

雪花状 Cu_2S /缺陷型 UiO-66 $p-n$ 异质结 用于光催化还原 Cr(VI)

王少婷^{1,2}, 强涛涛^{1,2*}, 尉梦笛^{1,2}, 任龙芳^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 为了解决金属-有机骨架材料 UiO-66 可见光响应差、电子-空穴复合快的问题, 以雪花状 Cu_2S 为基材, 对 UiO-66 进行缺陷调控, 采用溶剂热法制得 Cu_2S /缺陷型 UiO-66 $p-n$ 异质结型复合光催化剂。以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液为目标污染物, 分析其对 Cr(VI) 的光催化还原能力。SEM、XRD 和 XPS 结果证明, 缺陷型 UiO-66 在雪花状 Cu_2S 上均匀生长。Mott-Schottky 曲线证明, 在 Cu_2S 与缺陷型 UiO-66 界面处形成了紧密的 $p-n$ 异质结, 提高了材料对可见光的利用率, 促进了光生电子-空穴对的有效分离。在模拟可见光照射下, 20 mg 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂(50%为缺陷型 UiO-66 的负载量, 以生成的 Cu_2S 质量计)对 50 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的还原率高达 98.92%, 且循环 5 次后 Cr(VI) 的还原率仍可达 96.27%。结果表明, 缺陷调控和构建异质结的协同作用不仅有效解决了缺陷型 UiO-66 纳米催化剂易团聚的问题, 也提高了 UiO-66 的光催化还原性能。

关键词: 缺陷调控; 溶剂热法; $p-n$ 异质结; 光催化还原; 催化技术

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 02-0305-11

Snowflake Cu_2S /defective UiO-66 $p-n$ heterojunction for photocatalytic reduction of Cr(VI)

WANG Shaoting^{1,2}, QIANG Taotao^{1,2*}, YU Mengdi^{1,2}, REN Longfang^{1,2}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: To solve the problems of poor visible light response and rapid electron-hole recombination of metal-organic skeleton material UiO-66 , Cu_2S /defective UiO-66 composite photocatalyst with $p-n$ heterojunction was prepared by solvothermal method using snowflake Cu_2S as substrate for the defect control of UiO-66 , and its photocatalytic performance for Cr(VI) reduction in $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution was analyzed. The results from SEM, XRD and XPS analyses showed that the defective UiO-66 grew uniformly on Cu_2S . The Mott-Schottky curve showed that a tight $p-n$ heterojunction was formed at the interface between Cu_2S and defective UiO-66 , which improved the utilization rate of the material to visible light and promoting the effective separation of photogenerated electron-hole pairs. Under visible light irradiation, the reduction rate of 20 mg 50% Cu_2S /defective UiO-66 composite photocatalyst (50% is loading amount of defective UiO-66 , based on the mass of generated Cu_2S) for 50 mL 20 mg/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution reached to 98.92%, and the reduction rate of Cr(VI) still maintained at 96.27% after 5 cycles. It was found that the synergistic effect of defect regulation and heterojunction construction could effectively solve the problem of easy agglomeration of defective UiO-66 nano-catalyst, and improve the UiO-66 photocatalytic performance as well.

收稿日期: 2022-06-23; 定用日期: 2022-09-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220579

基金项目: 陕西省重点科技创新团队(2020TD-009); 陕西省教育厅青年创新团队建设科研项目(21JP014)

作者简介: 王少婷(1998—), 女, 硕士生, E-mail: 996277662@qq.com. 联系人: 强涛涛(1980—), 男, 教授, E-mail: qiangtt515@163.com.

Key words: defect control; solvothermal method; *p-n* heterojunction; photocatalytic reduction; catalysis technology

工业废水中产生的六价铬〔Cr(VI)〕主要以铬酸盐和重铬酸盐形式存在,难以生物降解并且会对环境造成严重的污染。随着绿色化学的发展,环境水体污染修复策略的研究取得了突破性的进展。目前,环境水体中 Cr(VI)的处理方法主要包括吸附法^[1]、生物法^[2]、化学氧化法^[3]、光催化法^[4]等,其中以太阳能为直接驱动力并可分解各种有机污染物的光催化技术被认为是解决环境污染问题的高效绿色技术^[5-6],逐渐成为处理重金属离子的有效方法之一。

光催化技术的核心是光催化剂,开发一种选择性好、光催化性能优异、稳定性强的光催化剂是去除水体中 Cr(VI)的关键^[7]。理想的光催化剂应具有宽的光吸收范围和高的光生载流子分离效率^[8]。近年来,金属有机骨架材料(MOFs)在光催化领域引起了广泛的关注。遗憾的是,金属有机骨架材料 UiO-66 的光催化系统存在太阳光利用率低和光生载流子复合率高的问题,这严重限制了 UiO-66 的整体量子效率。缺陷工程是调控材料能带结构以及载流子复合率的常用方法^[9-10]。由于 MOFs 结构中金属团簇与有机配体的周期性排列,使之成为缺陷结构研究的理想材料^[11]。缺陷型 UiO-66 是以 Zr 为金属中心、氨基对苯二甲酸为有机配体、三氟乙酸为晶体调节剂而制备的一种典型的可见光响应 MOFs。它是通过在水热/溶剂热反应过程中加入部分一元羧酸分子(甲酸、乙酸、三氟乙酸等)与金属 Zr^{4+} 参与配位导致小分子占据原有配体的位置而产生的配体缺陷^[12]。其中,Zr—O 键强,Zr 配位数高,—NH₂ 基团可以提供稳定的催化活性位点,使其具有出众的化学稳定性、超高的比表面积、可化学修饰特性。然而,纯缺陷型 UiO-66 光催化剂光催化活性一般,归因于缺陷型 UiO-66 的带隙较宽,电子和空穴复合迅速。

为此,研究者尝试各种方法改善缺陷型 UiO-66 的光催化性能,常见方法有贵金属沉积改性和异质结的构建^[13]。通常,贵金属沉积改性法存在成本高、易产生二次污染等缺点。*p-n* 半导体异质结的构建已被证明是增强光生载流子分离的有效策略^[14]。通过各基元之间发生协同作用,在内置电场的驱动下,光催化剂的光生电子-空穴快速有效分离,更有利于光催化还原反应的进行^[15]。由于缺陷型 UiO-66 具有协同效应,使得具有异质结的半导体@缺陷型 UiO-66 光催化剂得到了迅速发展^[16-18]。如 Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/NH₂-UiO-66^[19]、聚酰亚胺/NH₂-UiO-66^[20]、

NH₂-UiO-66/CoFe₂O₄/CdIn₂S₄^[21]和 Bi₂WO₆/NH₂-UiO-66^[22]等。硫化亚铜(Cu₂S)是一种光电性能优良的 *p* 型半导体,被认为是一种极具潜力的光催化剂,已广泛应用于光催化、荧光传感等领域^[23]。Cu₂S 优异的性能很大程度上与其本身的尺寸和结构有关。近年来,各种不同形态的 Cu₂S 催化剂层出不穷,如纳米颗粒、纳米片和纳米线等^[24-26]。典型的 Cu₂S 具有较窄的带隙宽度(~1.2 eV)^[27],但在光催化过程中也存在光生载流子的复合快、光致腐蚀等缺点。因此,本研究将其与 *n* 型半导体缺陷型 UiO-66 复合构建 *p-n* 异质结实现两者优势互补,是提升光催化剂高活性的有效途径。

基于此,本研究采用溶剂热法将 Cu₂S 与缺陷型 UiO-66 进行复合,原位合成出具有 *p-n* 异质结型 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂。异质结的构建加速了载流子的分离和转移,从而提高了光催化活性。对所制备光催化剂的化学结构以及光电特性等进行表征分析,将其用于可见光下光催化还原模拟 Cr(VI)废水,考察缺陷型 UiO-66 负载量和 Cr(VI)质量浓度等对其光催化性能的影响,并探讨其光催化机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

硫脲〔(NH₂)₂CS〕,AR,派尼化学试剂厂;重铬酸钾(K₂Cr₂O₇),AR,天津市北联精细化学品开发有限公司;无水乙二胺(EDA)、二苯基碳酰二肼、四氯化锆(ZrCl₄),AR,上海麦克林生化科技有限公司;氨基对苯二甲酸,AR,天津市河东区红岩试剂厂;浓硫酸(质量分数为 98%),AR,天津市科密欧有限公司;磷酸(质量分数为 85%),三氟乙酸(TFA),AR,天津市天力化学试剂有限公司;二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O),AR,天津市富宇精细化工有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),AR,天津市嘉宇精细化工有限公司。

D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;LEO 1530 VP 型场发射扫描电子显微镜(SEM),德国 LEO 公司;Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计,美国 Agilent 公司;Gemini VII 2390 型比表面积分析仪,上海麦克默瑞提克公司;AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱仪,英国 Kratos 公司;CHI660E 型电化学工作站,上海辰华有限公司;Edinburgh FS5 型荧光光谱仪,英国 Edinburgh

公司; CEL-LAX500 型光催化反应器, 北京中教金源科技有限公司。

1.2 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的制备

1.2.1 *n* 型缺陷型 UiO-66 的制备

将 0.233 g 的 ZrCl₄ 和 0.181 g 的氨基对苯二甲酸超声溶解于 50 mL DMF 中, 加入 1.5 mL TFA 调节剂超声混合至形成澄清均匀溶液后, 转移至 100 mL 聚四氟乙烯釜内, 并升温至 120 °C 下反应 24 h。冷却至室温后, 将离心所得的固体沉淀物用 DMF 洗涤数次, 在 60 °C 下真空干燥 24 h, 收集得到淡黄色固体即缺陷型 UiO-66。UiO-66 的制备方法如上, 但不添加 TFA 调节剂。

1.2.2 *p* 型 Cu₂S 的制备

采用溶剂热法制备 Cu₂S^[28]。在合成过程中, 将 0.171 g (1 mmol) CuCl₂·2H₂O 超声溶解于 30 mL EDA 中, 搅拌 30 min 后, 加入 0.288 g (3 mmol) (NH₂)₂CS, 继续搅拌 2 h, 将混合溶液转移至聚四氟乙烯反应釜中, 并升温至 80 °C 下反应 8 h。冷却至室温后, 将所得混合溶液进行离心处理, 收集沉淀后分别用蒸

馏水和无水乙醇反复洗涤数次。最后, 在 60 °C 下真空干燥 24 h, 得到的黑色固体即为 Cu₂S, 产率约 92%。

1.2.3 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的制备

采用溶剂热法制备 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂。将 0.04 g 缺陷型 UiO-66 和 0.171 g (1 mmol) CuCl₂·2H₂O 超声溶解于 30 mL EDA 中, 搅拌 30 min 后, 加入 0.288 g (3 mmol) (NH₂)₂CS, 继续搅拌 2 h, 将混合溶液转移至聚四氟乙烯反应釜中, 并升温至 80 °C 下反应 8 h, 得到目标产物, 记为 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 (以生成的 Cu₂S 质量计, 下同), 其余 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的制备方法同上。保持其他条件不变, 只需改变缺陷型 UiO-66 的质量, 由 0.01、0.02、0.03 和 0.05 g 缺陷型 UiO-66 制得的 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂分别命名为 12.5% Cu₂S/缺陷型 UiO-66、25% Cu₂S/缺陷型 UiO-66、37.5% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 和 62.5% Cu₂S/缺陷型 UiO-66。Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的制备示意图如图 1 所示。

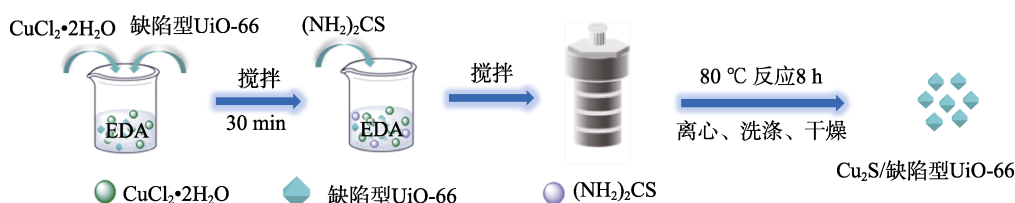


图 1 溶剂热法制备 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Cu₂S/defective UiO-66 composite photocatalyst by hydrothermal method

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

用扫描电子显微镜和 EDS 附件对材料的微观结构形貌进行表征, 并获得样品的表面元素分布; 用 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构, 测试条件: 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, 扫描范围为 5°~50°。通过 X 射线光电子能谱仪测量样品的表面元素和化学价态。通过紫外-可见-近红外分光光度计测定材料在不同波长下的光吸收强度。采用比表面积分析仪测定 Cu₂S 和 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 材料的比表面积以及孔径分布。用荧光光谱仪测定 Cu₂S、缺陷型 UiO-66 和 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的荧光强度。采用电化学工作站对 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 进行电化学性能测试, 所用电解质溶液为 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液, 溶液的 pH 为 7。

1.3.2 光催化性能测试

以 K₂Cr₂O₇ 溶液作为 Cr(VI) 的主要来源, 测试所制备的 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂在可见光照射下光催化还原 Cr(VI) 性能。光催化测试实验均在光催化反应器中进行, 可见光光源为 500 W 氙

灯。将 20 mg Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂加入至 50 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 K₂Cr₂O₇ 溶液中, 首先暗反应避光磁力搅拌 30 min, 以实现吸附-解吸平衡, 然后每 10 min 收集 2 mL 溶液, 并用 0.22 μm 滤膜过滤, 采用二苯碳酰二肼显色法 (DCP) 对 Cr(VI) 滤液进行显色处理, 并采用紫外-可见分光光度计在最大吸收波长 540 nm 处测定其吸光度。Cr(VI) 标准曲线的线性拟合方程为 $y=0.08741x+0.00244$, $R^2=0.99936$ 。根据 Cr(VI) 的标准曲线计算质量浓度, 以 Cr(VI) 光催化还原率为指标来衡量 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的光催化性能, 其计算公式如下所示。

$$\eta / \% = (1 - \rho_t / \rho_0) \times 100 \quad (1)$$

式中: η —Cr(VI) 的还原率, %; ρ_0 —初始 Cr(VI) 质量浓度, mg/L; ρ_t —光照 t 时溶液中 Cr(VI) 的质量浓度, mg/L。

1.3.3 催化剂循环使用实验

在循环实验中, 选用光催化性能最优材料按照上述光催化还原步骤进行反应, 待反应结束后, 通过离心收集催化剂并用 HNO₃ (1 mol/L) 和超纯水分别洗涤 3 次, 随后将所获得的样品在 60 °C 下干

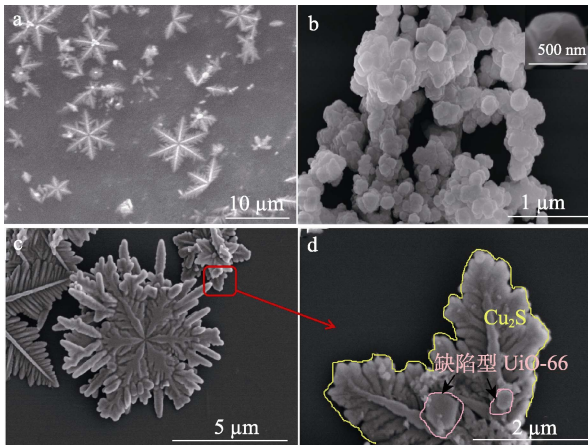
燥 24 h, 直接用于下一次光催化实验, 重复利用 5 次后, 探讨其光催化循环性能。

2 结果与讨论

2.1 结构表征分析

2.1.1 微观结构表征

光催化剂的 SEM 图如图 2 所示。



a—Cu₂S; b—缺陷型 UiO-66 (插图为局部放大); c—50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66; d—50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 局部放大

图 2 光催化剂的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of photocatalysts

如图 2a 和图 2b 所示, 纯 Cu₂S 呈薄层的雪花状, 缺陷型 UiO-66 具有八面体结构。如图 2c 所示, 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的形貌与 Cu₂S 基本相同, 缺陷型 UiO-66 则包覆在雪花状 Cu₂S 的表面形成片状结构, 增强了材料间的界面结合程度, 为 Cu₂S 和缺陷型 UiO-66 之间形成异质结提供了前提条件, 有利于光生电子的转移^[29]。由图 2d 可以观察到, 缺陷型 UiO-66 均匀地附着在雪花状 Cu₂S 的表面上, 说明 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的成功制备, 同时有效地解决了缺陷型 UiO-66 纳米催化剂易团聚的问题。此外, 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的 EDS 测试结果如图 3 所示。Zr、Cu、S、O 和 C 元素 (质量分数分别为 12%、49%、18%、16%和 5%) 均匀地分布于材料表面, 进一步证实了缺陷型 UiO-66 均匀地负载在 Cu₂S 的表面。

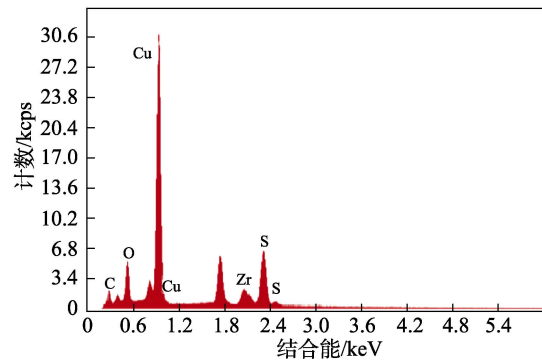
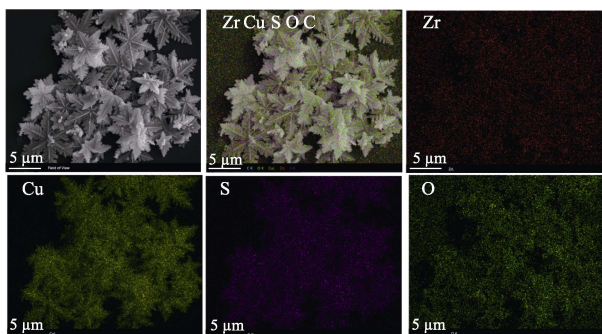


图 3 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的 EDS 图

Fig. 3 EDS mapping images of 50% Cu₂S/defective UiO-66

2.1.2 XRD 分析

XRD 是目前表征金属有机骨架材料缺陷最常用的方法之一。产生缺陷后, UiO-66 的结晶度会发生改变, 结晶度的变化可以通过 XRD 检测并映射到其结构的变化。图 4 是 Cu₂S、缺陷型 UiO-66 和 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的 XRD 谱图。

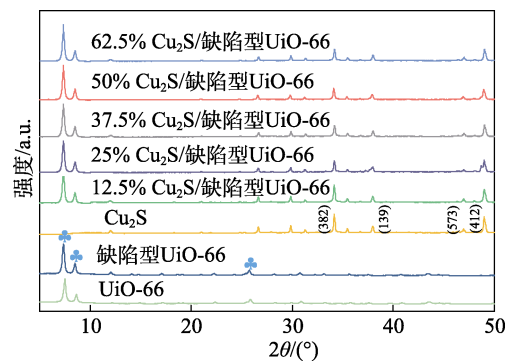


图 4 Cu₂S、UiO-66、缺陷型 UiO-66 和 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的 XRD 谱图

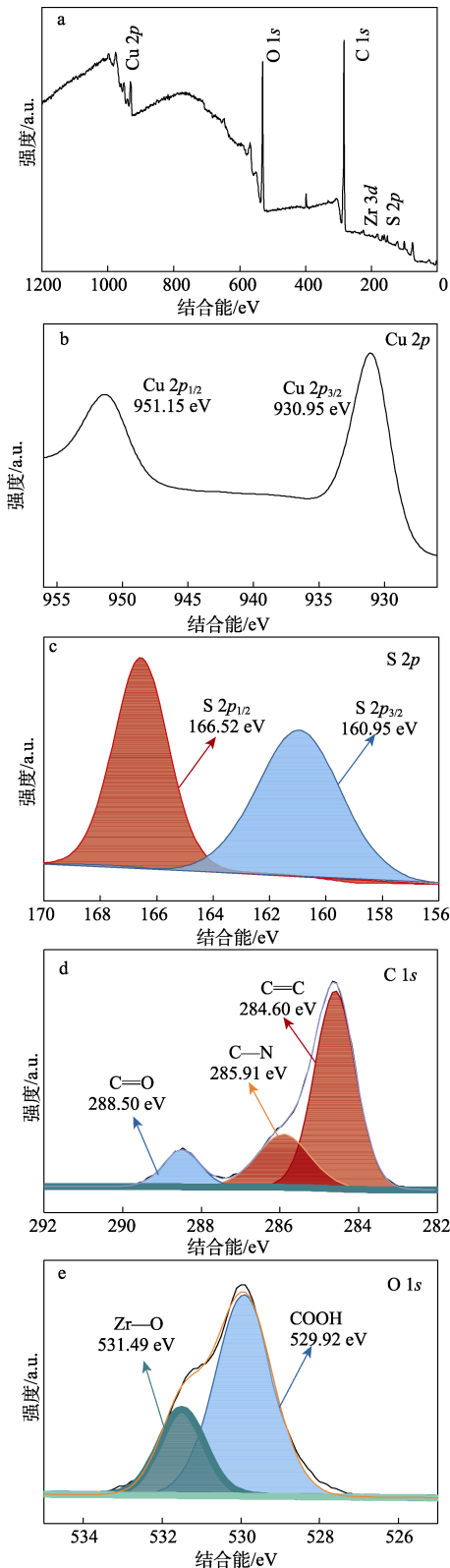
Fig. 4 XRD patterns of Cu₂S, UiO-66, defective UiO-66 and Cu₂S/defective UiO-66 composite photocatalyst

由图 4 可以看到, $2\theta=7.4^\circ$ 、 8.5° 和 25.7° 处为 UiO-66 和缺陷型 UiO-66 的特征衍射峰。经酸调节的缺陷型 UiO-66 与 UiO-66 相比, 缺陷型 UiO-66 的特征峰明显增强, 这种变化可以归因于 TFA 与氨基对苯二甲酸配体发生了竞争配位, 这种竞争配位打破了配体与金属团簇之间原有的配位平衡, 导致 UiO-66 的结晶速度变慢, 从而提高了缺陷型 UiO-66 的结晶度。对于 Cu₂S, 其在 $2\theta=34.1^\circ$ 、 37.7° 、 46.9° 和 48.8° 处尖峰分别对应于 (382)、(139)、(573) 和 (412) 晶面, 与 Cu₂S 的标准卡 (JCPD No. 9-328) 一致^[30], 说明结晶度良好。在 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的 XRD 图中, 可以清晰看到 Cu₂S 和缺陷型 UiO-66 的特征峰, 说明复合光催化剂的形成没有破坏 Cu₂S 和缺陷型 UiO-66 的晶格结构, 且尖锐的衍射峰表明所制备的 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 具有良好的结晶性, 有利于降低电子传递的阻力^[31]。缺陷型 UiO-66 的

添加量对于复合光催化剂的形成具有一定影响。随着缺陷型 UiO-66 添加量的增加, Cu_2S /缺陷型 UiO-66 的部分衍射峰强度略有降低, 这是由于过量的缺陷型 UiO-66 聚集在一起, 不利于 Cu_2S 晶体的形成。

2.1.3 XPS 分析

通过 XPS 分析可进一步确定 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 的元素组成和化学键态, 结果见图 5。



a—全谱; b—Cu 2p; c—S 2p; d—C 1s; e—O 1s; f—Zr 3d
图 5 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的 XPS 谱图
Fig. 5 XPS spectra of 50% Cu_2S /defective UiO-66 composite photocatalyst

由图 5a 可知, 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 由 Zr、Cu、S、O 和 C 组成, 这与 EDS 测试结果相一致。结合能 284.60 eV 的 C 1s 用于校准其他元素的结合能。图 5b 为 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 的 Cu 2p 谱图, Cu 2p_{3/2} 的结合能出现在 930.95 eV, Cu 2p_{1/2} 结合能出现在 951.15 eV^[32-33]。图 5c 中, S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2} 的结合能分别位于 160.95 和 166.52 eV^[34], 它们是 Cu_2S 的典型值。图 5d 为 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 的 C 1s 谱图, 分峰拟合后表现出 3 个峰, 结合能为 284.60、285.91 和 288.50 eV 的峰分别对应于苯环上的 C=C、C—N 和羧基基团的 C=O 键。图 5e 为 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 的 O 1s 谱图, 两个特征峰位于 529.92 和 531.49 eV 处, 对应于材料中存在的羧基氧和缺陷型 UiO-66 中的 Zr—O 基团^[35]。图 5f 中, 结合能为 180.37 和 182.82 eV 处峰分别归属于 Zr 3d_{5/2} 和 Zr 3d_{3/2}, 表明材料中存在 Zr^{4+} 。结合 XRD、SEM、XPS 等表征结果, 证实了 Cu_2S /缺陷型 UiO-66 的成功制备。

2.1.4 BET 分析

图 6 为 Cu_2S 和 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线。

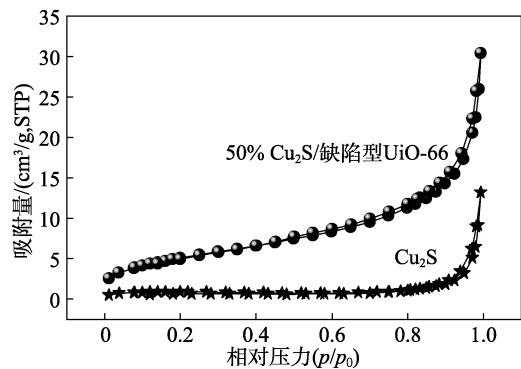


图 6 Cu_2S 和 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isothermal curves of Cu_2S and 50% Cu_2S /defective UiO-66 composite photocatalyst

由图 6 可见,在整个 p/p_0 范围内 Cu_2S 属于 IV 型等温线,为 H3 型滞后环,这是缝状介孔结构的特征。50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 为 I 型和 IV 型等温线共存的形式,随着 p/p_0 的升高, N_2 吸附量迅速增加,这种现象主要是孔吸附增加引起的^[25,36]。样品的孔结构数据列于表 1 中。 Cu_2S 的比表面积仅为 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$,而 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 的比表面积为 $18.9 \text{ m}^2/\text{g}$,约是 Cu_2S 的 6.8 倍。这是由于缺陷型 UiO-66 在 Cu_2S 的表面负载所致,更大的比表面积将使得催化剂能够提供更多的光催化反应活性位点,有助于提高光催化性能。

表 1 Cu_2S 和 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 的孔道结构参数
Table 1 Channel structure parameters of Cu_2S and 50% Cu_2S /defective UiO-66

样品	比表面积/ (m^2/g)	总孔容/ (cm^3/g)	平均 孔径/nm
Cu_2S	2.8	0.02	5.4
50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66	18.9	0.05	9.9

2.2 光吸收性能分析

光吸收特性是影响催化剂光催化性能的关键因素之一,通过 UV-Vis DRS 分别测试了 Cu_2S 、缺陷型 UiO-66 和 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 的光吸收能力和带隙谱图,结果见图 7。

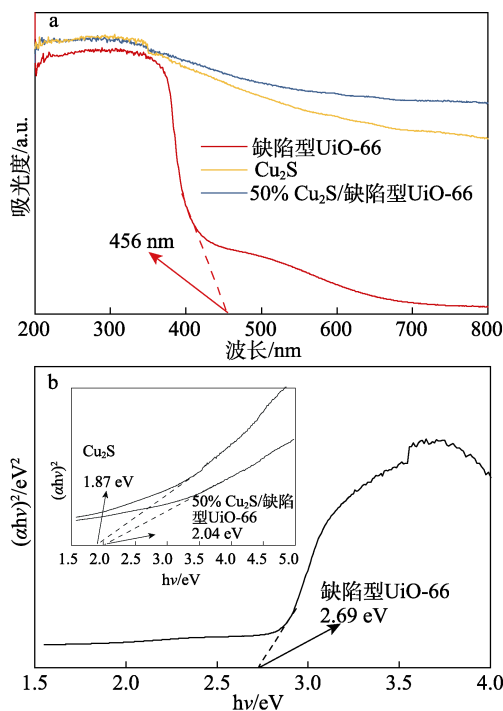


图 7 不同催化剂的 UV-Vis 吸收谱图 (a) 及带隙谱图 (b)
Fig. 7 UV-Vis absorbance spectra (a) and band gap energy spectra (b) of different catalysts

由图 7a 可知, Cu_2S 具有较优的吸光能力,这与其自身结构特性相关,由于 Cu_2S 雪花状结构可以

对可见光进行多次反射,进而提高了可见光的利用率^[37]。同时,缺陷型 UiO-66 也具有良好的光吸收能力,吸收带边缘在 456 nm 处。此外,50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂在 $200\sim 800 \text{ nm}$ 范围内保持了稳定的吸光能力,并且具有非常宽的吸光波长范围,其可见光强度的增加更有利于光催化过程的进行。根据 Kubelka-Munk 法来计算样品的禁带宽度^[38],结果如图 7b 所示。 Cu_2S 、缺陷型 UiO-66 和 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 的禁带宽度分别为 1.87 、 2.69 和 2.04 eV 。缺陷型 UiO-66 和 Cu_2S 的加入缩短了 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 的禁带宽度,提高了复合光催化剂的可见光吸收效率,使得光生电子-空穴对的产生速率加快,进而增加了复合光催化剂的催化活性。

2.3 光生载流子分离效率分析

2.3.1 光致发光光谱 (PL) 分析

用 PL 光谱研究了样品的光生电子-空穴复合速率,比较了 Cu_2S 、缺陷型 UiO-66 和 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的荧光光谱,结果见图 8。通常光催化剂在某一激发波长的荧光强度与其荧光猝灭率有关,而光催化剂的光生电子-空穴的复合效率直接影响荧光猝灭率的高低。当光催化剂的光生电子-空穴对的复合效率高时,该波长下荧光猝灭率下降,荧光强度变强^[39]。

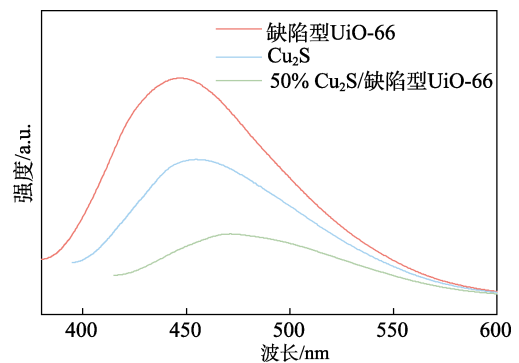


图 8 Cu_2S 、缺陷型 UiO-66 和 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的 PL 谱图

Fig. 8 PL spectra of Cu_2S , defective UiO-66 and 50% Cu_2S /defective UiO-66 composite photocatalyst

如图 8 所示,激发波长为 386 nm 时, Cu_2S 、缺陷型 UiO-66 和 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 在 $380\sim 600 \text{ nm}$ 内的发射峰位置出现红移,这说明光催化剂的荧光特性对其激发波长具有一定的依赖性,产生这种现象的原因与掺杂了具有较优吸光能力和导电性的 Cu_2S 有关。与 Cu_2S 和缺陷型 UiO-66 相比,50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 的荧光强度最低,这说明 Cu_2S 优越的导电性促进了电子的迁移,从而促进了光生电子-空穴对的有效分离,并且 Cu_2S 和缺陷型 UiO-66 之

间存在的异质界面相互作用促进了光诱导载流子的分离, 有效抑制了光催化剂产生的光生电子-空穴对的复合, 进而提高了 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 光催化还原 Cr(VI) 的性能。

2.3.2 电化学测试

为进一步探讨光生载流子的界面分离和转移能力, 进行了瞬态光电流响应测定, 结果见图 9。

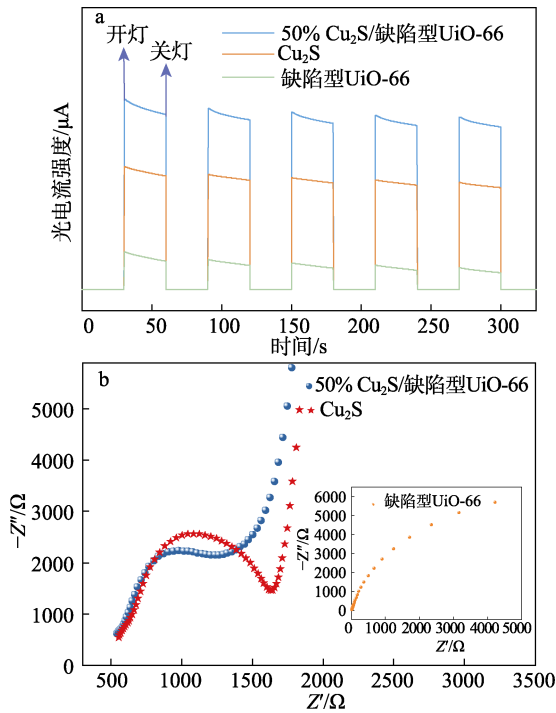


图 9 Cu₂S、缺陷型 UiO-66 和 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的光电流谱图 (a) 及电化学阻抗谱图 (b)

Fig. 9 Photocurrents spectra (a) and electrochemical impedance spectroscopy (b) of Cu₂S, defective UiO-66 and 50% Cu₂S/defective UiO-66 composite photocatalyst

如图 9a 所示, 缺陷型 UiO-66 和 Cu₂S 的光电流强度较弱, 而 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的光电流响应急剧增加, 表明 Cu₂S 的引入可以有效阻碍光生载流子的复合, 更有利于 Cu₂S 和缺陷型 UiO-66 界面处的电荷转移^[40]。通过电化学阻抗谱图进一步分析了样品的电荷分离效率。电化学阻抗谱图的阻抗弧度大小与电荷转移的电阻大小成正比, 弧度越小, 电荷的传输速率越快, 越有利于载流子的分离。如图 9b 所示, 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的圆弧半径明显小于单一催化剂缺陷型 UiO-66 和 Cu₂S, 表明 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂具有更小的界面电荷转移电阻和更高的分离效率, 这归因于缺陷型 UiO-66 的介孔结构更有利于载流子的分离和转移。因此, 基于缺陷型 UiO-66 构建异质结结构的策略是可行的。

为确定样品的半导体类型, 测定样品分别在

500、1000 和 1500 Hz 下的莫特-肖特基曲线 (其中, C 为界面电容, 单位为 F)^[41], 结果见图 10。根据图中切线斜率的正负值, 可以判定 Cu₂S 为 *p* 型半导体 (图 10a), 缺陷型 UiO-66 为 *n* 型半导体 (图 10b)。50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 在 Cu₂S 和缺陷型 UiO-66 的界面处建立了 *p-n* 型异质结。通过拟合莫特-肖特基图的线性区域在 x 轴的截距确定平带电位 (E_{fb}), Cu₂S 和缺陷型 UiO-66 导带电位 (E_{CB}) $\approx E_{fb}$ ^[42-43], 分别为 -0.24 和 -0.50 eV (相对于 Ag/AgCl, pH=7), 其价带电位 (E_{VB}) 可以通过 UV-Vis DRS 表征和经验公式 $E_{CB} = E_{VB} - E_g$ (带隙宽度) 计算得出, 结果如表 2 所示。

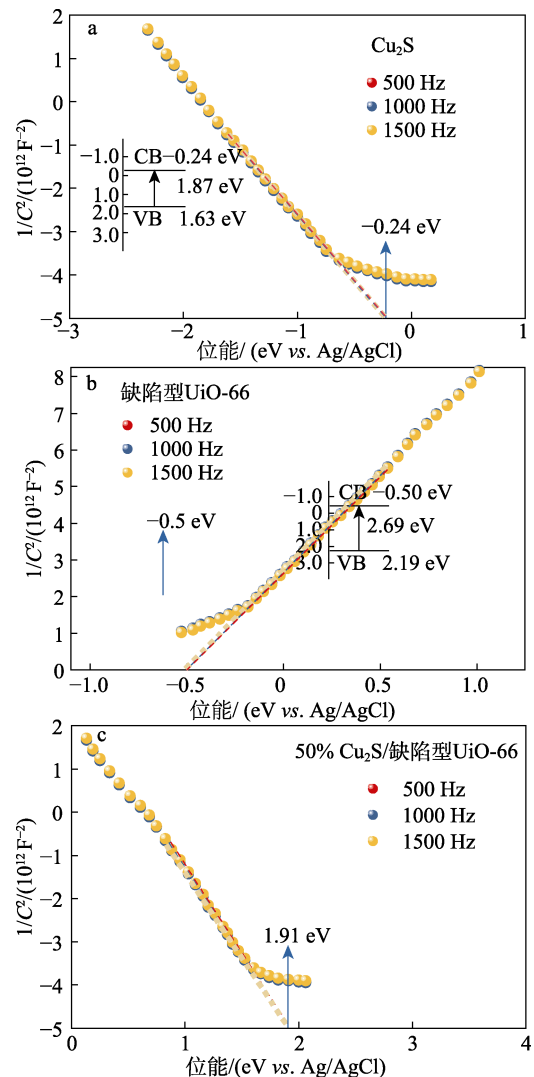


图 10 Cu₂S (a)、缺陷型 UiO-66 (b) 和 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂 (c) 的莫特-肖特基曲线
Fig. 10 Mott-Schottky curves of Cu₂S (a), defective UiO-66 (b) and 50% Cu₂S/defective UiO-66 composite photocatalyst (c)

表 2 光催化剂的能带结构

Table 2 Band structure of photocatalyst

样品	E_g /eV	E_{VB} /eV	E_{CB} /eV
Cu ₂ S	1.87	1.63	-0.24
缺陷型 UiO-66	2.69	2.19	-0.50

2.4 光催化性能评估

2.4.1 催化活性分析

在模拟可见光 500 W 氙灯照射、催化剂质量 20 mg、Cr(VI)质量浓度 20 mg/L 且暗吸附 30 min 的条件下,考察可见光下对 Cu₂S、缺陷型 UiO-66、Cu₂S/UiO-66 和 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的 Cr(VI)光催化还原率,结果如图 11 所示。

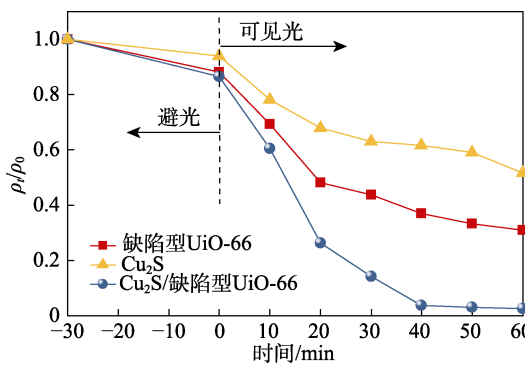


图 11 Cu₂S、缺陷型 UiO-66 和 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的光催化效果
Fig. 11 Photocatalytic effect of Cu₂S, defective UiO-66 and 50% Cu₂S/defective UiO-66 composite photocatalyst

由图 11 可见, Cu₂S 作为无机类半导体材料,在光反应阶段 Cu₂S 对 Cr(VI)光催化还原率较低,主要是因为金属硫化物 Cu₂S 易受光致腐蚀, Cu₂S 价带的光生空穴具有较强的氧化能力,在无氧条件下可直接与金属硫化物 Cu₂S 发生反应,使得金属硫化物 Cu₂S 的光催化性能及光化学稳定性显著下降^[44-46]。光催化还原率从大到小顺序为: 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66>缺陷型 UiO-66>Cu₂S。说明缺陷调控和构筑异质结结构这两种方法均可有效地提高 UiO-66 的光催化活性。其中,具有缺陷型异质结结构的 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 具有最佳的光催化还原活性,这是因为缺陷型 UiO-66 具有的介孔结构有利于 Cr(VI)的吸附和传输,同时异质结的形成对光载流子的分离和转移也有一定的促进作用^[47]。因此,基于缺陷调控策略构筑异质结以增强材料光催化还原 Cr(VI)效率的方法是可行的。

2.4.2 不同负载量 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的催化活性分析

在模拟可见光 500 W 氙灯照射、催化剂质量 20 mg、Cr(VI)质量浓度 20 mg/L 且暗吸附 30 min 的条件下,考察不同负载量 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的催化活性,结果如图 12 所示。

由图 12 可见,在一定范围内,随着缺陷型 UiO-66 负载量的增加, Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的光催化活性逐步提升,其中, 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的光催

化还原率高达 98.66%。这可能是由于一定量的缺陷型 UiO-66 与 Cu₂S 界面之间构成了异质结,有利于光生载流子的传递与转移^[48]。当缺陷型 UiO-66 的添加量增加至 0.05 g 时, 62.5% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的光催化还原 Cr(VI)效率反而受到抑制,这是由于过量的缺陷型 UiO-66 聚集在 Cu₂S 的表面阻碍了其光的吸收,导致光生载流子的分离被延迟,使其难以与 Cr(VI)发生氧化还原反应,从而降低了 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的光催化还原性能^[49]。后续实验中均使用 50% Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂。

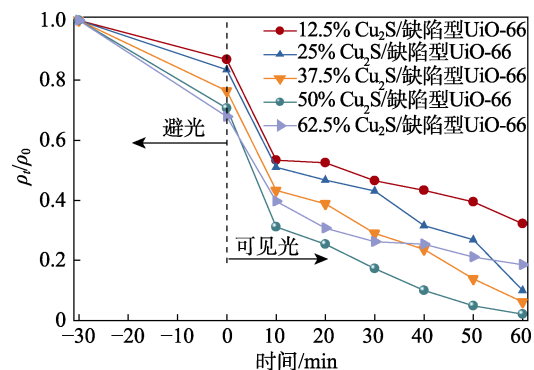


图 12 不同负载量 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 的催化活性
Fig. 12 Catalytic activity analysis of Cu₂S/defective UiO-66 with different loading capacity

2.4.3 不同 Cr(VI)质量浓度对催化活性的影响

在模拟可见光 500 W 氙灯照射、催化剂质量 20 mg,且暗吸附 30 min 的条件下,考察不同 Cr(VI)质量浓度对光催化剂催化活性的影响,结果如图 13 所示。

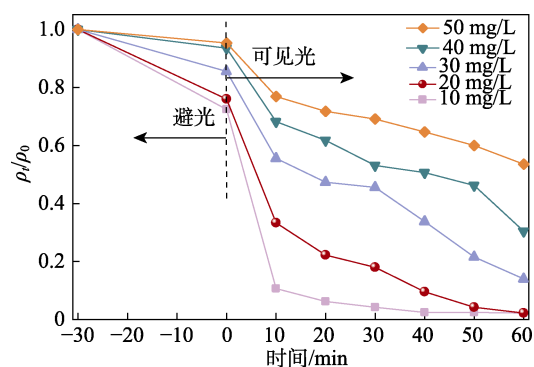


图 13 不同 Cr(VI)质量浓度对催化活性的影响
Fig. 13 Effect of different Cr(VI) mass concentration on catalytic activity

由图 13 可见, Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂对 Cr(VI)的还原率与其初始质量浓度有关。当 Cr(VI)的质量浓度从 10 mg/L 增加至 20、30、40 和 50 mg/L 时且光照 60 min 后,其还原率分别为 99.01%、98.92%、82.36%、63.98%和 43.57%,还原率降低的主要原因是生成的中间体与 Cr(VI)对催化

活性位点产生竞争, 使 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原受到抑制^[50]; 此外, 较高质量浓度的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 可能通过屏蔽作用阻止 Cu_2S /缺陷型 UiO-66 对光的吸收, 使得 $\text{Cr}(\text{VI})$ 光催化还原为 $\text{Cr}(\text{III})$ 的效率降低^[51]。由于实际废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 质量浓度较高, 质量浓度为 10 mg/L $\text{Cr}(\text{VI})$ 对本研究意义不大, 因此, 选择 20 mg/L 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 质量浓度作为初始质量浓度。

2.4.4 不同光照下对催化活性的影响

在催化剂质量 20 mg、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 质量浓度 20 mg/L 且暗吸附 30 min 的条件下, 在自然太阳光照和模拟可见光 500 W 氙灯照射下对 Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂进行了还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 实验, 结果如图 14 所示。

由图 14 可见, 在自然太阳光照 60 min 内, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原率近 95%, 比模拟光照的还原率低, 这可能是由于自然太阳光的功率低所致^[52]。但总体来说, Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂能够在自然太阳光照射下还原 $\text{Cr}(\text{VI})$, 表明其具有潜在的实际应用价值。

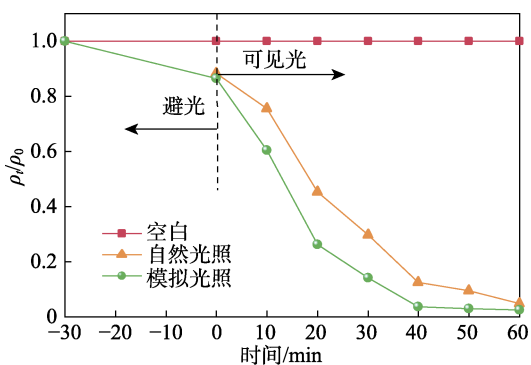


图 14 不同光照下 Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的光催化还原性能

Fig. 14 Photocatalytic reduction of Cu_2S /defective UiO-66 composite photocatalyst under different illumination

2.4.5 催化剂循环使用性能

循环再生性能是光催化剂可大规模应用于废水处理的重要因素之一。图 15 为 Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂循环使用时对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原率。

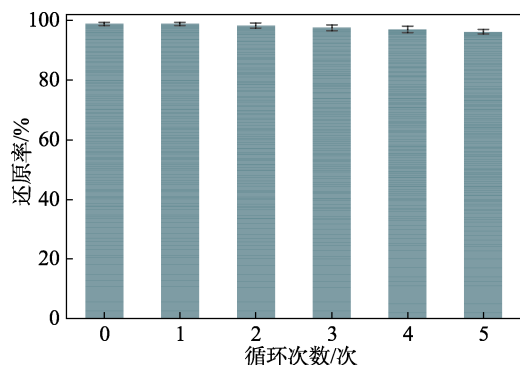


图 15 Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂的循环催化性能

Fig. 15 Cyclic catalytic properties of Cu_2S /defective UiO-66 composite photocatalyst

如图 15 所示, 在模拟可见光 500 W 氙灯照射、催化剂质量 20 mg 且 $\text{Cr}(\text{VI})$ 质量浓度 20 mg/L 的条件下, 经过 5 次循环利用实验后, Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的光催化还原率仍可达到 96.27%, 表现出优异的催化还原性能。这可能是由于在光催化还原反应过程中, $\text{Cr}(\text{III})$ 极易水解生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀并沉积在复合光催化剂的表面, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的沉积不可避免地占领了 Cu_2S /缺陷型 UiO-66 表面的部分光催化活性反应位点, 因此, Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂多次循环使用时其光催化活性略微下降^[53]。由 Cu_2S /缺陷型 UiO-66 循环使用前后的 XRD 谱图 (图 16) 可以看出, 其特征峰的强度和位置没有明显的变化, 说明 Cu_2S /缺陷型 UiO-66 具有良好的循环稳定性。

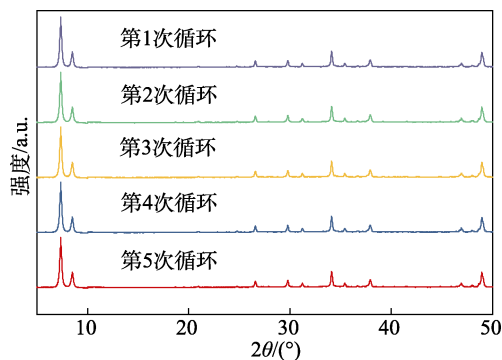


图 16 Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂 5 次循环的 XRD 谱图

Fig. 16 XRD patterns of Cu_2S /defective UiO-66 composite photocatalyst for five cycles

2.5 光催化机理分析

基于上述分析, 提出 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂在可见光照射下的光催化机理, 如图 17 所示。

由图 17 可以看出, 缺陷型 UiO-66 为 n 型半导体, 其费米能级 (E_f) 接近于导带位置, 而 p 型半导体 Cu_2S 的 E_f 接近其价带位置^[54], 当缺陷型 UiO-66 负载在 Cu_2S 表面上时, 形成 p - n 异质结结构, 由于电势差的存在, 两者的费米能级会趋于平衡。随着费米能级位置的变化, 缺陷型 UiO-66 的能带会向正电位方向移动, Cu_2S 的能带则向负电位移动^[55]。最终, 缺陷型 UiO-66 的导带位置低于 Cu_2S 的导带位置。在可见光照射下, 异质结中的 Cu_2S 和缺陷型 UiO-66 受光的激发, 其价带电子会跃迁到导带, 在导带上产生光生电子, 同时在价带上产生光生空穴。根据经典的固体物理理论, p - n 异质结结构之间形成的内在电场, 促进了光生载流子和空穴的定向迁移, 这有助于增强 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合材料的光催化活性^[56]。堆积在缺陷型 UiO-66 上的电子可以直接将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原为 $\text{Cr}(\text{III})$ 。

Cu_2S 价带上富集的空穴则被甲醇牺牲剂所消耗，这就促进了光生电子-空穴对的分离。因此，50%

Cu_2S /缺陷型 UiO-66 异质结的构建提高了 UiO-66 的光催化活性。

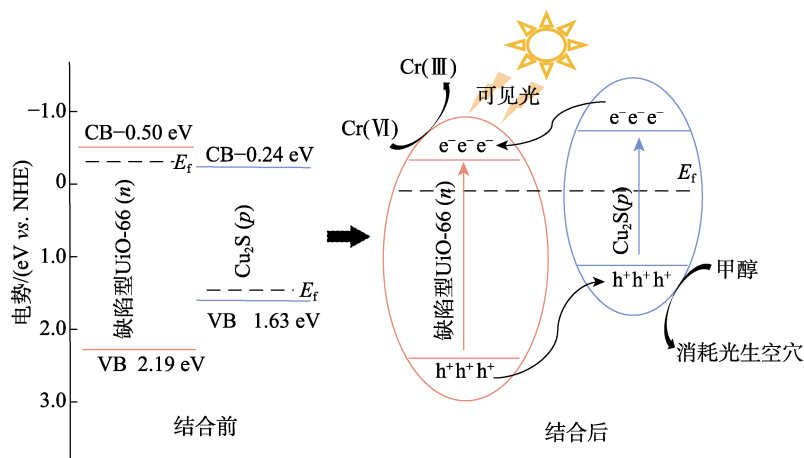


图 17 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂在可见光照射下的光催化机理示意图

Fig. 17 Photocatalytic mechanism diagram of 50% Cu_2S /defective UiO-66 composite photocatalyst under visible light irradiation

3 结论

以雪花状 Cu_2S 为基材，以三氟乙酸为晶体调节剂对 UiO-66 进行缺陷调控，采用溶剂热法成功构筑具有 $p-n$ 型异质结的 Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂。缺陷型 UiO-66 均匀包覆在 Cu_2S 的表面上，不仅有效解决了缺陷型 UiO-66 易团聚的问题，还提高了其光催化性能。光吸收性能分析和电化学测试分析结果表明， Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂具有很强的吸光能力。此外，在 Cu_2S 和缺陷型 UiO-66 的界面处建立了 $p-n$ 型异质结，促进了光生电子-空穴对的有效分离。对 Cr(VI) 的光催化还原实验结果表明，20 mg 的 50% Cu_2S /缺陷型 UiO-66 复合光催化剂对 50 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的还原率高达 98.92%，且循环 5 次后 Cr(VI) 的还原率仍可达 96.27%，对重金属离子的去除和再利用表现出优异的结构和性能稳定性。因此， Cu_2S /缺陷型 UiO-66 光催化体系为去除水体环境中重金属离子提供了一个有前景的策略，为金属有机骨架材料基高性能光催化剂的创新设计提供了理论依据。

参考文献:

- [1] VO T S, HOSSAIN M M, JEONG H M, *et al.* Heavy metal removal applications using adsorptive membranes[J]. *Nano Convergence*, 2020, 7(1): 36.
- [2] QIN H Q, HU T J, ZHAI Y B, *et al.* The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 258:113777.
- [3] ZHANG H L, CARRILLO-NAVARRETE F, LOPEZ-MESAS M, *et al.* Use of chemically treated human hair wastes for the removal of heavy metal ions from water[J]. *Water*, 2020, 12(5): 1263.
- [4] TAHIR M B, KIRAN H, IQBAL T. The detoxification of heavy metals from aqueous environment using nano-photocatalysis approach:

- A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(11): 10515-10528.
- [5] FAN W, ZHOU Z, WANG W T, *et al.* Environmentally friendly approach for advanced treatment of municipal secondary effluent by integration of micro-nano bubbles and photocatalysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 237: 117828.
- [6] PHANG S J, WONG V L, TAN L L, *et al.* Recent advances in homojunction-based photocatalysis for sustainable environmental remediation and clean energy generation[J]. *Applied Materials Today*, 2020, 20: 100741.
- [7] ZHU H J, CHEN Z H, HU Y Y, *et al.* A novel immobilized Z-scheme P3HT/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photocatalyst array: Study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122119.
- [8] MA X C, WU X, WANG H D, *et al.* A Janus MoSSe monolayer: A potential wide solar-spectrum water-splitting photocatalyst with a low carrier recombination rate[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(5): 2295-2301.
- [9] WANG J J, LIU L M, CHEN C L, *et al.* Engineering effective structural defects of metal-organic frameworks to enhance their catalytic performances[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 4464-4472.
- [10] DISSEGNA S, EPP K, HEINZ W R, *et al.* Metal-organic frameworks: Defective metal-organic frameworks[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1870280.
- [11] BENNETT T D, CHEETHAM A K, FUCHS A H, *et al.* Interplay between defects, disorder and flexibility in metal-organic frameworks[J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9: 11-16.
- [12] WANG Y T, PENG C S, JIANG T, *et al.* Research progress of defect-engineered UiO-66(Zr) MOFs for photocatalytic hydrogen production[J]. *Frontiers in Energy*, 2021, 15: 656-666.
- [13] SHAN B H, MCLNTYRE S M, ARMSTRONG M R, *et al.* Investigation of missing-cluster defects in UiO-66 and ferrocene deposition into defect-induced cavities[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(42): 14233-14241.
- [14] ZHANG L P, JARONIEC M. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 2-17.
- [15] ZHU L J, LUO J M, DONG G H, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of organic contaminants over a $\text{CuO/g-C}_3\text{N}_4$ $p-n$ heterojunction under visible light irradiation[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(53): 33373-33379.
- [16] FU Y H, WU J Y, DU R F, *et al.* Temperature modulation of defects

- in NH₂-UiO-66(Zr) for photocatalytic CO₂ reduction[J]. RSC Advances, 2019, 9(65): 37733-37738.
- [17] ZHANG Z G, WANG S Q, BAO M J, *et al.* Construction of ternary Ag/AgCl/NH₂-UiO-66 hybridized heterojunction for effective photocatalytic hexavalent chromium reduction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 555: 342-351.
- [18] DU Q Z, WU P, SUN Y Y, *et al.* Selective photodegradation of tetracycline by molecularly imprinted ZnO@NH₂-UiO-66 composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390:124614.
- [19] SU Y, ZHANG Z, LIU H, *et al.* Cd_{0.2}Zn_{0.8}S@UiO-66-NH₂ nanocomposites as efficient and stable visible-light-driven photocatalyst for H₂ evolution and CO₂ reduction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200: 448-457.
- [20] WANG J L, YUAN M, LI C S, *et al.* One-step construction of polyimide/NH₂-UiO-66 heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of sulfonamides[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 612(15): 536-549.
- [21] LI C X, DING G X, LIU X T, *et al.* Photocatalysis over NH₂-UiO-66/CoFe₂O₄/CdIn₂S₄ double *p-n* junction: Significantly promoting photocatalytic performance by double internal electric fields[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435(1): 134740.
- [22] LIU Y Q, ZHOU Y, TANG Q J, *et al.* A direct Z-scheme Bi₂WO₆/NH₂-UiO-66 nanocomposite as an efficient visible-light-driven photocatalyst for NO removal[J]. RSC Advances, 2020, 10: 1757-1768.
- [23] ZHANG Y, YANG X, WANG Y, *et al.* Insight into L-cysteine-assisted growth of Cu₂S nanoparticles on exfoliated MoS₂ nanosheets for effective photoreduction removal of Cr(VI)[J]. Applied Surface Science, 2020, 518: 146191.
- [24] ZHANG X, GUO Y, TIAN J, *et al.* Controllable growth of MoS₂ nanosheets on novel Cu₂S snowflakes with high photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 232: 355-364.
- [25] LI X, DAI K, PAN C, *et al.* Diethylenetriamine-functionalized CdS nanoparticles decorated on Cu₂S snowflake microparticles for photocatalytic hydrogen production[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(11): 11517-11526.
- [26] JIN Z, WANG X, WANG Y, *et al.* Snowflake-like Cu₂S coated with NiAl-LDH forms a *p-n* heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(12): 14220-14231.
- [27] YUE Y M, ZHANG P X, WANG W, *et al.* Enhanced dark adsorption and visible-light-driven photocatalytic properties of narrower-band-gap Cu₂S decorated Cu₂O nanocomposites for efficient removal of organic pollutants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 384: 121302.
- [28] LQBAL S, BAHADUR A, ANWER S, *et al.* Shape and phase-controlled synthesis of specially designed 2D morphologies of L-cysteine surface capped covellite (CuS) and chalcocite (Cu₂S) with excellent photocatalytic properties in the visible spectrum[J]. Applied Surface Science, 2020, 526(1): 146691.
- [29] LI H P, LIU J Y, HOU W G, *et al.* Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 160: 89-97.
- [30] JIN Z, WANG X, WANG Y, *et al.* Snowflake-like Cu₂S coated with NiAl-LDH forms a *p-n* heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(12): 14220-14231.
- [31] LI X, DAI K, PAN C, *et al.* Diethylenetriamine-functionalized CdS nanoparticles decorated on Cu₂S snowflake microparticles for photocatalytic hydrogen production[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(11): 11517-11526.
- [32] MOUSAVI-KAMAZANI M, SALEHI Z, MOTEVALLI K. Enhancement of quantum dot-sensitized solar cells performance using CuInS₂-Cu₂S nanocomposite synthesized by a green method[J]. Applied Physics A-Materials Science & Processing, 2017, 123(11): 691.
- [33] LIU Y, DENG Y, SUN Z, *et al.* Hierarchical Cu₂S microsponges constructed from nanosheets for efficient photocatalysis[J]. Small, 2013, 9(16): 2702-2708.
- [34] KUO C H, CHU Y T, SONG Y F, *et al.* Cu₂O nanocrystal-templated growth of Cu₂S nanocages with encapsulated Au nanoparticles and *in-situ* transmission X-ray microscopy study[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(4): 792-797.
- [35] CAO J, YANG Z H, XIONG W P, *et al.* One-step synthesis of Co-doped UiO-66 nanoparticle with enhanced removal efficiency of tetracycline: Simultaneous adsorption and photocatalysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 126-137.
- [36] YUE Y, ZHANG P, WANG W, *et al.* Enhanced dark adsorption and visible-light-driven photocatalytic properties of narrower-band-gap Cu₂S decorated Cu₂O nanocomposites for efficient removal of organic pollutants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121302.
- [37] WANG C, LIU L, LIU X J, *et al.* Highly-sensitive electrochemiluminescence biosensor for NT-proBNP using MoS₂@Cu₂S as signal-enhancer and multinary nanocrystals loaded in mesoporous UiO-66-NH₂ as novel luminophore[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 307: 127619.
- [38] LIU Y, YANY Z H, SONG P P, *et al.* Facile synthesis of Bi₂MoO₆/ZnSnO₃ heterojunction with enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue[J]. Applied Surface Science, 2018, 430: 561-570.
- [39] MA Y L, ZHANG J, WANG Y, *et al.* Concerted catalytic and photocatalytic degradation of organic pollutants over CuS/g-C₃N₄ catalysts under light and dark conditions[J]. Journal of Advanced Research, 2019, 16(1): 135-143.
- [40] ZHAO H, YANG X, XU R, *et al.* CdS/NH₂-UiO-66 hybrid membrane reactors for the efficient photocatalytic conversion of CO₂[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(41): 20152-20160.
- [41] BRAHMI H, NEUPANE R, XIE L, *et al.* Observation of a low temperature *n-p* transition in individual titania nanotubes[J]. Nanoscale, 2018, 10: 3863-3870.
- [42] JIANG D, WANG T Y, XU Q, *et al.* Perovskite oxide ultrathin nanosheets/g-C₃N₄ 2D-2D heterojunction photocatalysts with significantly enhanced photocatalytic activity towards the photodegradation of tetracycline[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201: 617-628.
- [43] MANDAL P, SHOW B, AHMED S T, *et al.* Visible-light active electrochemically deposited tin selenide thin films: Synthesis, characterization and photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2020, 31: 4708-4718.
- [44] WENG B, QI M Y, HAN C, *et al.* Photocorrosion inhibition of semiconductor-based photocatalysts: Basic principle, current development, and future perspective[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(5): 4642-4687.
- [45] SHEN Q Q, WANG Y, XUE J B, *et al.* The dual effects of RGO films in TiO₂/CdSe heterojunction: Enhancing photocatalytic activity and improving photocorrosion resistance[J]. Applied Surface Science, 2019, 481(1): 1515-1523.
- [46] MA X L, LI H, LIU T Y, *et al.* Comparison of photocatalytic reaction-induced selective corrosion with photocorrosion: Impact on morphology and stability of Ag-ZnO[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201: 348-358.
- [47] XIE G Y, WANG H, ZHOU Y Y, *et al.* Simultaneous remediation of methylene blue and Cr(VI) by mesoporous BiVO₄ photocatalyst under visible-light illumination[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 112: 357-365.
- [48] HUO Y, YANG Y, DAI K, *et al.* Construction of 2D/2D porous graphitic C₃N₄/SnS₂ composite as a direct Z-scheme system for efficient visible photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 1260-1269.