

基于 $g-C_3N_4$ 光催化型抗菌包装纸的制备及其抗菌性研究

张妞妞¹, 刘旭彤¹, 马晓军¹, 黄煜琪², 孙俊军², 陆星宇¹, 陈佳¹, 李冬娜¹

(1.天津科技大学 轻工科学与工程学院, 天津 300457; 2.浙江大胜达包装股份有限公司, 杭州 311215)

摘要: **目的** 解决 $g-C_3N_4$ 存在的比表面积小, 电子-空穴复合速率快从而导致光催化性能不佳等问题。**方法** 以尿素和硫脲为前驱体材料, 通过热解聚辅助水蒸气活化合成 S 掺杂石墨相氮化碳 ($g-C_3N_4$), 并用界面聚合制备出光催化型抗菌包装纸。利用扫描电镜 (SEM)、红外光谱 (FTIR)、水接触角 (WCA)、热重分析 (TGA)、光催化抗菌实验等对抗菌包装纸的形态结构、表面官能团、纸张性质、光催化抗菌性进行详细研究。**结果** 致密的 $g-C_3N_4$ 层有效提高了抗菌包装纸的疏水性和热稳定性。可见光照射下, 光催化型抗菌包装纸对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀灭率达 100%。未经可见光照射的原纸比光催化型包装纸的抗菌性差。**结论** $g-C_3N_4$ 光催化型抗菌包装纸具有良好的广谱抗菌性, 为绿色抗菌包装材料的制备提供了新思路。

关键词: 包装纸; $g-C_3N_4$; 抗菌性; 光催化; 界面聚合

中图分类号: TS761.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)13-0035-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.13.005

Preparation of Photocatalytic Antibacterial Packaging Paper Based on $g-C_3N_4$ and Its Antibacterial Properties

ZHANG Niu-niu¹, LIU Xu-tong¹, MA Xiao-jun¹, HUANG Yu-qi², SUN Jun-jun²,
LU Xing-yu¹, CHEN Jia¹, LI Dong-na¹

(1. College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Zhejiang Great Shengda Packaging Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

ABSTRACT: The work aims to solve the problems such as the small specific surface area of $g-C_3N_4$ and the fast electron-hole recombination rate leading to poor photocatalytic performance, S-doped graphite phase carbon nitride ($g-C_3N_4$) was synthesized by pyrolysis polymerization assisted by water vapor activation with urea and thiourea as precursor materials, and photocatalytic antibacterial packaging paper was prepared by interfacial polymerization. The morphology, surface functional groups, physical and photocatalytic antibacterial properties of packaging paper were investigated in detail by SEM, FTIR, WCA, TGA and photocatalytic antibacterial test. The dense $g-C_3N_4$ layer effectively improved the hydrophobicity and thermal stability of antibacterial packaging paper. Under visible light irradiation, photocatalytic antibacterial packaging paper could inactivate about 100% of *Escherichia coli* (*E.coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*) cells. The base paper without visible light irradiation had poor antibacterial properties compared with the photocatalytic packaging paper. $g-C_3N_4$ photocatalytic antibacterial packaging paper has good broad-spectrum antibacterial properties, which provides a new method for the preparation of green antibacterial packaging materials.

KEY WORDS: packaging paper; $g-C_3N_4$; antibacterial properties; photocatalysis; interface aggregation

收稿日期: 2022-10-28

基金项目: 福建省自然科学基金 (2022J01981); 2022 年度萧山区重大科技技术项目 (2022104)

作者简介: 张妞妞 (1996—), 女, 硕士生, 主攻包装材料与技术。

通信作者: 马晓军 (1975—), 男, 博士, 教授, 博导, 主要研究方向为功能性包装材料。

过去数十年, 聚合物材料因制备成本低廉而被广泛应用于包装行业, 其市场消耗量由 20 世纪 50 年代的 500 万 t 增长到如今的 1 亿 t, 由此带来了不容忽视的环境问题^[1]。功能性纸基包装材料曾一度凭借其绿色可降解优势引起了学者们的广泛关注, 但是随着社会科技水平的不断提高和大众卫生环保意识的逐渐增强, 人们对纸基包装材料的性能也提出了更高的要求。功能性纸基包装材料的研究及应用备受关注^[2], 特别是抗菌型包装材料。

光催化抗菌剂作为一种性能优良的抗菌剂, 在光照激发下产生的超氧自由基具备较强的氧化还原性, 能够氧化细菌细胞膜内的不饱和磷脂分子层, 导致细胞泄漏, 并最终杀灭细菌^[3]。常见的光催化抗菌剂如: 金属氧化物 (ZnO 、 TiO_2)^[4-5]、硫化物 (CdS)^[6]等, 在紫外光照射下可以很好地杀灭金黄色葡萄球菌、酵母菌等腐败微生物, 具有良好的抗菌性能。但值得注意的是, 目前常用的金属氧化物、硫化物等光催化抗菌剂只能利用太阳能中的部分紫外光, 不能有效发挥可见光中的能量, 因此极大限制了光催化抗菌剂的使用条件^[7]。

石墨相氮化碳 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 作为这几年较为热门的光催化剂抗菌剂, 禁带宽度仅为 2.7 eV, 可吸收太阳能中的可见光成分, 同时拥有生物相容性好、毒性低、稳定性高等特点, 因此在光催化抗菌材料中脱颖而出^[8-9]。但是其较小的比表面积, 较快的电子复合速率等限制了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在光催化抗菌领域的进一步应用。为此, 本文以尿素和硫脲为前驱体, 通过热解聚辅助水蒸气活化合成 S 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化剂, 并通过界面聚合制备出基于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化型抗菌包装纸。系统研究光催化型抗菌包装纸的结构和性能, 并对其抗菌性进行评价, 以期通过改性制备出性能更优异的光催化剂, 为在抗菌包装方面提供新的思路。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 尿素 (分析纯), 天津创世化工有限公司; 硫脲 (分析纯), 天津市风船化学试剂科技有限公司; 间苯二胺 (MPD) (分析纯)、1,3,5-均苯三甲酰氯 (TMC) (分析纯), 阿拉丁试剂有限公司; 正己烷 (分析纯), 天津市大茂化学试剂厂。

主要仪器: JY3002 电子分析天平, 上海精密科学仪器有限公司; ZNCL-B 磁力搅拌器, 天津科诺仪器设备有限公司; CY-MT/AT 水蒸气发生器, 苏州淳元环境技术有限公司; GSL1200 管式炉, 司阳精密设备 (上海) 有限公司; DHG-9240A 电热恒温鼓风干燥箱, 天津科诺仪器设备有限公司; JSM-IT300LV 扫描电子显微镜, 日本电子公司; Thermo Fisher

Scientific iS5 傅里叶红外光谱分析仪, 美国赛默飞世尔科技公司; VCA Optima 动态接触角测试仪, 苏州科冠电子科技有限公司; TGA Q500 热重分析仪, 美国 TA 仪器公司。

1.2 方法

1.2.1 S 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

将 10 g 硫脲和 5 g 尿素均匀混合并放入坩埚中, 用铝箔纸密封放入管式炉中, 从室温升至 550 °C (5 °C/min) 并保温 2 h, 之后自然冷却至室温, 整个过程都在氮气的氛围下进行。在管式炉温度升至 300 °C 时通入 25 min 水蒸气 (流速为 5.0 g/min) 获得 S 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂 (CN-S-25)。

1.2.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 抗菌包装纸的制备

将滤纸 ($d=7\text{ cm}$) 浸入 150 mL 的 MPD 的水溶液中 3 min, MPD 的质量浓度为 20 g/L。称取 500 mg 制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 于 250 mL 的正己烷溶液中, 超声 30 min 使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 均匀分散; 之后再向正己烷溶液中加入 3.2 g 的 TMC, 待 TMC 完全溶解后, 将上述处理过的滤纸浸入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的正己烷溶液中 3 min; 设置搅拌速度为 150 r/min, 以使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在溶液中处于悬浮状态, 最后取出滤纸置于 60 °C 烘箱中烘干, 最终获得具有 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 涂层的抗菌包装纸。制备流程如图 1 所示。

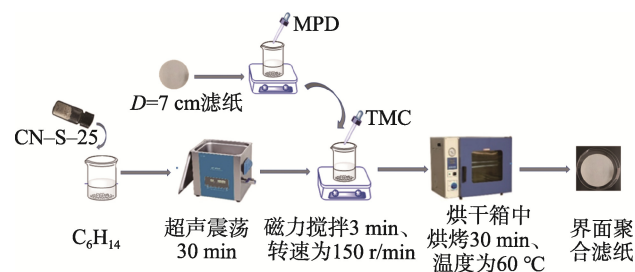


图 1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 抗菌包装纸的制备流程图

Fig.1 Preparation process of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ antibacterial packaging paper

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电镜测定

采用 JSM-IT300LV 型扫描电镜观察样品的微观形貌, 测试前表面喷金, 加速电压为 10 kV。

1.3.2 纸张物理性能测定

纸张物理性能测试前, 样品在恒温恒湿箱平衡 24 h 后, 测试样品的厚度, 并用天平称取样品的值量, 最后分别计算纸张样品定量和样品紧度值。每个测定实验重复 3 次, 求算术平均值。

定量计算式见式 (1)。

$$B=m/S \quad (1)$$

式中: B 为样品定量, g/cm^2 ; m 为样品质量, g ;

S 为样品面积, m^2 。

紧度计算式见式 (2)。

$$D=B/1\ 000d \quad (2)$$

式中: D 为样品紧度, g/cm^3 ; B 为样品定量, g/cm^2 ; d 为样品厚度, mm 。

1.3.3 傅里叶红外光谱测定

将样品在 $60\ ^\circ C$ 下真空干燥 8 h, 采用 KBr 压片。扫描范围为 $500\sim 4\ 500\ cm^{-1}$, 分辨率为 $4\ cm^{-1}$, 扫描次数为 16 次。

1.3.4 热重测定

取 5~10 mg 样品于坩埚中, 放入热重分析仪并在氮气氛围下进行测试。在常温下以 $10\ ^\circ C/min$ 的速率升温至 $800\ ^\circ C$ 。

1.3.5 水接触角测定

测试时, 使用 $5\ \mu L$ 蒸馏水滴。水滴在重力作用下会滴到试验样品表面, 记录此过程中样品的接触角数值。每个测定实验重复 3 次, 求算术平均值。

1.3.6 光催化抗菌实验

在可见光照射下, 选用大肠杆菌 (*E.coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S.aureus*) 对原纸及 $g-C_3N_4$ 复合纸进行抗菌测试。在光催化实验中, 将接种在斜面培养基上

的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌置于质量分数为 0.85% 的生理盐水中, 选用的 *E.coli* 和 *S.aureus* 的浓度为 $1\times 10^3\ CFU/mL$ 。使用 300 W ($\lambda > 420\ nm$) 的氙灯作为光源, 照射原始滤纸和界面聚合滤纸来测试在光照过程中样品的抗菌性能。具体过程为, 将滤纸置于培养皿的中心, 分别向其中移取 30 mL 含有 *E.coli* 和 *S.aureus* 的生理盐水。实验过程中, 每隔 5 min 取出 100 μL 的生理盐水均匀涂布于牛肉膏蛋白胨固体培养基中, 并放置于 $37\ ^\circ C$ 的恒温箱中, 24 h 后数菌落数, 以此来计算抗菌率。抗菌率的计算式见式 (3)。

$$A=(1-N_p/N_f)\times 100\% \quad (3)$$

式中: A 为抗菌率; N_p 为实验过程中取出的生理盐水培养出来的菌落数; N_f 为实验未经处理的菌落数。暗反应除去光照的条件外, 其他的操作步骤与上述过程相同。以培养基作为对照组实验, 整个实验过程均在无菌操作台中进行。

2 结果与分析

2.1 形貌分析

图 2 为样品的数码照片和扫描电镜图。从图 2a 和图 2b 可以看出, CN-S-25 负载前后, 原纸和复合

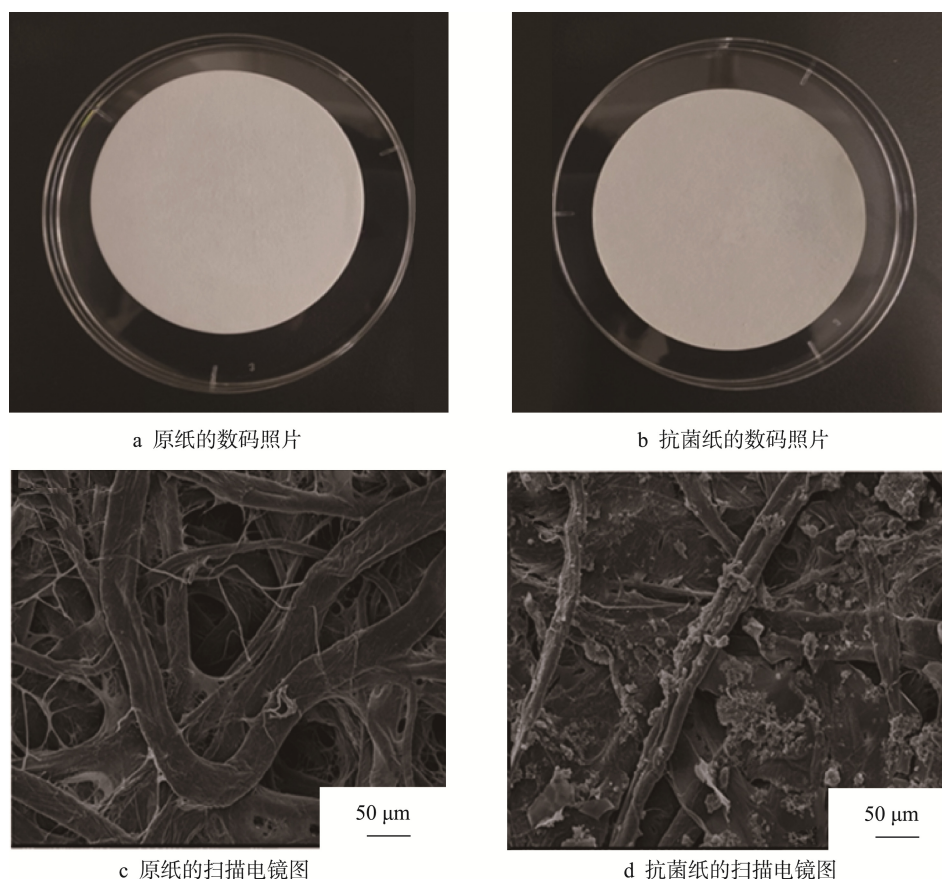


图 2 原纸和抗菌纸的数码照片和扫描电镜图

Fig.2 Digital and SEM images of base paper and antibacterial paper

抗菌纸的颜色变化不明显。从图 2c 中可以看出,原始滤纸是由管状纤维在重力的作用下沉积形成的,这些纤维素纤维结合形成纤维网络^[10]。滤纸表面粗糙多孔,可以看到明显的粗糙的带状纤维结构,较多孔隙存在于滤纸表面^[11]。从图 2d 中可以观察得到,在使用 TMC 和 MPD 作为助剂负载 $g-C_3N_4$ 后,滤纸表面被一层薄膜覆盖,滤纸变得更加平整,且孔洞已经被填充。同时也可以发现, $g-C_3N_4$ 均匀地分布在滤纸的表面。

2.2 纸张物理性能

表 1 为样品的厚度定量和紧度数据。从表 1 中可以看出,滤纸原纸的平均厚度为 $(186.3 \pm 4.9) \mu\text{m}$,抗菌纸的平均厚度为 $(207.6 \pm 3.0) \mu\text{m}$,厚度的增加是由于 $g-C_3N_4$ 的负载。同时也可以发现,样品的厚度误差减小,这说明经过界面聚合处理,滤纸的平整度增加。滤纸原纸的定量为 $(84.708 \pm 0.794) \text{g/m}^2$,抗菌纸的定量为 $(91.206 \pm 1.873) \text{g/m}^2$,滤纸定量的增加是由于负载了 $g-C_3N_4$ 。滤纸原纸的紧度为 $(0.454 \pm 0.008) \text{g/cm}^3$,抗菌纸的紧度为 $(0.439 \pm 0.002) \text{g/cm}^3$ 。当负载 $g-C_3N_4$ 后,滤纸的紧度下降的原因可能是因为 $g-C_3N_4$ 的密度较低。

表 1 样品纸张物理性能分析

Tab.1 Analysis on physical properties of paper sample

样品	厚度/ μm	质量/g	定量/ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	紧度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
原纸	186.3 ± 4.9	0.323 ± 0.004	84.708 ± 0.794	0.454 ± 0.008
抗菌纸	207.6 ± 3.0	0.351 ± 0.007	91.206 ± 1.873	0.439 ± 0.002

2.3 傅里叶红外光谱 (FTIR)

图 3 为样品的红外光谱图。从图 3 中可以看出,经过界面聚合工艺处理的抗菌纸在 812 cm^{-1} 出现了属于 $g-C_3N_4$ 的 3-s-三嗪结构特征峰,表明 $g-C_3N_4$ 被成功的引入到滤纸的表面。原始 $g-C_3N_4$ 的 3-s-三

嗪结构特征峰的峰位置位于 810 cm^{-1} 处^[12],3-s-三嗪结构的峰位置的偏移可能是由于 3-s-三嗪结构与膜中的羟基等发生强氢键作用所导致的^[13]。滤纸原纸在 1642 cm^{-1} 处的峰归属于 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰。当经过 MPD 和 TMC 的界面聚合处理后,在界面聚合负载 $g-C_3N_4$ 的抗菌纸在 1642 cm^{-1} 和 1528 cm^{-1} 处出现了属于 $\text{C}=\text{O}$ (酰胺 I) 和 $\text{N}-\text{H}$ (酰胺 II) 的变形振动吸收峰,表明在滤纸的表面形成一层聚酰胺皮层。据相关文献报道,聚酰胺皮层的形成可以提高膜的渗透通量和截留率,增加膜的抗生物污染性^[14]。其中,界面聚合 $g-C_3N_4$ 的抗菌纸在 1642 cm^{-1} 处峰强的增加,这可能是界面聚合负载 $g-C_3N_4$ 的抗菌纸中甲酰胺基团中 $\text{C}=\text{O}$ 与原纸中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰叠加所导致的^[15]。以上结果均表明经过界面聚合处理, $g-C_3N_4$ 被成功地负载到原纸表面。

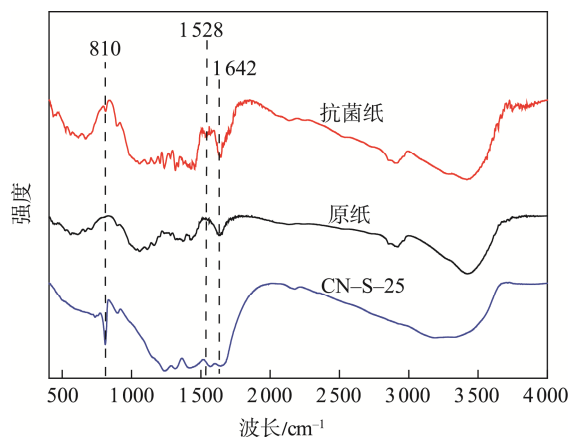


图 3 CN-S-25、原纸、抗菌纸的红外光谱分析

Fig.3 FTIR images of CN-S-25, base paper and antibacterial paper

2.4 水接触角分析 (WCA)

利用静态接触角测量仪对滤纸进行亲疏水测量,结果如图 4 所示。可以发现,当在滤纸原纸上滴入水

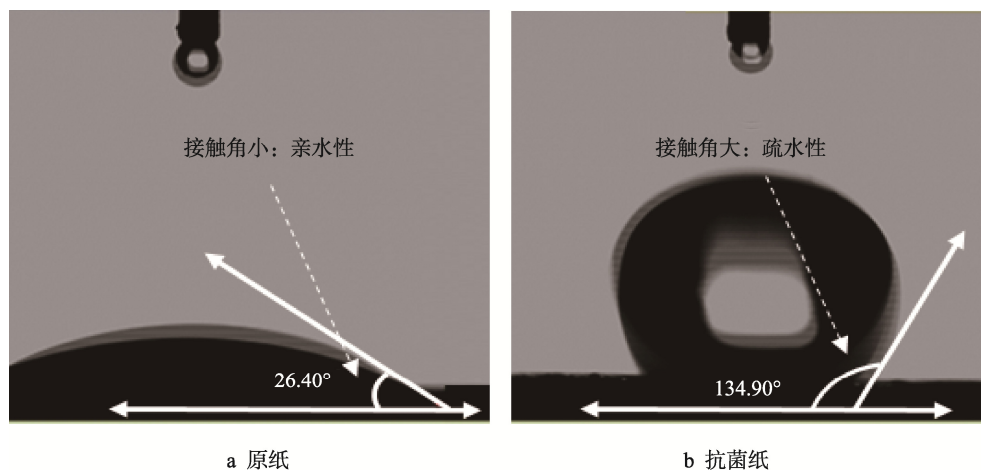


图 4 原纸和抗菌纸的水接触角

Fig.4 WCA of base paper and antibacterial paper

滴时,水滴与滤纸的接触角为 $(26.4\pm 1.2)^{\circ}$,且水滴立即被吸收,这说明滤纸原纸具有良好的亲水性。这是由于滤纸是由天然纤维组成,所以其表现出良好的亲水性^[16]。当在界面聚合负载g-C₃N₄的抗菌纸上滴入水滴时,水滴与界面聚合负载g-C₃N₄滤纸的接触角为 $(134.9\pm 0.9)^{\circ}$ 。这表明经过MPD和TMC的交联反应和负载致密的g-C₃N₄层后,抗菌纸的水接触角提高,疏水性增强^[17]。

2.5 热重分析(TGA)

图5为原纸和界面聚合g-C₃N₄抗菌纸的热重(TGA)和微分热重(DTG)曲线。由图5a可知,原纸和抗菌纸在180℃前有轻微的质量损失,这是由于原纸吸附空气中的水分子解吸附造成的^[16]。原纸的初始分解温度为200℃,而抗菌纸的初始分解温度为300℃。抗菌纸比原纸的初始分解温度高了100℃,这主要归因于抗菌纸表面负载的g-C₃N₄具有较高的热稳定。同时,抗菌纸相对原纸的残炭率有明显提高,表明g-C₃N₄负载的抗菌纸具有更好的热稳定性。从图5b的DTG曲线可以看出,原纸和抗菌纸的最大主要热分解温度没有明显的改变,这主要是由所有样品的主要成分纤维素分解温度决定的^[18-19]。另外,抗菌纸的DTG曲线上出现了新的位于613℃的峰,对应g-C₃N₄的热分解温度^[18]。

2.6 抗菌性分析

图6为样品对*E.coli*和*S.aureus*的抗菌性分析。图6a和图6b分别为不同样品在可见光光照条件下和

暗场条件下对*E.coli*的抗菌性分析。从图6a中可以看出,在可见光照射下,负载g-C₃N₄的抗菌纸展现出良好的抗菌性,在25 min内大肠杆菌的杀灭率达100%,而原纸在30 min内只表现出14%的杀灭率。在黑暗条件下,所有样品的对大肠杆菌的杀灭率均有所下降,原纸表现出比空白对照组更高的抗菌率,这可能是由于滤纸对大肠杆菌的吸附导致的。同时,也可以看出,负载g-C₃N₄的抗菌纸的抗菌效果明显下降,这说明抗菌纸的抗菌性主要源于负载其表面的g-C₃N₄的光催化杀菌作用。光催化产生的活性氧物种(ROS)可以作为强氧化剂来灭活水中的细菌^[20-21]。在光照的条件下,g-C₃N₄可以产生 $\cdot\text{OH}$ 、 h^{+} 、 $\cdot\text{O}_2^{-}$ 、 e^{-} 等具有强氧化还原性的物质,这些物质可以表现出较强的杀菌效果^[22-23]。图6c和图6d分别为样品在光照和暗场条件下对*S.aureus*的抗菌性分析。从图6c中可以观察到,在经过30 min的光照后,g-C₃N₄光催化型包装纸对金黄色葡萄球菌的杀灭率达到100%,然而原纸和空白对照组表现出较低的抗菌效果,在30 min时杀灭率分别仅有13%和6%。在黑暗的条件下,所有样品均表现出较差的抗菌效果,这是由于在黑暗的条件下g-C₃N₄无法产生 $\cdot\text{OH}$ 、 h^{+} 、 $\cdot\text{O}_2^{-}$ 、 e^{-} 等强氧化还原性的物质,从而表现出较差的抗菌性能。图6e和图6f从左至右分别为光照30 min后,在恒温培养箱培养24 h后空白对照组、原纸和抗菌纸的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌在培养基上生长照片。可以看出,空白对照组和原纸均没有表现出抗菌性,而g-C₃N₄光催化型包装纸呈现出良好的广谱抗菌性。

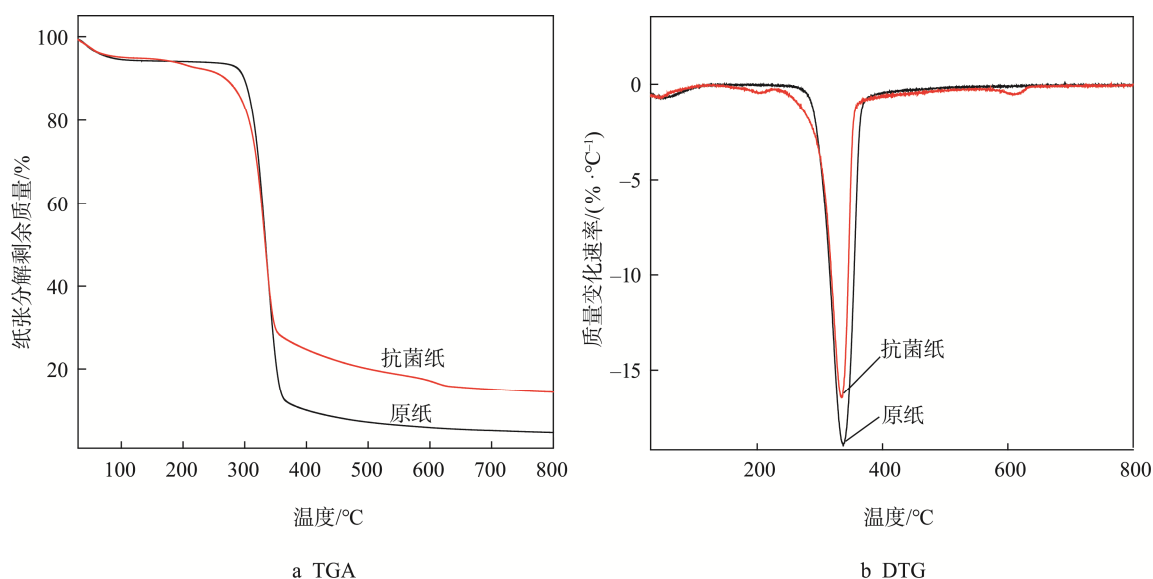


图5 原纸和抗菌纸的TGA和DTG曲线

Fig.5 TGA and DTG curves of base paper and antibacterial paper

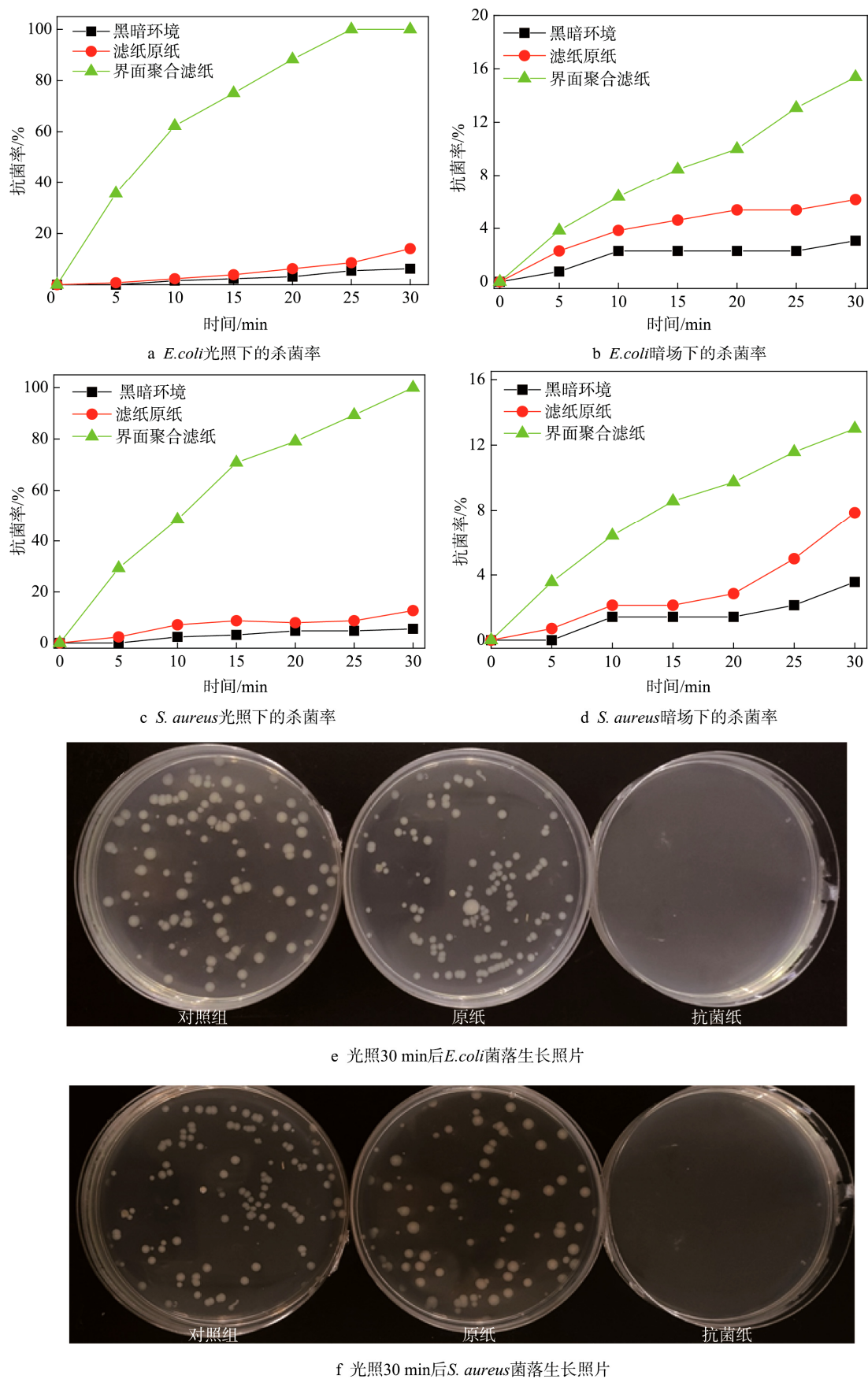


图6 原纸和抗菌纸的细菌死亡率随接触时间的变化

Fig.6 Change of bacteria mortality of base paper and antibacterial paper with different contact time

注: 膜面菌落接种量为 1×10^3 CFU/mL。

3 结语

以尿素和硫脲为前驱体,通过热聚合辅助水蒸气活化合成出高效光催化活性的S掺杂 $g-C_3N_4$,经界面聚合后制备出 $g-C_3N_4$ 光催化型抗菌包装纸。结果表明,致密的 $g-C_3N_4$ 层有效提高了抗菌纸的物理特性,增强了抗菌纸的热稳定性和疏水性。抗菌包装纸在可见光下对大肠杆菌和金黄葡萄球菌的杀灭率均达100%,展现出良好的广谱抗菌性。样品在暗场条件下较弱的抗菌性验证了复合材料的抗菌性源于 $g-C_3N_4$ 光催化形成的强氧化性。综上所述, $g-C_3N_4$ 复合包装纸将在绿色抗菌包装领域具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] KANWAL A, ZHANG Min, SHARAF F, et al. Polymer Pollution and Its Solutions with Special Emphasis on Poly (Butylene Adipate Terephthalate (PBAT))[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79: 9303-9330.
- [2] 袁麟, 钱学仁. 国内外抗菌纸的研发现状与发展趋势[J]. 中国造纸, 2013, 32(2): 56-60.
YUAN Lin, QIAN Xue-ren. Research & Development Situation and Trend of Antibacterial Paper at Home and Abroad[J]. China Pulp & Paper, 2013, 32(2): 56-60.
- [3] 汪子翔, 张坤, 卫金皓, 等. 抗菌材料及抗菌剂的研究现状及前景展望[J]. 橡塑技术与装备, 2021, 47(12): 22-29.
WANG Zi-xiang, ZHANG Kun, WEI Jin-hao, et al. The Present Situation and Prospect of Antibacterial Materials and Antimicrobial Agents[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2021, 47(12): 22-29.
- [4] 郭梦雅, 鲁鹏, 吴敏. 纳米氧化锌在抗菌食品包装材料中的应用[J]. 包装工程, 2018, 39(15): 65-75.
GUO Meng-ya, LU Peng, WU Min. Application of Zinc Oxide Nanoparticles in Antibacterial Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(15): 65-75.
- [5] JEON J P, KWEON D H, JANG B J, et al. Enhancing the Photocatalytic Activity of TiO_2 Catalysts. Advanced Sustainable Systems[J]. 2020, 4: 2000197.
- [6] ZHANG Su-shu, OU Xiao-yu, XIANG Qian, et al. Research Progress in Metal Sulfides for Photocatalysis: From Activity to Stability[J]. Chemosphere, 2022, 303: 135085.
- [7] BHATT M D, LEE J S. Nanomaterials for Photocatalytic Hydrogen Production: From Theoretical Perspectives[J]. RSC Advances, 2017, 7(55): 34875-34885.
- [8] WANG Li-yan, WANG Ke-han, HE Ting, et al. Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalytic Materials: Preparation Strategy and Application[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(43): 16048-16085.
- [9] KONG Xin-yue, LIU Xiang-mei, ZHENG Yu-feng, et al. Graphitic Carbon Nitride-based Materials for Photocatalytic Antibacterial Application[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2021, 145: 100610.
- [10] DU Bin, CHEN Feng, LUO Ru-bai, et al. Superhydrophobic Surfaces with pH-Induced Switchable Wettability for Oil-Water Separation[J]. ACS Omega, 2019, 4(15): 16508-16516.
- [11] WANG Yan-fen, LIU Yin, ZHANG Lei, et al. Facile Fabrication of A Low Adhesion, Stable and Superhydrophobic Filter Paper Modified with ZnO Microclusters[J]. Applied Surface Science, 2019, 496: 143-146.
- [12] XU Cheng-qun, ZHANG Wei-de, DEGUCHI K, et al. Construction of a Push-Pull System in $g-C_3N_4$ for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(26): 13299-13310.
- [13] 李伟静. 季铵化壳聚糖/ TiO_2 抗菌膜的制备及机械性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013: 5-10.
LI Wei-jing. Preparation and Mechanical Properties of Quaternized Chitosan/ TiO_2 Antibacterial Membrane[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013: 5-10.
- [14] FIROUZJAEI M D, PEJMAN M, GH M S, et al. Functionalized Polyamide Membranes Yield Suppression of Biofilm and Planktonic Bacteria While Retaining Flux and Selectivity[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 282: 119981.
- [15] 董晨曦. 抗生物污染芳香聚酰胺复合反渗透膜的制备及其性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2017: 6-12.
DONG Chen-xi. Preparation and Properties of Anti-Biological Pollution Aromatic Polyamide Composite Reverse Osmosis Membrane[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017: 6-12.
- [16] PRASAD V, JOSEPH M A, Sekar K. Investigation of Mechanical, Thermal and Water Absorption Properties of Flax Fibre Reinforced Epoxy Composite with Nano TiO_2 Addition[J]. Composites Part A: Applied Science

- and Manufacturing, 2018, 115: 360-370.
- [17] TRIVEDA J S, BERA P, BHALANI D V, et al. In Situ Amphiphilic Modification of Thin Film Composite Membrane for Application in Aqueous and Organic Solvents[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 626: 119-155.
- [18] MOHAMED M A, ZAIN M F M, JEFFERY M L, et al. Constructing Bio-Templated 3D Porous Microtubular C-Doped g-C₃N₄ with Tunable Band Structure and Enhanced Charge Carrier Separation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 236: 265-279.
- [19] WANG Wen-jun, MA Xiao-bin, JIANG Peng, et al. Characterization of Pectin from Grapefruit Peel: A Comparison of Ultrasound-Assisted and Conventional Heating Extractions[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 730-739.
- [20] XU Jing, HUANG Jin, WANG Zhou-ping, et al. Enhanced Visible-light Photocatalytic Degradation and Disinfection Performance of Oxidized Nanoporous g-C₃N₄ via Decoration with Graphene Oxide Quantum Dots[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(3): 474-484.
- [21] YAN Hui-jie, DENG Yan-chun, SHEN Min-hui, et al. Regulation the Reactive Oxygen Species on Conjugated Polymers for Highly Efficient Photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 314: 121488.
- [22] LIU Hai-ping, MA Shuang-long, SHAO Li, et al.. Defective Engineering in Graphitic Carbon Nitride Nano-sheet for Efficient Photocatalytic Pathogenic Bacteria Disinfection[J]. Applied Catalysis B: Environmental (an International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications), 2020: 118201.
- [23] LI Zi-zhen, MENG Xiang-chao, ZHANG Zi-sheng. Fabrication of Surface Hydroxyl Modified g-C₃N₄ with Enhanced Photocatalytic Oxidation Activity[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(15): 3979-3993.

责任编辑：曾钰婵