

引用格式: 吴睿琦, 刘成宝, 陈丰, 等. CuS/MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 多相复合材料的合成及其电化学性能[J]. 材料工程, 2025, 53(11): 204-214.

WU Ruiqi, LIU Chengbao, CHEN Feng, et al. CuS/MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C multiphase composite preparation and its electrochemical properties[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(11): 204-214.

# CuS/MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 多相复合材料的合成及其电化学性能

CuS/MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C multiphase composite preparation and its electrochemical properties

吴睿琦<sup>1,2</sup>, 刘成宝<sup>1,2,3\*</sup>, 陈丰<sup>1,2,3</sup>, 邱永斌<sup>4</sup>, 孟宪荣<sup>5</sup>, 陈志刚<sup>1,2,3</sup>

(1 苏州科技大学 江苏省环境功能材料重点实验室, 江苏 苏州 215009;

2 苏州科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 苏州 215009;

3 苏州科技大学 江苏水处理技术与材料协同创新中心,

江苏 苏州 215009; 4 江苏省陶瓷研究所有限公司,

江苏 宜兴 214221; 5 苏州市环境科学

研究所, 江苏 苏州 215007)

WU Ruiqi<sup>1,2</sup>, LIU Chengbao<sup>1,2,3\*</sup>, CHEN Feng<sup>1,2,3</sup>, QIU Yongbin<sup>4</sup>,

MENG Xianrong<sup>5</sup>, CHEN Zhigang<sup>1,2,3</sup>

(1 Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, Jiangsu, China;

2 School of Materials Science and Engineering, Suzhou University of

Science and Technology, Suzhou 215009, Jiangsu, China; 3 Jiangsu

Collaborative Innovation Center of Technology and Material for

Water Treatment, Suzhou University of Science and Technology,

Suzhou 215009, Jiangsu, China; 4 Jiangsu Province Ceramics

Research Institute Co., Ltd., Yixing 214221, Jiangsu, China;

5 Suzhou Institute of Environmental Science,

Suzhou 215007, Jiangsu, China)

**摘要:** 本工作以香菇茎秆作为生物模板, 双氰胺作为氮化碳前驱体, 采用热聚合法制备出 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C。以五水硫酸铜 (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)、四水合钼酸铵 ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) 和硫脲 (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) 分别作为 Cu 源、Mo 源和 S 源, 通过一步水热法制备出 CuS/MoS<sub>2</sub> 不同质量比的两相复合材料。通过水热法将 CuS/MoS<sub>2</sub> 负载于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 表面, 成功制备 CuS/MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 多相复合电极材料, 对复合电极材料的相结构、微观形貌、孔结构及电容性能进行表征。结果表明: CuS/MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 复合电极材料纯度高, 结晶度良好, 多相界面匹配良好且表现为多孔结构。电化学性能测试中, 当 MoS<sub>2</sub> 和 CuS 的质量比为 1:2 时, CuS/MoS<sub>2</sub> 复合材料具有最佳的电化学性能, 在 1 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 比电容为 230 F·g<sup>-1</sup>。当 CuS/MoS<sub>2</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 的质量比为 1:1 时, CuS/MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 复合材料具有最佳的电化学性能, 比电容达 434.7 F·g<sup>-1</sup>, 且经 1000 次循环后比电容保持率为 89.2%。

**关键词:** 石墨相氮化碳; 生物质炭; 过渡金属硫化物; 复合材料; 超级电容性能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000204 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000204

**中图分类号:** TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)11-0204-11

**Abstract:** This study utilizes mushroom stalks as a biological template and melamine as a precursor for carbon nitride to synthesize g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C, *via* thermal polymerization method. Copper sulfate pentahydrate (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), ammonium molybdate tetrahydrate ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O), and thiourea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) are selected as the sources for Cu, Mo, and S, respectively. A two-step hydrothermal process is employed to

prepare CuS/MoS<sub>2</sub> composites with different mass ratios. Then CuS/MoS<sub>2</sub> is anchored on the surface of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C to obtain CuS/MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C composite electrode materials. The composite electrode materials are characterized by their phase structure, microstructure, pore structure, and capacitance performance. The results indicate that the CuS/MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C composite electrode materials exhibit high purity, good crystallinity, good phase contact interface, and abundant porous structure. In electrochemical performance testing, the CuS/MoS<sub>2</sub> composite material with a mass ratio of MoS<sub>2</sub> to CuS at 1:2 demonstrates optimal electrochemical performance, achieving a specific capacitance of 230 F·g<sup>-1</sup> at a current density of 1 A·g<sup>-1</sup>. When the mass ratio of CuS/MoS<sub>2</sub> to g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C is 1:1, the CuS/MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C composite material exhibits the best electrochemical performance, with a specific capacitance of 434.7 F·g<sup>-1</sup>. Moreover, after 1000 cycles, the capacitance retention rate is 89.2%, showing good stability.

**Key words:** graphitic carbon nitride; biomass-derived carbon; transition metal sulfide; composite material; supercapacitor performance

便携式技术的快速发展和工业革命推动了能源需求的增长。传统化石能源的大肆使用,造成了化石能源的短缺和环境污染的日益加剧<sup>[1-3]</sup>。目前存在着传统电容器、超级电容器、电池等多种储能装置<sup>[4]</sup>。其中超级电容器由于具有更快的充放电时间,更长的循环寿命和更大的能量密度等优点而备受关注<sup>[5-7]</sup>。电极材料作为影响超级电容器性能的最关键因素,对超级电容器的发展起着举足轻重的作用<sup>[8]</sup>。

在超级电容器电极材料中,金属硫化物因其高理论比电容和导电性而备受关注<sup>[9]</sup>。二硫化钼(2H-MoS<sub>2</sub>)是典型的二维过渡金属硫化物,由于其更高的本征快速离子电导率(优于氧化物)和更高的理论容量(优于石墨),受到越来越多的关注<sup>[10]</sup>。尽管如此,MoS<sub>2</sub>由于电导率低于石墨,循环稳定性差,能量密度低,限制了其在储能领域的进一步应用<sup>[11]</sup>。同时在金属硫族化合物中,CuS具有无毒、廉价和环境稳定的优点且具有良好的电化学性能,是超级电容器的理想候选材料。CuS的理论比容量约为 560 mAh·g<sup>-1</sup>。但是其存在稳定性较差的缺点。因此,如将二者进行结合,优势互补,可提高电极材料的综合电化学性能。为了进一步改善金属硫化物的电化学特性,研究人员选择将其与碳材料进行复合,表现出良好的导电性、比表面积、热稳定性和力学稳定性等<sup>[12]</sup>。Iqbal等<sup>[13]</sup>合成了用于超级电容器的氧化石墨烯基 Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米颗粒,其比电容为 2178.16 F·g<sup>-1</sup>,在三电极体系下,具有良好的能量密度(108.91 Wh·kg<sup>-1</sup>)和功率密度(978.92 W·kg<sup>-1</sup>)。与单独的 Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 相比,氧化石墨烯基 Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米材料也表现出更高的电极稳定性。Meng等<sup>[14]</sup>合成了纯相硫化钴和石墨烯/硫化钴的复合材料,并使用三电极系统进行了电化学测量。结果表明,石墨烯/硫化钴复合材料的电容值达到 435.7 F·g<sup>-1</sup>,高于纯相硫化钴的最大电容值 304.2 F·g<sup>-1</sup>。进一步测量发现,石墨烯/硫化钴复合材料的循环稳定性也好于纯相硫化钴。

石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)由于含氮量较高,可以提供更多活性位点<sup>[15-16]</sup>,以增强表面极性,改善电极润湿性,提高传质效率<sup>[17]</sup>,从而增强电极的电化学性能<sup>[18-19]</sup>。同时 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 还具有优异的机械强度和结构柔韧性<sup>[20]</sup>,有助于提高电极材料的稳定性。然而,纯相 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的表面积较小,润湿性差,电容值低至 29 F·g<sup>-1</sup><sup>[21-23]</sup>。香菇茎秆作为传递营养物质和水分的重要器官,其具有发达的孔隙结构,并且生物材料表面有大量的不均匀起伏结构,可作为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的微纳米反应器,为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的成核及晶体生长提供有利位点,并控制 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶体的尺寸,减少 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的团聚以降低其体相,从而获得性能和形貌较好的复合材料。

本工作选择香菇茎秆作为生物模板,双氰胺作为氮化碳前驱体,通过热聚合法制备 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 材料。以五水硫酸铜(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)、四水合钼酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)和硫脲(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)为原料制备 CuS/MoS<sub>2</sub> 两相复合材料,并通过水热法合成 CuS/MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 多相复合材料。该方法创新性地利用香菇茎秆独特结构抑制 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 团聚并优化形貌,同时通过 CuS/MoS<sub>2</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 的协同效应,融合高容量、快速离子传导、丰富活性位点与力学稳定性优势,分步合成策略显著提升电极的导电性、比电容及循环稳定性。结合不同的表征手段对材料的结构和形貌进行了分析,确定了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 和 CuS/MoS<sub>2</sub> 的最佳配比,同时探究了在三电极体系下电极材料的电化学性能,并深入分析讨论了复合材料的实际应用价值。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料及仪器

盐酸,分析纯,购自太仓市周氏化学品有限公司;无水乙醇,分析纯,购自江苏强盛功能化学股份有限公司;钼酸铵,纯度≥99%,购自上海市沃凯生物技术

有限公司;双氰胺、硫脲、五水硫酸铜,分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;实验用水均为去离子水。

## 1.2 材料制备

### 1.2.1 植物茎秆的预处理

将新鲜购买的香菇茎秆切成1 cm的小段,放入去离子水中洗涤干净后备用。用36%浓盐酸将75%的乙醇溶液pH调节至3~4,将洗净的茎秆浸泡在预配溶液中直至茎秆完全褪色。然后将茎秆取出并用去离子水反复洗涤直至pH恢复至中性,将茎秆放入通风橱中风干,收集备用。

### 1.2.2 $g-C_3N_4/C$ 的制备

以双氰胺为 $g-C_3N_4$ 前驱体,取上述预处理后的茎秆用BSA224S型电子天平称取1 g和相应质量的双氰胺溶解于50 mL去离子水中,在磁力搅拌器上搅拌30 min,将其转移至坩埚中放入水热箱中在80 °C下烘干,使双氰胺均匀重结晶在茎秆表面。然后放入VBF-1200X型马弗炉中以2 °C/min的升温速率从室温升至550 °C进行煅烧,并在550 °C下保温4 h后逐渐冷却至室温。将反应物充分研磨备用,即为 $g-C_3N_4/C$ 。其中,茎秆模板和双氰胺前驱体的质量比分别为1:1、1:2、1:2.5、1:3、1:4,所得产物分别命名为1 $g-C_3N_4/C$ 、2 $g-C_3N_4/C$ 、2.5 $g-C_3N_4/C$ 、3 $g-C_3N_4/C$ 、4 $g-C_3N_4/C$ 。

### 1.2.3 $CuS/MoS_2$ 的制备

取相应质量的五水硫酸铜、四水合钼酸铵和硫脲溶解于50 mL去离子水中,用DF-101S型磁力搅拌器搅拌30 min,将混合溶液转移至聚四氟乙烯高压反应釜内胆中,放入DHG-9076 A型鼓风烘箱中在200 °C下水热反应24 h,将所得沉淀物用去离子水和无水乙醇反复洗涤6次并离心去除上清液,在60 °C下隔夜烘干并研磨成粉末状备用,即得 $CuS/MoS_2$ 复合材料。其中, $CuS$ 和 $MoS_2$ 的质量比分别为1:1、1:2、1:3、2:1、3:1。

### 1.2.4 $CuS/MoS_2-g-C_3N_4/C$ 的制备

取研磨好的样品和相应质量的五水硫酸铜,四水

合钼酸铵和硫脲溶解于50 mL去离子水中,用磁力搅拌器搅拌30 min,将混合溶液转移至聚四氟乙烯高压反应釜内胆中,放入烘箱中在200 °C下水热反应24 h,将所得沉淀物用去离子水和无水乙醇反复洗涤6次并离心去除上清液,在60 °C下隔夜烘干并研磨成粉末状备用。

## 1.3 测试与表征

利用X射线衍射仪(D8)对材料的晶体结构进行分析;利用扫描电子显微镜(S-4800)、透射电子显微镜(JEM-2100F)观察材料的微观形貌特征;利用X射线光电能谱(ESCALAB250)、氮气吸附-脱附测试(ASAP-2020)对所得样品进行孔结构与元素的化合状态分析。

## 1.4 电化学性能测试

通过循环伏安测试得到对应的循环伏安曲线(CV),通过分析CV曲线初步判断电极材料的储能机理和比电容大小;通过恒流充放电测试(GCD)能够直观反映电容大小和电极材料的储能机理,多次进行测量还可以计算出电极材料的循环稳定性能;通过交流阻抗测试(EIS)测量交流信号电压与电流的比值(此比值即为系统的阻抗)随正弦波频率 $\omega$ 的变化,或者是阻抗的相位角 $\Phi$ 随 $\omega$ 的变化。

## 2 结果与分析

### 2.1 $g-C_3N_4/C$ 复合材料结构表征及性能分析

图1为 $g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4/C$ 的SEM图像。从图1(a)可以明显看出 $g-C_3N_4$ 呈现片状,且堆叠严重。由图1(b)可以明显看出,以香菇茎秆作为生物模板制备所得 $g-C_3N_4/C$ ,香菇茎秆呈现孔状分布, $g-C_3N_4$ 均匀分散在表面,堆叠得到了改善。这证明了香菇茎秆独特的结构有效限制了 $g-C_3N_4$ 的片状堆叠,有利于提高其电化学性能。

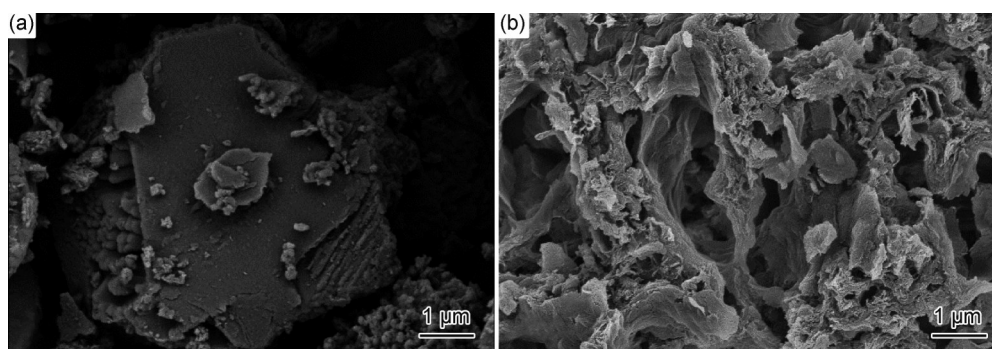


图1  $g-C_3N_4$ (a)及 $g-C_3N_4/C$ (b)SEM图

Fig.1 SEM images of  $g-C_3N_4$ (a) and  $g-C_3N_4/C$ (b)

图 2 为不同香菇茎秆模板和氮化碳前驱体配比的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 的 XRD 谱。可以观察到在 27.3° 处表现出一个典型的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 特征峰, 对应 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 (002) 晶面<sup>[24]</sup>, 这表明了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的成功制备。在图中可以清晰地看出随着 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量的增加, 衍射峰宽度减小, 说明颗粒尺寸逐渐增大, 从而进一步证明香菇茎秆的加入可以有效控制晶粒尺寸, 其中当香菇茎秆模板和氮化碳前驱体配比为 1:2.5 时, 其衍射峰强度最强, 宽化适中, 晶粒尺寸较小, 并且表现出良好的结晶性。

图 3 利用循环伏安法、恒流充放电测试了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 作为超级电容器电极材料在三电极体系中的电化学性能。图 3(a) 所示为不同质量比的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 在 1 mol·L<sup>-1</sup> KOH 电解液中按照相同扫描速率 (100 mV·s<sup>-1</sup>) 下的循环伏安曲线。从图中可以明显看出 CV 曲线上存在一对氧化还原峰, 这是因为含氮官能团发生了法拉第反应。当香菇茎秆模板和氮化碳前驱体的质量比为 1:2.5 时其 CV 曲线覆盖的面积最大, 这与 XRD 图的结果相一致。图 3(b) 所示为 2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 在不同扫描速率下的 CV 曲线, 随着扫速的增加, 氧化还原峰不断

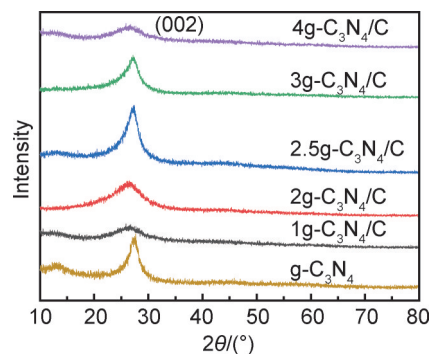


图 2 不同比例合成的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C synthesized in different proportions

加强, 并且保持高度的对称性, 这表明 2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 电极材料具有良好的倍率性能和化学稳定性。为了更准确测量其比电容大小, 又对其进行了 1 A·g<sup>-1</sup> 恒流充放电测试, 如图 3(c) 所示。可以很明显看出当香菇茎秆模板和氮化碳前驱体的质量比为 1:2.5 时其电容最大, 约 104 F·g<sup>-1</sup>。这进一步证明了 2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 为最佳配比, 在之后的实验中选取的材料均为 2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C。

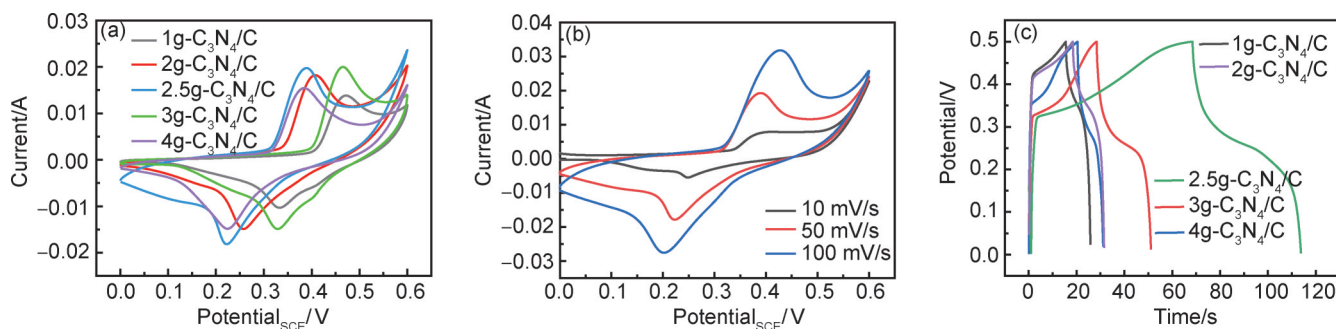


图 3 不同质量比的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 在 10 mV·s<sup>-1</sup> 扫描速率下的 CV 曲线 (a), 2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 在不同扫描速率下的 CV 曲线 (b), 不同质量比的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 在 1 A·g<sup>-1</sup> 下的充放电曲线 (c)

Fig.3 CV curves of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C with different mass ratio at 10 mV·s<sup>-1</sup> scan rates (a), CV curves of 2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C at different scan rates (b), charge-discharge curves at 1 A·g<sup>-1</sup> of 2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C with different mass ratio (c)

## 2.2 CuS/MoS<sub>2</sub> 复合材料结构表征及性能分析

图 4 为不同比例的 CuS/MoS<sub>2</sub> 复合材料的 XRD 谱图。样品在 2θ=29.4°、31.7°、32.8°、47.7° 处的衍射峰分别对应于 CuS (PDF# 06-0464) 的 (102)、(103)、(006)、(110) 晶面 [25]。在 2θ=14.4°、29.3°、33°、48.1°、58.3° 处的衍射峰分别对应 MoS<sub>2</sub> (PDF# 17-0744) 的 (003)、(006)、(101)、(107)、(110) 晶面。这证明成功制备 CuS/MoS<sub>2</sub> 复合材料。随着两相比例变化, 发现衍射峰的强度有所变化, 当 CuS:MoS<sub>2</sub> 的比例为 2:1 时, 对应的 CuS 峰强度最强, 并且 MoS<sub>2</sub> 的峰强未发生明显减弱。此外, 没有观察到其他杂质的特征峰, 表明复合材料的纯度高。

图 5 为 CuS/MoS<sub>2</sub> 复合材料的 SEM 图像, 从图中

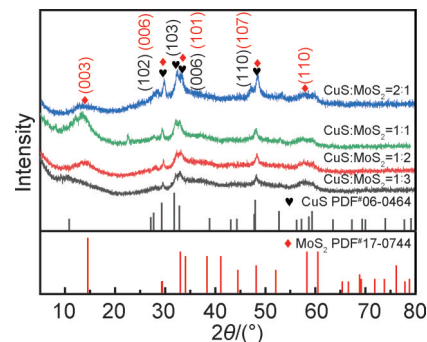
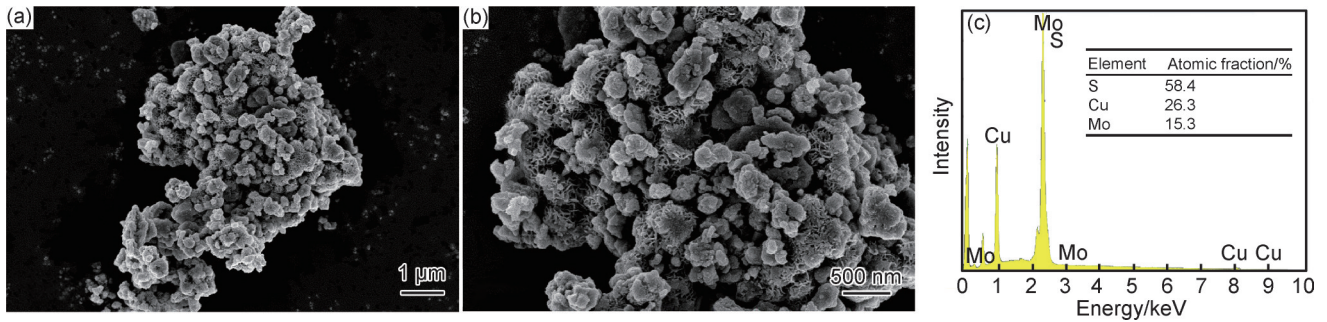


图 4 不同比例合成的 CuS/MoS<sub>2</sub> 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of CuS/MoS<sub>2</sub> synthesized in different proportions

可以明显看出圆球状 CuS 和花球状 MoS<sub>2</sub>, 出现明显的团聚现象。同时由于金属间的相互作用, 控制了晶粒

图5 CuS/MoS<sub>2</sub>的SEM图(a),(b)及其能谱图(c)Fig.5 SEM images(a),(b) and energy disperse spectrum(c) of CuS/MoS<sub>2</sub>

尺寸的生长,有利于提高其电化学性能。从能谱图中可以清楚地看到Cu、Mo、S元素,表明了CuS/MoS<sub>2</sub>复合材料的成功合成。

图6为CuS/MoS<sub>2</sub>复合材料的TEM图,从图6(a)可以看出CuS/MoS<sub>2</sub>复合材料的团聚现象较为严重,图6(b),(c)是CuS/MoS<sub>2</sub>复合材料的HRTEM图,可以清

晰看出复合材料的晶格条纹,晶格间距为0.279 nm的晶格条纹对应CuS的(103)晶面,晶格间距为0.269 nm的晶格条纹对应MoS<sub>2</sub>的(101)晶面,拥有较为完整的微观晶粒形貌。图6(d)的EDS谱图检测到Mo、Cu、S元素,也证实复合材料中存在MoS<sub>2</sub>和CuS,说明CuS/MoS<sub>2</sub>复合材料成功制备。

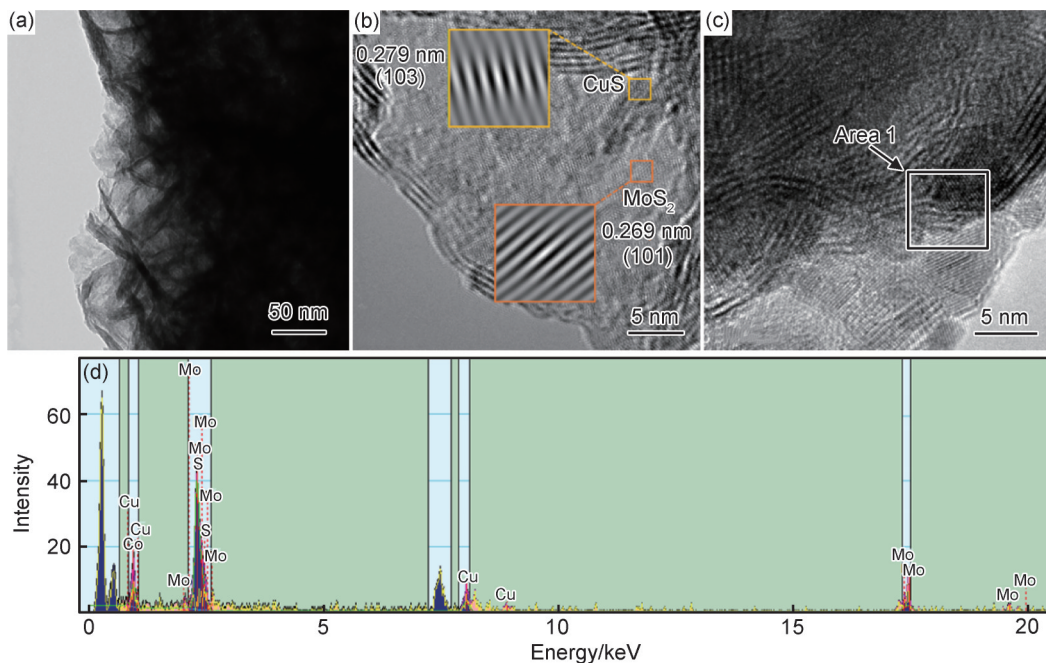
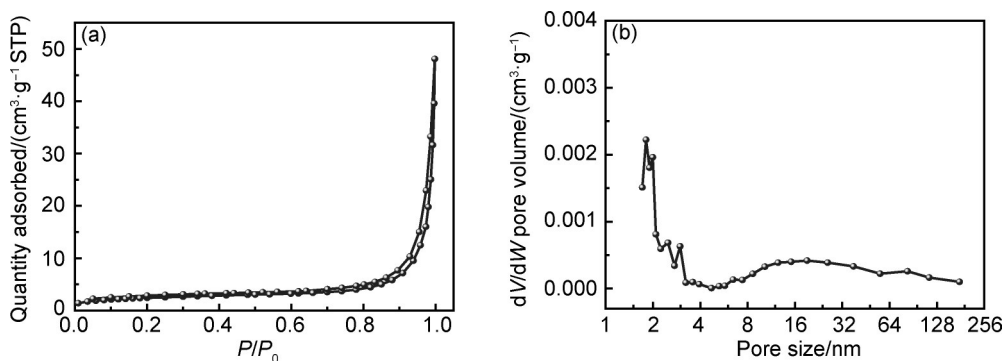
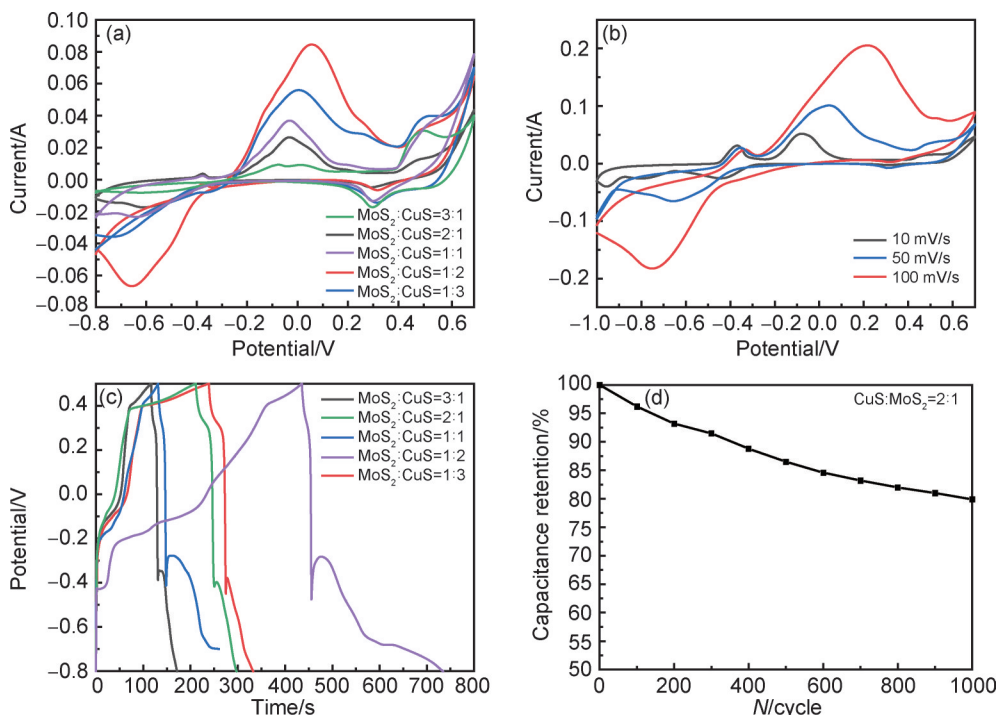
图6 CuS/MoS<sub>2</sub>的TEM图(a)、HRTEM图(b),(c)及其EDS谱(d)Fig.6 TEM image (a), HRTEM images(b),(c), and EDS spectrum(d) of CuS/MoS<sub>2</sub>

图7所示的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线表现出典型的Ⅲ型,但未完全闭合,是典型的固体金属等温线。通过其对应的BJH孔径分布曲线可看到,CuS/MoS<sub>2</sub>复合材料中包含更多1~2 nm的微孔和2~3 nm的介孔,这有助于提高材料的比表面积,加快电子间的传输效率,提高材料与反应物的接触面积,增加活性位点数量,从而大幅提高其电化学性能。

图8为利用循环伏安法、恒流充放电测试了CuS/MoS<sub>2</sub>作为超级电容器电极材料在三电极体系中的

电化学性能。图8(a)为不同质量比的CuS/MoS<sub>2</sub>在1 mol·L<sup>-1</sup> KOH电解液中按照相同扫描速率(50 mV·s<sup>-1</sup>)的循环伏安曲线。从图中可以看出CV曲线上存在氧化还原峰,这是因为CuS和MoS<sub>2</sub>发生了可逆的氧化还原反应。当MoS<sub>2</sub>与CuS的质量比为1:2时其CV曲线覆盖的面积最大,表现出较好的电容性能,这与XRD图的结果相一致。图8(b)为最佳比例下的CuS/MoS<sub>2</sub>在不同扫描速率下的CV曲线,随着扫速的增加,氧化还原峰不断加强,并且保持高度

图 7 CuS/MoS<sub>2</sub>的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线(a)及其孔径分布(b)Fig.7 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms(a) of CuS/MoS<sub>2</sub> and its corresponding pore size(b)图 8 不同比例的CuS/MoS<sub>2</sub>在相同扫描速率下的CV曲线(a),最佳比例的CuS/MoS<sub>2</sub>在不同扫描速率下的CV曲线(b),CuS/MoS<sub>2</sub>的充放电曲线(c),及CuS/MoS<sub>2</sub>在1 A·g<sup>-1</sup>下的电容保持率(d)Fig.8 CV curves of CuS/MoS<sub>2</sub> with different proportions at same scan rates(a), CV curves of CuS/MoS<sub>2</sub> at different scan rates(b), charge-discharge curves of CuS/MoS<sub>2</sub>(c), and CuS/MoS<sub>2</sub> capacitance retention at 1 A·g<sup>-1</sup> of the samples(d)

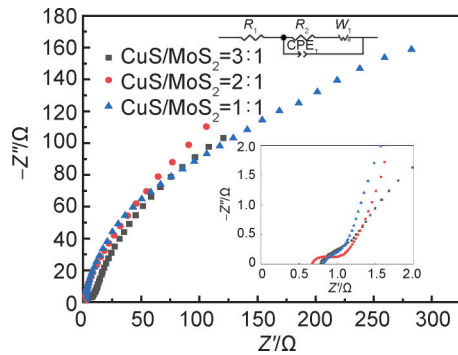
的对称性,这表明CuS/MoS<sub>2</sub>电极材料具有良好的倍率性能和化学稳定性。为了更准确测量其比电容大小,又对其进行了恒流充放电测试,如图8(c)所示。可以明显看出所有比例的复合材料充放电曲线都很相似,拥有典型的充放电平台,表现出明显的赝电容特性,当MoS<sub>2</sub>与CuS的质量比为1:2时,其电化学性能最为优异。在1 A·g<sup>-1</sup>的电流密度下,比电容为230 F·g<sup>-1</sup>。随后在1 A·g<sup>-1</sup>的电流密度下,对其进行了1000次的恒流充放电测试,发现在1000次循环之后,电容的保持率为79.9%,循环稳定性较差。

为了进一步检测其性能,对电极材料进行了EIS阻抗测试。图9为Nyquist谱图及在高频部分的放大

图。图中高频区域CuS:MoS<sub>2</sub>为2:1时半圆直径明显小于其他比例,表明该样品电荷转移电阻最小,即界面阻抗最小,且交点坐标值表明其接触阻抗也最小。从低频区域的斜率可以看出,当CuS:MoS<sub>2</sub>为1:1时扩散电阻最小,随着CuS比例增大,扩散电阻随之增大,考虑是CuS导致颗粒堆积致密化,阻碍了扩散路径。

### 2.3 CuS/MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C复合材料结构表征及性能分析

图10为不同比例CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C复合材料的XRD谱图。样品在 $2\theta=27.5^\circ$ 、 $29.2^\circ$ 、 $32.4^\circ$ 、 $48.2^\circ$ 处的衍射峰分别对应CuS(PDF# 06-0464)的(100)、(102)、(006)、(110)晶面<sup>[25]</sup>;在 $2\theta=14.4^\circ$ 、 $29.3^\circ$ 、 $32.8^\circ$ 、

图9 不同比例的CuS/MoS<sub>2</sub>的EIS图Fig.9 EIS diagram of CuS/MoS<sub>2</sub> in different proportions

48.2°、58.3°处的衍射峰分别对应于MoS<sub>2</sub>(PDF# 17-0744)的(003)、(006)、(101)、(107)、(110)晶面;在 $2\theta = 27.3^\circ$ 处的衍射峰对应于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的(002)晶面。证明成功制备CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C复合材料。随着改变两者的比例,发现衍射峰的强度有所变化,当CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C的比例为1:1时,对应的整体峰强更强。此外,没有观察到其他杂质的特征峰,表明复合材料的纯度高。

图11为CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C复合材料的

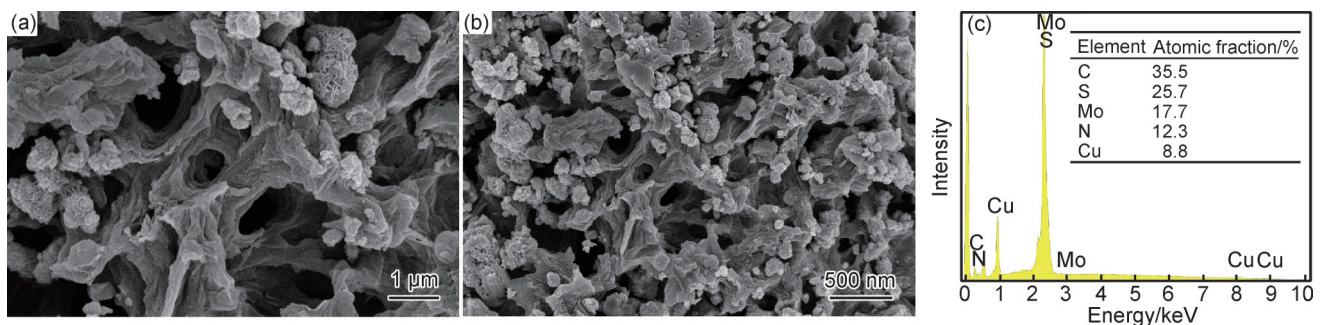
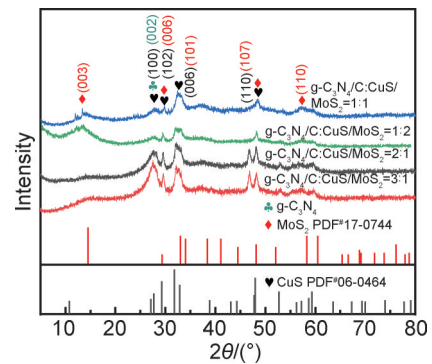
图11 CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C的SEM图(a),(b)及其能谱图(c)Fig.11 SEM images(a),(b) and energy disperse spectrum(c) of CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C

图12为CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C复合材料的TEM图。图12(a)可以看出CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C复合材料存在团聚现象,但是对比图6(a)可以发现随着g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>C的加入,CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C复合材料的团聚现象在减弱,这是因为CuS/MoS<sub>2</sub>晶粒受到碳骨架的限域效应,保持了较小的微纳米球状结构,并且降低了金属间的团聚效应。图12(b),(c)是CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C复合材料的HRTEM图,可以清晰看晶格条纹,晶格间距为0.296 nm的晶格条纹对应CuS的(102)晶面,晶格间距为0.275 nm的晶格条纹对应MoS<sub>2</sub>的(101)晶面,这证明合成得到的CuS和MoS<sub>2</sub>属六方晶系,结晶度良好,拥有较为完整的微观晶粒形貌;同时可清晰看出,构建了良好的多相界面,

图10 不同比例合成的CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C的XRD谱Fig.10 XRD patterns of CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C synthesized in different proportions

SEM图像,从图中可以明显看出碳骨架结构得到完好的保留,在图11(b)中可以清楚地看到圆球状CuS和花球状MoS<sub>2</sub>较为均匀分布在碳骨架上,没有出现明显的团聚现象。这证明了香菇茎秆独特的结构可以有效限制CuS/MoS<sub>2</sub>的生长和聚集,有利于提高其电化学性能。从能谱图中可以清楚地看到C、N、Cu、Mo、S元素,表明了CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C复合材料的成功合成。

可有效保证电化学过程中电子的顺畅传输,实现了多相功能协同。图12(d)的EDS谱图检测到Mo、Cu、S、C、N元素,说明CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C复合材料的成功制备,这与SEM和XRD的结果相一致。

图13为CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C的XPS能谱及其各元素的高分辨XPS能谱,图13(a)中可以看到C、N、Cu、Mo、S、O的特征峰,说明样品中含有这6种元素,其中O元素可能来自香菇茎秆材料。从图13(b)可以看出C元素电子结合能位置为284.8 eV对应C—C键,其占比为70.9%;电子结合能位置为286.5 eV对应C—O键,其占比为18.4%;电子结合能位置为288.4 eV对应C=O键,其占比为10.6%。从图13(c)可以看出N元素电子结合能位置为398.8 eV对应C—N键,其

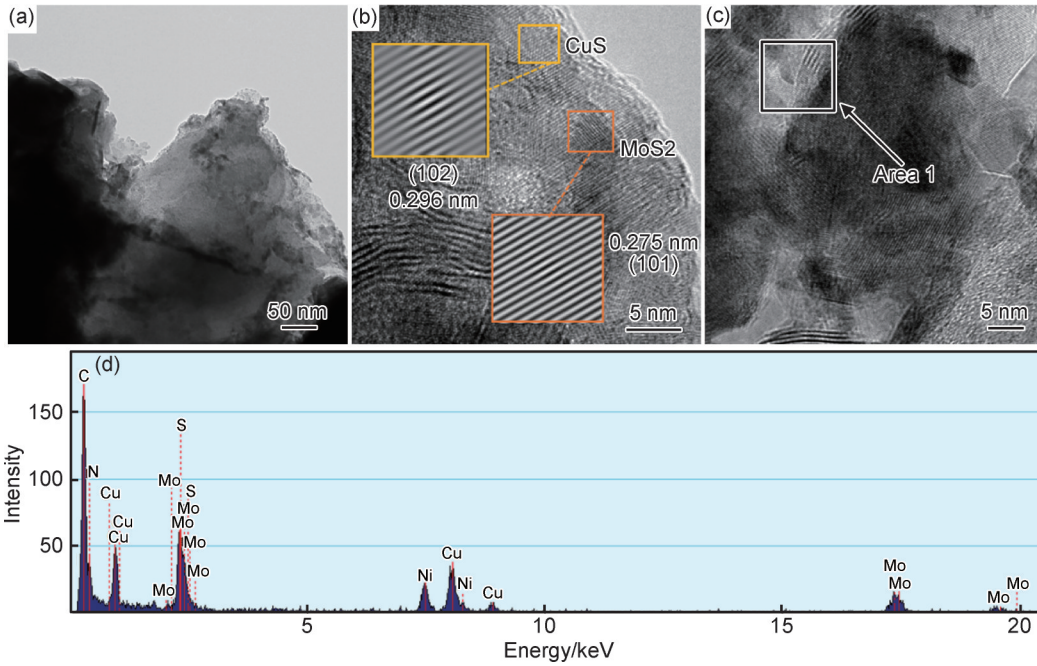


图 12 CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 的 TEM 图 (a)、HRTEM 图 (b)、(c) 及 EDS 谱 (d)  
 Fig.12 TEM image (a), HRTEM image (b), (c), and EDS spectrum (d) of CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C

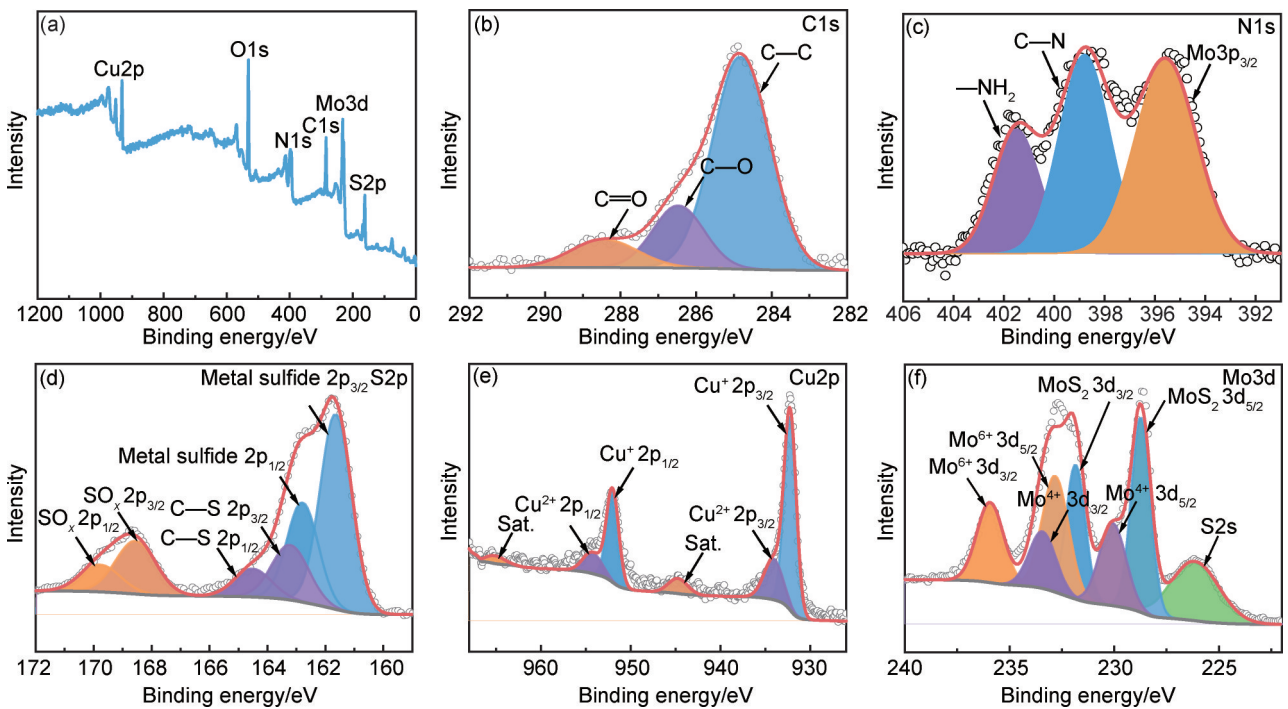


图 13 CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 的 XPS 谱图  
 (a)总谱; (b)C1s; (c)N1s; (d)S2p; (e)Cu2p; (f)Mo3d  
 Fig.13 XPS spectra of CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C  
 (a)survey spectrum; (b)C1s; (c)N1s; (d)S2p; (e)Cu2p; (f)Mo3d

占比为 63.7%; 电子结合能位置为 401.4 eV 对应—NH<sub>2</sub>键, 其占比为 36.3%。从图 13(d)可以看出 S 元素电子结合能位置为 161.6 eV 和 162.8 eV 分别对应金属硫化物的 2p<sub>3/2</sub>和 2p<sub>3/1</sub>电子轨道, 其占比为 59.7%; 电子结合能位置为 163.2 eV 和 164.5 eV 分别对应 C—S

的 2p<sub>3/2</sub>和 2p<sub>3/1</sub>电子轨道, 其占比为 19.8%。电子结合能位置为 168.5 eV 和 169.8 eV 分别对应 SO<sub>x</sub>的 2p<sub>3/2</sub>和 2p<sub>3/1</sub>电子轨道, 其占比为 20.6%。从图 13(e)可以看出 Cu 元素电子结合能位置为 932.2 eV 和 952.0 eV 分别对应 Cu<sup>+</sup>的 2p<sub>3/2</sub>和 2p<sub>1/2</sub>电子轨道, 其占比为 74.4%; 电

子结合能位置为 934.1 eV 和 954.3 eV 分别对应  $\text{Cu}^{2+}$  的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  电子轨道,其占比为 25.6%。Cu 元素电子结合能位置为 944.7 eV 和 965.1 eV 为 Cu 的卫星峰。从图 13(f) 可以看出 Mo 元素电子结合能位置为 228.7 eV 和 231.8 eV 分别对应  $\text{MoS}_2$  的  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  电子轨道,其占比为 41.3%;电子结合能位置为 230.1 eV 和 233.4 eV 分别对应  $\text{Mo}^{4+}$  的  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  电子轨道,其占比为 24.4%。电子结合能位置为 232.8 eV 和 235.9 eV 分别对应  $\text{Mo}^{6+}$  的  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  电子轨道,其占比为 34.2%。

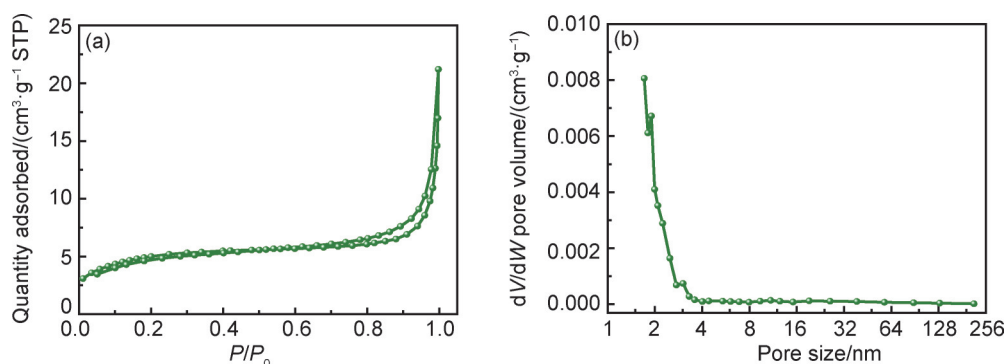


图 14  $\text{CuS}/\text{MoS}_2\text{-}2.5\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线 (a) 及其孔径分布 (b)

Fig.14  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (a) of  $\text{CuS}/\text{MoS}_2\text{-}2.5\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  and its corresponding pore size distribution (b)

图 15 利用循环伏安法、恒流充放电测试了  $\text{CuS}/\text{MoS}_2\text{-}2.5\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  作为超级电容器电极材料在三电极体系中的电化学性能。如图 15(a) 所示,不同质量比的  $\text{CuS}/\text{MoS}_2\text{-}2.5\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  在  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 电解液中按照相同扫描速率 ( $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 下的循环伏安曲线。从图中可以明显看出 CV 曲线上存在氧化还原峰,这是因为 CuS 和  $\text{MoS}_2$  发生了可逆的氧化还原反应。当  $\text{CuS}/\text{MoS}_2$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  的质量比为 1:1 时其 CV 曲线覆盖的面积最大,表现出较好的电容性能,这与 XRD 图的结果相一致。图 15(b) 为最佳比例下的  $\text{CuS}/\text{MoS}_2\text{-}2.5\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  在不同扫描速率下的 CV 曲线,随着扫速的增加,氧化还原峰不断加强,并且保持高度的对称性,这表明  $\text{CuS}/\text{MoS}_2\text{-}2.5\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  电极材料具有良好的倍率性能和化学稳定性。为了更准确地测量其比电容大小,又对其进行了恒流充放电测试,如图 15(c) 所示。可以很明显地看出所有比例的复合材料充放电曲线都很相似,拥有典型的充放电平台,表现出明显的赝电容特性,当  $\text{CuS}/\text{MoS}_2$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  的质量比为 1:1,其电化学性能最为优异。在  $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下,比电容为  $434.7\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。和  $\text{CuS}/\text{MoS}_2$  相比,电容也得到一定的提升。随后在  $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下,对其进行了 1000 次的恒流充放电测试,发现在 1000 次循环之后,电容保持率达到

图 14(a) 为  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线,表现出典型的 IV 型等温线,且具有  $\text{H}_4$  型的吸附回滞环,证明制备得到的  $\text{CuS}/\text{MoS}_2\text{-}2.5\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  是多孔结构,并且是微孔和介孔的混合多孔结构。通过其对应的 BJH 孔径分布曲线图 (14 (b)) 可以看到,  $\text{CuS}/\text{MoS}_2\text{-}2.5\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  复合材料中包含更多 1~2 nm 的微孔和 2~3 nm 的介孔,这有助于提高材料的比表面积,加快电子间的传输效率,提高材料与反应物的接触面积,增加活性位点数量,从而大幅提高其电化学性能。

89.2%,表现出良好的循环稳定性。

为了进一步检测其性能,对电极材料进行了 EIS 阻抗测试 (图 16)。图 16(a) 所示为阻抗图及其高频区域放大图,可以看出  $\text{CuS}/\text{MoS}_2\text{-}2.5\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  的接触阻抗和扩散阻抗均最小,但其并没有呈现弧状,即界面阻抗不理想,考虑可能是  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  的引入使电极导电性大幅提升导致界面电容主导而非阻抗主导。从图 16(b) 可以看出,3 种比例的复合材料均未出现弧状,考虑均是  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  的作用使其为非阻抗主导。3 种比例的复合材料扩散电阻大致相同,当  $\text{CuS}/\text{MoS}_2$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  的质量比为 1:1 时,接触阻抗相对较小,表现出相对较好的电化学性能。

### 3 结论

(1) 以香菇茎秆为生物模板,双氰胺为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  前驱体,通过模板诱导,重结晶和一次热处理制备出  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}$  不同质量比的两相复合材料,XRD 谱表明两相电极材料的成功制备。与纯相  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  相比,生物模板的引入改善了其电化学性能,通过电化学测试对比发现,当  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  前驱体和香菇茎秆的质量比为 1:2.5 时具有最佳的电化学性能,在  $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下,比电容为  $104\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

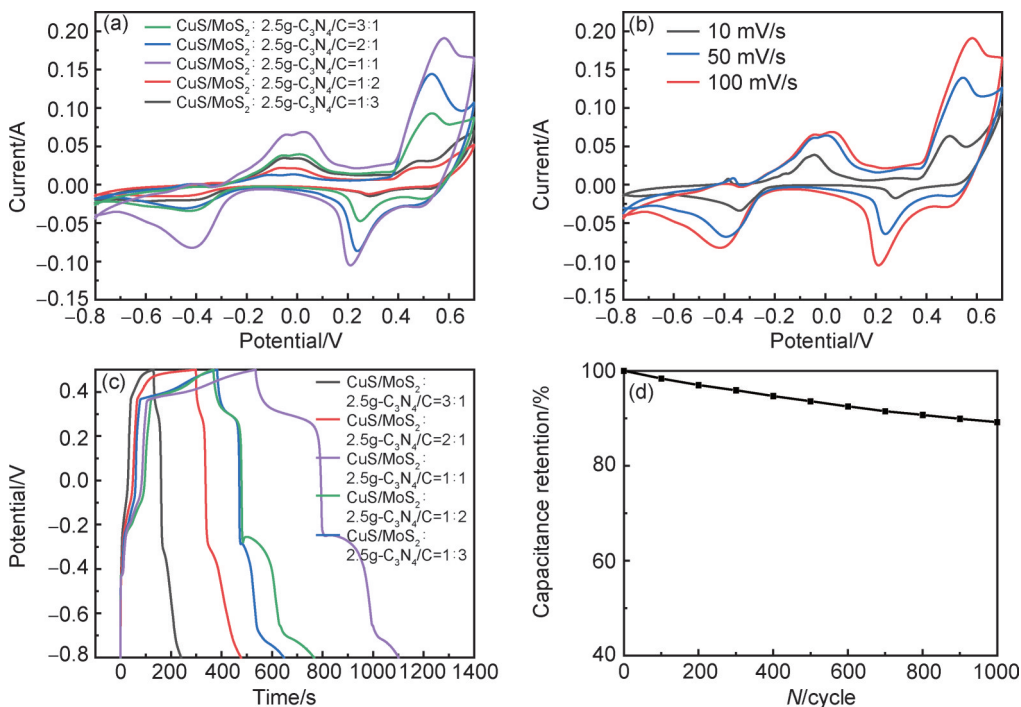


图 15 不同比例的 CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 在 10 mV·s<sup>-1</sup> 扫描速率下的 CV 曲线(a), 最佳比例的 CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 在不同扫描速率下的 CV 曲线(b), CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 的充放电曲线(c), 及在 1 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下的电容保持率(d)

Fig.15 CV curves of CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C with different proportions at 10 mV·s<sup>-1</sup> scan rates(a), CV curves of CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C at different scan rates (b), charge-discharge curves(c) and capacitance retention at 1 A·g<sup>-1</sup>(d) of CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C

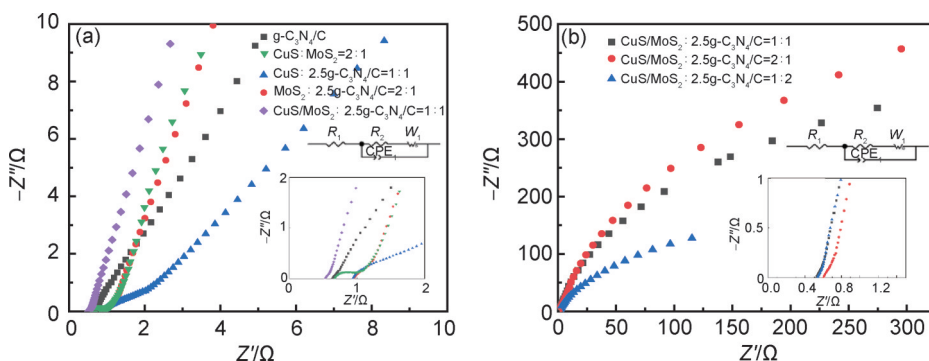


图 16 不同材料的 EIS 阻抗图(a) 和不同质量比的 CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 的 EIS 谱(b)

Fig.16 EIS plots of different materials(a) and CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C in different mass ratio(b)

(2)以五水硫酸铜、四水合钼酸铵和硫脲为原料, 通过一步水热法制备出 CuS/MoS<sub>2</sub> 不同质量比的两相复合材料, 通过一系列表征手段证明成功制备出 CuS/MoS<sub>2</sub> 复合材料, 通过两种金属硫化物之间的协同作用, 减少了金属硫化物之间的团聚现象, 同时有效控制了晶粒尺寸, 提高了其电化学性能。通过对电极材料进行电化学性能检测发现, 当 MoS<sub>2</sub> 与 CuS 的质量比为 1:2 时, 其电化学性能最为优异。在 1 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 比电容为 230 F·g<sup>-1</sup>, 在 1000 次充放电后电容保持率为 79.9%。

(3)在 CuS/MoS<sub>2</sub> 两相复合材料的基础上, 通过一步水热法引入 2.5g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 制备出 CuS/MoS<sub>2</sub>-2.5g-

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 复合材料, 通过一系列表征手段证明成功制备出 CuS/MoS<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 复合材料, CuS/MoS<sub>2</sub> 晶粒受到碳骨架的限域效应, 保持了较小的微纳米球状结构, 并且降低了金属间的团聚效应, 提高了电极材料的电化学性能。通过对电极材料进行电化学性能检测发现, 当 CuS/MoS<sub>2</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C 的质量比为 1:1 时, 其电化学性能最为优异。在 1 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 比电容为 434.7 F·g<sup>-1</sup>, 在 1000 次充放电之后电容保持率为 89.2%, 表现出良好的循环稳定性。

参考文献

[1] DAI Y, LIU C, BAI Y, et al. Framework materials for superca-

- capitors[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2022, 11(1): 1005-1046.
- [2] ZEESHAN M, SHAHID M. State of the art developments and prospects of metal-organic frameworks for energy applications[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(5): 1675-1723.
- [3] SATHISH KUMAR P, PRAKASH P, SRINIVASAN A, et al. A new highly powered supercapacitor electrode of advantageously united ferrous tungstate and functionalized multiwalled carbon nanotubes[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 482: 228892.
- [4] CHODANKAR N R, PHAM H D, NANJUNDAN A K, et al. True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: asymmetric *versus* hybrid supercapacitors [J]. *Small*, 2020, 16(37): 2002806.
- [5] LI W, XU A, ZHANG Y, et al. Metal-organic framework-derived  $Mn_3O_4$  nanostructure on reduced graphene oxide as high-performance supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 897: 162640.
- [6] ZHONG Y, WANG T, YAN M, et al. Carbon nanofibers derived from cellulose *via* molten-salt method as supercapacitor electrode [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 207: 541-548.
- [7] MOHAMMADPOUR-HARATBAR A, KIAEERAD P, MAZINANI S, et al. Bimetallic nickel-cobalt oxide nanoparticle/electrospun carbon nanofiber composites: preparation and application for supercapacitor electrode[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(7): 10015-10023.
- [8] BOSE S, KUILA T, MISHRA A K, et al. Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(3): 767-784.
- [9] PARVEEN N, ALI ANSARI S, ALAMRI H R, et al. Facile synthesis of  $SnS_2$  nanostructures with different morphologies for high-performance supercapacitor applications [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(2): 1581-1588.
- [10] GHOSH S, WITHANAGE S S, CHAMLAGAIN B, et al. Low pressure sulfurization and characterization of multilayer  $MoS_2$  for potential applications in supercapacitors [J]. *Energy*, 2020, 203: 117918.
- [11] WANG B, HU R, ZHANG J, et al. 2D/2D  $SnS_2/MoS_2$  layered heterojunction for enhanced supercapacitor performance[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(2): 1088-1096.
- [12] HUANG K J, ZHANG J Z, LIU Y, et al. Synthesis of reduced graphene oxide wrapped-copper sulfide hollow spheres as electrode material for supercapacitor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(32): 10158-10167.
- [13] IQBAL M F, MAHMOOD-UL-HASSAN, ASHIQ M N, et al. High specific capacitance and energy density of synthesized graphene oxide based hierarchical  $Al_2S_3$  nanorambutan for supercapacitor applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 246: 1097-1103.
- [14] MENG X Q, SUN H, ZHU J W, et al. Graphene-based cobalt sulfide composite hydrogel with enhanced electrochemical properties for supercapacitors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(3): 2843-2849.
- [15] LUO Y, YAN Y, ZHENG S, et al. Graphitic carbon nitride based materials for electrochemical energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(3): 901-924.
- [16] YU F, WANG L, XING Q, et al. Functional groups to modify  $g-C_3N_4$  for improved photocatalytic activity of hydrogen evolution from water splitting [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(6): 1648-1653.
- [17] HUANG M, XI B, SHI N, et al. Quantum-matter Bi/TiO<sub>2</sub> heterostructure embedded in N-doped porous carbon nanosheets for enhanced sodium storage [J]. *Small Structures*, 2021, 2(4): 2000085.
- [18] LIN T, CHEN I W, LIU F, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage[J]. *Science*, 2015, 350(6267): 1508-1513.
- [19] XIA K, GUO J, XUAN C, et al. Ultrafine molybdenum carbide nanoparticles supported on nitrogen doped carbon nanosheets for hydrogen evolution reaction [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(1): 192-196.
- [20] TANG C, TITIRICI M M, ZHANG Q. A review of nanocarbons in energy electrocatalysis: multifunctional substrates and highly active sites [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(6): 1077-1093.
- [21] SHCHEKIN A K, RUSANOV A I. Generalization of the Gibbs-Kelvin-Köhler and Ostwald-Freundlich equations for a liquid film on a soluble nanoparticle [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(15): 154116.
- [22] TAHIR M, CAO C, MAHMOOD N, et al. Multifunctional  $g-C_3N_4$  nanofibers: a template-free fabrication and enhanced optical, electrochemical, and photocatalyst properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(2): 1258-1265.
- [23] XU J, XU F, QIAN M, et al. Conductive carbon nitride for excellent energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(31): 1701674.
- [24] CAI Z, ZHOU Y, MA S, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of  $g-C_3N_4/CuS$  p-n heterojunctions for degradation of organic dyes [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 348: 168-178.
- [25] MA Z, DENG L, FAN G, et al. Hydrothermal synthesis of  $p-C_3N_4/f-BiOBr$  composites with highly efficient degradation of methylene blue and tetracycline [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 214: 103-110.

基金项目:江苏省自然科学基金(BK20180103, BK20180971);苏州市科技发展计划项目(民生科技-关键技术应用研究)(SS202036)

收稿日期:2024-03-19;录用日期:2024-05-08

通讯作者:刘成宝(1979—),男,副教授,博士,主要从事二维基催化材料、量子点材料和环境功能材料等的结构设计、合成及其环境和能源性能评价,联系地址:江苏省苏州市虎丘区学府路99号苏州科技大学行政楼5105室(215009),E-mail:Lcb@mail.usts.edu.cn

(本文责编:齐新)