

g-C₃N₄/壳聚糖复合微球对银离子的 吸附性能及其拉曼应用研究

陈广洲^{1,2,3*}, 王 铎^{1,2,3}, 吴国强^{1,2,3}, 邓心悦^{1,2,3}

- (1.安徽建筑大学,水污染控制与废水资源化安徽省重点实验室,安徽 合肥 230601;
2.安徽建筑大学,环境污染控制与废弃物资源化利用安徽省重点实验室,安徽 合肥 230601;
3.安徽建筑大学环境与能源工程学院,安徽 合肥 230601)

摘要:利用壳聚糖的吸附性能和石墨相氮化碳的光催化特性制备了 g-C₃N₄/壳聚糖复合微球,并对银离子进行吸附还原,将所得产物应用于表面增强拉曼(SERS)基底来检测孔雀石绿(MG)。结果表明,制备的复合微球对银离子有较好的吸附容量,可达到 152.17 mg/g,吸附银离子后的微球对孔雀石绿的吸附能力降至 2%。SERS 图谱的特征峰较易分辨,对 MG 的检测范围为 1×10⁻⁷~1×10⁻³ mol/L,但复合微球对孔雀石绿的降解能力会影响其长时间的拉曼检测。扫描电镜与能谱分析结果表明,复合微球表面较粗糙,有纳米银生成,分布较为均匀。XPS 分析结果表明,复合微球表面主要为单质银。红外光谱分析表明,复合微球没有改变 g-C₃N₄ 与壳聚糖原有的结构。

关键词:壳聚糖;石墨相氮化碳;纳米银;表面增强拉曼;吸附降解

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)07-0153-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.029

Adsorption performance of g-C₃N₄/chitosan composite microsphere to silver ions and its application in Raman detection

CHEN Guang-zhou^{1,2,3*}, WANG Hua^{1,2,3}, WU Guo-qiang^{1,2,3}, DENG Xin-yue^{1,2,3}

- (1.Anhui Provincial Key Laboratory of Water Pollution Control and Wastewater Recycling, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China; 2.Anhui Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Wastes Resource Utilization, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China;
3.School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China)

Abstract:The adsorption properties of chitosan and the photocatalytic properties of graphitic carbon nitride are utilized to prepare g-C₃N₄/chitosan composite microspheres to adsorb and reduce silver ions, and the obtained products are applied in surface-enhanced Raman substrates (SERS) to detect malachite green. Experimental results indicate that the prepared composite microspheres have a good adsorption capacity for silver ions, which reaches 152.17 mg·g⁻¹. The adsorption capacity of the composite microspheres adsorbed malachite green drops to 2%. The detection range for malachite green is 1×10⁻⁷~1×10⁻³ mol·L⁻¹, the characteristic peaks of SERS spectrum are obviously easy to distinguish, but the degradation ability of the composite microspheres will affect Raman detection to malachite green for a long time. It is shown by scanning electron microscope and energy spectrum analysis that the surface of the composite microspheres becomes rough, on which nano-silver is formed and distributes uniformly. XPS analysis results verify that silver on the surface of the composite microspheres is mainly elemental silver. Infrared spectroscopy analysis shows that the composite microspheres have not changed the original structure of g-C₃N₄ and chitosan.

Key words:chitosan; g-C₃N₄; nano silver; surface-enhanced Raman; adsorption degradation

银广泛应用于电子、医药、化工等领域^[1]。银离子排放到自然界中会带来严重的生态环境风险,尤其对水生食物链的影响^[2]。无论是对于鱼类还是藻类^[3-4],银离子都能够引起毒性效应。此外,银离子由植物根系进入食物链,危害众多陆地种群健康。因此,有效处理含银废水并对其回收再利用具有十分重要的意义。在回收利用银的技术中,吸附法由于具有成本低、选择性强、灵敏度高、响应时间

长等特点,引起了人们的广泛关注^[5-8]。

壳聚糖是甲壳素脱乙酰化形成的天然碱性多糖^[9],是一种高效无毒水处理剂,可作为重金属离子吸附剂和纳米银的绿色还原剂^[10],且来源广泛、价格低、无毒,是一种环境友好型的生物材料^[11]。赵晓蕾等^[12]将二氧化钛与壳聚糖交联混合制备了一种新型吸附剂并用于处理含银溶液,得到良好的处理效果,并在吸附剂表面形成了纳米银颗粒。石

收稿日期:2022-08-29;修回日期:2023-05-06

基金项目:2019年安徽省高校拔尖人才培养项目(2019gxbjZD24);校级科研项目(JZ202137)

作者简介:陈广洲(1978-),男,博士,教授,研究方向为新型材料在污染治理中的应用,通讯联系人,chgzh5@163.com。

墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是具有带隙窄、稳定性高、成本低、污染小等优势的光催化材料^[13],对于 $g-C_3N_4$ 与壳聚糖复合进行吸附处理银废水的报道较少。笔者利用三聚氰胺为原料制成的 $g-C_3N_4$ 与壳聚糖结合制备复合微球,并考察了其对含银废水的处理效果。

表面增强拉曼光谱(SERS)技术通常需要使用经特殊处理的表面金属(如金、银等)作为活性基底^[14]。孔雀石绿是一种被严格禁止使用的水产品杀菌药物,但在水产养殖中仍有违规使用的情况。因此,快速监测水中孔雀石绿具有重要意义。传统的检测方法有液相色谱法^[15]、液相色谱-串联质谱^[16]等方法,但存在检测成本过高、检验周期较长的缺陷。利用制备的复合微球处理含银废水,处理后其表面具有银层,再用于拉曼检测孔雀石绿(MG),一方面可以满足快速检测的要求,另一方面为从废水中回收的含银材料应用提供一种思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂:三聚氰胺、氢氧化钠、乙酸、孔雀石绿,上海麦克林生化科技有限公司生产;壳聚糖,国药控股化学试剂有限公司生产;硝酸银,天津光复科技发展有限公司生产;无水乙醇,天津市科密欧化学试剂有限公司生产。上述药品均为分析纯(AR),含银废水取自于安徽建筑大学,其主要成分为硝酸银,实验用水均为去离子水。

主要仪器:UV-26001 紫外-可见分光光度计,Shimadzu 公司生产;DXR2 显微拉曼光谱仪,Thermo Fisher Scientific 公司生产;GXAS345 光学暗箱,Beijing NBET Technology 公司生产;Nicolet 380 傅里叶变换红外光谱仪,Thermo Fisher 公司生产;Regulus 8100 扫描电子显微镜,HITACHI 公司生产;JEM-2100 透射电子显微镜,JEOL 公司生产;X 射线光电子能谱仪,美国 ThermoFischer 公司生产;CEL-HXF300 氙灯。

1.2 实验过程

1.2.1 复合微球的合成

取一定量三聚氰胺于坩埚中,用锡纸包裹,置于马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 520°C 保温 2 h,再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 550°C 保温 2 h,待冷却到大概 100°C 左右,将焙烧后的淡黄色固体取出至研钵中研磨得到 $g-C_3N_4$ 。

称取 2 g 的壳聚糖,溶解于 50 mL 体积分数为 2% 的醋酸溶液中,并加入 0.7 g $g-C_3N_4$ 粉末超声分

散 10 min,加入 0.2 mL 环氧氯丙烷交联反应,再搅拌 2~3 h。将混合物通过注射器滴入 500 mL 碱性凝结物混合物 $[m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):m(\text{NaOH})=4:5:1]$ 中产生复合微球。用去离子水清洗微球 5~6 次至中性,保存于水环境中备用。

1.2.2 复合微球对银的吸附及孔雀石绿拉曼光谱的检测

取 2 组在遮光条件下干燥后的小球,每组约 0.18 g。第 1 组加入 50 mL 含银废水置于自然条件下 6~8 h,待小球由米白色转为黑色。将第 2 组置于烧杯中加入一定浓度 50 mL 硝酸银溶液中,采用 300 W 氙灯模拟太阳光照射 3~4 h,冷水控制水温,吸附后将溶液离心测定残余银离子质量浓度,并计算吸附容量:

$$Q = [(C_1 - C)/W] \times V \quad (1)$$

式中: C_1 为吸附前银离子质量浓度,mg/L; C 为吸附后银离子质量浓度,mg/L; W 为吸附剂干重,g; V 为溶液体积,L。

将第 1 组、第 2 组的小球分别取出在遮光条件下干燥。配制系列浓度 MG 溶液(1×10^{-7} 、 1×10^{-6} 、 1×10^{-5} 、 1×10^{-4} 、 1×10^{-3} mol/L),从低到高分别用移液枪滴加 5 μL 于吸附后 2 组干燥微球表面,对 3 个点位进行 SERS 检测。在实验测量中拉曼仪器发光波长为 633 nm,激光功率为 1 mW。

1.2.3 复合微球对 MG 的降解

为对比吸附银前后的复合微球对 MG 的降解能力。每次实验取固定质量小球,放入 50 mL 的 20 mg/L MG 溶液,打开光源前进行暗吸附 60 min,开光后每隔 0.5 h 取样 3~4 mL,以 3 000 r/min 速率离心分离后,取上层清液在紫外-可见分光光度计特定波长下测定其吸光度,以标准曲线计算出对应浓度。与初始质量浓度比较绘制光降解效率图,光催化降解时长为 3 h,并设置一组对照组置于避光条件下进行相同实验操作。评判复合微球对 MG 的光催化性能:

$$\eta = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

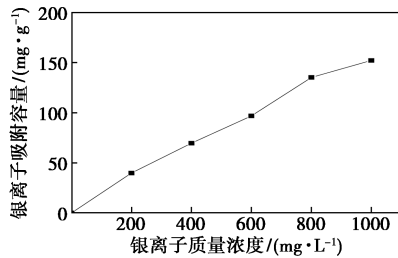
式中: C_0 为 MG 溶液的初始质量浓度,mg/L; C 为 t 时刻 MG 溶液质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

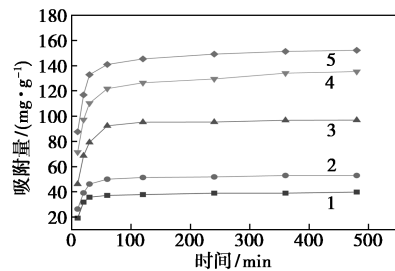
2.1 复合微球吸附银离子的性能

复合微球吸附性能曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出,随着银离子质量浓度的增加,复合微球的吸附容量逐渐增大。在同样情况下,与文献[17]中

制备的竹炭壳聚糖复合微球在 0.4 g/L 的条件下达到 52.91 mg/g 的效果相比,该复合微球吸附容量可以达到 69.61 mg/g,表现出较好的吸附效果;在 1 g/L 的条件下吸附容量可以达到 152.17 mg/g。对比文献[12]中制备的纳米二氧化钛与壳聚糖复合材料,该复合微球的吸附效果也偏好,其原因是 $g-C_3N_4$ 相比二氧化钛对可见光响应性更好^[18],且硝酸银溶

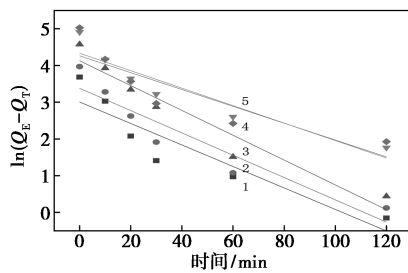


(a) 银离子初始质量浓度对银吸附效果的影响



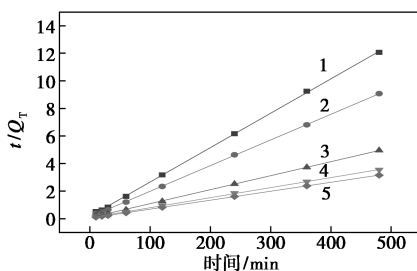
1—200 mg/L; 2—400 mg/L; 3—600 mg/L;
4—800 mg/L; 5—1 000 mg/L

(b) 不同初始质量浓度下的吸附曲线



1—200 mg/L; 2—400 mg/L; 3—600 mg/L;
4—800 mg/L; 5—1 000 mg/L

(c) 不同初始质量浓度下的准一级动力学拟合



1—200 mg/L; 2—400 mg/L; 3—600 mg/L;
4—800 mg/L; 5—1 000 mg/L

(d) 不同初始质量浓度下的准二级动力学拟合

图1 复合微球吸附性能曲线

液为弱酸性,在此条件下,会促进光载流子与溶液中的 H^+ 或 O_2 反应,从而产生更多的活性自由基,有利于光催化氧化还原的进行^[19],使还原出的纳米银更多,达到更好的吸附效果。

从图 1(c)、图 1(d) 中可以看出,对于准一级动力学,不同质量浓度下的相关系数 R^2 分别为 0.821 74、0.864 5、0.919 45、0.857 67 与 0.729 97,而准二级吸附动力学 R^2 均高达 0.99 以上,表明吸附过程更加符合二级吸附动力学,属于化学吸附。

实验中复合微球吸附银后由白色变成黑色,且随着时间的增加颜色越深。一方面在光作用下,银离子被还原生成了单质银,另一方面银被氧化形成 AgO ^[20]。并且会有部分带有金属光泽的黑色粉末沉淀在溶液里,认为是吸附的纳米银颗粒脱落导致的。一定时间后因为银沉积在表面降低了光吸收,还原银离子与氧化金属银达到平衡,使得颜色不再加深。

2.2 复合微球的表征

吸附后复合微球的 SEM 电镜扫描结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,复合微球表面粗糙,并有点状纳米银颗粒布满表面。片状结构应该是 $g-C_3N_4$ 材料附着银颗粒所导致的,参考文献[12]可知, $g-C_3N_4$ 在光催化过程中产生的光生电子将 Ag^+ 还原成 Ag^0 。对于 SERS 检测,因构建合适的纳米基底可以增强入射光与纳米结构的耦合效应,得到相应的电磁场增强区域^[21],可辅证复合微球在吸附过程中生成了纳米银颗粒。

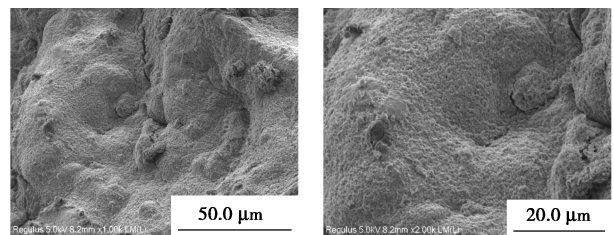
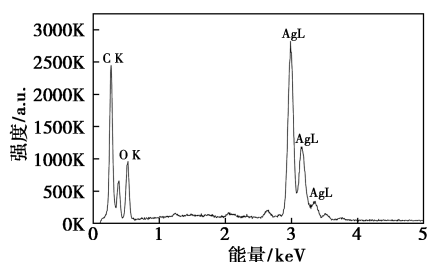


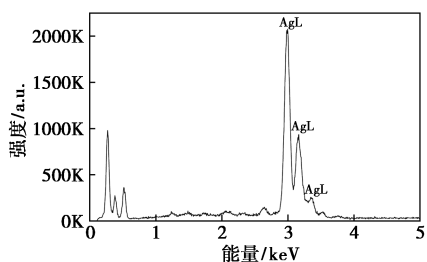
图2 吸附后复合微球的 SEM 照片

吸附后复合微球不同位置 EDS 能谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,2 个点的银质量分数分别为 35.24% 与 54.65%,误差在 3% 左右。除此之外还含有 C、N 和 O 元素。分别占比为第 1 位置的 23.26%、15.47%、35.24% 以及后一位置的 17.3%、9.85%、18.20%。

吸附后复合微球 FT-IR 谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,3 433 cm^{-1} 附近出现了较强的—OH 吸收带,为—H 伸缩振动和 N—H 伸缩振动;1 409 cm^{-1} 处的是由—H 弯曲振动引起的,1 634 cm^{-1}

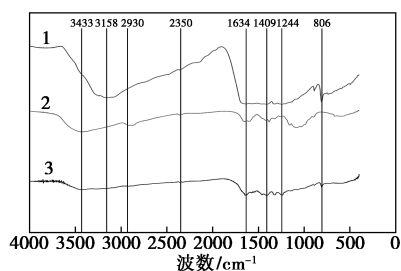


(a) a 点位能谱图



(b) b 点位能谱图

图 3 吸附后复合微球的能谱图



1—石墨相氮化碳;2—壳聚糖;3—复合微球

图 4 g-C₃N₄、壳聚糖和吸附后复合微球

FT-IR 谱图

为 NH—C=O 中 C=O 的伸缩振动, 2 930 m⁻¹ 处为—H 伸缩振动, 该结果与壳聚糖特征吸收峰较为相近^[22]。3 158 cm⁻¹ 左右的特征峰是由芳香环缺陷 NH_x (x=1, 2) 基团引起; 另外在 805 cm⁻¹ 处出现的吸收峰是 g-C₃N₄ 中 C—N 键的简正振动, 与文献^[23]的研究结果一致。在 1 244 cm⁻¹ 附近的强吸收峰是 g-C₃N₄ 中三嗪结构的 C—N 键和 C=N 键的伸缩振动的结果^[24], 对比 g-C₃N₄、壳聚糖和吸附后复合微球 FT-IR 谱图表明, 复合微球并没有改变 g-C₃N₄ 与壳聚糖原有的结构。

复合微球吸附后的 Ag 3d XPS 精细谱如图 5 所示。其中测试通能全谱为 100 eV, 窄谱为 20 eV, 步长为 0.05 eV, 停留时间为 40~50 ms。对其进行分峰拟合发现, 结合能在 368.2 eV (Ag 3d_{5/2}) 和 374.2 eV (Ag 3d_{3/2}) 附近的拟合峰对应金属银^[25-26], 说明样品中银元素的存在形式为零价金属, 而没有明显的正价银离子, 说明硝酸银溶液中的

大部分 Ag⁺ 被还原成 Ag⁰。

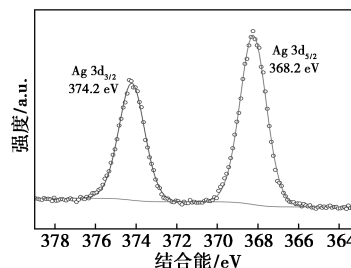


图 5 吸附后复合微球的 XPS 图

2.3 MG 拉曼图谱分析

为证明吸附银后的复合微球可以直接应用于拉曼检测, 实验中以 MG 为待测物检验其效果。浓度为 1×10⁻⁵ mol/L 的 MG 所测的拉曼图谱如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 化合物主要特征峰分布在 440、803、916、1 176、1 221、1 295、1 398 cm⁻¹ 和 1 619 cm⁻¹ 左右, 这与文献^[27-29]报道 MG 的 SERS 光谱一致, 表明衬底上存在 MG。其他浓度下的拉曼图谱如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 除了 SERS 信号强度有变化外, 所有图谱均无明显特征差异。但对于每个微球所测得拉曼光谱图会存在强度的偏差, 这是由于基底表面形貌的差异导致的^[14]。

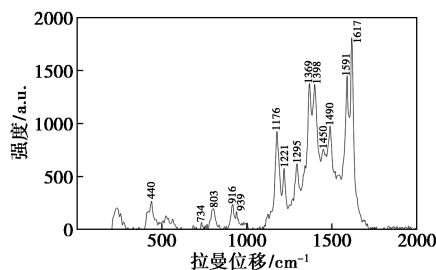
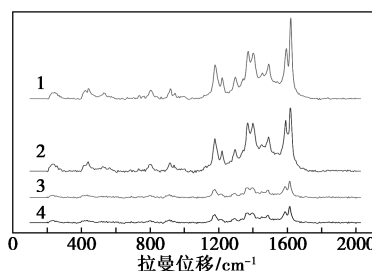


图 6 1×10⁻⁵ mol/L 的 MG 拉曼光谱图



1—1×10⁻⁴ mol/L; 2—1×10⁻⁵ mol/L; 3—1×10⁻⁶ mol/L; 4—1×10⁻⁷ mol/L

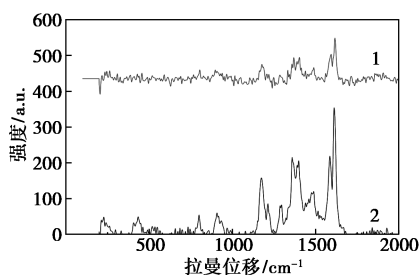
图 7 不同浓度的 MG 和拉曼光谱图

2.4 MG 的检测及稳定性分析

1×10⁻⁷、1×10⁻⁶、1×10⁻⁵、1×10⁻⁴ mol/L 浓度的 MG 的 SERS 光谱的拉曼强度分别为 350、450、1 700、2 200 (cps) 左右, 随着浓度的增加而增加, 当浓度低于 1×10⁻⁷ mol/L, 拉曼信号弱, MG 的特征峰

不稳定。相比其他基底达到 1×10^{-10} mol/L 的检测效果仍有较大差距^[27]。在此实验中从硝酸银溶液和从含银废水获得的表面覆银复合微球检测结果相差不多。

为了进一步验证复合微球的增强效应是否具有持久性,间隔 0.5 h 后对同一点进行再次检测,均出现不同程度的拉曼强度降低,结果如图 8 所示,某点处测得拉曼强度为 350 cps 的点在 0.5 h 后测得其强度降为 110 cps。图 8 中展示的是降低最明显的 1 次的结果,虽然图谱可以辨别为孔雀石绿,但是对于将复合微球应用于拉曼检测需要探究该现象发生的原因。Nagajyothi 等^[30]通过简单绿色化学合成的 $Ag/g-C_3N_4$ 复合材料增强了其对 MG 的光催化降解能力,是基底材料造成了所测溶液浓度发生变化导致的。



1—0.5 h 前;2—0.5 h 后

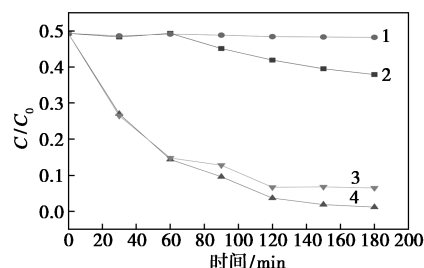
图 8 间隔 0.5 h 对比 SERS 光谱图

为排除基底本身的变化导致的强度降低的情况。将使用过的基底用去离子水反复清洗,置于遮光条件下干燥,半个月后再次进行 MG 拉曼检测,结果与第 1 次检测结果相差不多。显然基底材料具有一定的稳定性且可判断强度降低主要原因不在于基底,根据检测结果强度与溶液浓度之间的关系,认定是 MG 与复合微球发生了物理化学反应。

2.5 复合微球吸附前后对 MG 的降解

与传统的表面增强拉曼基底不同,复合微球是利用本身材料的特殊性从含银废水中还原出银,并由壳聚糖与 $g-C_3N_4$ 自身的吸附能力将银颗粒聚集在其表面。吸附银后与吸附前的 A、B 组复合微球对于 MG 的吸附降解效率如图 9 所示。由图 9 可知,吸附前复合微球在黑暗条件下具有强吸附,吸附效果达到 86.4%,在光催化的作用下最终去除率可达 98.6%,几乎完全吸附降解。而吸附银后的复合微球的吸附能力明显降低,降至 2%,而降解能力由 12.2% 提升至 17%。其原因是表面银层会阻碍复合微球对 MG 的吸附,Ag 的加入提升了复合微球的降

解能力。



1—A+遮光;2—A+光照;3—B+遮光;4—B+光照

图 9 复合微球吸附银前后对 MG 的吸附降解曲线

拉曼检测在 0.5 h 后的强度减弱的原因主要由 MG 与复合微球发生吸附降解反应造成的。此外,纳米银暴露在空气中氧化成 Ag_2O 也是造成拉曼强度降低的原因之一^[31]。

3 结论

(1) 由三聚氰胺制备的 $g-C_3N_4$ 与壳聚糖复合的微球,保持了 $g-C_3N_4$ 与壳聚糖自身的结构复合对银离子具有较好的吸附容量,吸附容量随初始溶液质量浓度的增加而增加,在 1 g/L 的条件下可达到 152.17 mg/g。在光照情形下,银离子在表面还原成单质银,经测试分析,同一微球不同 2 点的银质量分数分别为 35.24% 与 54.65%。

(2) 利用粗糙表面的含纳米银复合微球将吸附银后的复合微球应用于 MG 的拉曼检测,浓度在 1×10^{-7} mol/L 以上的拉曼光谱图 MG 特征峰明显,可以达到痕量检测的要求,且材料可反复使用,保存时间较长,但相比其他拉曼基底仍有较大差距。

(3) 吸附银后的复合微球在光照条件下对 MG 的吸附能力从 86.4% 降至 2%,但降解能力从 12.2% 提升至 17%。实验表明,若拉曼检测时间过长会引起复合材料与 MG 发生降解反应,导致拉曼检测强度降低,这也是将其直接应用在 SERS 上存在不足的原因。

参考文献

- [1] Zhang D, Wang H. Fluorescence anisotropy reduction of allosteric G-rich oligonucleotide for specific silver ion and cysteine detection based on G-Ag⁺-G base pair[J]. Analytical Chemistry, 2019, 91: 14538-14544.
- [2] Rauscherova P L. Effects of silver ions in aquatic and terrestrial organisms[J]. Toxicology Letters, 2009, 189(13): S200.
- [3] Bilberg K, Hovgaard M B, F Besenbacher, et al. In vivo toxicity of silver nanoparticles and silver ions in zebrafish (danio rerio)[J].

- 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-质谱法 [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] Nagajothi 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. ■