

可见光活性 CuMOF/CdS 复合光催化剂的合成

杨焯民,董如林*,陈智栋

(常州大学石油化工学院,江苏省绿色催化材料与技术重点实验室,江苏常州 213164)

摘要:以二水合醋酸镉、硫代乙酰胺、乙二胺为原料,采用水热法合成了 CdS 纳米颗粒;以三水合硝酸铜、均苯三甲酸为原料,采用溶剂热法合成了 CuMOF。通过对 2 种晶体超声分散、混合制备 CuMOF/CdS 复合光催化剂,利用 XRD、SEM、UV-Vis DRS 及 FT-IR 分析方法对合成的 CuMOF/CdS 复合光催化剂进行表征。以亚甲基蓝为模拟的待降解有机污染物,考察了 CuMOF 复合量对光催化降解效率的影响。结果表明,当 CuMOF 与 CdS 质量比为 1:1 时,CuMOF/CdS 光催化剂对亚甲基蓝(MB)溶液表现了最佳的光催化降解效果;与单纯 CdS 和 CuMOF 晶体相比,其在相同条件下对 MB 的光催化降解效率分别提高了 502% 和 287%。

关键词: CdS; CuMOF; 异质结; 光催化活性

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)07-0149-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.028

Synthesis of CuMOF/CdS composite photocatalysts with visible-light activity

YANG Ye-min, DONG Ru-lin*, CHEN Zhi-dong

(Jiangsu Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: CuMOF and CdS crystals are synthesized by solvothermal and hydrothermal methods, respectively. They are dispersed and mixed under ultrasonic oscillation to prepare CuMOF/CdS composite photocatalyst that is characterized by means of XRD, SEM, UV-Vis DRS and FT-IR. The effect of the mass fraction of CuMOF on photocatalytic degradation efficiency of the catalyst is investigated through using methylene blue as a simulated organic pollutant to be degraded. Results indicate that CuMOF/CdS photocatalyst exhibits the best photocatalytic degradation efficiency for methylene blue solution when the mass fraction ratio of CuMOF to CdS is 1:1. Under the same conditions, the photocatalytic degradation rate of CuMOF/CdS catalyst for methylene blue is 502% and 287% higher than that of CdS crystal or CuMOF crystal, respectively.

Key words: CdS; CuMOF; heterojunction; photocatalytic activity

硫化镉(CdS)作为光电半导体材料具有合适的带隙($E_g = 2.34$ eV)、强的光吸收能力、较为简单的制备方法等优点而广泛应用于环境治理^[1]、能源再生^[2]和光导器件^[3]。其主要合成方法有水热或溶剂热法、模板法、还原法、化学气相沉积和电沉积法等^[4]。在可见光照射下,CdS 价带(VB)中的电子(e^-)受到光子的激发跃迁进入导带(CB)。同时在 VB 中形成带正电的空穴(h^+), h^+ 与 OH^- 或 H_2O 反应生成羟基自由基($\cdot OH$)。进入 CB 中的 e^- 与吸附在催化剂表面的 O_2 反应形成超氧阴离子自由基($\cdot O_2^-$)。 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 都具有强氧化活性,可以将有机污染物降解为 H_2O 和 CO_2 ^[5]。CdS 的光催化活性与其形貌、晶体结构和比表面积有关,而且光腐蚀和光生电子-空穴对的快速复合也严重影响 CdS 的光催化活性。一般通过添加牺牲剂、负载助催化剂及构建异质结结构等方法达到提高其光催化活性的

目的^[2]。金属有机框架(MOF)材料具有比表面积大、结构可控等优点^[6],已成为最有前途的催化剂之一,但 MOF 材料的可见光吸收能力有限,光生电子-空穴分离效率较低,所以其光催化活性同样不高^[7]。通过构建 MOF/CdS 异质结,一方面,MOF 较大的比表面积及特殊的结构可减少 CdS 的团聚,改善 CdS 晶粒的分散状态;另一方面,异质结结构能有效抑制光生电子-空穴对的复合,由此获得催化剂优异的光催化性能。笔者以二水合醋酸镉、硫代乙酰胺、乙二胺为原料,采用水热法合成了 CdS 纳米颗粒;以三水合硝酸铜、均苯三甲酸为原料,采用溶剂热法合成了 CuMOF。通过对 2 种晶体超声分散、混合制备 CuMOF/CdS 复合光催化剂,利用 XRD、SEM、UV-Vis DRS 及 FT-IR 分析方法对合成的 CuMOF/CdS 复合光催化剂进行表征。以亚甲基蓝为模拟的待降解有机污染物,考察了 CuMOF 复

收稿日期:2022-07-22;修回日期:2023-05-15

基金项目:江苏省绿色催化材料与技术实验室开放课题基金资助项目(BM2012110)

作者简介:杨焯民(1998-),男,硕士研究生,主要从事无机功能材料的研究,1601026068@qq.com;董如林(1967-),男,博士,研究员,主要从事无机功能材料的研究,通讯联系人,dongrl@cczu.edu.cn。

含量对光催化降解效率的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二水合醋酸镉、硫代乙酰胺、乙二胺、三水合硝酸铜等试剂,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;均苯三甲酸,安耐吉化学试剂公司生产。

X-射线衍射仪(XRD, DMax2500 型),日本理学公司生产;傅里叶红外分光光度计(NGH10 型),德国-GERMAN fisher 生产;扫描电子显微镜(JSM-6360LA 型),日本电子光学公司生产;光化学反应仪(BL-GHX-II 型),上海比朗仪器有限公司生产;紫外-可见分光光度计(756S 型),上海棱光技术有限公司生产;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9076A 型),上海精宏仪器设备有限公司生产;真空干燥箱(DZF-6065 型),上海鳌珍仪器制造有限公司生产。

1.2 CdS 晶体的合成

称取 2.7 g 二水合醋酸镉和 0.75 g 硫代乙酰胺并溶解于 20 mL 乙二胺和 40 mL 去离子水的混合溶液中,在磁力搅拌器上搅拌 1 h 后,将生成的黄色络合物转移到 80 mL 聚四氟乙烯内衬高压釜中。将高压釜置于温度为 140℃ 的电热恒温鼓风干燥箱中加热 24 h;然后让高压釜自然冷却至室温;最后通过离心机高速离心,用去离子水和乙醇洗涤 3 次,在真空烘箱(60℃、真空压力为-0.085 MPa)中干燥 12 h,得到黄色 CdS 晶体样品。

1.3 八面体 CuMOF 的合成

称取 1.2 g 三水合硝酸铜和 3.2 g 均苯三甲酸溶解在 25 mL 乙醇中,在温度为 25℃ 的恒温磁力搅拌器上搅拌 30 min;然后将形成的悬浊液转移到 50 mL 聚四氟乙烯内衬高压釜中,将高压釜置于电热恒温鼓风干燥箱内,于 140℃ 温度下处理 24 h;最后通过高速离心,用去离子水和乙醇洗涤 3 次,在真空烘箱(60℃、真空压力-0.085 MPa)中干燥 12 h,得到蓝色 CuMOF 样品。

1.4 CuMOF@CdS 复合光催化剂的合成

将 0.10 g 硫化镉晶体加入 30 mL 乙醇中,超声分散 1 h 形成均匀悬浊液。向上述悬浊液中添加一定量的 CuMOF 晶体,继续超声处理 1 h,以形成均匀的体系,接着剧烈搅拌 1 h。最后将该悬浊液体系在 60℃ 下干燥 12 h。依据 CuMOF 的加入质量 0.09、0.10、0.11 g 和 0.12 g,得到其相对质量分数分别为 90%、100%、110%、120% 的 CuMOF/CdS 复合光催化剂,依次分别被标记为 MC-0.9、MC-1.0、MC-

1.1 和 MC-1.2。

1.5 光催化性能测试

在石英玻璃管中加入 10 mg 催化剂和 35 mL 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液。将石英玻璃管置于光化学反应仪中,于黑暗条件下磁力搅拌 40 min,使亚甲基蓝在催化剂上的吸附达到平衡。打开 350 W 氙灯照射样品,每隔 45 min 取样 1 次,离心分离后提取上层溶液,用 756S 紫外-可见分光光度计测量亚甲基蓝溶液在 664 nm 处的吸光度,以亚甲基蓝溶液吸光度的变化计算其降解率 η :

$$\eta = \left[\frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \right] \times 100\% = \left[\frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为亚甲基蓝的降解率; C_0 、 A_0 分别为光照前亚甲基蓝溶液的浓度和吸光度; C_t 、 A_t 分别为照射时间 t 时亚甲基蓝溶液的浓度和吸光度。

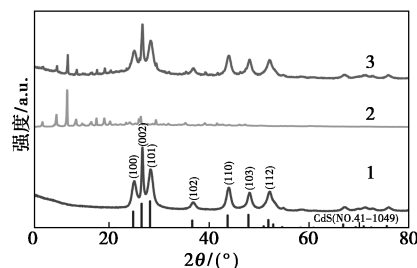
2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

CdS、CuMOF 及 MC-1.0 的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,CdS 在 2θ 为 24.8、26.5、28.2、36.6、43.6、47.8° 及 51.8° 处的衍射峰分别对应于六方晶系硫镉矿 CdS 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)和(112)晶面,没有发现其他的杂质衍射峰,表明采用水热法合成了 CdS 晶体。溶剂热法合成的 CuMOF 具有非常尖锐的衍射峰,说明样品具有良好的晶体结构^[8]。MC-1.0 样品同时出现归属于 CdS 和 CuMOF 的衍射峰,表明经过超声分散及混合过程成功制备了 CuMOF/CdS 复合光催化剂。由纯 CdS(100)、(002)及(101)晶面衍射峰采用 Debye Scherrer 公式计算得到 CdS 的平均晶粒尺寸分别为 108.5、245.5 nm 及 103.5 nm。Debye Scherrer 公式为:

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (2)$$

式中: λ 为 X 射线的波长; β 为衍射峰的半高宽; θ 为衍射角; K 为常数,取 0.89。



1—CdS; 2—CuMOF; 3—MC-1.0

图 1 CdS、CuMOF 和 MC-1.0 的 XRD 图谱

2.2 SEM 分析

CdS、CuMOF 及 MC-1.0 的 FESEM 图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,CdS 为不规则且聚集的纳米颗粒,这种晶粒的团聚现象严重限制了其光催化活性^[3]。从图 2(b)中可以看出,在溶剂热的条件下,随着温度的升高,溶液中构晶离子的浓度达到过饱和,即产生 CuMOF 晶核,晶核进一步生长成为 CuMOF 晶体。因为 CuMOF 的生长速率与成核速率相比较,所以生成了较大的 CuMOF 晶体,其尺寸约 2 μm。从图 2(c)中可以看出,超声前后 CdS 的形貌和 CuMOF 的空间结构没有发生明显的变化,说明超声构建的 MC-1.0 复合催化剂在很大程度上保持原单体的形貌。可以看到,CuMOF 较大的三维骨架结构很好地降低了 CdS 晶粒的团聚现象,有效提高了其分散性。而且 CdS 和 CuMOF 的紧密接触有助于异质结的形成,从而可以有效抑制光生电子-空穴的复合,两者的协同作用可有效提高光催化效率。

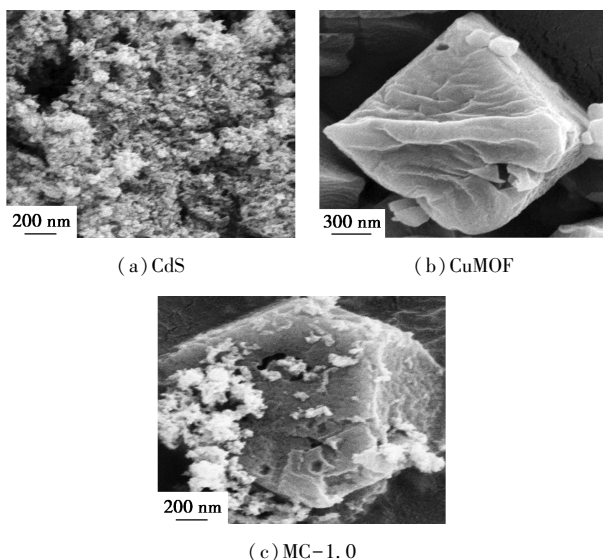
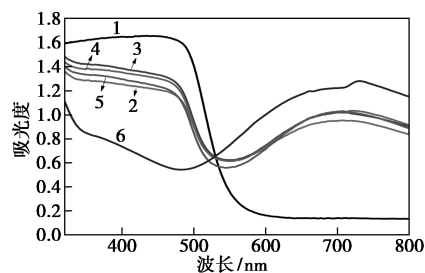


图 2 CdS、CuMOF、MC-1.0 的 FESEM 图

2.3 UV-Vis DRS 分析

CdS、MC-0.9、MC-1.0、MC-1.1、MC-1.2 和 CuMOF 的紫外-可见漫反射光谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出,CdS 对波长小于 550 nm 的辐射表现出较强的吸收作用,但在 550~800 nm 区域的吸收并不理想。CuMOF 在 2 个波长区域均表现出良好的吸收效果。两者的复合物 CuMOF/CdS 的紫外-可见漫反射光谱曲线介于 CdS 和 CuMOF 相应光谱曲线之间。在波长小于 500 nm 区域,CuMOF/CdS 相比 CuMOF,其光吸收强度大幅增加;而在波长大于 500 nm 区域,CuMOF/CdS 相对于 CdS,其光吸收

强度也同样大幅增加,表明 CuMOF/CdS 复合光催化剂综合了 CdS 和 CuMOF 各自光吸收性能的优势,这主要归因于八面体 CuMOF 晶体对 CdS 晶粒良好地分散作用所促成的光吸收活性位点的大幅增加,所以,CuMOF/CdS 复合光催化剂除了具有大的表面积和形成异质结的特点外,还具有宽化的可见光响应波长范围及对入射光优异的吸收性能。

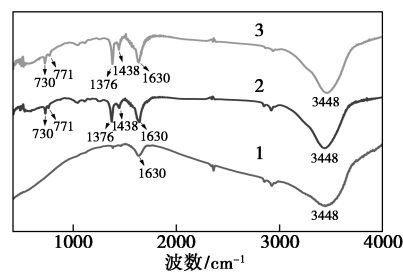


1—CdS;2—MC-0.9;3—MC-1.0;4—MC-1.1;
5—MC-1.2;6—CuMOF

图 3 CdS、MC-0.9、MC-1.0、MC-1.1、MC-1.2 和 CuMOF 的 UV-Vis DRS 光谱

2.4 FT-IR 分析

CdS、CuMOF 和 MC-1.0 的 FT-IR 吸收光谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出,波数在 730 cm^{-1} 和 771 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—C 环的面外弯曲振动^[9]。位于 1376 cm^{-1} 和 1438 cm^{-1} 处的吸收峰对应羧酸对称拉伸振动^[10]。 1630 cm^{-1} 处的吸收峰对应羧酸的不对称拉伸振动^[11]。 1630 cm^{-1} 处的吸收峰是由 O—H 的弯曲振动引起。位于 3448 cm^{-1} 处的宽化吸收峰对应于表面吸附或氢键中 O—H 的伸缩振动^[12]。MC-1.0 的 FT-IR 吸收光谱中包含有 CuMOF 和 CdS 的主要特征峰,说明复合催化剂由 CdS 和 CuMOF 组成。



1—CdS;2—CuMOF;3—MC-1.0

图 4 CdS、CuMOF 和 MC-1.0 的 FT-IR 吸收光谱

2.5 光催化性能测试

CdS、CuMOF 及 MC-1.0 催化剂在可见光条件下对 MB 溶液的吸附和光催化降解效果如图 5 所

示。从图 5 中可以看出,MC-1.0 催化剂表现出良好的吸附性能和较高的光催化活性。在黑暗条件下吸附 40 min 后,MC-1.0 催化剂的吸附量为 19.5 mg/g,是 CdS 和 CuMOF 吸附量的 15 倍和 4.6 倍。与 CdS 和 CuMOF 相比,CuMOF/CdS 对 MB 吸附效率有效提升的原因是复合光催化剂比表面积的增加,有效吸附活性位点的增多。可见光照射 180 min 后,MC-0.9、MC-1.0、MC-1.1、MC-1.2 对 MB 溶液的光催化降解效率分别达到 88.1%、95.7%、69.8%、25.5%,而相同的条件下,CdS 和 CuMOF 催化剂对 MB 溶液的降解率分别为 15.9% 和 24.7%。与 CdS 和 CuMOF 相比,CuMOF/CdS 对 MB 光催化效率大幅提升的原因是异质结的形成、CdS 晶粒的良好分散、宽的可见光波长吸收范围及较高的光吸收强度。当 CuMOF 复合量较少时,形成了有限的异质结,仍有大量的 CdS 粒子形成团聚现象;而当 CuMOF 复合量过多时,过量的 CuMOF

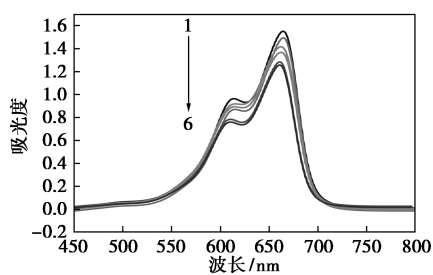
限制了复合催化剂对光子的吸收^[13],当 CuMOF 复合的相对质量分数为 100% 时,催化剂活性的改善取得了最佳的效果。

3 结论

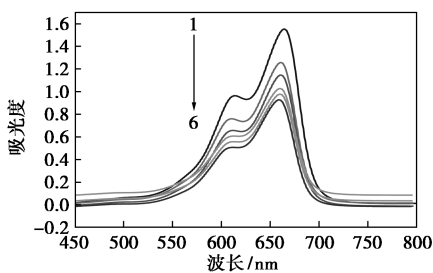
采用溶剂热法和水热法分别合成了粒径约 2 μm 的 CuMOF 和粒径约 100 nm 的 CdS 晶体,对 2 种晶体进行超声分散、混合等过程处理,制备了 CuMOF/CdS 复合光催化剂。所制备的复合光催化剂在光催化性能上得到大幅提升。当 CuMOF 复合的相对质量分数为 100% 时,复合催化剂的可见光催化性能达到最佳,在 180 min 内,对 MB 的降解效率达到了 95.7%,与 CdS、CuMOF 相比,相同条件下 MB 的降解效率分别提高了 502% 和 287%。CuMOF/CdS 复合光催化剂增强光催化性能主要归因于形成的异质结对电子-空穴对分离的抑制、CdS 晶粒分散性的改善、宽的可见光吸收波长范围及较强的光吸收强度。合成的 CdS 晶粒尺寸还相对较大,有进一步改进的空间,通过完善合成工艺合成直径更小的 CdS 晶粒,可在此基础上更进一步提高 CuMOF/CdS 的光催化性能。

参考文献

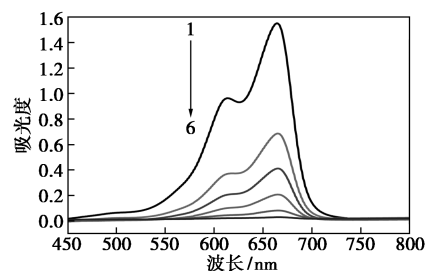
- [1] 陈丰,陈晓,耿丽娟,等.CdS 复合光催化材料的研究进展[J]. 功能材料,2018,49(1):1009-1016.
- [2] Quan Y K, Wang G R, Jin Z L, et al. Tactfully Assembled CuMOF/CdS S-scheme heterojunction for high-performance photocatalytic H₂ evolution under visible light[J]. ACS Applied Energy Mater, 2021, 4(8): 8550-8562.
- [3] 朱佳,石张平,陆君,等.水溶性发光硫化镉纳米晶的制备[J]. 化工新型材料,2010,38(10):47-49.
- [4] 黄浩,雷永林,梁瑶,等.CdS 纳米棒与二维 MoS₂ 异质结的构建及其对罗丹明 B 的光催化降解的研究[J]. 功能材料,2022, 53(2):2215-2220.
- [5] Pan L, Liu X, Sun Z, et al. Nano photocatalysts via microwave-assisted solution-phase synthesis for efficient photocatalysis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(29): 8299-8326.
- [6] Kitao T, Zhang Y, Kitagawa S, et al. Hybridization of MOFs and polymers[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(11): 3108-3133.
- [7] Gu A T, Chen J Y, Gao Q H, et al. The preparation of Ag/ZIF-8@ZIF-67 core-shell composites as excellent catalyst for degradation of the nitroaromatic compounds[J]. Applied Surface Science, 2020, 516: 146160-146170.
- [8] Gu M L, Wu M K, Wang S C, et al. Morphology control of nanoscale metal-organic frameworks for high-performance supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2020, 343: 135617-135629.



(a) CdS



(b) CuMOF



(c) MC-1.0

1—吸附前;2—吸附后(0 min);3—45 min;4—90 min;
5—135 min;6—180 min

图 5 CdS、CuMOF 以及 MC-1.0 对亚甲基蓝溶液的吸附和可见光催化降解效果

(下转第 158 页)

- Journal of Toxicology, 2012, 2012: 293784.
- [4] Zhang L, Wang W X. Dominant role of silver ions in silver nanoparticle toxicity to a unicellular alga: Evidence from luminogen imaging [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(1): 494-502.
- [5] 和芹, 张青, 陈伟, 李繁林. 硫脲甲醛树脂吸附银离子的实验研究与理论模拟(英文)[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2020, 53(6): 97-104.
- [6] Shafer M M, Overdier J T, Armstrong D E. Removal, partitioning, and fate of silver and other metals in wastewater treatment plants and effluent-receiving streams [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 17(4): 630-641.
- [7] El-Ghaffar M, Abdel-Wahab Z H, Elwakeel K Z. Extraction and separation studies of silver (I) and copper (II) from their aqueous solution using chemically modified melamine resins [J]. Hydrometallurgy, 2009, 96(1-2): 27-34.
- [8] Zhao J, Wang S, Zhang L, et al. Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies for Ag(I) adsorption using carboxymethyl functionalized poly(glycidyl methacrylate) [J]. Polymers, 2018, 10: 1090-1110.
- [9] Fan Z, Qin Y, Liu S, et al. Synthesis, characterization, and antifungal evaluation of diethoxyphosphoryl polyaminoethyl chitosan derivatives [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 190: 1-11.
- [10] 冯颖, 赵孟杰, 崔倩等. 分子模拟技术在壳聚糖功能材料开发和应用中的研究进展 [J]. 化工进展, 2022, 41(8): 4241-4253.
- [11] An J, Yang Q, Luo Q, et al. Preparation and characterization of silver/g-carbon nitride/chitosan nanocomposite with photocatalytic activity [J]. Integrated Ferroelectrics, 2017, 180(1): 52-60.
- [12] 赵晓蕾, 苏海佳, 黄祎炜. 壳聚糖-TiO₂ 吸附剂对银的吸附及纳米银的生成 [J]. 环境工程学报, 2010, 4(5): 1107-1110.
- [13] 邹菁, 廖国东, 王海涛, 江吉周. 石墨相氮化碳光催化产氢性能提升策略研究进展 [J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2021, 55(6): 950-961.
- [14] 彭义杰, 刘木华, 赵进辉, 等. 应用表面增强拉曼光谱法检测鸭肉中羰基西林残留的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(12): 3736-3742.
- [15] GB/T 20361—2006. 水产品中孔雀石绿和结晶紫残留的测定高效液相色谱-荧光检测法 [S]. 2006-09-01.
- [16] SN/T 5116—2019. 进出口食用动物、饲料孔雀石绿、结晶紫测定液相色谱-质谱/质谱法 [S]. 2020-03-01.
- [17] Nitayaphat W, Jintakosol T. Removal of silver(I) from aqueous solutions by chitosan/carbon nanotube nanocomposite beads [J]. Advanced Materials Research, 2014, 893: 166-169.
- [18] 张风丽. 石墨相氮化碳的制备及光催化性能调控 [D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- [19] Zhang Y, Zhang Q, Shi Q, et al. Acid-treated g-C₃N₄ with improved photocatalytic performance in the reduction of aqueous Cr(VI) under visible-light [J]. Separation & Purification Technology, 2015, 142: 251-257.
- [20] Lu Y, Wu C, Yang W, et al. Ag-coated cellulose fibers as surface-enhanced raman scattering substrates for adsorptive detection of malachite green [J]. Materials, 2018, 11(7): 1197.
- [21] Yaerim L, Syazwan A, Minoru A, et al. Gap plasmons multiple mirroring from spheres in pyramids for surface-enhanced raman scattering [J]. ACS Photonics, 2016, 3(12): 2405-2412.
- [22] 李富兰, 王蓉, 梁晓峰. 羧基化壳聚糖的合成及对重金属的吸附研究 [J]. 安徽师范大学学报(自然科学版), 2016, 39(5): 445-448.
- [23] 李平, 张孝贤, 斯颖, 梁婷婷, 刘欢, 邱灵芳, 段舒祺, 多树旺, 陈忠. g-C₃N₄/Ag/TiO₂ 复合材料的构筑及其光催化性能(英文) [J]. 无机化学学报, 2020, 36(3): 566-574.
- [24] Su Y H, Chen P, Wang F L, et al. Decoration of TiO₂/g-C₃N₄ Z-scheme by carbon dots as a novel photocatalyst with improved visible-light photocatalytic performance for the degradation of enrofloxacin [J]. RSC Advances, 2017, 54: 34096-34103.
- [25] Thomas J P, Shi Q, Abd-Ellah M, et al. Charge transfer in nanowire-embedded PEDOT:PSS and planar heterojunction solar cells [J]. ACS Applied Materials And Interfaces, 2020, 12(10): 11459-11466.
- [26] Liu J L, Wang M X, Dipalo M C, et al. Ternary hybrid CuO-PMA-Ag sub-1 nm nanosheet heterostructures [J]. Chemical Science, 2021, 12(34): 11490-11494.
- [27] Wang R, Zhang L, Zou S, et al. Electrodeposition of Ag nanodendrites SERS substrates for detection of malachite green [J]. Microchemical Journal, 2019, 150: 104127.
- [28] Fu W L, Zhen S J, Huang C Z. One-pot green synthesis of graphene oxide/gold nanocomposites as SERS substrates for malachite green detection [J]. Analyst, 2013, 138(10): 3075-3081.
- [29] Huang J, Ma D, Chen F, et al. Green in situ synthesis of clean 3D chestnut-like Ag/WO_{3-x} nanostructures for highly efficient, recyclable and sensitive SERS sensing [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(8): 7436-7446.
- [30] Nagajyothi P C, Pandurangan M, Vattikuti S V, et al. Enhanced photocatalytic activity of Ag/g-C₃N₄ composite [J]. Separation And Purification Technology, 2017, 188: 228-237.
- [31] Han Y, Lupitsky R, Chou T M, et al. Effect of oxidation on surface-enhanced raman scattering activity of silver nanoparticles: A quantitative correlation [J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(15): 5873-5880. ■

(上接第 152 页)

- [9] Zhang S Y, Li H, Liu P F, et al. Directed self-assembly of MOF-derived nanoparticles toward hierarchical structures for enhanced catalytic activity in CO oxidation [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(48): 1901754-1901761.
- [10] DeCoste J B, Peterson G W, Schindler B J, et al. The effect of water adsorption on the structure of the carboxylate containing metal-organic frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66 [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(38): 11922-11932.
- [11] 陶甜, 叶嵩, 马明宇, 等. 基于铜基金属有机框架的液栅型石墨烯晶体管高灵敏检测葡萄糖 [J]. 分析化学, 2021, 49(3): 387-396.
- [12] Chen D, Chen D, Jiao X, et al. Hollow-structured hematite particles derived from layered iron (hydro) oxyhydroxide-surfactant composites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13(9): 2266-2270.
- [13] Han Y L, Liang Z B, Dang H F, et al. Extremely high photocatalytic H₂ evolution of novel Co₃O₄/Cd_{0.9}Zn_{0.1}S p-n heterojunction photocatalyst under visible light irradiation [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 87: 196-203. ■