

石墨相氮化碳包覆中空碳及其氧气还原性能

宋诗竹, 李奇*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通
Email: *zhuiqiuzhizhuo@163.com

收稿日期: 2021年6月23日; 录用日期: 2021年7月21日; 发布日期: 2021年7月23日

摘要

以单氰胺为石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)前驱体, 中空碳纳米球(hollow carbon nanospheres, HCNs)为碳基底, 热解制备核壳状石墨相氮化碳包覆中空碳(HCNs@ $g-C_3N_4$)催化剂。通过扫描电镜、透射电镜、X射线衍射和红外吸收光谱对其形貌、结构、组成进行表征; 并通过电化学工作站对其在碱性电解质中的氧气还原(oxygen reduction reaction, ORR)性能进行测试。探究HCNs、 $g-C_3N_4$ 和HCNs@ $g-C_3N_4$ 复合材料的结构对ORR性能的影响。结果表明, 组成复合材料后, HCNs@ $g-C_3N_4$ 的ORR性能相比HCNs, 如半波电位提高了80 mV和循环稳定性保持最初电流的90%, 得到显著提高。

关键词

石墨相氮化碳, 中空碳, 氧气还原反应

Hollow Carbons Coated with Graphitic Carbon Nitride for Oxygen Reduction Reaction

Shizhu Song, Qi Li*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu
Email: *zhuiqiuzhizhuo@163.com

Received: Jun. 23rd, 2021; accepted: Jul. 21st, 2021; published: Jul. 23rd, 2021

Abstract

Cyanamide used as precursor of the graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$), hollow carbon nanospheres (HCNs) used as carbon support, core-shell HCNs@ $g-C_3N_4$ catalysts were synthesized via a pyrolysis

*通讯作者。

approach. The morphologies, structures, and compositions were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction and infrared spectra. The oxygen reduction reaction (ORR) performance was performed through electrochemical station in alkaline medium. The effect of structure on ORR performance of HCNs, g-C₃N₄, and HCNs@g-C₃N₄ composites were studied. It was found that HCNs@g-C₃N₄ composites show greatly significant ORR performances compared to HCNs, such as improving half-wave potential (80 mV) and maintaining long-term durability (90% relative to initial current).

Keywords

Graphite Phase Carbon Nitride, Hollow Carbon, Oxygen Reduction Reaction

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

为了缓解环境污染、能源短缺等问题, 清洁能源的探究使用和转换储存技术有待进一步研究[1] [2]。燃料电池可以将化学能直接转换成电能储存备用, 是一种高效、环境友好的能源转化器件[3] [4]。但是, 其阴极的氧气还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)动力学进程缓慢, 极大地限制了燃料电池的整体效率。因此, 制备具有高氧气还原活性和高稳定性的阴极 ORR 催化剂至关重要[5]。目前, 碳基材料因其良好的导电性、大的比表面积、廉价易得等优点引起广泛研究[6] [7]。石墨相氮化碳具有类似于石墨的层状稳定结构, 成本低、操作简单, 但由于其属于半导体材料、导电率较差, 限制了其在电催化氧气还原方面的实际应用[8] [9] [10]。为了解决石墨相氮化碳存在的问题, 目前主要的解决方法是将石墨相氮化碳负载在导电基底上以提高其氧气还原性能[11] [12] [13] [14]。Yang 等人[15]制备了石墨烯基氮化碳纳米片, 该复合材料表现出高氮含量、高表面积和增强的导电性。使其作为 ORR 无金属催化剂时, 展现出优异的电催化活性、良好的耐久性和高选择性。Sarkar 等人[16]合成的 Cu-g-C₃N₄ 材料在碱性介质中对 ORR 表现出高甲醇耐受性、长期稳定性。Park 等人[17]制备了石墨氮化碳-碳纳米纤维(g-C₃N₄-CNF), 该催化剂对氧气还原反应和氧气析出反应显示出高的催化活性, 可作为良好的双功能催化剂。上述学者提出的方法提高了 g-C₃N₄ 的氧气还原性能, 但是仍然存在一些问题: 在严苛环境下活性容易退化和遭受腐蚀、碳纳米纤维等材料的制备成本较高等。因此, 制备一种导电性能好、化学性质稳定、成本低廉的石墨相氮化碳催化剂仍然是一种挑战。

本文通过模板法将石墨相氮化碳(g-C₃N₄)的前驱体单氰胺负载在中空碳模板(hollow carbon nanospheres, HCNs)的表面, 经可控热解后, 获得石墨相氮化碳包覆中空碳(HCNs@g-C₃N₄)复合催化剂。通过扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射、红外吸收光谱对催化剂进行了一系列的形貌、结构和成分表征, 并通过电化学测试研究了 HCNs、g-C₃N₄ 和 HCNs@g-C₃N₄ 的 ORR 性能。结果表明, 组成复合材料后, ORR 性能得到显著提高。

2. 实验部分

2.1. 试剂

硫脲(CH₄N₂S, >99.0%)、单氰胺(CH₂N₂, 50%水溶液, 含 0.1%甲酸稳定剂)、吡咯(C₄H₅N, CP)、苯

乙烯(C_8H_8 , >99.5%)和十二烷基硫酸钠(SDS, >99.0%)购自阿拉丁化学有限公司。吡咯和苯乙烯单体在使用前进行减压蒸馏。碳酸钠(Na_2CO_3 , >98.0%)、过硫酸钾($K_2S_2O_8$, >99.0%)、过硫酸钠($(NH_4)_2S_2O_8$, >98.0%)购自国药化学股份有限公司。氢氧化钾(KOH, >95.0%)、乙醇(C_2H_5OH)。除了吡咯和苯乙烯之外, 所有化学品和试剂在使用前都没有进一步纯化。

2.2. 实验过程

2.2.1. 中空碳纳米球的制备

聚苯乙烯纳米微球: 根据以前报道的方法[18]: 将无水碳酸钠(0.1 g, 0.94 mmol)和十二烷基硫酸钠(0.2 g, 0.69 mmol)溶解在 300 mL 蒸馏水中, 然后转移到圆底烧瓶中, N_2 鼓气 30 分钟。随后, 快速加入苯乙烯(30 mL), 在 60°C 下强烈搅拌 30 分钟。最后, 将 $K_2S_2O_8$ 水溶液(10 mL, 1 mmol)倒入上述反应体系中, 加热至 75°C, 并保持 20 小时。冷却至室温后, 用蒸馏水以 12,000 rpm/min 的速度离心产物 20 分钟数次。将获得的聚苯乙烯纳米微球再次分散在 100 mL 蒸馏水中, 称之为聚苯乙烯母液(polystyrene, PS 母液)。

中空碳纳米球: 将 PS 母液(2 mL)分散到含有 100 mL 去离子水的烧杯中, 在搅拌下向上述体系中加入 0.1 mL 吡咯单体, 随后逐滴加入过硫酸钾溶液(20 mL, 20 mmol)进行聚合反应。聚合四小时后, 过滤混合物并用去离子水和乙醇洗涤数次。将固体产物在 60°C 的真空烘箱中干燥一整夜, 再将其置于管式炉中以 5°C/min 的加热速率从 20°C 升温至 850°C, 在此温度下热解两小时后自然冷却至室温, 获得产物记为中空碳纳米球。

中空碳纳米球的酸化: 取 200 mg 的中空碳球, 置于 25 mL 空烧杯中, 加入 5 mL 浓 H_2SO_4 , 再缓慢加入 10 mL 浓 HNO_3 , 室温搅拌 48 小时后, 加水稀释、抽滤, 得到的产物在 60°C 下真空干燥一整夜, 最终产物记为 HCNs。

2.2.2. 石墨相氮化碳的制备

将适量硫脲置于管式炉内, 以 3°C/min 的加热速率从 20°C 升温至 550°C, 在此温度下保温两小时后自然冷却至室温, 得到的产物记为 g- C_3N_4 。

2.2.3. 石墨相氮化碳包覆中空碳的制备

HCNs@g- C_3N_4 的制备: 称取 10 mg 酸化后的 HCNs, 加入 5 mL 小烧杯中, 同时放入搅拌子。加入 1 mL 去离子水, 超声分散均匀。取 400 mg 单氰胺(50%水溶液, 含 0.1%甲酸稳定剂), 并依据乙醇: 水为 3:1 的比例将其稀释溶解, 分两次加入小烧杯, 搅拌直至液体挥发尽。将固体样品在 70°C 下真空干燥一夜, 干燥后的固体样品放置于管式炉中, 以 3°C/min 的加热速率从 20°C 升温至 550°C, 保温两小时后自然冷却至室温, 即可获得 HCNs@g- C_3N_4 复合催化剂。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂形貌表征及结构分析

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)是一种对微区形貌进行高分辨的分析手段。如图 1(a)所示为 g- C_3N_4 的扫描电镜图片, 其表现出大量石墨状片层结构堆积聚集的形貌特征, 不过相互之间聚集较为松散。如图 1(b)是对 HCNs 的形貌进行了表征, 观察到通过乳液聚合合成的 HCNs 具有良好的分散状态, 表面光滑, 粒径尺寸保持在 200 ± 10 nm。图 1(c)、图 1(d)是 HCNs@g- C_3N_4 复合物的扫描电镜图片, 小球的表面较为粗糙, 从断面可以观察到球壳具备了一定的厚度, 表明经过高温热解后得到的 g- C_3N_4 包覆了一定量在球壳的表面。

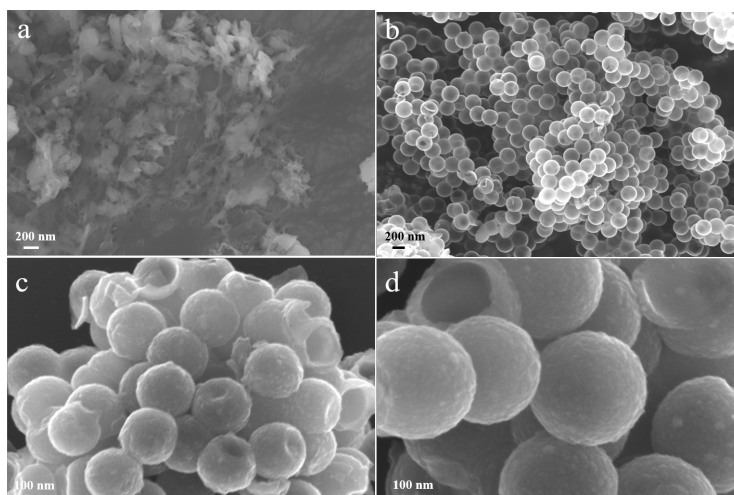


Figure 1. SEM image of g-C₃N₄ (a), HCNs (b), HCNs@g-C₃N₄ (c) (d)
图 1. g-C₃N₄ (a), HCNs (b), HCNs@g-C₃N₄ (c) (d)的扫描电镜图像

透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)是使用电子来展示物件的内部或表面的技术设备。如图 2(a)所示为 g-C₃N₄ 的 TEM 图片,进一步表明我们制备的 g-C₃N₄ 是具有高纵横比的纳米薄片,体现出良好的分散性。图 2(b)所示为具有明显核壳状结构的 HCNs,该结构使其具有高比表面积和高体积比。图 2(c)是 HCNs@g-C₃N₄ 复合物的 TEM 图片,在 550℃ 高温热解条件下将单氰胺转化成 g-C₃N₄ 负载在中空碳表面。从图中可以观察到球壳的厚度明显变大,表面有隐约分层并且较为粗糙,负载厚度达到 10 ± 2 nm,说明 g-C₃N₄ 成功的负载在氮掺杂中空碳基底表面。选取 2(d)图中的 HCNs@g-C₃N₄ 复合碳球对其进行元素映射,2(e)、2(f)显示碳、氮均匀分散在整个中空碳球壳表面。从而可以分析得出,复合物整体呈现良好的包覆状态,中空碳表面的氮掺杂含量明显增加。此外,这种独特的核壳结构有利于 O₂ 进入催化剂表面,能够在氧气还原过程中促进电子的快速扩散。

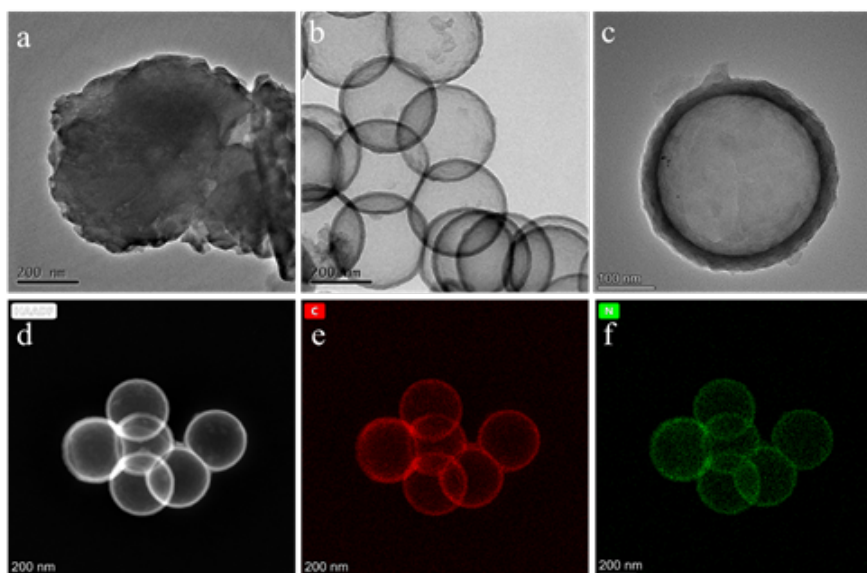


Figure 2. TEM image of g-C₃N₄ (a), HCNs (b), HCNs@g-C₃N₄ (c); Element mapping representation of HCNs@g-C₃N₄ (d) (e) (f)

图 2. g-C₃N₄ (a), HCNs (b), HCNs@g-C₃N₄ (c)的透射电镜图像; HCNs@g-C₃N₄ (d) (e) (f)的元素映射图像

我们进一步通过 X-射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)对样品的微观结构进行表征分析。如图 3 所示为硫脲经过高温热解形成的 $g-C_3N_4$ 的 XRD 图, 其只显示了碳的衍射峰位, 在 27.3° 处的强峰对应的是 $g-C_3N_4$ 的(002)晶面, 13.1° 的弱峰对应 $g-C_3N_4$ 的(100)晶面(JCP-DS 87-1526) [19], 该衍射峰是由于具有芳环结构的单元层间堆积形成。图中没有显示出其他杂质峰, 说明材料的纯度较高。HCNs 的 XRD 图在 24.7° 处出现强峰, 在 44° 左右出现弱峰, 属于具有一定结晶度的无定形碳(002)和(100)晶面。两种单一样品复合之后的 XRD 衍射图显示, $HCNs@g-C_3N_4$ 整体的峰位置与 HCNs 的衍射峰位置大致相似, 表明 $g-C_3N_4$ 的包覆没有明显改变 HCNs 的理论结构, 但是通过复合反应提高了其表面的石墨化程度, 对改善 HCNs 的电催化稳定性产生了潜在的效用。

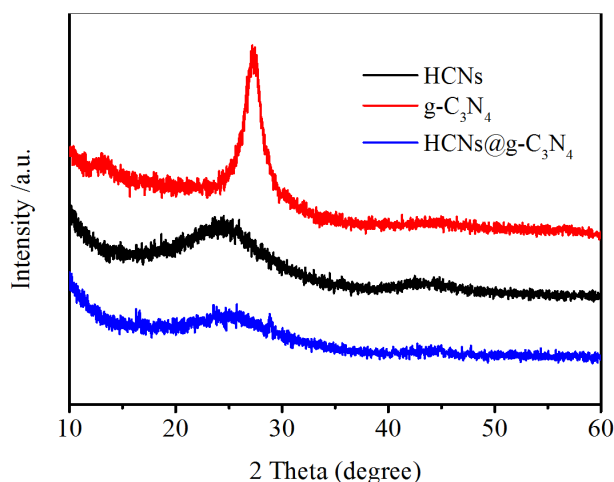


Figure 3. XRD image of HCNs, $g-C_3N_4$, $HCNs@g-C_3N_4$

图 3. HCNs, $g-C_3N_4$, $HCNs@g-C_3N_4$ 的 X-射线衍射图像

利用红外吸收光谱仪(infrared absorption spectrum, IR)对样品的结构进行分析。图 4 所示为 HCNs、 $g-C_3N_4$ 、 $HCNs@g-C_3N_4$ 的红外光谱图。 810.2 cm^{-1} 处对应的是噁环单元弯曲振动峰, 在 $1200\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 之间显示的峰对应的是 $g-C_3N_4$ 中的 C-N 和 C=N 的振动伸缩峰, 则进一步证明合成的材料为石墨相氮化碳[20]。在图示中, 可以明显的观察到 HCNs 的氮掺杂程度要低于 $g-C_3N_4$, 与 XRD 图谱中的信息相吻合。将两种材料复合之后, 碳氮键对应的峰位表明复合物的氮掺杂水平得到了一定的提升。

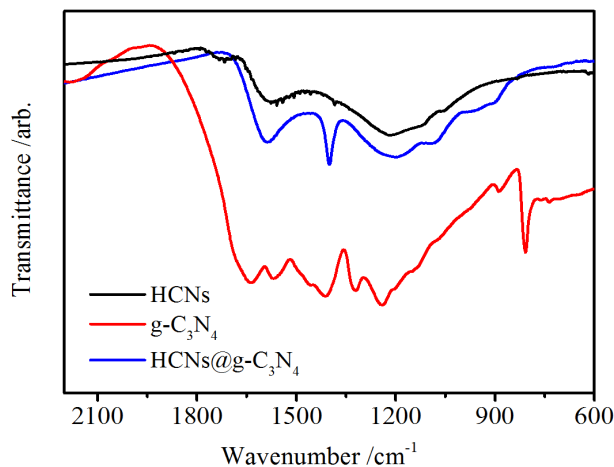


Figure 4. IR image of HCNs, $g-C_3N_4$, $HCNs@g-C_3N_4$

图 4. HCNs, $g-C_3N_4$, $HCNs@g-C_3N_4$ 的红外光谱图像

3.2. 材料的电催化性能

在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 碱性电解液中, 采用三电极体系, 在电压区间 0.1 V 到 1.2 V (vs. RHE) 上对材料的 ORR 电催化性能进行测试。在测试前通氧半小时, 保持电解液内的氧气饱和。

HCNs、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ 样品在扫描速率为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线(CV)如下图 5(a)所示。从图中可以很明显的观察到阴极氧气还原峰, 表明三种样品都有一定的氧气还原活性。但是 $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ 复合物的阴极峰电流密度更大, 电位更正。测试表明, $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ 复合物表现出最好的 ORR 催化活性。

利用旋转圆盘电极对样品的 ORR 催化活性进行评价。HCNs@ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在不同转速下的线性扫描伏安曲线(LSV)如图 5(b)所示, 从圆盘电极收集的响应电流随着转速的增加而增加, 表明 $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ 具有优异的电子传输能力。HCNs、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ 在 1600 rpm 下的 LSV 曲线如图 5(c)所示, 在电流密度为 $-0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ 复合物的起始电位(1.087 V)比 HCNs (0.770 V)、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.777 V) 表现的更正。同样的, $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ 复合物的半波电位也相比于单一样品更正。很显然, $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ 复合物在 0.3 V 时的极限电流密度($3.286 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)也远高于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($1.957 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)、HCNs ($2.424 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)。这主要是因为两种材料复合之后形成的特殊核壳结构使得其比表面积和导电率增大, 有利于相表面的物质传输和电子转移, 使得 ORR 性能得到有效提升。

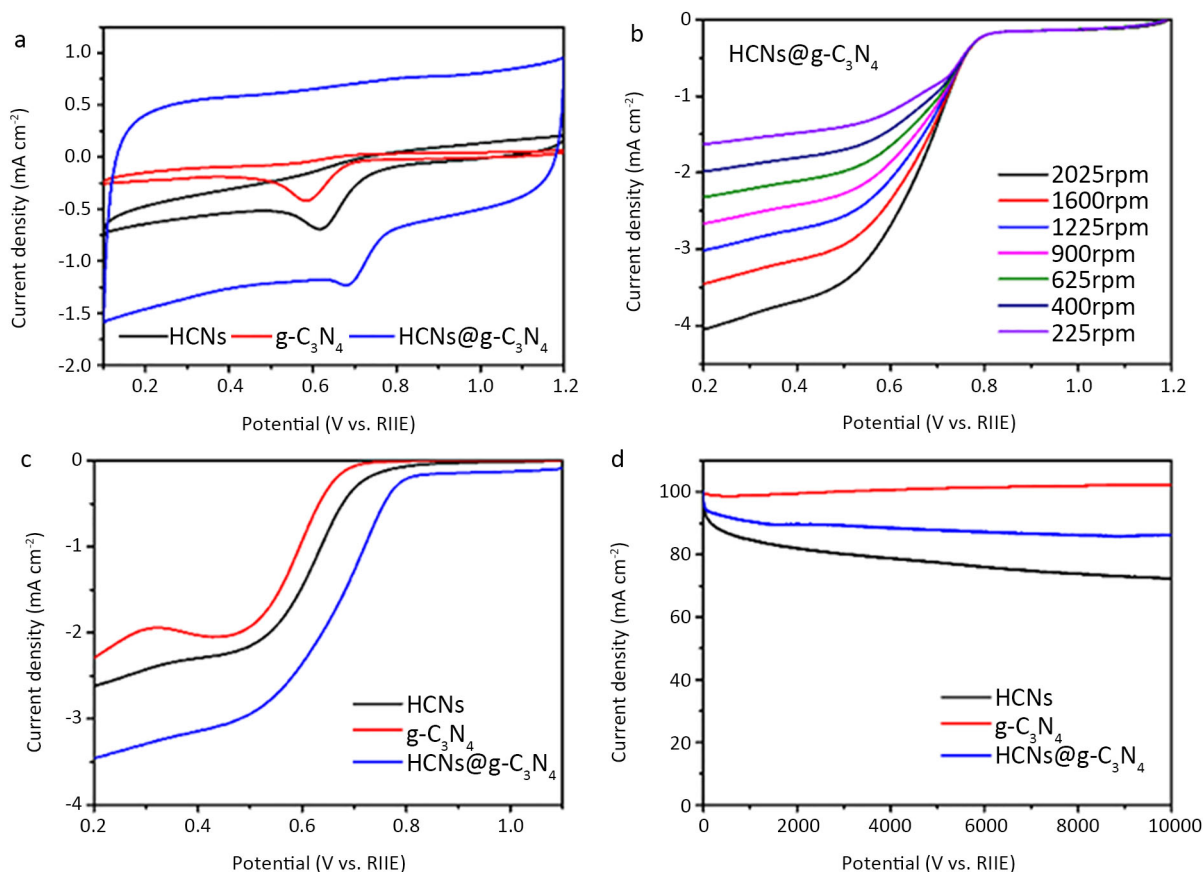


Figure 5. (a) CV curves of HCNs, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ at the scanning rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) LSV curves of $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ at different rotating speeds; (c) LSV curve of HCNs, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ at 1600 rpm ; (d) I-T curve of HCNs, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$

图 5. (a) HCNs, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ 在 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率下的 CV 曲线; (b) $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ 在不同转速下的 LSV 曲线; (c) HCNs, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ 在 1600 rpm 下的 LSV 曲线; (d) HCNs, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{HCNs@g-C}_3\text{N}_4$ 的 I-T 曲线

采用 10,000 s 恒电位测试, 进一步评价样品的电催化稳定性能, I-T 曲线如图 5(d)所示。其中 g-C₃N₄ 表现出的循环稳定性最好, 在 10,000 s 后电流密度达到 102.3%, 得益于类石墨的片层状稳定结构, 而 HCNs 的电流密度仅仅是原来的 72.3 %。将两种材料复合之后, 在 ORR 催化性能大幅度提升的基础上, 也使得稳定性达到了良好的综合, 保持了原有电流密度的 86.2%。在恒电位测试中, 复合物的催化活性损失的较轻微, 表明 HCNs@g-C₃N₄ 复合物催化剂上的活性位点在碱性介质中较为稳定。

4. 结论

本文的创新在于将 g-C₃N₄ 包覆在导电基底中空碳表面。g-C₃N₄ 的含氮量高, 对 O₂ 的吸附活化性能较好。HCNs@g-C₃N₄ 复合催化剂的制备克服了其导电性能不好的缺点。另外, HCNs@g-C₃N₄ 独特的三维核壳状结构, 综合了两相的优点, 表现出良好的 ORR 催化活性及稳定性。在后续的工作中, 我们可以进一步在此复合催化剂表面负载金属或者非金属纳米粒子, 为制备更加优异的 ORR 催化剂提供了坚实的基础。

基金项目

这项工作受江苏省高等学校自然科学研究面上项目(20KJB430046)和南通大学科研启动金(03083030)支持。

参考文献

- [1] 罗迎新, 李翔, 张博稳, 等. 铁氮掺杂石墨烯的制备及其氧还原性能研究[J]. 现代化工, 2021, 41(7): 128-132.
- [2] 李彦娟, 王敏, 刘飒, 高京夏, 杨舜, 刘子豪, 赖小勇, 闫霄. 用于氧还原反应的氮掺杂空心多孔碳球封装的过渡金属氮化物的制备和性能[J]. 中国有色金属学会会刊, 2021, 31(5): 1427-1438.
- [3] 于相国, 杨笑笑, 陈华锭, 等. 铁基氧电极催化剂研究进展[J]. 有色金属材料与工程, 2021, 42(2): 40-47.
- [4] 牛赞尧. NiCo 双金属磷化物纳米片的制备及其电催化性能[J]. 化工设计通讯, 2021, 47(4): 37-38.
- [5] 吴雷, 彭彝, 周军, 等. 碳基非贵金属电催化剂研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(23): 23009-23019.
- [6] Yi, J., Liao, K.M., Zhang, C.F., *et al.* (2015) Facile *in Situ* Preparation of Graphitic-C₃N₄@carbon Paper as an Efficient Metal-Free Cathode for Nonaqueous Li-O₂ Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 10823-10827. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01727>
- [7] 龙雪颖. 掺杂型碳基氧还原催化剂的制备及其催化性能[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安科技大学, 2020.
- [8] 刘志刚, 李家宝, 杨剑, 等. 新型石墨化氮化碳/锡/氮掺杂碳复合物的制备及储钠性能(英文) [J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(2): 633-642.
- [9] 张旭, 杨绍斌. 磷掺杂石墨相氮化碳的制备及其在锂硫电池中的应用[J]. 复合材料学报, 2021, 38(5): 1558-1566.
- [10] 王潇. 基于石墨相氮化碳合成氮掺杂碳材料及其储锂性能研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津理工大学, 2020.
- [11] Xu, J.Y. and Bin, L. (2020) Intrinsic Properties of Nitrogen-Rich Carbon Nitride for Oxygen Reduction Reaction. *Applied Surface Science*, **500**, 144020. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144020>
- [12] Jin, J.Y., Wu, H.M., Wang, S.F., *et al.* (2017) Heteroatoms Doped C₃N₄ as High Performance Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 20579-20588. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.122>
- [13] Tong, Z.W., Yang, D., Zhao, X.Y., *et al.* (2018) Bio-Inspired Synthesis of Three-Dimensional Porous g-C₃N₄@carbon Microflowers with Enhanced Oxygen Evolution Reactivity. *Chemical Engineering Journal*, **337**, 312-321. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.064>
- [14] Ma, T.f., Bai, J., Liang, H.O., *et al.* (2016) An Efficient Method for Assembling Layered g-C₃N₄ Nanosheets Grow on 1D Pore Channels Carbon Fibers as a Composite Photocatalyst by Ultrasound-Assisted Exfoliation and Hydrothermal Method. *Vacuum*, **134**, 130-135. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.10.013>
- [15] Yang, S.B., Feng, X.L., Wang, X.C., *et al.* (2011) Graphene-Based Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 7132-7135. <https://doi.org/10.1002/anie.201101287>

- [16] Sarkar, S., Sumukh, S.S., Roy, K., *et al.* (2020) Facile One Step Synthesis of Cu-g-C₃N₄ Electrocatalyst Realized Oxygen Reduction Reaction with Excellent Methanol Crossover Impact and Durability. *Journal of Colloid and Interface Science*, **558**, 182-189. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.107>
- [17] Park, J.E., Kim, M.J., Lim, M.S., *et al.* (2018) Graphitic Carbon Nitride-Carbon Nanofiber as Oxygen Catalyst in Anion-Exchange Membrane Water Electrolyzer and Rechargeable Metal-Air Cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, **237**, 140-148. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.073>
- [18] Qin, T., Zhao, J., Shi, R.W., *et al.* (2020) Ionic Liquid Derived Active Atomic Iron Sites Anchored on Hollow Carbon Nanospheres for Bifunctional Oxygen Electrocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, **399**, 125656. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125656>
- [19] 姜鹏程, 王周福, 王玺堂, 等. 不同气氛下类石墨相氮化碳的合成及热稳定性能[J]. 材料导报, 2021, 35(6): 6048-6053.
- [20] 白锁柱, 刘景海, 康大伟, 等. 固相法合成石墨相氮化碳材料及电化学储能研究[J]. 内蒙古民族大学学报(自然科学版), 2021, 36(1): 1-6.