

g-C₃N₄ 纳米片的制备及光催化抗菌性能研究

马占强, 郭 坤, 宋 鹏, 石兆勇, 侯典云*

(河南科技大学农学院, 河南 洛阳 471023)

摘要:采用液相超声法成功地将体相 g-C₃N₄ 剥离为 g-C₃N₄ 纳米片。通过 XRD、FT-IR、TEM、BET 和瞬态光电流对样品的性质进行表征, 并研究 g-C₃N₄ 纳米片光催化杀灭大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 的活性。结果表明, 将体相 g-C₃N₄ 剥离为 g-C₃N₄ 纳米片并没有改变分子结构, 但 g-C₃N₄ 纳米片光催化杀灭 *E. coli* 和 *S. aureus* 的活性均优于体相 g-C₃N₄。g-C₃N₄ 纳米片的超薄二维结构具有大的比表面积, 是体相 g-C₃N₄ 的 6.97 倍, 同时有效地促进了光生电子和空穴的分离, 两方面的协同作用下, g-C₃N₄ 纳米片表现出优异的光催化抗菌活性。

关键词: g-C₃N₄ 纳米片; 光催化; 抗菌; *E. coli*; *S. aureus*

中图分类号: O644.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)11-0097-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.022

Preparation of g-C₃N₄ nanosheet and its photocatalytic antibacterial performance

MA Zhan-qiang, GUO Kun, SONG Peng, SHI Zhao-yong, HOU Dian-yun*

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

Abstract: The g-C₃N₄ nanosheets are successfully stripped from bulk g-C₃N₄ by liquid ultrasonic method. The sample sheets are characterized by XRD, FT-IR, TEM, BET and transient photocurrent. The photocatalytic activities of g-C₃N₄ nanosheets are evaluated through killing *E. coli* and *S. aureus*. The results indicate that the prepared g-C₃N₄ nanosheets have the same molecular structure as bulk g-C₃N₄, but exhibit superior photocatalytic antibacterial performance to the bulk. Due to ultra-thin two-dimensional structure, the g-C₃N₄ nanosheets have large specific surface area, 6.97 times that of bulk g-C₃N₄, while this structure can effectively promote the separation between photogenerated electrons and holes. Under the synergistic effect of the large specific surface area and efficient separation of photogenerated electrons, g-C₃N₄ nanosheets show the excellent photocatalytic antibacterial activity.

Key words: g-C₃N₄ nanosheet; photocatalysis; antibacterial; *E. coli*; *S. aureus*

饮用水中的污染物除了重金属、有机物外, 还存在一些微生物, 微生物对人类最重要的影响之一是导致各种疾病, 尤其是传染病的发生, 严重时还有可能致死^[1-2]。目前常用的加氯消毒的方法会产生三氯甲烷、氯乙酸、氯乙腈等副产物, 这些消毒副产物对人类的健康有着直接或者间接的影响^[3]。

Matsunaga 等于 1985 年首次报道了 TiO₂ 光催化灭活大肠杆菌的相关研究成果, 开创了光催化技术在消毒领域应用的先河^[4]。光催化技术是将太阳能转化为化学能的绿色技术, 其核心部分是光催化材料。光催化材料在光照作用下产生光生电子和空穴, 光生电子和空穴又会进一步同 O₂ 或者 H₂O 作用产生 ·O₂⁻ 和 ·OH 活性基团, 光生空穴、·O₂⁻ 和 ·OH 均具有强氧化作用, 不仅能破坏细菌的细胞

膜, 导致细胞失活, 还可将有机污染物降解为 CO₂ 和 H₂O, 因此, 将光催化杀菌技术用于饮用水的消毒可有效避免传统消毒方法中消毒剂和有机物反应生成消毒副产物的弊端。以 TiO₂ 和 ZnO 等为代表的金属氧化物是目前研究最为广泛的光催化材料, 但其光谱响应范围较窄, 只能吸收紫外光, 而太阳光只有 3% 是紫外光, 为提高太阳能的利用率, 开发可见光响应的光催化材料是目前光催化领域的主要方向。

王心晨等于 2009 年首次将石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 应用于光催化领域, 引起了众多研究者对 g-C₃N₄ 的关注^[5]。g-C₃N₄ 是可见光响应的有机非金属光催化材料, 具有价廉易得、无毒、化学稳定性和热稳定性好等优点。g-C₃N₄ 具有类似石墨的二维

收稿日期: 2017-07-03

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 SRTIP 项目(2016137)

作者简介: 马占强(1978-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为生物修复和微生物资源利用, mzqnx@163.com; 侯典云(1975-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为植物生物化学与分子生物学, 通讯联系人, dianyun518@163.com。

层状结构,层内是以七嗪环为基本单元,层与层之间依靠范德华力结合在一起。石墨可以剥离为石墨烯,石墨烯表现出优于石墨的性能,在相关研究领域引起研究者的广泛重视。受此启发,采用有效方法将体相 $g-C_3N_4$ 剥离为二维的 $g-C_3N_4$ 纳米片,期待其光催化性能的改善^[6-7]。目前 $g-C_3N_4$ 在光催化降解污染物^[8-10];净化空气^[11-12];光解水制氢^[13-14];光催化还原 CO_2 制备碳氢燃料^[15-16]等方面均开展了研究,但目前关于 $g-C_3N_4$ 纳米片光催化抗菌方面的研究还未见报道,笔者拟在此方面进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺 [$C_3N_3(NH_2)_3$]、硫酸 (H_2SO_4)、国药集团化学试剂有限公司生产;无水乙醇 (CH_3CH_2OH)、天津富宇精细化工有限公司生产;氯化钠 ($NaCl$)、天津市福晨化学试剂厂生产;以上试剂均为 AR 级。胰蛋白胨,上海伊卡生物技术有限公司生产;酵母提取物,OXOID 公司生产;琼脂粉,国药集团化学试剂有限公司生产;以上试剂为 BR 级。

样品的组成通过 X-射线粉末衍射仪 (D8 Focus 型,德国 Bruker 公司生产) 和红外光谱仪 (Frontier 型,美国 Perkin Elmer 公司生产) 检测;光学性能通过紫外可见分光光度计 (UV-3600 型,日本 Shimadzu 公司生产) 和荧光光谱仪 (F-7000 型,日本 Hitachi 公司生产) 检测;微观形貌通过透射电子显微镜 (G2 F20 S-TWIN 型,美国 FEI 公司生产) 检

测;比表面积通过比表面和孔分析仪 (NOVA 2000e 型,美国 Quantachrome 公司生产) 检测;瞬态光电流采用电化学工作站 (CHI660E 型,上海辰华公司生产) 检测;光催化抗菌过程的光源为 300 W Xe 灯。

1.2 实验过程

1.2.1 材料制备

体相 $g-C_3N_4$ 的制备:将 10 g 三聚氰胺放入氧化铝陶瓷坩埚内,加盖后放入马弗炉中,控制升温速率为 $4^\circ C/min$,升至 $520^\circ C$ 后保温 3 h,待自然冷却后研磨过筛,收集得到的黄色粉末即为 $g-C_3N_4$ 。

$g-C_3N_4$ 纳米片的制备:取 1 g 制得的体相 $g-C_3N_4$ 粉末,加入 20 mL 浓 H_2SO_4 ,磁力搅拌 2 h 后,离心洗涤至中性, $60^\circ C$ 干燥 8 h 后收集,取收集的粉末样品 500 mg,加入 250 mL 乙醇和水的混合液(体积比为 1:1),超声 10 h 后 3 000 r/min 离心去除未剥离的 $g-C_3N_4$,上层悬浮液旋转蒸发去除溶剂,冷冻干燥后收集,最后制得的淡黄色粉末即为 $g-C_3N_4$ 纳米片。

1.2.2 光催化抗菌实验

以革兰氏阴性菌大肠杆菌 (*E. coli*) 和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 为模型细菌,研究制备的体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的光催化抗菌性能。取 10 mL *E. coli* 或 *S. aureus* 培养液放入无菌离心管中,以 8 000 r/min 的速度离心 10 min,将离心后收集到的 *E. coli* 或 *S. aureus* 分散于生理盐水中,控制 *E. coli* 或 *S. aureus* 的浓度为 10^8 cfu/mL。分别取上述 *E. coli* 或 *S. aureus* 菌液 50 mL,放入三角瓶中,加入体相 $g-C_3N_4$ 或 $g-C_3N_4$ 纳米片,控制质量

(上接第 96 页)

- [5] Utlu Z, Koçak M S. The effect of biodiesel fuel obtained from waste frying oil on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions [J]. *Renewable Energy*, 2008, 33(8): 1936-1941.
- [6] Takagaki A, Toda M, Okamura M, et al. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid [J]. *Catalysis Today*, 2006, 116(2): 157-161.
- [7] Wang Y, Ou S, Liu P, et al. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 252(1): 107-112.
- [8] Jacobson K, Gopinath R, Meher L C, et al. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 85(1): 86-91.
- [9] Li W, Jiang Z, Ma F, et al. Design of mesoporous SO_4^{2-}/ZrO_2-SiO_2 (Et) hybrid material as an efficient and reusable heterogeneous acid catalyst for biodiesel production [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(12): 2135-2138.

- [10] Zong M H, Duan Z Q, Lou W Y, et al. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(5): 434-437.
- [11] Shu Q, Zhang Q, Xu G, et al. Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst [J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(7): 1002-1008.
- [12] Melero J A, Grieken R V, Morales G, et al. Friedel crafts acylation of aromatic compounds over arenesulfonic containing mesostructured SBA-15 materials [J]. *Catalysis Communications*, 2004, 5(3): 131-136.
- [13] 吴之强, 詹海鹏, 马保军, 等. 煤基碳基固体酸的制备及其催化合成环己酮甘油缩酮 [J]. *现代化工*, 2016, (11): 133-136, 138.
- [14] 赵博, 胡尚连, 龚道勇, 等. 固体酸催化纤维素水解转化葡萄糖的研究进展 [J]. *化工进展*, 2017, (2): 555-567.
- [15] 潘奇林. 碳基固体酸催化剂的制备及催化性能评价 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [16] 乔仙蓉, 李福祥, 吕志平, 等. 固体超强酸 SO_4^{2-}/SnO_2-SiO_2 催化制备生物柴油的研究 [J]. *现代化工*, 2009, (S1): 293-296, 298. ■

浓度为 0.1 mg/mL。光催化抗菌过程使用的光源为 300 W Xe 灯, 装载 420 nm 的滤光片 ($\lambda > 420$ nm), 在持续磁力搅拌下每隔 20 min 光照时间取一定量的菌液稀释后涂布于 LB 固体培养基上, 放入 37°C 恒温培养箱中 24 h 后, 用计数法统计不同光照时间后菌液中的菌群数。

2 结果与讨论

2.1 $g-C_3N_4$ 纳米片制备机理分析

$g-C_3N_4$ 为特殊的层状结构, 受石墨烯优异特性相关研究的启发, 剥离体相 $g-C_3N_4$ 为 $g-C_3N_4$ 纳米片是目前 $g-C_3N_4$ 相关研究的热点之一。笔者首先采用煅烧三聚氰胺制备体相 $g-C_3N_4$, 然后用浓 H_2SO_4 预处理后超声的方法制备 $g-C_3N_4$ 纳米片。 $g-C_3N_4$ 的层与层之间依靠弱的范德华力结合在一起, 浓 H_2SO_4 中的质子会引起组成 $g-C_3N_4$ 内层的 C 和 N 原子的电子云密度降低^[17], 有效弱化层与层之间的范德华力, 接着依靠外界的超声能量破坏层间的范德华力, 从而将体相 $g-C_3N_4$ 成功剥离为 $g-C_3N_4$ 纳米片。通过一步煅烧三聚氰胺制得的体相 $g-C_3N_4$ 会在乙醇与水的混合液 (体积比为 1:1) 中沉淀至底部, 而 $g-C_3N_4$ 纳米片能均匀分散在乙醇与水的混合液 (体积比为 1/1) 中且长时间稳定存在, 并可展现出胶体所具有的丁达尔效应。 $g-C_3N_4$ 纳米片制备过程如图 1 所示, 插入的图片为 $g-C_3N_4$ 纳米片在乙醇与水的混合液 (体积比为 1/1) 中显示出的丁达尔现象。

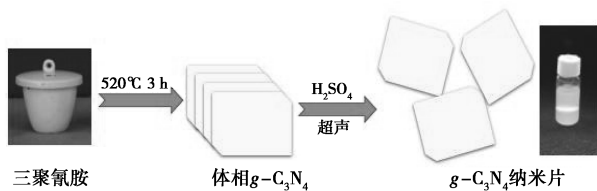
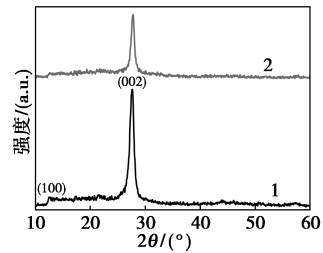


图 1 $g-C_3N_4$ 纳米片制备过程

2.2 XRD 分析

体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出, 体相 $g-C_3N_4$ 具有 2 个明显的特征峰, 分别位于 27.7° 和 12.5°, 对应的是 $g-C_3N_4$ 的 (002) 和 (100) 晶面 (JCPDS 87-1526)^[18]。其中 (002) 晶面对应的是 $g-C_3N_4$ 的层间堆积结构, 而 (100) 晶面对应的是七嗪环组成的层内结构。当体相 $g-C_3N_4$ 剥离为 $g-C_3N_4$ 纳米片后, 2 个特征峰的位置并没有变化, 说明剥离过程并没有破坏 $g-C_3N_4$ 自身的分子结构, 但特征峰的强

度均大大降低, 这是由于剥离后 $g-C_3N_4$ 厚度减小导致的。

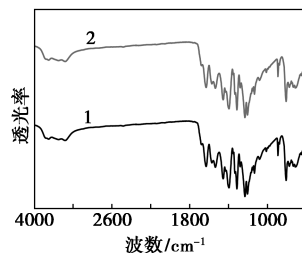


1—体相 $g-C_3N_4$; 2— $g-C_3N_4$ 纳米片

图 2 体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的 XRD 谱图

2.3 FT-IR 分析

体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的 FT-IR 光谱如图 3 所示。



1—体相 $g-C_3N_4$; 2— $g-C_3N_4$ 纳米片

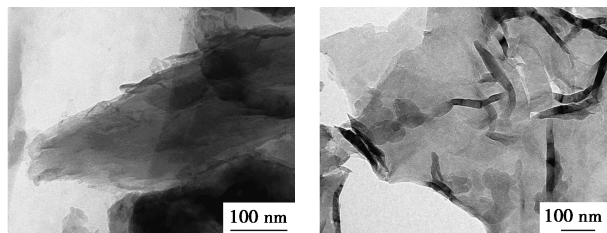
图 3 体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的 FT-IR 光谱图

从图 3 中可以看出, 体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的特征峰的位置并没有明显的不同, 表明两者具有相同的分子结构。两者在 808 cm^{-1} 处的强特征峰归属于 $g-C_3N_4$ 层内的七嗪环的骨架振动; 在 1100~1700 cm^{-1} 之间的多个特征峰来源于组成七嗪环的 C—N 和 C=N 的振动; 在 2900~3300 cm^{-1} 范围内的宽特征峰是由 $g-C_3N_4$ 边缘的 N—H 振动或者是表面吸收的 H_2O 中的 O—H 振动引起的。FT-IR 谱图进一步证明了剥离过程并没有改变 $g-C_3N_4$ 原有的分子结构。

2.4 TEM 分析

体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的 TEM 图如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出, 体相 $g-C_3N_4$ 呈厚片状, 并发现厚片是由很多层组成的, 在厚片的边缘可明显地看到较透明的层数较少的部分, 厚片的中间部分为颜色较深的厚度较大的区域, 充分证明了 $g-C_3N_4$ 的层状结构。由图 4(b) 可以看出, 当通过硫酸处理以及超声剥离的 $g-C_3N_4$ 纳米片为透明的薄纱状, 表明剥离过程改变了 $g-C_3N_4$ 的厚度, $g-C_3N_4$ 纳米片的厚度明显小于 $g-C_3N_4$ 原本的厚度。同时

还可发现一些颜色较重的条形区域,这是 $g-C_3N_4$ 纳米片太薄导致边缘卷曲造成的。

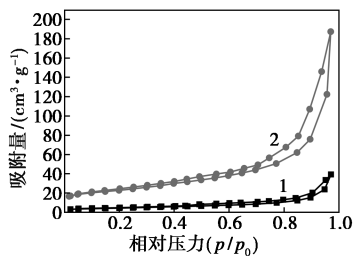


(a) 体相 $g-C_3N_4$ (b) $g-C_3N_4$ 纳米片

图 4 体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的 TEM 图

2.5 BET 分析

对催化剂而言,比表面积是影响其催化性能的重要因素之一,大的比表面积可提供更多的活性位点,有效提高反应速率。体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的 N_2 吸附-脱附等温线如图 5 所示。由图 5 中可以看出,体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片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。体相 $g-C_3N_4$ 的比表面积为 $13.24 \text{ m}^2/\text{g}$,而 $g-C_3N_4$ 纳米片的比表面积达到了 $92.28 \text{ m}^2/\text{g}$,是体相 $g-C_3N_4$ 比表面积的 6.97 倍。采用液相超声剥离法将体相 $g-C_3N_4$ 剥离为 $g-C_3N_4$ 纳米片显著地增大了比表面积,与 *E.coli* 作用时,增大材料与 *E.coli* 的接触面积,更有利于发挥活性基团对 *E.coli* 细胞膜的破坏作用。



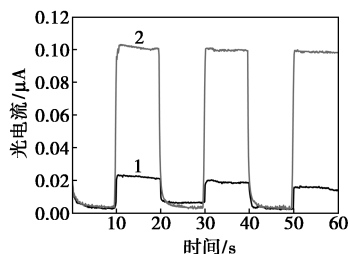
1—体相 $g-C_3N_4$; 2— $g-C_3N_4$ 纳米片

图 5 体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的 N_2 吸附-脱附等温线

2.6 瞬态光电流分析

样品的瞬态光电流的测定采用三电极系统, Pt 为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,待测试样品为工作电极,实验光源为 300 W Xe 灯,电解液为 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液。工作电极采用以下方法制备: 50 mg 样品加入 5 mL 无水乙醇超声 1 h 后静置 1 h ,然后取上层液体 0.15 mL 均匀滴至导电玻璃上,待自然干燥后使用。体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的瞬态光电流曲线如图 6 所示。由图 6 可以

看出, $g-C_3N_4$ 纳米片的瞬态光电流明显高于体相 $g-C_3N_4$,说明在可见光激发下, $g-C_3N_4$ 纳米片中光生电子和空穴的分离效率优于体相 $g-C_3N_4$ 。光生电子和空穴的分离效率是影响光催化活性的重要因素之一,通过液相超声剥离, $g-C_3N_4$ 从厚块状变为超薄二维纳米片,厚度的减小缩短了光生电子和空穴从体相到表面迁移的距离和时间,降低了光生电子和空穴在迁移过程中相遇和复合的机会,使得更多的光生电子和空穴到达材料表面参与光催化反应。



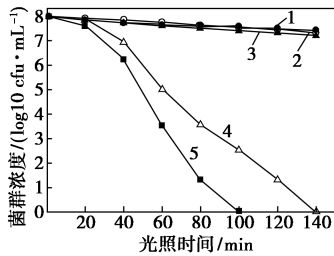
1—体相 $g-C_3N_4$; 2— $g-C_3N_4$ 纳米片

图 6 体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的瞬态光电流曲线

2.7 光催化抗菌性能分析

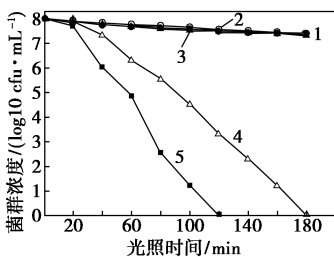
体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的光催化抗菌 (*E.coli*) 曲线和光催化抗菌 (*S.aureus*) 曲线分别如图 7、图 8 所示。由图 7 和图 8 可知,在单一光照条件下, *E.coli* 或 *S.aureus* 的菌群浓度变化十分微弱,说明可见光对 *E.coli* 或 *S.aureus* 的影响可以忽略。分别单独加入体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片时, *E.coli* 或 *S.aureus* 的菌群浓度变化也十分有限,说明体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片自身对 *E.coli* 或 *S.aureus* 的毒性也可忽略。在可见光和体相 $g-C_3N_4$ 的共同作用下,经过 140 min 后, *E.coli* 可全部失活,而 *S.aureus* 全部失活则需要 180 min ,说明体相 $g-C_3N_4$ 对 *E.coli* 的光催化抗菌活性优于 *S.aureus*。当把 $g-C_3N_4$ 剥离为超薄二维 $g-C_3N_4$ 纳米片后,在可见光的照射下, 100 min 后 *E.coli* 都已经全部失活, *S.aureus* 在 140 min 后也全部失活。无论是体相 $g-C_3N_4$ 或 $g-C_3N_4$ 纳米片,对 *E.coli* 的光催化抗菌活性优于 *S.aureus*,同时 $g-C_3N_4$ 纳米片的光催化抗菌活性明显优于体相 $g-C_3N_4$ 。可见光下,体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片上分别形成光生电子和光生空穴,同时可进一步生成 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 强氧化基团,破坏 *E.coli* 或 *S.aureus* 细胞膜的组成物质,最终导致 *E.coli* 失活。 $g-C_3N_4$ 纳米片具有的独特二维超薄结构,不仅可有效地增大比表面积,增加活性位点,还

能缩短光生电子和空穴从体内到表面的迁移距离和时间,抑制光生载流子的复合,促进光催化抗菌活性的增强。



1—光照;2—体相 $g-C_3N_4$;3— $g-C_3N_4$ 纳米片;
4—光照+体相 $g-C_3N_4$;5—光照+ $g-C_3N_4$ 纳米片

图7 体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的光催化抗菌 (*E. coli*) 曲线



1—光照;2—体相 $g-C_3N_4$;3— $g-C_3N_4$ 纳米片;
4—光照+体相 $g-C_3N_4$;5—光照+ $g-C_3N_4$ 纳米片

图8 体相 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4$ 纳米片的光催化抗菌 (*S. aureus*) 曲线

3 结论

通过硫酸预处理液相超声剥离的方法成功制备了 $g-C_3N_4$ 纳米片。超薄二维纳米结构的 $g-C_3N_4$ 纳米片具有与体相 $g-C_3N_4$ 相同的分子结构,而比表面积显著增大,达到了体相 $g-C_3N_4$ 的 6.97 倍,同时有效缩短了光生电子和空穴从体内到表面的迁移距离和时间,促进了光生载流子的分离, $g-C_3N_4$ 纳米片瞬态光电流远远大于体相 $g-C_3N_4$,最终可见光下杀灭 *E. coli* 和 *S. aureus* 的活性明显增强。

参考文献

[1] Xu Y, Huang S, Xie M, *et al.* Core-shell magnetic Ag/AgCl@Fe₂O₃ photocatalysts with enhanced photoactivity for eliminating bisphenol A and microbial contamination [J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(4): 3413-3422.
[2] Wu D, Wang W, Ng T W, *et al.* Visible-light-driven photocatalytic bacterial inactivation and the mechanism of zinc oxysulfide under LED light irradiation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(3): 1052-1059.

[3] Sun D D, Wu Y, Gao P. Effects of TiO₂ nanostructure and operating parameters on optimized water disinfection processes: A comparative study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249: 160-166.
[4] Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, *et al.* Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders [J]. *Fems Microbiology Letters*, 1985, 29(1-2): 211-214.
[5] 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.
[6] Yang S, Gong Y, Zhang J, *et al.* Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(17): 2452-2456.
[7] Niu P, Zhang L, Liu G, *et al.* Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(22): 4763-4770.
[8] Guo F, Shi W, Guan W, *et al.* Carbon dots/ $g-C_3N_4$ /ZnO nanocomposite as efficient visible-light driven photocatalyst for tetracycline total degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 173: 295-303.
[9] Cui Y, Huang J, Fu X, *et al.* Metal-free photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in water by mesoporous carbon nitride semiconductors [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(7): 1396-1402.
[10] 李良. 硫酸脲制备多孔石墨型氮化碳及其光催化降解苯酚 [J]. *工业催化*, 2016, (2): 51-56.
[11] Zhang W, Zhang J, Dong F, *et al.* Facile synthesis of in situ phosphorus-doped $g-C_3N_4$ with enhanced visible light photocatalytic property for NO purification [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(91): 88085-88089.
[12] Ma J, Wang C, He H. Enhanced photocatalytic oxidation of NO over $g-C_3N_4$ -TiO₂ under UV and visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 184: 28-34.
[13] Cheng R, Fan X, Wang M, *et al.* Facile construction of CuFe₂O₄/ $g-C_3N_4$ photocatalyst for enhanced visible-light hydrogen evolution [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(23): 18990-18995.
[14] Yi S, Yan J, Wulan B, *et al.* Noble-metal-free cobalt phosphide modified carbon nitride: An efficient photocatalyst for hydrogen generation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 477-483.
[15] Walsh J, Jiang C, Tang J, *et al.* Photochemical CO₂ reduction using structurally controlled $g-C_3N_4$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(36): 24825-24829.
[16] Zhao G, Pang H, Liu G, *et al.* Co-porphyrin/carbon nitride hybrids for improved photocatalytic CO₂ reduction under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 141-149.
[17] Tong J, Zhang L, Li F, *et al.* An efficient top-down approach for the fabrication of large-aspect-ratio $g-C_3N_4$ nanosheets with enhanced photocatalytic activities [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(36): 23532-23537.
[18] Qiu P, Yao J, Chen H, *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over ZnIn₂S₄/ $g-C_3N_4$ photocatalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 158-168. ■