

金属-有机框架材料/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料 在光催化应用中的研究进展

汪 成 任秋燕 潘 睿 熊晓

(重庆工商大学环境与资源学院,重庆 400067)

摘 要 金属-有机框架材料(MOFs)是由金属离子或者金属簇合物与有机配体桥连构成的一类新颖的结晶性多孔固体高分子材料,其无/少缺陷的晶态有序结构和多孔特性使其在电子空穴有效分离上具有独特的优势;石墨碳氮化物($g\text{-C}_3\text{N}_4$)由于其独特的固有二维(2D)晶体结构,可见光响应能力(带隙 $\approx 2.7\text{eV}$)和优异的化学性质稳定性,在光催化领域应用很广泛。由于两者独特的光催化性能,对两者复合光催化剂的研究也日益增加,介绍了 MOFs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的制备方法以及在光催化中的应用,分析了光催化反应机理,展望了 MOFs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂在环境污染治理方面的应用前景。

关键词 MOFs, $g\text{-C}_3\text{N}_4$,复合光催化剂,光催化,研究进展

Research progress of MOFs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ composite in photocatalysis application

Wang Cheng Ren Qiuyan Pan Rui Xiong Xiao

(College of Environment and Resources,Chongqing Technology and Business University,
Chongqing 400067)

Abstract Metal-organic framework materials (MOFs) are a class of novel crystalline porous solid materials composed of metal ions or metal clusters and organic ligands. The crystalline ordered structure and porous properties of no/less defects has a unique advantage in the effective separation of electron holes. Graphite carbonitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) due to its unique intrinsic two-dimensional (2D) crystal structure, visible light response (band gap $\sim 2.7\text{eV}$) and excellent chemical properties stability, has a wide range of applications in the field of photocatalysis. Due to their unique photocatalytic properties, the research on the composite photocatalysts was increasing. The preparation method of MOFs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ composite catalyst and its application in photocatalysis were introduced, and the photocatalytic reaction mechanism was analyzed. Prospects for the application of MOFs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ composite catalysts in environmental pollution control were looked.

Key words MOFs, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, composite photocatalyst, photocatalysis, research progress

金属-有机框架材料(MOFs)是近 10 年来发展迅速的一种配位聚合物,具有三维的孔结构,一般以金属离子为连接点,有机配位体支撑构成空间 3D 延伸,由于其具有高孔隙率、低密度、大比表面积、孔道规则、孔径可调以及拓扑结构多样性和可裁剪性等优点。目前,MOFs 已成为化学以及环境科学分支的重要研究方向,在光催化中的应用也日渐增多。

C_3N_4 被认为是最古老的人工合成化合物之一,其历史可以追溯到 1834 年,由 Berzelius 和 Liebig 首次报道^[1]。1922 年 Franklin 通过热解 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 和 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 等前驱体得到一种无定型氮化碳^[2],

他还提出了其可能的结构。1996 年, Teter 和 Hemley 等^[3]采用第一性原理对 C_3N_4 重新计算,提出 C_3N_4 具有 5 种结构,即 α 相、 β 相、c 相、p 相和 g 相,其中前 4 种为超硬材料,而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是软质相,在常温常压下稳定。石墨状碳氮化物($g\text{-C}_3\text{N}_4$)作为无金属聚合物 n 型半导体,由于其独特的电学、光学、结构和物理化学性质,使得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基材料成为可能。

以上两种材料在光催化中都有广泛运用,但很少有学者对两种材料形成的复合催化剂在光催化中的应用进行总结。笔者重点从 MOFs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催

基金项目:重庆市高校优秀成果转化资助项目(KJZH17122)

作者简介:汪成(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为光催化和大气污染控制理论与技术。

化剂的合理设计、多功能性、反应机理和潜在应用进行介绍。

1 MOFs/g-C₃N₄ 复合催化剂的制备方法

MOFs/g-C₃N₄ 复合催化剂的常用制备方法是分别以尿素、三聚氰胺、硫脲等为原料,控制温度在 500℃ 左右,速率控制在 10℃/min 左右,煅烧 2~4h 左右,研磨后得到淡黄色的 g-C₃N₄,然后可用以下方法与 MOFs 材料进行复合。

(1)球磨法:通过溶剂热法制备所需要的 MOFs 材料,将制备好的 g-C₃N₄ 和制备好的 MOFs 放入球磨罐中,加入 5 个直径为 3.5mm 的小钢球和 25 个直径为 10mm 的钢球,球磨 20min,研磨完成后,将产物收集得到复合催化剂。

(2)溶剂热法:将合成 MOFs 材料所需的药品,放在反应釜中,再向其中加入适量的 g-C₃N₄ 粉末,将其分散均匀后放入烘箱中反应一定时长,用无水乙醇和去离子水洗涤几遍,将所得粉末在 60℃ 的条件下干燥得到复合催化剂。

(3)超声波法:将之前制备好的 MOFs 材料转移到盛有一定量 g-C₃N₄ 纳米片的烧杯中,超声波充分混合 15min,离心收集样品并在 60℃ 下干燥。

3 种合成方法都有各自的优缺点。球磨法操作简便、成本低,但是合成的产品纯度低,分布不均匀;溶剂热法能够使反应物混合均匀,反应更充分,但反应条件严格;超声波法的优点在于不需要溶剂,反应时间可以缩短至几小时甚至几分钟,最大的缺点是反应不容易控制、有副反应发生。

2 MOFs/g-C₃N₄ 复合材料在光催化中的应用

2.1 在污染物处理中的应用

将 g-C₃N₄ 和 MOFs 材料复合,主要是利用 MOFs 的金属节点快速转移光生电子,从而提高光催化效率。Huang 等^[4]运用原位法制备了复合材料 g-C₃N₄/MIL-53(Fe)用于可见光催化还原 Cr(VI)。MIL-53(Fe)在光照条件下产生瞬时光电流,但电流强度较弱。而复合材料 CMFe-3 光电流明显强于纯 MIL-53(Fe),表明复合材料中受激发的电子被转移,降低了电子-空穴复合率。此外,复合比例对复合材料的光催化活性有明显影响。g-C₃N₄ 复合质量为 3.0% 时,复合材料光催化活性最高,Cr(VI)还原效率达到 100%。

王弗学^[5]合成了一类 MOFs 材料 BUC-21,其具有很好的水稳定性、酸碱稳定性、热稳定性和光催

化活性。但 BUC-21 响应波长在紫外光区域,难以有效转化利用可见光,且其配体 H₂L 难以引入氨基。为了改善 BUC-21 的光学性质,将其与 g-C₃N₄ 进行结合以制备复合材料,并选择 Cr(VI)和亚甲基蓝(MB)为目标污染物探究复合材料的光催化活性。结果显示,g-C₃N₄ 与 BUC-21 比例为 1:1 时,复合材料的光催化效率最好,还原 Cr(VI)效率比纯 g-C₃N₄ 提高了 82%;降解 MB 比纯 g-C₃N₄ 提高了 15%。考虑到成本问题,该课题组采用原位合成法将 MOFs 材料 ZIF-8 与 g-C₃N₄ 复合,并探究了复合材料在可见光下的光催化降解 MB 性能。结果证明羟基自由基是降解 MB 的唯一活性物质。

Zhang 等^[6]报道了 UiO-66/g-C₃N₄ 异质结光催化剂的合成。简单地将 UiO-66 和 g-C₃N₄ 纳米片混合物在空气中退火,通过在可见光下光催化降解水中的 MB 来测试其光催化活性。结果发现在 UiO-66/g-C₃N₄ 中保留了 MOFs 的超高孔隙率和极高的内表面积结构,同时,两个半导体之间的异质结可以促进电子转移和分离,从而防止电子和空穴的复合。此外,UiO-66/g-C₃N₄ 可以利用可见光归功 g-C₃N₄ 的窄带隙。王芳等^[7]通过水热法合成的 Bi₂Fe₄O₉/g-C₃N₄/UiO-66 三元复合材料具有协同增强的可见光光催化性能,可用于降解罗丹明 B 染料(RhB)和无色酚溶液。光催化的协同效应是由于 UiO-66 的大吸附容量和电子-空穴对的有效分离,以及形成异质结来提高氧化还原能力。类似的,Liang 等^[8]采用原位溶剂热-水热法合成了一种新型三元异质结 BiOI@UiO-66(NH₂)@g-C₃N₄(BiOI@UNCN),在可见光照射下,对 RhB 和四环素(TC)具有优异的光催化降解性能。其光催化性能显著提高,可归因于其改善的可见光吸收范围,基于 UiO-66(NH₂)的大比表面积以及由 Z-驱动的有效 np 型异质结的形成。

Gong 等^[9]通过简便的热处理方法合成一种新型金属有机骨架(ZIF-8)衍生的氮掺杂碳(ZIF-NC)改性 g-C₃N₄ 异质结构复合材料。受益于分层孔隙率,导电性网络和大量暴露的过氧单硫酸盐(PMS)活化的活性位点 MOFs 衍生的氮掺杂碳,引入 MOFs 衍生的氮将碳掺杂到 g-C₃N₄ 中不仅有利于 g-C₃N₄ 的电荷分离,而且还大大加速了 PMS 的活化,从而产生高活性的 SO₄·⁻ 自由基。

Li 等^[10]利用水热合成法制备了 g-C₃N₄/NH₂-MIL-88B(Fe)(即 1p-x 复合材料)用于可见光诱导的 H₂O₂ 的 Fenton 样激发,用于 MB 降解。在可见

光下 120min 内 lp-2 实现 100% 的 MB 光降解,分别比母体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}$ 大得多。在 lp-2 复合材料中,光电子从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带(CB)有效转移到 $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}$,以增强芬顿式激发 H_2O_2 ,而不是通过 $e^- - h^+$ 消除。通过光致发光分析和电子自旋共振技术验证了对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的对重组。这项工作证明了通过将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 引入稳定的胺官能化的以 Fe 为中心原子的 MOFs 中以促进可见光诱导的光降解,促进 Fenton 样激发 H_2O_2 的第一个实例。

Giannakoudakis 等^[11]合成了铜基金属有机骨架铜-苯三羧酸(BTC)与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的复合材料。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 Cu-BTC 框架的结合导致新的中孔隙产生,由于氧化的石墨碳氮化物的含氧官能团与骨架的铜原子配位,光学性质的显着变化表明光反应性增加。G 系列有机磷神经毒剂替代物的反应吸附和解毒实验表明,复合物作为催化剂和光催化剂在可见光下的性能得到了提高。

MOFs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化材料在污染物处理中的应用越来越广泛,很多学者不仅仅局限于将一种 MOFs 材料与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合起来,有的加入另外的金属纳米离子、金属、另一种 MOFs 材料形成三元复合催化剂,这为寻求更高效的复合催化剂提供了新的研究方向。Yang 等^[12]构建了一种具有异质结构的 MIL-125/Ag/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料双功能可见光光催化剂,主要是用于光化学还原硝基化合物和氧化醇类。光催化剂的反应效率取决于两个主要因素,一个是催化剂的轻吸附,Ag 纳米颗粒(NPs)光沉积在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 MIL-125 的表面上,以通过表面等离子体共振增加可见光吸收,另一个是光生电荷载体的分离效率。作为 MIL-125 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间界面的电子传导桥 AgNPs 可以促进光诱导电子从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 直接迁移到 MIL-125 并延缓电子空穴的复合。因此,与 MIL-125、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、MIL-125/Ag 和 MIL-125/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比,MIL-125/Ag/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品显示出最高的光催化活性。考虑到成本的问题,我们应该寻求更加高效且成本较低的催化剂。

2.2 在光催化产能方面的应用

受自然光合作用的启发,在过去的几十年中,各种具有良好匹配的带隙图的半导体催化剂被认为是太阳能驱动的光催化水分解的候选者^[13-17]。光催化水分解涉及双电子析氢反应(HER)和四电子析氧反应(OER),代表了将太阳能转化为清洁和可持续

燃料的最有前景的方法之一^[18-20]。自藤岛和本田在 TiO_2 光阳极上进行水分解的开创性工作以来,人们已经进行了大量的努力来开发用于可见光驱动的水分解的高性能析氢光催化剂^[21-23]。其中,Wang 等^[24]报道的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 由于其环境相容性、成本效益、地球丰度、热和物理化学稳定性而引起了相当大的兴趣。但是诸如边缘可见光吸收、低比表面积和快速电子-空穴复合的固有缺点在很大程度上限制了它们在太阳能到燃料转换中的应用。到目前为止,主要采用窄带半导体和碳基纳米材料两种材料作为电子受体与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结合,构建太阳能驱动的水分裂异质结构光催化剂^[25]。将具有中等导电性的其他功能材料结合到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中以制造用于有效光催化析出的新型复合材料仍然在很大程度上未被探索。

很多学者通过合成复合光催化剂来提高产氢效率。Tian 等^[26]报告了新型 MOFs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结构材料的合成,其具有明确的微/纳米结构和紧密的界面接触。发现沸石咪唑酯骨架-8(ZIF-8)纳米颗粒均匀锚定在改性棒状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料上。得到的杂化材料证明了两组分的整合,并且在可见光区域显示出增强的光捕获性质。在发光二极管(LED)照明下,与块状 ZIF-8 材料相比,ZIF-8/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂表现出显著的析氢性能。提高的氢生产效率可归因于电子-空穴分离,电荷传输和氧化还原能力的协同改进。Wang 等^[27]通过在 ZIF-67 形成过程中掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,然后在 MOFs 之间的协同结构表面上引入 MoS_2 纳米颗粒,制备了复合光催化剂。MOFs(ZIF-67)和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化改性的 MoS_2 光催化剂在 4h 内在可见光照射下显示出约 321mmol 的有效氢产生,大约是纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 30 倍。研究表明,形成了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 MOFs 的新结构,出现的活性位点增多,提高了光生电荷分离的效率。作为窄带半导体的 MoS_2 被接枝在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /MOFs 的表面上,其可以有效地收获可见光和进行快速电荷分离。

为了探索更稳定高效的光催化剂,Wang 等^[28]考虑到 Ni_2P 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 UiO-66 本身的优势性能,成功设计了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /UiO-66/ Ni_2P 复合光催化剂。该催化剂成功调整了电子传输途径,大大提高了析氢能力。

除了金属有机框架与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的复合,许多课题组也探究了由 MOFs 衍生的一系列多面体结构材料与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的复合。Fu 等^[29]使用衍生自 ZIF-67 金属-有机骨架的中空硫化钴(CoS_x)多面体作为

助催化剂以增强 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化 H_2 生成性能。具有更多暴露边缘的多面体形态为 H_2 生成提供了更多的表面活性位点,而具有紧密接触的 CoS_x 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间的界面导致光生电荷载体具有更好的分离效率。而且,中空结构不仅有利于质量扩散/转移,而且还在空腔内引起光的多次反射,提高了太阳能的利用效率。结果发现,所获得的 $\text{CoS}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料显示出优异的光催化 H_2 生成活性,在可见光($\lambda \geq 400\text{nm}$)下实现 $629\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 的 H_2 析出率,约为比纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 高 52 倍。

除了上述产氢方式,还有许多课题组也提出利用光催化技术将空气中的 CO 还原成可利用的资源。Xu 等^[30]考虑到 BIF-20 是一种沸石状多孔咪唑盐骨架,具有高密度暴露的 B—H 键,与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片在室温下通过简便的静电自组装法形成了复合 BIF-20@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。所构造的复合物优选捕获 CO_2 并进一步高效光还原 CO_2 。来自氮化碳纳米片的光生激发可以定向迁移到 B—H 键,这有效地抑制了电子-空穴对的复合,从而大大提高了光催化能力。在以后的探究中,我们可以将功能活性位点植入多孔基质中制备高效光催化剂。

随着环境问题的日益严重,人们除了在降解污染物方面持续关注,现在更多的将注意力集中在能源方面。相信 MOF/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的应用将会越来越广泛,生产出更多的清洁能源。

3 MOFs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化材料的机理研究

MOFs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料具有良好的光催化性能,是基于异质结的形成能有效促进光诱导电子-空穴在反应中的分离和转移。在二元复合材料的基础上,人们也研究了三元化合物。结果发现,一方面异质结的存在促进了框架内电子-空穴的分离;另一方面,具有多孔结构的复合物增强了污染物在催化剂表面的吸附,电子空穴的氧化还原能力也得到增强,这种协同作用的结果提高了复合材料的整体光催化氧化能力。

4 结语与展望

(1) MOFs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂现有的合成方法比较复杂,药品成本昂贵,产率较低,因此探索成本低廉、工艺简单、产率更高、光催化效果更好的催化剂是今后的一个发展方向。

(2) 加深对光催化机理的研究,目前的研究缺乏对中间产物以及活性产物的追踪,而且考察的污染

物质都比较单一,这与工业实际污水有很大差别,另外该催化剂重复利用率低,在产能方面不能重复使用。因此需要拓展对光催化反应机理的研究以及尽可能的低成本回收再利用催化剂。

(3) MOFs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料在能源再生和环境修复方面拥有巨大潜力,其应用前景广阔。

参考文献

- [1] Darkwah W K, Ao Y. Mini review on the structure and properties (photocatalysis), and preparation techniques of graphitic carbon nitride nano-based particle, and its applications[J]. Nanoscale Research Letters, 2018, 13(1): 388.
- [2] Thomas A, Fischer A, Goettmann F, et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(41): 4893.
- [3] Teter D M, Hemley R J. Low-compressibility carbon nitrides [J]. Science, 1996, 271(5245): 53-55.
- [4] Huang W, Liu N, Zhang X, et al. Metal organic framework $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MIL-53}(\text{Fe})$ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction under visible light [J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 107-116.
- [5] 王弗学. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Zn-MOF}$ 复合材料的制备及其光催化性能研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2018.
- [6] Zhang Y, Zhou J, Feng Q, et al. Visible light photocatalytic degradation of MB using $\text{UiO-66}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ heterojunction nanocatalyst [J]. Chemosphere, 2018, 212: 523-532.
- [7] 王芳, 张勇涛, 徐艳丽, 等. $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{UiO-66}$ 三元复合材料的协同光催化作用 [J]. 无机化学学报, 2017, 33(9): 1510-1520.
- [8] Liang Q, Cui S, Jin J, et al. Fabrication of $\text{BiOI}@ \text{UiO-66}(\text{NH}_2)/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ternary Z-scheme heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 899-907.
- [9] Gong Y, Zhao X, Zhang H, et al. MOF-derived nitrogen doped carbon modified $g\text{-C}_3\text{N}_4$ heterostructure composite with enhanced photocatalytic activity for bisphenol A degradation with peroxydisulfate under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2018, 233: 35-45.
- [10] Li X, Pi Y, Wu L, et al. Facilitation of the visible light-induced fenton-like excitation of H_2O_2 via heterojunction of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-iron terephthalate metal-organic framework}$ for MB degradation [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2017, 202: 653-663.
- [11] Giannakoudakis D A, Travlou N A, Secor J, et al. Oxidized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanospheres as catalytically photoactive linkers in MOF/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ composite of hierarchical pore structure [J]. Small, 2017, 13(1): 1-9.
- [12] Yang Z, Xu X, Liang X, et al. Construction of heterostructured $\text{MIL-125}/\text{Ag}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite as an efficient bifunctional visible light photocatalyst for the organic oxidation and reduction reactions [J]. Applied Catalysis B Environmental,

- 2017,205:42-54.
- [13] Chandrasekaran S, Chung J S, Kim E J, et al. Advanced nano-structured materials for photocatalytic water splitting[J]. Electrochem Sci Technol, 2016, 7(1):1-12.
- [14] Navarro R M, Alvarez-Galvan M C, De La Mano J A V, et al. A framework for visible-light water splitting[J]. Energy Environ Sci, 2010, 3(12):1865-1882.
- [15] Ahmad H, Kamarudin S K, Minggu L J, et al. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: a review[J]. Renew Sust Energy Rev, 2015, 43:599-610.
- [16] Takanabe K. Photocatalytic water splitting: quantitative approaches toward photocatalyst by design[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(11):8006-8022.
- [17] Wang Y, Wang Q, Zhan X, et al. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review[J]. Nanoscale, 2013, 5(18):8326-8339.
- [18] Zhang W, Lai W, Cao R. Energy-related small molecule activation reactions: oxygen reduction and hydrogen and oxygen evolution reactions catalyzed by porphyrin- and corrole-based systems[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(4):3717-3797.
- [19] Hisatomi T, Takanabe K, Domen K. Photocatalytic water-splitting reaction from catalytic and kinetic perspectives[J]. Catalysis Letters, 2015, 145(1):95-108.
- [20] Li J, Zhang M, Li Q Y, et al. Enhanced visible light activity on direct contact Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2017, 391:184-193.
- [21] Seadira T W P, Sadanandam G, Ntho T, et al. Preparation and characterization of metals supported on nanostructured TiO₂ hollow spheres for production of hydrogen via photocatalytic reforming of glycerol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 222:133-145.
- [22] Saha A, Sinhamahapatra A, Kang T H, et al. Hydrogenated MoS₂ QD-TiO₂ heterojunction mediated efficient solar hydrogen production[J]. Nanoscale, 2017, 9(43):17029-17036.
- [23] Zhang J, Zhang Q, Wang L, et al. Interface induce growth of intermediate layer for bandgap engineering insights into photoelectrochemical water splitting[J]. Scientific Reports, 2016, 6:27241.
- [24] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nature Materials, 2008, 8(1):76-80.
- [25] Zhu B, Xia P, Li Y, et al. Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-C₃N₄/Ag₂WO₄ photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2017, 391:175-183.
- [26] Tian L, Yang X, Liu Q, et al. Anchoring metal-organic framework nanoparticles on graphitic carbon nitrides for solar-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Surface Science, 2018, 455:403-409.
- [27] Wang Z, Jin Z, Wang G, et al. Efficient hydrogen production over MOFs (ZIF-67) and g-C₃N₄, boosted with MoS₂ nanoparticles[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(29):13039-13050.
- [28] Wang Z, Jin Z, Yuan H, et al. Orderly-designed Ni₂P nanoparticles on g-C₃N₄ and UiO-66 for efficient solar water splitting [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 532:287-299.
- [29] Fu J, Bie C, Cheng B, et al. Hollow CoS_x polyhedrons act as high-efficiency cocatalyst for enhancing the photocatalytic hydrogen generation of g-C₃N₄ [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2):2767-2779.
- [30] Xu G, Zhang H, Wei J, et al. Integrating the g-C₃N₄ nanosheet with B-H bonding decorated metal-organic framework for CO₂ activation and photoreduction[J]. ACS Nano, 2018, 12(6):5333-5340.

收稿日期:2019-05-07

修稿日期:2019-06-24

纳米载体的表面功能化修饰为推进基因神经调控扫除障碍

该研究近日由中国科学院脑科学与智能技术卓越创新中心(神经科学研究所)、神经科学国家重点实验室的王征研究组与仇子龙研究组合作完成。该研究系统地探讨了聚合物纳米基因递送系统的神经毒性,并通过表面功能化修饰有效地降低纳米基因递送系统的神经毒性;在外磁场靶向作用下,具有较好生物相容性的纳米基因递送系统显著提高了原代海马神经元的转染效率,为推进基因编辑成为未来神经调控手段奠定了基础。

神经系统疾病(如自闭症、抑郁症、阿尔兹海默症、帕金森症等)的基因疗法是近年来研究的热点,外源基因在神经元中安全、稳定、高效的表达是基因治疗成功的关键,这与基因递送系统息息相关。随着纳米技术的蓬勃发展,纳米材料作为非病毒载体具有合成方法简单、粒径较小、易于功能化修饰、较高的负载量和较低(几乎无)的免疫原性等优势,越来越受到关注。该研究构建了一系列阴离子型磁性聚乳酸-羟基乙酸(MNP-PLGA)纳米材料,通过表面接枝聚乙烯亚胺(PEI),得到阳离子型

MNP-PLGA-PEI 纳米材料;最后,通过 Schiff 碱反应,将聚乙二醇(PEG)的醛基与 MNP-PLGA-PEI 的氨基反应,从而得到 PEG 化的接近中性的纳米材料(PEGylated MNP-PLGA-PEI),并随后采用多种方法系统检测了三种属性纳米材料的神经毒性。

实验结果显示,阳离子型 MNP-PLGA-PEI 纳米材料无法内吞进入神经元中,并显著影响胞内钙离子浓度变化;而阴离子型 MNP-PLGA 和中性 PEGylated MNP-PLGA-PEI 纳米材料能够在 1h 内有较好的细胞摄取率,具有较低的纳米神经毒性和较好的生物相容性。在此基础上,研究人员利用外部磁场与磁性纳米基因递送系统之间的相互作用,增强磁性纳米基因递送系统进入神经元的概率,进而提高转染效率。该研究通过表面功能化修饰聚乙二醇聚合物,构建了安全、有效的纳米基因递送系统,并在磁转染的介导作用下有效提高了原代海马神经元的转染效率,为进一步优化基因治疗的载体工具提供了重要的实验依据。

(新型)