介质中扩散, 在一定区域范围内出现抑制细菌生长的现象, 此环状抑菌区域即为抑菌环。  $m-g-C_3N_4/Ag$  对大肠杆菌(a)铜绿假单胞菌(b)的抗菌环图见图 5。从图可以看出, 银浓度为 20~50mg/L 的  $m-g-C_3N_4/Ag$  在大肠杆菌、铜绿假单胞菌的 LB 固体平板上均出现了明显的抑菌环, 表明  $m-g-C_3N_4/Ag$  具有显著的抑菌效果。

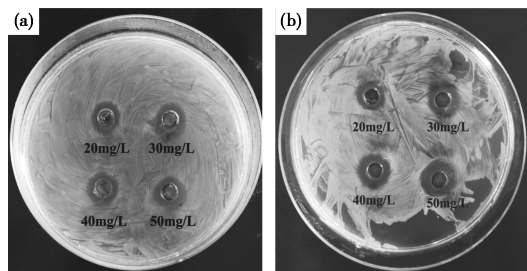


图5  $m-g-C_3N_4/Ag$  对大肠杆菌(a)铜绿假单胞菌(b)的抗菌环图

### 2.5.2 抗菌效果分析

在 600nm 波长条件下, 不同  $Ag$  浓度  $m-g-$

$C_3N_4/Ag$  对大肠杆菌(a)和铜绿假单胞菌(b)生长的影响见图 6。从图可以看出, 不同细菌在 12h 内的生长曲线与培养液中  $m-g-C_3N_4/Ag$  的  $Ag$  浓度有显著的负相关性, 在培养液中没有  $Ag$  存在条件下, 大肠杆菌[见图 6(a)]和铜绿假单胞菌[见图 6(b)]均呈快速增长态势, 在培养液中添加了不同浓度纳米银的  $m-g-C_3N_4/Ag$  条件下, 细菌生长相比空白对照样品出现不同程度的延迟, 在  $m-g-C_3N_4/Ag$  的  $Ag$  浓度为 3.12mg/L 条件下, 才能完全抑制大肠杆菌的生长, 但对铜绿假单胞菌,  $m-g-C_3N_4/Ag$  的  $Ag$  浓度为 1.56mg/L 几乎就能完全抑制其生长。

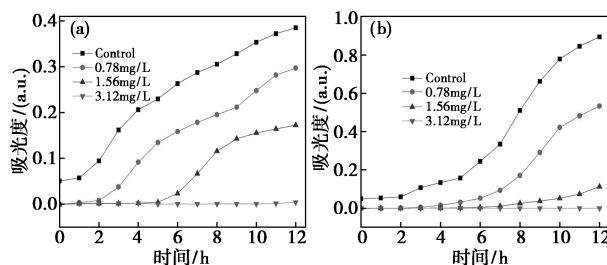


图6 不同  $Ag$  浓度  $m-g-C_3N_4/Ag$  对大肠杆菌(a)和铜绿假单胞菌(b)生长的影响

通过对大肠杆菌和铜绿假单胞菌的最小抑菌浓度(MIC)和最小杀菌浓度(MBC), 来检测  $m-g-C_3N_4/Ag$  的抗菌效果, 见表 1。从表 1 可知, 大肠杆菌和铜绿假单胞菌的 MIC 均为 3.12mg/L, 但铜绿假单胞菌的 MBC 为 12.50mg/L 明显小于大肠杆菌的 25.00mg/L, 研究结果表明,  $m-g-C_3N_4/Ag$  具有良好的抗菌效果, 随着  $m-g-C_3N_4/Ag$  的  $Ag$  浓度增加, 抗菌效果显著增强, 同时对铜绿假单胞菌的抗菌效果优于大肠杆菌。虽然人们对纳米  $Ag$  的杀菌机理尚无定论, 但主要概括为: (1) 纳米粒子与微生物之间直接的物理接触, 改变细胞膜的性能, 使细胞膜的渗透性增加, 破坏微生物结构; (2) 产生的活性氧破坏细胞膜<sup>[28]</sup>; (3) 单质  $Ag$  溶解释放出  $Ag^+$  与菌体蛋白酶的一SH 巯基结合使之丧失活性或者通过影响脱氧核糖核酸(DNA)的复制而致细菌死亡。

表1  $m-g-C_3N_4/Ag$  对大肠杆菌和铜绿假单胞菌的 MIC 和 MBC

| 细菌名称   | MIC/(mg·L <sup>-1</sup> ) | MBC/(mg·L <sup>-1</sup> ) |
|--------|---------------------------|---------------------------|
| 大肠杆菌   | 3.12                      | 25.00                     |
| 铜绿假单胞菌 | 3.12                      | 12.50                     |

## 3 结论

(1) 以氯化铵为气泡模板、三聚氰胺为石墨相氮

化碳前驱体成功制得 m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 以硝酸银为 Ag 源通过光沉积法成功制得 m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 复合催化剂。

(2) m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 的光降解效果显著高于 m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 并且降解效果与 Ag 浓度成正比, Ag 浓度为 160mg/g 的 m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 对 MO 的降解效果最好, 在降解 35min 条件下, 降解率达到 82%。

(3) m-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag 对大肠杆菌和铜绿假单胞菌都具有良好的抗菌性, 对铜绿假单胞菌的抗菌效果优于大肠杆菌。

### 参考文献

- [1] 吴晓红. 我国水污染现状及治理措施[J]. 环境与发展, 2017, 29(3): 80-81.
- [2] 江曙光. 中国水污染现状及防治对策[J]. 水产科技情报, 2010, 37(4): 313-315.
- [3] 陈潮炎, 张侠. 可见光光催化降解在有机污染防治中的应用[J]. 中国资源综合利用, 2016, 34(9): 39-43.
- [4] Chehadi Z, Alkees N, Bruyant A, et al. Plasmonic enhanced photocatalytic activity of semiconductors for the degradation of organic pollutants under visible light[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, 42(17): 81-84.
- [5] Jaafar N F, Jalil A A, Triwahyono S, et al. Significant effect of pH on photocatalytic degradation of organic pollutants using semiconductor catalysts[J]. 2016, 78(8): 7-12.
- [6] Mamba G, Mishra A K. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) nanocomposites: a new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation[J]. Applied Catalysis B(Environmental), 2016, 198: 347-377.
- [7] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fabricated by directly heating melamine[J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10397-10401.
- [8] Sun J X, Yuan Y P, Qiu L G, et al. Fabrication of composite photocatalyst g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ZnO and enhancement of photocatalytic activity under visible light[J]. Dalton Transactions, 2012, 41(22): 6756-6764.
- [9] Li Y, Jin R, Fang X, et al. In situ loading of Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> on ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with highly enhanced photocatalytic performance[J]. J Hazard Mater, 2016, 313: 219-228.
- [10] Lei J, Chen Y, Shen F, et al. Surface modification of TiO<sub>2</sub> with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced UV and visible photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 631: 328-334.
- [11] Fontelles-Carceller O, Munoz-Batista M J, Fernandez-Garcia M, et al. Interface effects in sunlight-driven Ag-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite catalysts study of the toluene photodegradation quantum efficiency[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(4): 2617-2627.
- [12] 王艳环, 郭强, 姜涛, 等. 介孔石墨相氮化碳制备及其催化应用研究进展[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(11): 2693-2700.
- [13] Ma S, Zhan S, Jia Y, et al. Enhanced disinfection application of Ag-modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite under visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 186: 77-87.
- [14] Faisal M, Ismail A A, Harraz F A, et al. Synthesis of highly dispersed silver doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Materials & Design, 2016, 98: 223-230.
- [15] 谢小保, 李文茹, 曾海燕, 等. 纳米银对大肠杆菌的抗菌作用及其机制[J]. 材料工程, 2008(10): 106-109.
- [16] 罗阳, 张波, 陈鸣, 等. 纳米银颗粒体外杀灭铜绿假单胞菌效应研究[J]. 中华医院感染学杂志, 2012, 22(16): 3441-3443.
- [17] 陈飞飞, 陈芳艳, 王叶云, 等. 纳米银灭菌机制及应用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(9): 28-30.
- [18] Iqbal W, Dong C, Xing M, et al. Eco-friendly one-pot synthesis of well-adorned mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with efficiently enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(8): 1726-1734.
- [19] Meng Y, Shen J, Chen D, et al. Photodegradation performance of methylene blue aqueous solution on Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst[J]. Rare Metals, 2011, 30(1): 276-279.
- [20] 高晓春. 改性 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备及其光降解甲基橙性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [21] Zhang M, Field R W, Zhang K. Biogenic silver nanocomposite polyethersulfone UF membranes with antifouling properties[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 471: 274-284.
- [22] Sintubin L, Gusseme B D, Meeren P V D, et al. The antibacterial activity of biogenic silver and its mode of action[J]. Applied Microbiology & Biotechnology, 2011, 91(1): 153-157.
- [23] 黄建辉, 林文婷, 谢丽燕, 等. 石墨相氮化碳-碘氧化铋层状异质结的构建及其光催化杀菌性能[J]. 环境科学, 2017, 38(9): 1-9.
- [24] Zhang W, Zhou L, Deng H. Ag modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with enhanced visible-light photocatalytic activity for diclofenac degradation[J]. Journal of Molecular Catalysis A, Chemical, 2016, 423: 270-276.
- [25] 李新斌, 于萍, 李国强, 等. Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化材料的光物理及光催化性能[J]. 化工新型材料, 2014, 42(5): 83-85.
- [26] Liu L, Qi Y, Lu J, et al. A stable Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>@ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid core@shell composite with enhanced visible light photocatalytic degradation. pdf[J]. Applied Catalysis B(Environmental), 2016, 183: 133-141.
- [27] 沈婷婷. 银基/石墨相氮化碳复合光催化材料的制备及其可见光催化性能研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.
- [28] Kora A J, Sashidhar R B, Arunachalam J. Aqueous extract of gum olibanum (boswellia serrata): a reductant and stabilizer for the biosynthesis of antibacterial silver nanoparticles[J]. Process Biochemistry, 2012, 47(10): 1516-1520.

收稿日期: 2017-10-31

修稿日期: 2018-12-18