

共沉淀法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{石墨相氮化碳}$ 磁性 复合材料及其移除有机废水的研究

张 璐¹ 白永庆² 易均辉^{3*} 莫惠媚³ 周开欣³

(1.中国检验认证集团广西有限公司,防城港 538001;
2.防城港市质量技术监督局,防城港 538001;3.广东石油化工学院,茂名 525000)

摘 要 以高温热聚合三聚氰胺得到的石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)为前驱体,通过简单的共沉淀法合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 磁性复合材料。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和紫外-可见漫反射光谱分析(UV-Vis DRS)等手段对材料进行表征,并考察了该复合材料在可见光条件下对有机染料酸性橙 7 的降解效率。结果表明: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料由片状结构 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和絮状物质 Fe_3O_4 颗粒组成, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料不仅保持了在紫外区的强吸收,而且在可见光区吸收波长范围更大; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为 16:1 时的复合材料表现出最高效的光催化活性和良好的稳定性,其原因是 Fe_3O_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间的协同作用,促进了光生电荷相互分离。

关键词 四氧化三铁/石墨相氮化碳,磁性复合物,有机废水,协同作用

中图分类号 O643.37,O644.1,X501

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0119-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.028

Research on preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ magnetic composite by coprecipitation and applied in removal of organic wastewater

Zhang Lu¹ Bai Yongqing² Yi Junhui³ Mo Huimei³ Zhou Kaixin³

(1.China Certification & Inspection Guangxi Co.,Ltd.,Fangchenggang 538001;
2.Fangchenggang Quality and Technical Supervision Bureau,Fangchenggang 538001;
3.Guangdong University of Petrochemical Technology,Maoming 525000)

Abstract $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ magnetic composites were synthesized by simple coprecipitation method, using $\text{g-C}_3\text{N}_4$ prepared from high temperature thermal polymerization of melamine as precursor. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and ultraviolet-visible diffuse reflection spectrum analyzer (UV-Vis DRS) and other methods. And the degradation efficiency of acid orange 7 under visible light was investigated. The results shown that $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ were composed of plate-like structure $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and cotton-like Fe_3O_4 particles. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ not only maintained strong absorption in the ultraviolet region, but also had a wider absorption wavelength range in the visible region. 16:1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites exhibited the highest photocatalytic activity and good stability. The reason was that the synergistic effect between Fe_3O_4 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ promoted the separation of photogenerated charges.

Key words $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, magnetic composite, organic wastewater, synergetic effect

半导体光催化技术是一种绿色节能技术,光催化在应用上主要分为太阳能催化和环境光催化两个方面,因其在环境污染物降解方面有着明显的优势,所以光催化技术成为目前解决能源短缺和环境污染

问题的最有前途的技术之一。

石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)由于具有合适的带隙、制备方法简单和高稳定性等优点, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 已广泛应用于污染降解的应用中^[1-3]。到目前为止,制备这种

基金项目:国家自然科学基金(21777034);茂名市科技计划(2019412)

作者简介:张璐(1982-),女,本科,检验员,主要从事化学化工检测及光催化新材料研究。

联系人:易均辉(1983-),男,博士,主要从事光催化新材料方面的研究。

材料有多种方法:微波合成法^[4]、模板法^[5]、溶剂热合成法^[6]、化学气相沉积法^[7]、高温热解有机物^[8-10]和电化学合成法^[11]等。在众多的方法中,高温热分解有机物法颇受青睐,是近年来使用最为广泛的也是最简单最直接的制备方法。然而,单一的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米材料因其产生的光生电子对易发生复合、分离效率较低,光催化活性不高,并且 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在自然界中是高度分散的,不能被回收再利用,导致催化剂的损失,在实际应用的推广中受到了很大限制^[12-13]。考虑到这两点,研究人员试图一方面通过掺杂金属或非金属元素,或将其与其他半导体、卤化物、或有机染料相结合,来提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化效率;另一方面通过催化剂固定化或与磁性物质复合来克服催化剂回收的问题^[14-15]。

Fe_3O_4 纳米粒子具有超顺磁性,可以很容易地从一个外磁场的溶液中分离出来。基于 Fe_3O_4 的纳米粒子已经引起了广泛的关注,并已应用于许多领域的研究, Fe_3O_4 的磁性纳米复合材料经常用于污染物的降解^[16-17]。因此,将 Fe_3O_4 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结合可能会增加纳米材料的耐受性,防止 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的聚集,并使 $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料容易与外部磁场分离。徐安武等^[18]研究者采用高温热分解三聚氰胺制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,再通过氯化铁和乙酸钠在乙醇溶剂中于 180°C 反应制备 Fe_3O_4 纳米粒子,最后通过静电自组装法制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料,复合后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表现了优异的光催化性能。周银等^[19]首先采用高温热聚合法,以尿素为前驱体制备了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,然后在 120°C 反应 24h 合成了可磁分离的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料,其对亚甲基蓝具有良好的吸附性能和光催化活性。不难看出,上述方法当中,前者制备工艺相对复杂, $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结合力也有限;后者由于水热反应温度高,反应时间长,不适合大规模生产。

综上所述,本研究以三聚氰胺为前驱体,采用高温热聚合法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 前驱体,然后采用共沉淀法在 70°C 反应 2h 合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 磁性复合光催化材料,以改善 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的催化效率及回收利用等问题,提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的实际应用性。

1 实验部分

1.1 原料

三聚氰胺,阿拉丁试剂公司;六水合三氯化铁、硫酸亚铁铵、氨水,上海国药试剂公司;酸性橙 7,百灵威试剂公司;以上试剂均为分析纯;实验用水,自

制去离子水。

1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备

采用两步法,首先称取 10g 三聚氰胺加入到 50mL 带盖的三氧化二铝坩埚中,置于箱式马弗炉中,设定升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,从室温加热到 550°C ,保持 4h,自然降温,便可得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 黄色粉末,备用。按摩尔比 2:1 称取 0.54g 六水合三氯化铁和硫酸亚铁铵,将其溶解在 50mL 去离子水中,超声分散 30min,加入 1.86g $g\text{-C}_3\text{N}_4$,继续超声分散 30min,得到澄黄色的悬浮液。将所得悬浮液转移到 250mL 三口烧瓶中,水浴加热至 70°C ,同时通入氮气并搅拌,待水浴锅温度升至 70°C 时,保温 1h,然后加入 25% 氨水 5mL,继续恒温搅拌 1h 后停止加热,过滤得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合物,真空干燥保留, $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 质量比约为 1:8,记为 FC-8。重复上述步骤,改变六水合三氯化铁和硫酸亚铁铵的质量,分别制得质量比为 1:16 和 1:32 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料,分别记为 FC-16 和 FC-32, $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂制备过程见图 1。

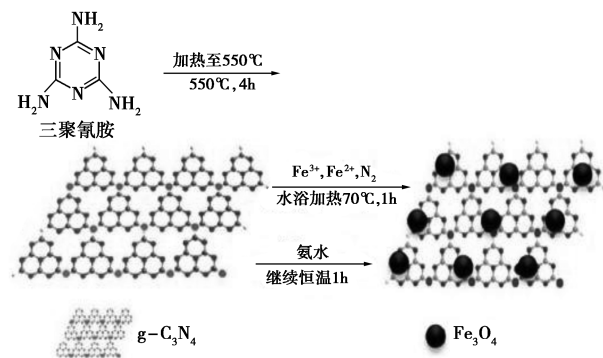


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂制备过程图

1.3 样品的表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD, Ultima IV 型, 日本理学公司) 测试试样的结构, 测试条件: $\text{Cu K}\alpha$ 射线、衍射角范围为 $10 \sim 80^\circ$; 采用扫描电子显微镜 (SEM, TM3030 型, 日本日立公司) 观察试样的形貌; 采用红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 670 型) 对试样进行测试; 紫外-可见光漫反射谱 (UV-Vis DRS, U3010 型, 日本日立公司) 测试试样的光吸收性能; 采用紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, UV-5200 型, 元析(上海)实业有限公司) 测试溶液的吸光度。

1.4 光催化实验

可见光光催化降解实验过程: 量取 100mL 15mg/L 酸性橙 7 溶液置于 120mL 玻璃反应器中, 加入 50mg 催化剂, 迅速进行超声分散 10min, 然后

将其放置在黑暗处 30min,以保证催化剂对酸性橙 7 的吸附达到平衡,采用带紫外滤光片的氙灯 (300W,北京泊菲莱有限公司)作为可见光光源,置于距离为 6cm 带冷凝的夹套烧杯上方进行光催化降解。每隔 5min 抽取 5~6mL 的液体样品于离心管中,每次实验取 5~6 次样品为宜,将所取样品用离心机进行离心 15min,最后取上层清液 3mL 左右进行 UV-Vis 测试并记录数据。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、纯 Fe_3O_4 、FC-8、FC-16 和 FC-32 的 XRD 谱图。

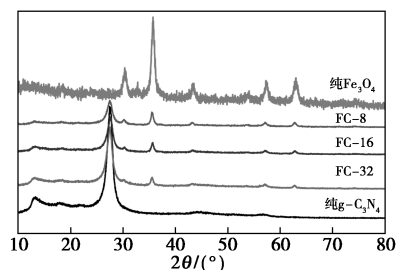


图 2 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、纯 Fe_3O_4 、FC-8、FC-16 和 FC-32 的 XRD 谱图

由图可见,纯 Fe_3O_4 在 $2\theta = 18.4^\circ$ 、 30.30° 、 35.72° 、 43.21° 、 57.09° 和 63.01° 处有衍射峰,与 JCPDS 卡片上 Fe_3O_4 (19-0629) 的衍射峰相一致。纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 $2\theta = 13.12^\circ$ 、 21.81° 和 27.44° 处有衍射峰,其中 $2\theta = 13.12^\circ$ 处属于晶面衍射峰, $2\theta = 27.44^\circ$ 处属于层间衍射峰,与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 标准卡片 JCPDS: 87-1526 对应。FC-8、FC-16 和 FC-32 中既出现了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 3 个特征峰,又出现了 Fe_3O_4 的特征峰。这表明所制备的材料为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物。此外,随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 浓度的增加, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的强度增加,而 Fe_3O_4 衍射峰的强度减小。

2.2 UV-Vis DRS 分析

图 3 为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、FC-8、FC-16 和 FC-32 的 UV-Vis DRS 谱图。

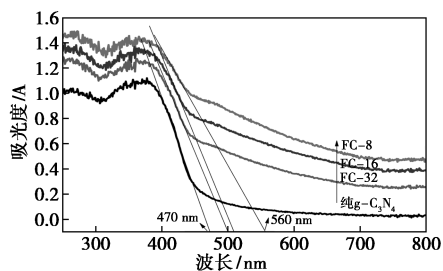


图 3 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、FC-8、FC-16 和 FC-32 的 UV-Vis DRS 谱图

由图可见,纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在整个紫外区有较强的吸收,部分可见光区域也有吸收,吸收边缘大约在 470nm 处;与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比,FC-8、FC-16 和 FC-32 保持了在紫外区强吸收的特点,在可见光区域吸收波长范围更大,且随着 Fe_3O_4 含量的增大,最高吸收带边扩展至 560nm。

2.3 SEM 分析

图 4 为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、FC-8、FC-16 和 FC-32 的 SEM 图。

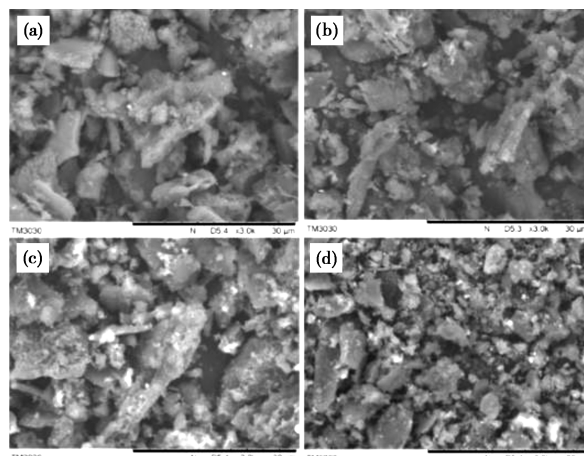


图 4 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a)、FC-32 (b)、FC-16 (c) 和 FC-8 (d) 的 SEM 图

由图可见,由三聚氰胺制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为片状结构,表面光滑,但存在少量块状结构。与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比,FC-8、FC-16 和 FC-32 明显多了一些絮状物质,而且随着 Fe_3O_4 含量的增加, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面的絮状物质更多,结合前面的 XRD 分析,由此推断这些絮状物质可能是 Fe_3O_4 颗粒。

2.4 FT-IR 分析

图 5 为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、FC-8、FC-16 和 FC-32 的 FT-IR 谱图。

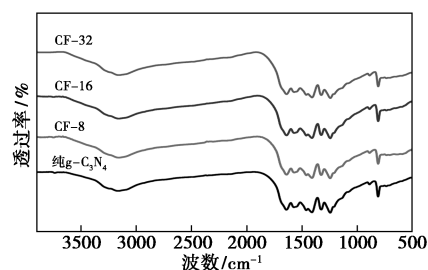


图 5 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、FC-8、FC-16 和 FC-32 的 FT-IR 谱图

由图可见,在纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 FT-IR 谱图中,3000~3300 cm^{-1} 的宽波段被归因于 N—H 和 O—H 的拉伸振动,这很可能是由不凝聚的氨基基团和吸附 H_2O 引起的。1200~1650 cm^{-1} 的强吸收带被分配到典型的 C—N 杂环的伸缩振动,810 cm^{-1} 处对应

于三嗪环振动峰^[20-21]。FC-8、FC-16 和 FC-32 都有与 Fe—O 和三嗪环振动相对应的吸收带,这证实了复合材料是由 Fe_3O_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 组成,与 XRD 结果相符合。

2.5 光催化性能分析

图 6 为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、纯 Fe_3O_4 、FC-8、FC-16 和 FC-32 对有机染料酸性橙 7 的光催化降解效率变化趋势图。由图可见, Fe_3O_4 在可见光下几乎没有光催化活性, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米材料在可见光下是有活性的,这与 UV-Vis DRS 表现一致。相比于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,FC-8、FC-16 和 FC-32 的光催化降解效率都有所提高,这可能与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Fe_3O_4 的协同作用有关。其中,FC-16 的光催化活性最高,FC-32 次之,FC-8 最差。

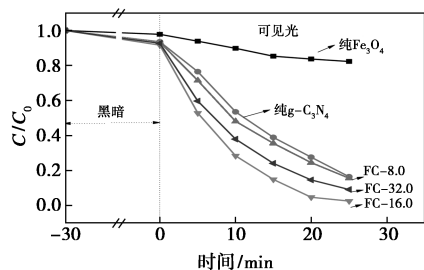


图 6 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、纯 Fe_3O_4 、FC-8、FC-16 和 FC-32 对有机染料酸性橙 7 的光催化降解效率变化趋势图

时间对 FC-16 吸光度的影响和其 4 次重复实验后的结果见图 7。由图可见,FC-16 具有良好的重复性和稳定性。

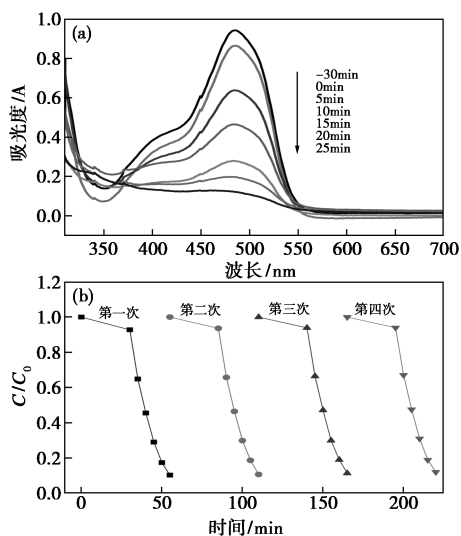


图 7 时间对 FC-16 吸光度的影响(a)和其 4 次重复实验后的结果图(b)

2.6 机理分析

图 8 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可能的的光催化机理图。

由图可见,在可见光照射下, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 激发产生的光电子可从价带(VB)迁移到 Fe_3O_4 纳米颗粒上,光电子(e^-)具有强的还原性,它们可与水或氧气反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$,促进了光生电子的转移和分离,这有效地降低了光电子和空穴的复合率,提高了光催化效果。另外,空穴(h^+)具有很强的氧化性能,直接与酸性橙 7 发生反应,产生 CO_2 和水。因此, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料的光催化活性得到增强。

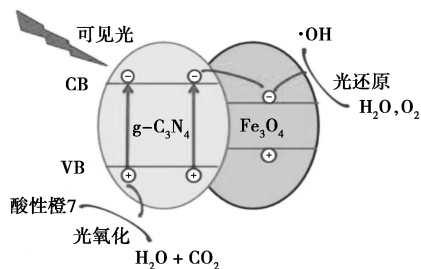


图 8 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化机理图

3 总结

采用共沉淀法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 磁性复合材料,并对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 磁性复合材料进行了详细的表征研究,以酸性橙 7 为模拟污染物,考察了材料的可见光催化活性和稳定性,并提出了可能存在的光催化机理。主要结论如下。

(1)以高温热聚合三聚氰胺的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为前驱体,通过共沉淀法成功制得了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 磁性复合材料。这种复合材料保持了在紫外强吸收的特点,在可见光区域吸收波长范围更大,这为增强 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性提供了必要条件。

(2)光催化降解酸性橙 7 表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为 16:1 时复合材料表现了最高效的光催化活性和良好的稳定性,其原因是 Fe_3O_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相互之间的协同作用,促进了光生电荷相互分离。

参考文献

- [1] 张金水,王博,王心晨.石墨相氮化碳的化学合成及应用[J].物理化学学报,2013,29(9):1865-1876.
- [2] 齐跃红,刘利,梁英华,等.石墨相氮化碳的化学合成及应用[J].化学进展,2015,27(1):38-46.
- [3] Tian Na, Zhang Yihe, Li Xiaowei, et al. Precursor-reforming protocol to 3D mesoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ established by ultrathin self-doped nanosheets for superior hydrogen evolution[J]. Nano Energy, 2017, 38: 72-81.
- [4] 张永平,顾有松,常香荣,等.用微波等离子体 CVD 制备 C_3N_4 薄膜[J].材料研究学报,2000,14(3):311-314.

- [5] 代宏哲,高续春,张俊霞,等.模板法合成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解甲基橙研究[J].当代化工,2018,47(9):1782-1786.
- [6] Li Kexin, Zeng Zhenxing, Yan Liushui, et al. Fabrication of platinum-deposited carbon nitride nanotubes by a one-step solvothermal treatment strategy and their efficient visible-light photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 428-437.
- [7] Wang Yangang, Wang Fei, Zuo Yuanhui, et al. Simple synthesis of ordered cubic mesoporous graphitic carbon nitride by chemical vapor deposition method using melamine[J]. Materials Letters, 2014, 36: 271-273.
- [8] 丁望,刘素琴.高温热合成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片及光降解苯酚性能研究[J].绿色科技,2017(10):227-2291.
- [9] Han Mumei, Wang Huibo, Zha Siqi, et al. One-step synthesis of $\text{CoO/g-C}_3\text{N}_4$ composites by thermal decomposition for overall water splitting without sacrificial reagents[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2017, 4(10): 1691-1696.
- [10] Li Qi, He Yi, Peng Rufang. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) as a metal-free catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. RSC Advances, 2015, 5: 24507-24512.
- [11] Lu Qiuju, Deng Jianhui, Hou Yuxin, et al. One-step electrochemical synthesis of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets and their application to the detection of uric acid [J]. Chemical Communications, 2015, 51: 12251-12253.
- [12] 李荣荣,王锐,宫红,等.高比表面积 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其改性研究进展[J].化工新型材料,2017,45(1):35-37.
- [13] 陈博才,沈洋,魏建红,等.基于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 Z 型光催化体系研究进展[J].物理化学学报,2016,32(6):1371-1382.
- [14] Zhu Zhi, Huo Pengwei, Lu Ziyang, et al. Fabrication of magnetically recoverable photocatalysts using $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for effective separation of charge carriers through like-Z-scheme mechanism with Fe_3O_4 mediator[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 615-625.
- [15] 易均辉,莫惠媚,杨宇鹏,等.树枝状 Bi/TiO_2 电化学合成及其光催化性能研究[J].广东石油化工学院学报,2017,27(1):54-58.
- [16] 赵国平,莫尊理,王博,等.磁性 Fe_3O_4 纳米复合材料的研究进展[J].化工新型材料,2015,43(6):10-13.
- [17] 柏杉山,王利红.功能化磁性 Fe_3O_4 纳米材料去除水污染物研究进展[J].工业水处理,2017,37(11):17-22.
- [18] Shafaq Sahar, Akif Zeb, 徐安武,等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂增强芬顿/光-芬顿和类过氧化物反应的活性及稳定性[J].催化学报,2017,38(12):2110-2119.
- [19] 周银,张平,邹赛,等.可磁分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备及其性能[J].复合材料学报,2018,35(11):3189-3195.
- [20] 马纪,孙超伦,斯琴格日乐,等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 磁性复合纳米材料的制备及其应用于有机磷农药检测的研究[J].光谱学与光谱分析,2016,36(10):385-386.
- [21] Yang Jing, Chen Huihui, Gao Junhua, et al. Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites and their application in the photodegradation of 2,4,6-trichlorophenol under visible light [J]. Materials Letters, 2016, 164: 183-189.

收稿日期:2019-03-27

修回日期:2020-04-24

(上接第 118 页)

- [18] Hansen B J, Kouklin N, Lu G, et al. Transport, analyte detection, and opto-electronic response of p-type CuO nanowires [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(6): 2440-2447.
- [19] Briggs D. Handbook of x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy[M]. Cheshire, England: ICI Ltd Corporate Laboratory Runcom, 1977: 387-391.
- [20] Zhang X, Guo Y, Zhang P, et al. Superhydrophobic $\text{CuO}@ \text{Cu}_2\text{S}$ nanoplate vertical arrays on copper surfaces[J]. Materials Letters, 2010, 64(10): 1200-1203.
- [21] Ai Z, Zhang L, Lee S, et al. Interfacial hydrothermal synthesis of $\text{Cu}@ \text{Cu}_2\text{O}$ core-shell microspheres with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(49): 20896-20902.
- [22] Li S, Wang H Z, Xu W W, et al. Synthesis and assembly of monodisperse spherical Cu_2S nanocrystals [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2009, 330(2): 483-487.
- [23] Chen P, Li G, Cao X. From single ZnO multipods to heterostructured ZnO/ZnS , ZnO/ZnSe , $\text{ZnO/Bi}_2\text{S}_3$ and $\text{ZnO/Cu}_2\text{S}$ multipods: controlled synthesis and tunable optical and photoelectrochemical properties[J]. Crystengcomm, 2010, 12(11): 3950-3958.
- [24] Wang X, Yang J, Shi L, et al. Surfactant-free synthesis of CuO with controllable morphologies and enhanced photocatalytic property[J]. Nanoscale Research Letters, 2016, 11(1): 125.
- [25] Wang Z Q, Xu H Y, Zhang L, et al. Performance improvement of resistive switching memory achieved by enhancing local electric field near electromigrated Ag -nanoclusters [J]. Nanoscale, 2013, 5(10): 4490-4494.
- [26] Li X, Hu C, Liu H, et al. ZnS nanoparticles self-assembled from ultrafine particles and their highly photocatalytic activity [J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2011, 43(5): 1071-1075.

收稿日期:2019-03-20

修回日期:2020-05-04