

TiO₂ 纳米管/g-C₃N₄/石墨烯 三元复合材料的制备及其催化果糖降解 制备5-羟甲基糠醛的研究

蒋梦, 赫文秀*, 张永强, 刘斌

(内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要:以氧化石墨(GO)、石墨相氮化碳(g-C₃N₄)和P25TiO₂为原料,采用碱性水热法制备了不同g-C₃N₄掺杂量的TiO₂纳米管/石墨烯(TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO)三元复合材料。利用XRD、FT-IR、TEM、XPS等表征手段对其物相结构、微观形貌进行分析,并通过微波辅助加热的方式将其应用于催化果糖脱水制备5-羟甲基糠醛(5-HMF)。结果表明,当g-C₃N₄掺杂量为2%时,利用TiO₂纳米管、g-C₃N₄和石墨烯的协同作用,复合材料催化果糖降解性能最好,此时,5-HMF的产率达67.2%。

关键词:TiO₂ 纳米管; 石墨烯; g-C₃N₄; 微波; 5-羟甲基糠醛

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)01-0155-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.01.033

Preparation of TiO₂ nanotube/g-C₃N₄/graphene ternary composites and application in catalytic degradation of fructose to 5-hydroxymethylfurfural

JIANG Meng, HE Wen-xiu*, ZHANG Yong-qiang, LIU Bin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: TiO₂ nanotubes/graphene ternary composites with different doping amounts of graphite phase carbon nitride are prepared through alkaline hydrothermal method by using graphite oxide (GO), graphite phase carbon nitride (g-C₃N₄) and P25TiO₂ as raw materials. The characterization methods such as XRD, FT-IR, TEM, XPS are used to analyze the phase structure and micromorphology of samples. The prepared composites are applied to catalyze the dehydration of fructose to make 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) by means of microwave assisted heating method. The results show that the yield of 5-HMF can reach 67.2% when the doping amount of g-C₃N₄ is 2%, and the synergistic effect among TiO₂ nanotubes, g-C₃N₄ and graphene is utilized, in which the composite has the best catalytic performance for fructose degradation.

Key words: titanium dioxide nanotube; graphene; g-C₃N₄; microwave; 5-hydroxymethylfurfural

近年来将生物质作为化石能源的可替代来源的相关研究备受瞩目^[1-2],而生物质的绝大部分研究主要是将其转化为液体燃料如乙醇,只有小部分被转化成5-羟甲基糠醛(5-HMF)、2,5-呋喃二甲醛(DFP)以及2,5-呋喃二甲酸(FDCA)等高价值化学品^[3-5],因此由生物质通过化学转化法制备新型平台化合物5-HMF及其下游产品DFP和FDCA等具有极大的研究价值。5-HMF是由碳水化合物脱水制备,虽然以无机酸、有机酸和酸性离子液体为催化剂可以得到较高的5-HMF产率^[6],但无机酸的强腐蚀性、有机酸的重复使用性差以及离子

液体的合成方法复杂且价格昂贵等缺点均导致其应用受限,因此开发可持续且绿色高效的催化剂是关键。

TiO₂作为一种半导体材料由于具有稳定性高、良好的光电性质及无毒等优点,广泛应用于催化、电化学、太阳能电池等领域,然而较大的禁带宽度和较低的量子效率导致其催化活性不高,研究者通常以元素掺杂、形态控制、异质结构构建等方法制备出高催化活性的TiO₂类催化剂^[7-9]。相比于普通TiO₂纳米粒子,低维的TiO₂纳米结构如一维纳米管/线(TiO₂NT/W)或是二维纳米片(TiO₂NS)具有更加优

收稿日期:2019-03-27;修回日期:2019-11-13

基金项目:国家自然科学基金项目(21766024)

作者简介:蒋梦(1993-),女,硕士研究生,研究方向为催化生物质资源转化,1076202206@qq.com;赫文秀(1971-),女,博士,教授,研究方向为镍氢电池研究及催化生物质资源转化,通讯联系人,wenxiu_he@foxmail.com。

异的光学、电子和催化性能,因此形态控制是提高 TiO₂ 催化活性的一种有效方法。另外,通过构建 TiO₂ 与其他具有合适带隙或能级的材料组成异质结构纳米复合材料,也可以有效提高光生电荷分离效率,进而提高其催化性能。

近年来,石墨烯(RGO)以其独特的二维结构、较大的比表面积、优异的电学性能和良好机械性能,广泛应用于材料修饰和复合材料的制备等方面^[10]。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为一种新型光催化剂,由于其无金属元素、无毒且具有可见光催化活性,也被广泛用于有机污染物的降解、分解 H₂O 产氢、选择性有机合成、超级电容器等领域,各种基于 g-C₃N₄ 的复合材料也成为研究热点^[11-12]。基于以上相关研究,笔者通过碱性水热法制备不同 g-C₃N₄ 掺杂量的 TiO₂ 纳米管/石墨烯(g-C₃N₄/TiO₂NT/RGO)三元复合材料,通过构建石墨烯、g-C₃N₄、TiO₂NT 三元异质结构纳米复合材料来提高催化果糖降解制备 5-HMF 性能,以期能为生物质大规模转化利用提供依据。

1 材料与试剂

果糖(纯度 99%)、5-羟甲基糠醛标准品(纯度 99.9%),上海阿拉丁试剂有限公司生产;P25TiO₂,广州合仟贸易有限公司生产;尿素、浓 HCl(分析纯)、NaOH(分析纯)、无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司生产;二甲基亚砜(DMSO,分析纯)、色谱级甲醇,天津市永大试剂有限公司生产;氮气(纯度 99.999%);实验用水采用去离子水。

2 实验方法

2.1 催化剂的制备

2.1.1 g-C₃N₄ 以及 GO 的制备

以尿素为前驱体,在 500℃ 下焙烧 4 h 即可得到淡黄色 g-C₃N₄ 粉末,GO 通过改性 hummers 方法制备^[13]。

2.1.2 TiO₂NT/RGO、TiO₂NT/g-C₃N₄ 二元复合材料的制备

TiO₂NT/RGO、TiO₂NT/g-C₃N₄ 是以 GO、g-C₃N₄ 和 P25TiO₂ 为原料通过碱性水热法合成。首先称取 2 份 1 g TiO₂ 加入到 60 mL 10 mol/L 的 NaOH 溶液中,超声 1.5 h。再称取占 TiO₂ 质量分数为 5% 的 GO 与 g-C₃N₄ 粉末溶于适量去离子水中,超声搅拌多次交替进行。之后在搅拌条件下将 GO

溶液与 g-C₃N₄ 溶液分别缓慢滴加到含 TiO₂ 的碱溶液中,持续搅拌 4 h 得到均匀稳定的碱性悬浊液。最后将上述悬浊液转移到 200 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中,120℃ 下水热反应 24 h,自然冷却到室温。移去上层溶液,取下层沉淀物,用去离子水洗涤至 pH=6~7,之后将产物浸入过量 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中并搅拌 12 h,二次水洗沉淀直至 pH=6~7,随后将所得沉淀 80℃ 下干燥 12 h,400℃ 下煅烧 2 h,即可得到 TiO₂NT/RGO、TiO₂NT/g-C₃N₄ 二元复合材料,作为对比,利用上述方法制备了纯 TiO₂NT。

2.1.3 g-C₃N₄/TiO₂NT/RGO 三元复合材料的制备

将一系列占 TiO₂ 质量分数为 2%、5%、10%、15%、20% 的 g-C₃N₄ 粉末与占 TiO₂ 质量分数为 5% 的 GO 粉末混合并溶于适量去离子水中,重复以上步骤,即可得到不同 g-C₃N₄ 掺杂的 g-C₃N₄/TiO₂NT/RGO 三元复合材料。

2.2 催化剂的表征

利用 Rigaku D/MAX-3b 型 X 射线衍射仪测试样品的晶体结构,分析条件为:靶材为 Co 靶,扫描范围为 5~100°,扫描速率为 4°/min。利用德国 Carl Zeiss 公司生产的 sigma 500 AMCS 型场发射扫描电子显微镜表征样品微观形貌。样品的元素分布面扫描(Mapping)及选区电子衍射斑(SAED)均在 FEI Tecnai S-Twin 200 kV 型透射电镜上收集。样品的 X 射线光电子能谱通过英国 thermo Scientific 公司生产的 ESCALAB 250 XI 型能谱仪进行测定。

2.3 5-HMF 的合成与测定

5-HMF 的合成反应在 CEM Discover SP 微波反应器内进行。5-HMF 的收率用 Agilent 1260 型高效液相色谱并以外标法定量分析,色谱分析条件:检测器为二极管阵列检测器,检测波长为 284 nm,色谱柱为 ZORBAX SB-C18 柱(5 μm,4.6 mm×150 mm),柱温为 35℃,流动相为甲醇/水(体积比为 20/80),流速为 0.7 mL/min,进样体积为 2.5 μL。

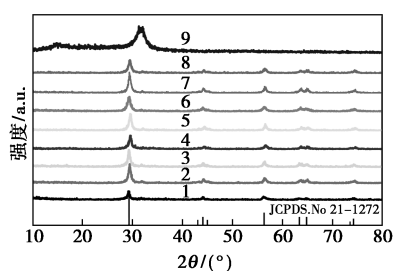
3 结果与分析

3.1 催化剂表征分析

3.1.1 XRD 表征

TiO₂NT、g-C₃N₄、TiO₂NT/RGO、TiO₂NT/g-C₃N₄ 二元复合材料以及不同 g-C₃N₄ 掺杂量的 TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO 三元复合材料的 XRD 图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,g-C₃N₄ 的衍射峰位于 2θ=14.9°和 2θ=31.6°处,分别对应于 g-C₃N₄ 的(100)

和(002)晶面^[14]。在所有复合材料的XRD图中并未观察到g-C₃N₄的衍射峰,所有复合材料的衍射峰都与锐钛矿TiO₂标准卡片(JCPDS No. 21-1272)一致。所有复合材料的XRD图中均未观察到g-C₃N₄和RGO的衍射峰,表明添加g-C₃N₄和RGO对TiO₂NT的晶型无影响。

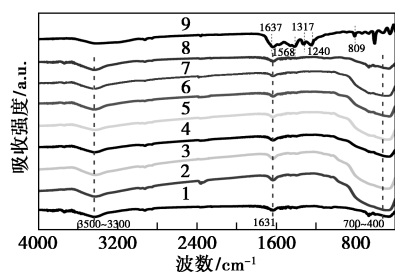


1—TiO₂NT; 2—TiO₂NT/g-C₃N₄-5%; 3—TiO₂NT/RGO-5%;
4—TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO-2%; 5—TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO-5%;
6—TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO-10%; 7—TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO-15%;
8—TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO-20%; 9—g-C₃N₄

图1 复合材料的XRD谱图

3.1.2 FT-IR 分析

TiO₂NT、g-C₃N₄、TiO₂NT/RGO、TiO₂NT/g-C₃N₄二元复合材料以及不同g-C₃N₄掺杂量的TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO三元复合材料的FT-IR图如图2所示。由图2中可以看出,对于TiO₂NT来说,3 300~3 500 cm⁻¹处的宽峰归属于TiO₂表面物理水的O—H伸缩峰,1 631 cm⁻¹处的峰则对应水分子的O—H的弯曲振动,400~700 cm⁻¹处的宽峰对应TiO₂NT晶体中Ti—O—Ti键和Ti—O键的伸缩振动^[15]。对于g-C₃N₄来说,3 000~3 300 cm⁻¹处的峰对应于末端—NH基团的伸缩振动模式,1 200~1 700 cm⁻¹处的峰则归属于CN杂环的典型伸缩振动,而



1—TiO₂NT; 2—TiO₂NT/g-C₃N₄-5%; 3—TiO₂NT/RGO-5%;
4—TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO-2%; 5—TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO-5%;
6—TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO-10%; 7—TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO-15%;
8—TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO-20%; 9—g-C₃N₄

图2 复合材料的FT-IR图

809 cm⁻¹处的峰对应于三嗪单元^[16]。对于TiO₂NT/RGO、TiO₂NT/g-C₃N₄二元复合材料以及不同g-C₃N₄掺杂量的TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO三元复合材料,其主要特征峰都与TiO₂纳米管一致。

3.1.3 TEM 分析

TiO₂NT、g-C₃N₄、TiO₂NT/RGO、TiO₂NT/g-C₃N₄二元复合材料的TEM图如图3所示。从图3(a)中可以看出,TiO₂纳米管的直径约几十纳米左右,长度为数百纳米而且有一定团聚现象。从图3(b)可以看出,纯g-C₃N₄为2D层状和分层结构,包含几个堆叠层,表明为石墨相结构。从图3(c)、图3(d)可以看出,TiO₂纳米管分散在RGO和g-C₃N₄的表面。

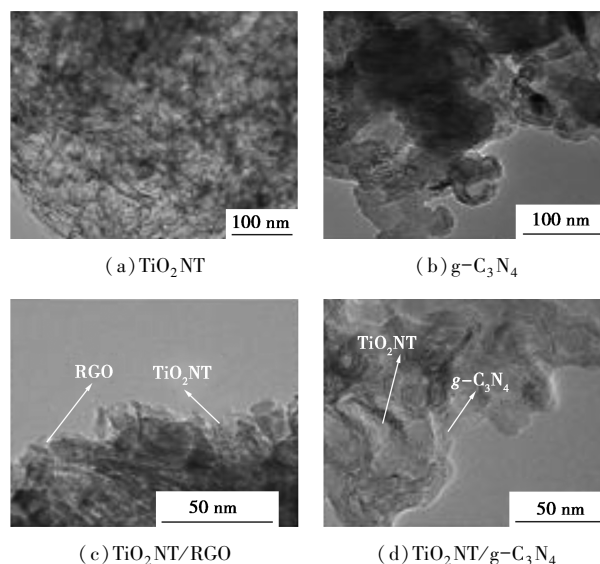


图3 TiO₂NT、g-C₃N₄、TiO₂NT/RGO和TiO₂NT/g-C₃N₄的TEM图

g-C₃N₄/TiO₂NT/RGO-2%的TEM图如图4所示。从图4(b)可以看出,TiO₂纳米管在g-C₃N₄和石墨烯表面均匀分散,显示出g-C₃N₄、TiO₂和RGO之间的良好组合,区域放大图可以清晰地看到管状形貌。此外,图4(a)、4(c)为该三元复合材料的HRTEM图像,从图4(a)中可以看到g-C₃N₄的(002)晶面,图4(c)显示的晶格间距分别为0.237 nm和0.352 nm的原子平面,可以指向锐钛矿的(004)和(101)晶面^[17]。另外,通过EDS能谱面扫描进一步揭示了TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO-2%三元复合材料的主要元素组成,如图4(d)所示。由图4(d)可以看出,在TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO-2%三元复合材料中同时观察到Ti、C、O和N元素,而且也可以看出各元素在整个样品中均匀分布。

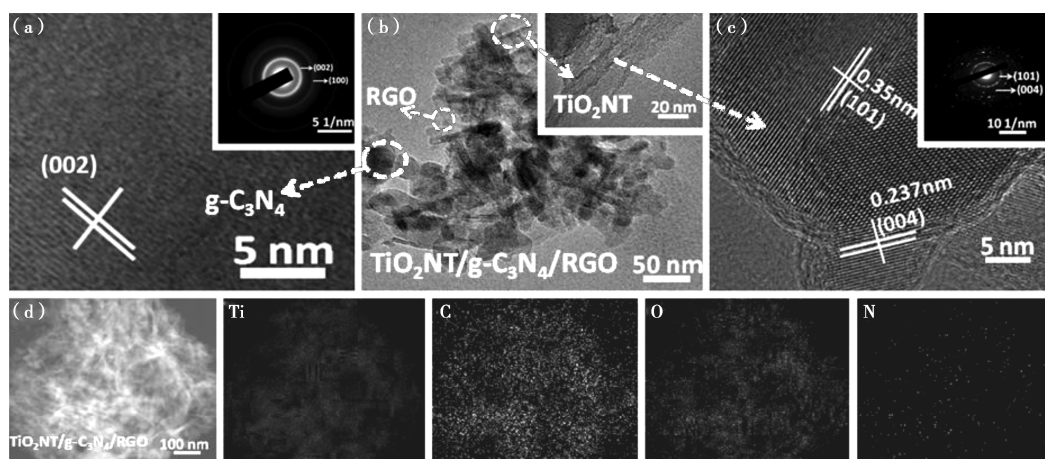


图 4 $g-C_3N_4$ 与 TiO_2NT 的高分辨及衍射斑及 $TiO_2NT/g-C_3N_4/RGO-2\%$ 的 TEM 和 EDS 能谱面扫描图

3.1.4 XPS 分析

通过 X-射线电子能谱(XPS)进一步研究了所制备的 $TiO_2NT/g-C_3N_4/RGO-2\%$ 三元复合材料的化学状态和元素组成,结果如图 5 所示。由图 5(a) 可以看到材料中 Ti、O、N、C 的特征峰。由图 5(b) 中可以看出,位于 459.3 eV 和 464.9 eV 的峰分别对应于 $Ti\ 2p_{3/2}$ 和 $Ti\ 2p_{1/2}$ [18]。由图 5(c) 可以看到 283.4、284.3、285.2 eV 和 288.3 eV 4 个拟合峰。相对较弱的峰值位于 283.4 eV,通常可解释在 TiO_2 晶格中碳原子和钛原子之间形成 Ti—C 化学键,位于 284.3 eV 的主峰可归属于 C—C 键,位于 286.2 的峰可归属于 N 键合的 C,通常是指石墨烯

中含有缺陷的 sp^2 杂化碳原子,位于 288.3 eV 峰则对应于 $N=C-N_2$ 中的 sp^2 杂化碳,其中 C 通过 1 个双键和 2 个单键与 3 个相邻的 N 原子键合 [19-23]。由图 5(d) 可以看出, O 1s 光谱中位于 529.0、529.5 eV 和 530.3 eV 的峰归属于 C—O—Ti 官能团、N—C—O 键和吸附的水分子 [24]。由图 5(e) 可以观察到 397.5、399.3 eV 和 400.1 eV 3 个拟合峰,位于 397.5 eV 的峰属于吡啶氮,归因于氮-石墨烯之间的相互作用,位于 399.3 eV 的峰属于吡咯氮,位于 400.1 eV 的峰属于石墨氮 [25]。这些结果进一步证实三元复合材料已经成功制备。

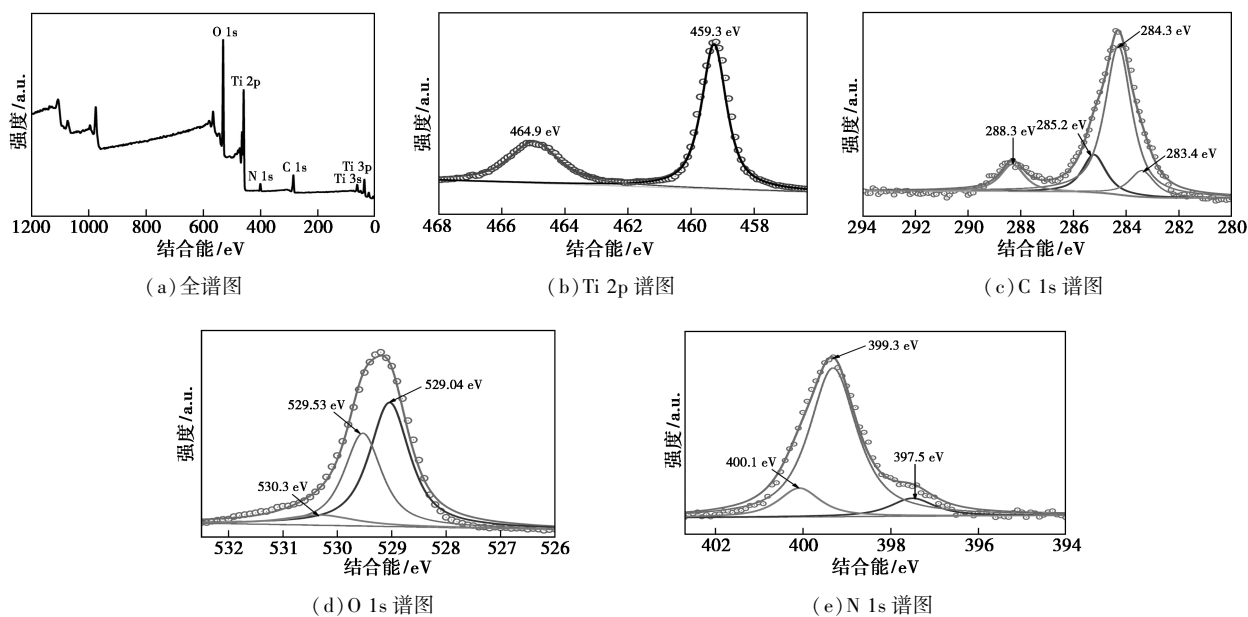


图 5 $TiO_2NT/g-C_3N_4/RGO-2\%$ 的 XPS 图

3.2 微波辅助下 TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO 催化果糖降解性能研究

不同 g-C₃N₄ 掺杂量的 TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO 三元复合材料催化果糖降解制备 5-HMF 收率如表 1 所示。由表 1 中可以看出,随着 g-C₃N₄ 的掺杂量的逐渐增加,5-HMF 收率呈现的大体趋势是先增加后减小最后保持基本不变。当 g-C₃N₄ 的负载量从 2% 增加到 10% 过程中,5-HMF 收率开始减小,而 g-C₃N₄ 负载量从 10% 增加到 20% 过程中,5-HMF 收率基本不变。当 g-C₃N₄ 的负载量为 2% 时,5-HMF 收率最大可以达到 67.2%。因此,选择 g-C₃N₄ 适宜的掺杂量为 2%。

表 1 不同 g-C₃N₄ 掺杂量对 5-HMF 收率的影响

g-C ₃ N ₄ 掺杂量	0	2%	5%	10%	15%	20%
5-HMF 收率/%	61.1	67.1	57.8	52.5	52.7	53.2

注:反应条件:果糖质量为 1 g, 催化剂质量为 0.05 g, DMSO 用量为 10 mL, 反应温度为 160℃, 反应时间为 13 min。

不同复合材料对 5-HMF 收率的影响如表 2 所示,从表 2 中可以看出,以 TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO 三元复合材料催化果糖得到 5-HMF 收率最大可以达到 67.2%, 相比于纯 TiO₂NT 以及 TiO₂NT/RGO 二元复合材料,5-HMF 产率分别提高了 21.6% 和 6.1%; 而相对于 TiO₂NT/g-C₃N₄ 二元复合材料,5-HMF 收率仅提升了 1.6%。另外,通过与 Dutta S 和聂光霞等的研究结果对比发现,所制备的 TiO₂NT/RGO、TiO₂NT/g-C₃N₄ 二元复合材料以及掺杂了不同 g-C₃N₄ 的三元复合材料具有更高的 5-HMF 收率。

表 2 不同复合材料对 5-HMF 收率的影响

糖类	催化剂	加热方式	5-HMF 收率/%	参考文献
果糖 ^①	g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ NT/RGO-2%	微波	67.2	本文
果糖 ^②	TiO ₂ NT/g-C ₃ N ₄	微波	65.6	本文
果糖 ^③	TiO ₂ NT/RGO	微波	61.1	本文
果糖 ^④	TiO ₂ NT	微波	45.6	本文
果糖	自制介孔 TiO ₂	微波	54.1	[26]
果糖	商业 TiO ₂	微波	3.4	[26]
果糖	RGO	油浴	22.0	[27]

注:①、②、③、④的反应条件:果糖质量为 1 g, 催化剂质量为 0.05 g, DMSO 用量为 10 mL, 反应温度为 160℃, 反应时间为 13 min。

4 结论

(1) 通过 XRD、FT-IR、TEM、XPS 等表征结果表明,成功合成了 TiO₂NT/RGO、TiO₂NT/g-C₃N₄ 二元复合材料以及 TiO₂NT/g-C₃N₄/RGO 三元复合材料。

(2) 在催化果糖降解制备 5-羟甲基糠醛中,对比 TiO₂NT 和 TiO₂NT/RGO,通过掺杂 g-C₃N₄ 在一定程度上可以提升 5-HMF 的产率,经优化 g-C₃N₄ 的最佳掺杂量为 2%,此时,5-HMF 收率最大可以达到 67.2%。

参考文献

- [1] Wang A, Song H. Maximizing the production of aromatic hydrocarbons from lignin conversion by coupling methane activation [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 268: 505-513.
- [2] Zain M M, Mohammad A W, Harun S, *et al.* Synergistic effects on process parameters to enhance enzymatic hydrolysis of alkaline oil palm fronds [J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 122: 617-626.
- [3] Ashokkumar V, Salim M R, Salam Z, *et al.* Production of liquid bio-fuels (biodiesel and bioethanol) from brown marine macroalgae *Padina tetrastratica* [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 135: 351-361.
- [4] Babaei Z, Chermahini A N, Dinari M. Alumina-coated mesoporous silica SBA-15 as a solid catalyst for catalytic conversion of fructose into liquid biofuel candidate ethyl levulinate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 45-52.
- [5] Huang F, Su Y, Tao Y, *et al.* Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from glucose catalyzed by silica-supported phosphotungstic acid heterogeneous catalyst [J]. *Fuel*, 2018, 226: 417-422.
- [6] Li Jinlong, Wang Yuqi, Lu Boqiong, *et al.* Protonic acid catalysis of sulfonated carbon material: Tunable and selective conversion of fructose in low-boiling point solvent [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 566: 140-145.
- [7] Zhang H, Wang D, Han Y, *et al.* High photoactivity rutile-type TiO₂ particles co-doped with multiple elements under visible light irradiation [J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(10): 1050-1500.
- [8] Yang J, Wen Z, Shen X, *et al.* A comparative study on the photocatalytic behavior of graphene-TiO₂ nanostructures: Effect of TiO₂ dimensionality on interfacial charge transfer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 907-921.
- [9] Yang J, You J, Dai J, *et al.* In-Situ synthesis of hydrogen titanate nanotube/graphene composites with a chemically bonded interface and enhanced visible photocatalytic activity [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(4): 229.
- [10] Katarzyna Siwińska-Stefańska, Monika Fluder, Włodzimierz Tylus, *et al.* Investigation of amino-grafted TiO₂/reduced graphene oxide hybrids as a novel photocatalyst used for decomposition of selected organic dyes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 212: 395-404.

- [11] Wang X Q, Wang F, Bo C, *et al.* Promotion of phenol photodecomposition and the corresponding decomposition mechanism over g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 453: 320–329.
- [12] Nie N, Zhang L, Fu J, *et al.* Self-assembled hierarchical direct Z-scheme g-C₃N₄/ZnO microspheres with enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 12–22.
- [13] Hummers J R W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339–1339.
- [14] Mishra A, Mehta A, Kainth S, *et al.* A comparative study on the effect of different precursors for synthesis and efficient photocatalytic activity of g-C₃N₄/TiO₂/bentonite nanocomposites [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(18): 13126–13142.
- [15] Huang M, Yu J, Hu Q, *et al.* Preparation and enhanced photocatalytic activity of carbon nitride/titania(001 vs 101 facets)/reduced graphene oxide (g-C₃N₄/TiO₂/rGO) hybrids under visible light [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 1084–1093.
- [16] Kumar S, Surendar T, Baruah A, *et al.* Synthesis of a novel and stable g-C₃N₄-Ag₃PO₄ hybrid nanocomposite photocatalyst and study of the photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *Mater Chem*, 2013, A1: 5333–5340.
- [17] Wu F, Li X, Liu W, *et al.* Highly enhanced photocatalytic degradation of methylene blue over the indirect all-solid-state Z-scheme g-C₃N₄-RGO-TiO₂, nanoheterojunctions [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 405: 60–70.
- [18] Su F B, Zhao X S, Wang Y, *et al.* Synthesis of graphitic ordered macro porous carbon with a three-dimensional interconnected pore structure for electrochemical applications [J]. *Journal of Physics Chemistry B*, 2005, 109: 20200–20206.
- [19] Zhao D, Sheng G, Chen C, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene @ TiO₂ dyade structure [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012, 111(2): 303–308.
- [20] Boonprakob N, Wetchakun N, Phanichphant S, *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄/TiO₂ films [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 417(3): 402–409.
- [21] Zhou X, Peng F, Wang H, *et al.* Carbon nitride polymer sensitized TiO₂ nanotube arrays with enhanced visible light photoelectrochemical and photocatalytic performance [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(37): 10323–10325.
- [22] Zhang J, Chen Y, Wang X. Two-dimensional covalent carbon nitride nanosheets: Synthesis, functionalization, and applications [J]. *Energy Environmental Science*, 2015, 8(11): 3092–3108.
- [23] Zheng D, Pang C, Wang X. The function-led design of Z-scheme photocatalytic systems based on hollow carbon nitride semiconductors [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(98): 17467–17470.
- [24] Chai B, Peng T, Mao J, *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-Pt-TiO₂ nanocomposite as an efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 16745–16752.
- [25] Hafeez H Y, Lakhera S K, Bellamkonda S, *et al.* Construction of ternary hybrid layered reduced graphene oxide supported g-C₃N₄-TiO₂ nanocomposite and its photocatalytic hydrogen production activity [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(8): 3892–3904.
- [26] Dutta S, De S, Patra A K, *et al.* Microwave assisted rapid conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by mesoporous TiO₂ nanoparticles [J]. *Applied Catalysis A General*, 2011, 409(23): 133–139.
- [27] Nie Guangxia. Preparation of 5-hydroxymethylfurfural by dehydration of fructose by solid acid of graphite derivative [D]. Tianjin; Tianjin University of Technology, 2015. ■

(上接第 154 页)

- [3] Liu M, Qin X, He Y B, *et al.* Recent innovative configurations in high-energy lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 5222–5234.
- [4] Manthiram A, Fu Y, Chung S H, *et al.* Rechargeable lithium-sulfur batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11751–11787.
- [5] Zhang L, Wang Y, Niu Z, *et al.* Advanced nanostructured carbon-based materials for rechargeable lithium-sulfur batteries [J]. *Carbon*, 2019, 141: 400–416.
- [6] Wang D W, Zeng Q, Zhou G, *et al.* Carbon-sulfur composites for Li-S batteries: Status and prospects [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(33): 9382.
- [7] Shaibani M, Hollenkamp A F, Hill M R, *et al.* Permselective membranes in lithium-sulfur batteries [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2017, 16: 31–38.
- [8] Zhang Z, Lai Y, Zhang Z, *et al.* A functional carbon layer-coated separator for high performance lithium sulfur batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 278: 166–171.
- [9] Kim H M, Hwang J Y, Manthiram A, *et al.* High-performance lithium-sulfur batteries with a self-assembled MWCNT interlayer and a robust electrode-electrolyte interface [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 983–987.
- [10] Lee D K, Ahn C W, Jeon H J. Web-structured graphitic carbon fiber felt as an interlayer for rechargeable lithium-sulfur batteries with highly improved cycling performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 360: 559–568.
- [11] Zhang L, Wan F, Wang X, *et al.* Dual-functional graphene carbon as polysulfide trapper for high performance lithium sulfur batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 5594–5602.
- [12] Han P, Manthiram A. Boron- and nitrogen-doped reduced graphene oxide coated separators for high-performance Li-S batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 369: 87–94.
- [13] Huang J Q, Zhuang T Z, Zhang Q, *et al.* Permselective graphene oxide membrane for highly stable and anti-self-discharge lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 3002–3011.
- [14] Zhu P, Zang J, Zhu J, *et al.* Effect of reduced graphene oxide reduction degree on the performance of polysulfide rejection in lithium-sulfur batteries [J]. *Carbon*, 2018, 126: 594–600.
- [15] Qu H, Zhang J, Du A, *et al.* Multifunctional sandwich-structured electrolyte for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Science*, 2018, 5: 1700503.
- [16] He Y, Chang Z, Wu S, *et al.* Effective strategies for long-cycle life lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 10: 981–986. ■