

异质结 Al-PMOFs/CdZnS 的制备及 光催化苯甲胺氧化

席辉¹, 尹雪¹, 康燕², 杨静¹, 徐雪青¹, 杨志旺^{1*}

(1. 西北师范大学 化学化工学院, 生态功能高分子材料教育部重点实验室, 甘肃省生态环境高分子材料重点实验室, 甘肃 兰州 730070; 2. 西藏藏医药大学 藏药系, 西藏 拉萨 850000)

摘要: 以 5,10,15,20-(4-羧基苯基)卟啉 (TCPP) 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用水热法合成了具有立方柱状结构的卟啉基金属有机框架化合物 (Al-PMOFs), 然后通过共沉淀法将 CdZnS 纳米颗粒沉积在 Al-PMOFs 棱柱上, 得到了界面接触良好的异质结 Al-PMOFs/CdZnS。利用 SEM、XPS、FTIR 及 UV-Vis 对产物进行了表征。将其应用于可见光催化苯甲胺氧化偶联反应中, 并探讨了光催化反应机理。结果表明, Al-PMOFs/CdZnS 具有较好的光催化反应活性和稳定性。室温下, 以 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂, 经可见光照射 7 h 后, 苯甲胺发生氧化偶联反应生成了 *N*-苄基-1-苯基甲亚胺 (BPMI), 苯甲胺的转化率可达 97%, BPMI 的选择性达 99%。Al-PMOFs/CdZnS 光催化性能的提高主要归因于 Al-PMOFs 与 CdZnS 之间形成了直接 Z-scheme 异质结, 促进了 Al-PMOFs 和 CdZnS 界面电荷的传输, 抑制了 Al-PMOFs/CdZnS 表面光生载流子的复合。

关键词: Al-PMOFs; CdZnS; 可见光催化; 苯甲胺氧化偶联; 异质结; 催化技术

中图分类号: TQ246.3; O643.36; O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 02-0409-11

Preparation of heterojunction Al-PMOFs/CdZnS and photocatalytic oxidation of benzylamine

XI Hui¹, YIN Xue¹, KANG Yan², YANG Jing¹, XU Xueqing¹, YANG Zhiwang^{1*}

(1. Key Laboratory of Eco-Environmental-Related Polymer Materials of Gansu Province, Key Laboratory of Eco-Functional-Related Polymer Materials, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China; 2. Department of Tibetan Medicine, University of Tibetan Medicine, Lhasa 850000, Xizang, China)

Abstract: Porphyrin-based metal organic framework compound (Al-PMOFs) with cubic columnar crystal structure was synthesized from hydrothermal reaction of 5,10,15,20-(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) and $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Then, heterojunction Al-PMOFs/CdZnS with good interfacial contact was obtained by depositing CdZnS nanoparticles on the surface of Al-PMOFs cubic columns *via* chemical coprecipitation, characterized by SEM, XPS, FTIR and UV-Vis adsorption spectroscopy, and analyzed on its photocatalytic activity for the photooxidative coupling reaction of benzylamine. The results showed that Al-PMOFs/CdZnS exhibited excellent photocatalytic activity and stability. The mechanism of photocatalytic reaction was discussed. Benzylamine was oxidized to form *n*-benzyl-1-phenylmethylimine (BPMI) when *N,N*-dimethylformamide (DMF) was used as solvent at room temperature, under irradiation of visible light for 7 h. The conversion rate of benzylamine reached 97%, and the selectivity of BPMI reached 99%. The improvement in photoactivity of Al-PMOFs/CdZnS was mainly attributed to the formation of Z-scheme heterojunction between Al-PMOFs and CdZnS, which could promote charge transfer at the interface of Al-PMOFs and CdZnS, and inhibit the recombination of Al-PMOFs/CdZnS surface photocarriers.

收稿日期: 2023-03-04; 定用日期: 2023-05-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230163

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52063026、21563026)

作者简介: 席辉 (1997—), 女, 博士生, E-mail: xihui2291@163.com。联系人: 杨志旺 (1975—), 男, 教授, E-mail: yangzw@nwnu.edu.cn。

Key words: Al-PMOFs; CdZnS; visible-light photocatalysis; oxidative coupling reaction of benzylamine; heterojunction; catalysis technology

亚胺作为合成精细化学品和药物的重要中间体,在有机合成中占有非常重要的地位^[1]。目前,大多数亚胺的合成仍然采用传统的氧化法^[2],往往需要相对苛刻的反应条件^[3],且反应过程中副产物较多。因此,探寻高效合成亚胺的方法具有重要的意义。光催化反应体系条件温和^[4],不仅可以避免传统氧化还原反应复杂的步骤和苛刻的反应条件,实现绿色有机合成,还可以有效地解决当前人类面临的能源和环境问题^[5]。目前,已有很多研究致力于制备高效且选择性良好的光催化剂用于苯甲胺的氧化偶联制备 *N*-苄基-1-苯基甲亚胺 (BPMI),如 LV 等^[6]通过胶体两相法合成了 {101} 面高度暴露的四方体钒酸铋纳米颗粒 (Q-BiVO₄)。Q-BiVO₄ 在将苯甲胺氧化为 *N*-苄基甲苄胺的过程中表现出较高的电荷分离效率和优异的光催化性能。卟啉等大环化合物通过改性也逐渐成为光催化胺类氧化偶联的候选材料,CHEN 等^[7]研究了一种由酞菁、卟啉等大环化合物在不同温度下热解制备的碳基多相催化剂,在分子氧的存在下其表现出显著的催化活性、优异的选择性和稳定性。虽然目前已经开发了很多新型光催化剂,但将几种材料结合在一起构成异质结型光催化剂的研究依然较少。

异质结是两种不同的半导体相接触时所形成的界面区域^[8]。针对经典半导体材料,通过构建异质结、肖特基结或 *Z*-scheme 结构,可以有效提升光生电子的迁移速率和催化剂对光的捕获能力,促进载流子的分离,从而提高半导体材料的光催化活性^[8-9]。其中,*Z*-scheme 异质结作为一种新颖的光催化体系,在促进光生载流子的分离和迁移及获得较强光催化氧化还原性能方面显示出巨大的潜力^[10]。XIA 等^[11]通过原位湿法结合热处理等方法,设计了一种将 CeO₂ 量子点与磷掺杂的氮化碳结合形成的 0D/2D *S*-scheme 异质结材料 CeO₂/PCN。该 *S*-scheme 异质结材料在可见光 ($\lambda > 420$ nm) 照射下对金黄色葡萄球菌表现出良好的光催化杀菌效率 (88.1%),其灭菌性能分别是 CeO₂ 与 PCN 的 2.7 和 8.2 倍。卟啉金属有机框架材料 (MOFs) 的刚性结构、大比表面积和高孔隙率不仅可以防止反应中心聚集,提高卟啉的催化活性,还可以在不受卟啉衍生物低溶解度影响的同时增加活性位点的密度^[12]。HU 等^[13]采用简单的水热法和液相超声法,设计制备了一种高效的三元 *Z*-scheme 异质结 TCP/GO/Bi₂WO₆ 杂化材料 (rGO 为还原氧化石墨烯)。由于卟啉优异的光吸收性能和 rGO 良好

的电子传输特性,制备的复合光催化剂具有优异的光吸收能力、更高的电荷分离效率和更大的比表面积,对四环素 (TC) 具有良好的光催化降解能力。

MOFs 是一类具有三维周期网络结构的化合物,是设计合成光催化材料很好的选择^[14]。就光催化研究而言,对特定光线具有良好的响应性是设计高效光催化剂最主要的出发点。鉴于卟啉独特且完美的光物理和电化学性质,卟啉基 MOFs 材料已经成为在光能量收集和转换应用方面最有前途的候选材料之一^[15]。近年来,金属硫化物也成为了光催化研究领域中的热门材料^[8-9]。其中,CdZnS 的禁带宽度相对较窄且对可见光响应性好,是一种有效的光催化剂。但由于 CdZnS 参与的光催化过程光生载流子的复合率高、结构不稳定,且倾向于形成聚集的大颗粒和光腐蚀层,导致其光催化效率较低^[16]。因此,提升光生载流子的分离效率对提高硫化物的光催化性能具有重要意义。将 MOFs 材料和硫化物相结合,不仅可以提升对可见光的利用率,还可以解决硫化物容易发生光腐蚀的问题。王少婷等^[17]以雪花状 Cu₂S 为基材,对 UiO-66 进行缺陷调控,采用溶剂热法制得 *p-n* 异质结型 Cu₂S/缺陷型 UiO-66 复合光催化剂,对 Cr(VI) 具有较好的光催化还原能力。YANG 等^[18]通过在 MOFs 表面原位生长 MoS₂,驱动了光激发电子的转移,促进了光生电子-空穴对的分离,合成了一种对葡萄球菌和大肠杆菌具有强杀菌作用的 MoS₂@PBMOF 光催化剂。结果表明,将硫化物与 MOFs 材料相结合制备复合材料可以有效提升硫化物的光催化性能。

受此启发,本文通过一步水热法直接合成 *Z*-scheme 异质结卟啉基金属有机框架化合物 (Al-PMOFs)/CdZnS 纳米杂化光催化剂。异质结的构建可以提高光生载流子的分离效率,使光催化剂的催化活性得到提升。对制备的催化剂进行结构测试及光电性能表征,将其应用于光催化苯甲胺氧化偶联反应中,考察不同 CdZnS 负载量与不同溶剂等对光催化活性的影响,通过活性物种捕获实验进一步探讨其光催化反应机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Zn(NO₃)₂·6H₂O, AR, 金山县兴塔化工厂; AlCl₃·6H₂O、丙酸、Cd(NO₃)₂·4H₂O, AR, 天津市凯通化学试剂有限公司; 吡咯、对甲酰基苯甲酸、

硫化钠 (Na_2S)、 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF)、异丙醇 (IPA), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 苯甲胺、2-甲氧基苯甲胺、4-氯苯甲胺、4-氟苯甲胺、3-甲氧基苯甲胺, AR, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 对苯醌 (BQ), AR, 萨恩化学技术有限公司; 四氯化碳 (CCl_4)、1,2-二氯乙烷, AR, 北京化工厂; 乙酸乙酯 (AcOEt)、无水乙醇 (EtOH)、无水甲醇 (MeOH)、四氢呋喃 (THF)、乙腈 (CH_3CN), AR, 天津市永大化学试剂有限公司。所有试剂均直接用于实验, 无需进一步处理。实验过程中使用的溶液均使用自制的去离子水 ($18.25 \text{ M}\Omega/\text{cm}$) 制备。

D/Max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; FTS 3000 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Digilab 公司; ESCALAB 250 Xi 型 X 射线光电谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Ultra Plus 型热场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国蔡司公司; Cary 500 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis DRS), 美国 Varian 公司; Autosorb-iQ²-MP 型物理吸附仪, 美国康塔仪器公司; CHI660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 催化剂的制备

为了合成 Al-PMOFs, 采用文献[19]报道的方法合成了前驱体 5,10,15,20-(4-羧基苯基)卟啉 (TCPP)。首先, 将吡咯 1.45 mL (0.02 mol)、4-甲酰基苯甲酸 3.04 g (0.02 mol) 和丙酸 75 mL (1 mol) 添加到 250 mL 三颈烧瓶中, 置于 135 °C 油浴中搅拌回流 2 h。反应结束, 冷却至室温后, 加入 100 mL 甲醇, 置于 0 °C 冰浴中持续搅拌 30 min。最后, 将所得沉淀过滤收集, 用甲醇洗涤数次至滤液澄清后, 再用 400 mL 50 °C 去离子水清洗产物, 70 °C 烘箱中干燥 24 h, 得到紫色固体, 即为 TCPP。

CdZnS 的合成: 参照文献[20]方法合成 CdZnS。称取 0.7711 g (2.5 mmol) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.7436 g (2.5 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 去离子水中, 搅拌 30 min 后形成透明溶液。另取 1.2467 g (16 mmol) Na_2S 溶于 20 mL 去离子水中搅拌 30 min 后逐滴加入到上述溶液中, 在滴加过程中溶液从无色逐渐变为淡黄色。将所得混合溶液在室温下搅拌 2 h, 生成的黄色沉淀用 50 mL 去离子水和 30 mL 无水乙醇分别先后离心洗涤 3 次, 产物在 60 °C 真空烘箱中干燥 24 h, 制得淡黄色 CdZnS 粉末。

Al-PMOFs 的合成: 采用文献[21]报道的方法合成 Al-PMOFs。在 10 mL 去离子水中加入 100 mg TCPP 和 60 mg (0.25 mol) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 得到的悬浮液搅拌 10 min 后, 转移到 40 mL 带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 180 °C 加热 16 h。冷却至室温后, 沉淀用 50 mL DMF 和 30 mL 丙酮分别洗涤 3

次, 最后置于 60 °C 烘箱中干燥 24 h, 获得红色固体产物, 即为 Al-PMOFs。

Al-PMOFs/CdZnS 的合成: 将 Al-PMOFs (50 mg) 加入到 20 mL 去离子水中, 按 $m(\text{Al-PMOFs}) : m(\text{CdZnS}) = 1 : 3$ 称取已制备的 CdZnS 150 mg 置于上述悬浮液中, 将混合液在室温下持续搅拌 2 h, 生成的沉淀用 50 mL 去离子水和 30 mL 无水乙醇分别先后洗涤 3 次, 得到的产物在 60 °C 真空烘箱中干燥 24 h, 样品记为 Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3)。用相同的方法改变 CdZnS 的加入量, 制备了 Al-PMOFs/CdZnS (1 : 2) 和 Al-PMOFs/CdZnS (1 : 4)。

1.3 结构表征

用 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构, Cu K_α 为辐射源, 扫描速率为 5 (°)/min, 扫描范围为 5°~65°。用傅里叶变换红外光谱仪测定材料的 FTIR 谱图, KBr 压片, 扫描范围 4000~400 cm^{-1} 。通过 X 射线光电谱仪测定材料的表面元素和化学状态, 分析面积 30~1.6×10⁶ μm^2 , 以 Mg、Al 双阳极靶和 Al 单色器靶为 X 射线发射源; 用扫描电子显微镜和 EDS 对材料的微观形貌及表面元素分布进行表征, 放大倍数为 12~900000, 电压为 5 kV。通过紫外-可见分光光度计测定材料在不同波长下的吸光度。采用物理吸附仪测定材料的比表面积和孔径分布, 250 °C 脱气, 高纯 He 为载气, N_2 氛围中进行测试, 采用 BJH 方法计算孔径分布。

1.4 电化学性能测试

电极的制备: 称取一定量的壳聚糖加入水中, 滴加醋酸使其完全溶解, 配成质量浓度为 2 g/L 的壳聚糖溶液。再将一定量的催化剂溶于壳聚糖溶液中, 使其质量浓度为 3 g/L, 超声处理 4 h。取 20 μL 上述混合溶液均匀涂在 FTO 导电玻璃 (掺杂氟的 SnO_2 导电玻璃) 上, 待溶液蒸发后在玻璃片表面形成一层均匀薄膜, 重复操作 3 次。最后将制好的玻璃片置于 100 °C 烘箱中干燥 1 h 后备用^[22-23]。

电化学性能测试: 利用电化学工作站测试样品的电化学特征。室温下, 以 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液作为电解质。电化学测量使用标准三电极系统, 配备 350 W 氙灯, Pt 为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 制备好的 FTO 玻璃电极为工作电极。对其进行电化学阻抗 (EIS)、光电流强度-时间 ($I-t$) 和莫特-肖特基 (M-S) 曲线测试。

1.5 光催化性能测试

光催化反应体系由光催化剂 Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3) 5 mg、底物苯甲胺 0.1 mmol 和溶剂乙腈 5 mL 组成, 利用循环水冷却系统使体系温度保持在 10 °C。先进行 30 min 暗反应, 使催化剂和底物之间达到吸附-脱附平衡。暗反应结束后, 将该反应体系

置于 350 W 的氙灯光源下照射, 反应 7 h 后离心收集上层清液并利用气相色谱仪 (配 FID 检测器) 进行分析, 苯甲胺的转化率为 97%, BPMI 的选择性达 99%。底物的转化率和产物的选择性用面积归一化法计算, 公式如下:

$$\text{转化率} / \% = [(c_0 - c_r) / c_0] \times 100 \quad (1)$$

$$\text{选择性} / \% = [c_t / (c_0 - c_r)] \times 100 \quad (2)$$

式中: c_0 为底物的初始浓度, mol/L; c_r 和 c_t 分别为底物和目标产物在一定反应时间后的浓度, mol/L。

2 结果与讨论

2.1 形貌及结构分析

为了研究所获样品 CdZnS、Al-PMOFs 及

Al-PMOFs/CdZnS 的表面形貌, 对其进行了 SEM 测试, 并对 Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3) 进行了 EDS 元素映射测试, 结果如图 1 所示。从图中可以清楚地观察到, CdZnS 为不规则的纳米颗粒 (图 1a), Al-PMOFs 则呈立方柱状结构 (图 1b)。从图 1c~f 可以观察到, CdZnS 纳米粒子成功负载到了 Al-PMOFs 表面, 形成了 Al-PMOFs/CdZnS 复合材料。从图 1g 可以看到, Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3) 中含有 C、N、O、Al、Zn、Cd 和 S 7 种元素, 进一步证明了 Al-PMOFs/CdZnS 复合材料的成功合成。

若无特殊说明, 用于后面表征的 Al-PMOFs/CdZnS 均指 Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3)。

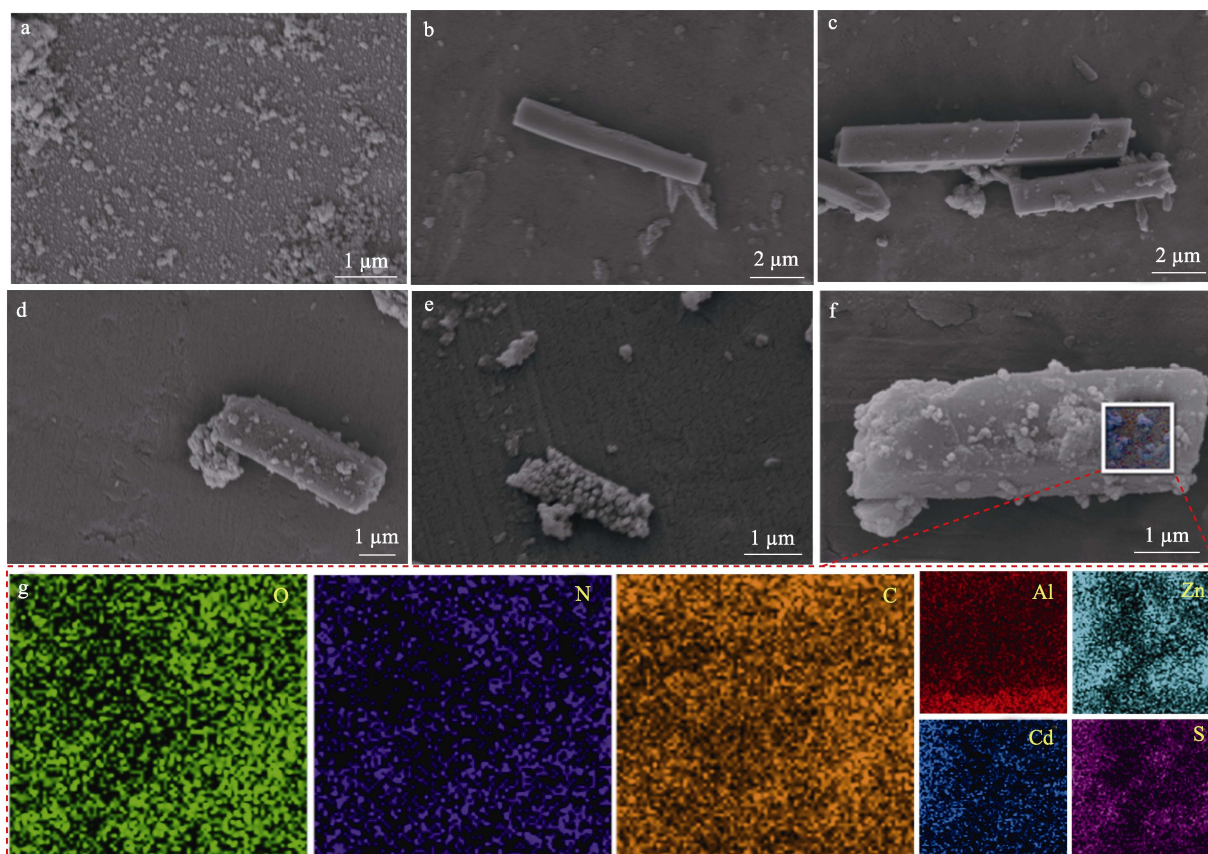


图 1 样品 CdZnS (a)、Al-PMOFs (b)、Al-PMOFs/CdZnS (1 : 2) (c)、Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3) (d)、Al-PMOFs/CdZnS (1 : 4) (e) 的 SEM 图及 Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3) (f) 中 O、N、C、Al、Zn、Cd、S 的 EDS 元素分布图 (g), Fig. 1 SEM images of CdZnS (a), Al-PMOFs (b), Al-PMOFs/CdZnS (1 : 2) (c), Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3) (d), Al-PMOFs/CdZnS (1 : 4) (e) and EDS elements distribution (g) of O, N, C, Al, Zn, Cd, S in Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3) (f)

利用 XRD 对合成样品的晶型结构进行了分析, 结果见图 2。如图 2 所示, $2\theta=28.6^\circ$ 、 47.5° 和 56.4° 的特征峰分别对应 CdZnS 的 (111)、(220) 和 (311) 晶面 (JCPDS No. 65-0309)^[20]; $2\theta=7.4^\circ$ 和 13.7° 处的特征峰对应 Al-PMOFs 的 (201) 和 (110) 晶面, 这与文献中报道的一致^[24]。此外, 与 Al-PMOFs 和 CdZnS 相比,

Al-PMOFs/CdZnS 谱图中衍射峰的位置没有明显变化, 但部分衍射峰发生了宽化, 这主要是由于 CdZnS 修饰后复合材料的粒径变大, 同时 CdZnS 纳米颗粒覆盖在 Al-PMOFs 表面上, 会使部分晶面暴露程度减小。图 3 为 CdZnS 和 Al-PMOFs/CdZnS 的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。

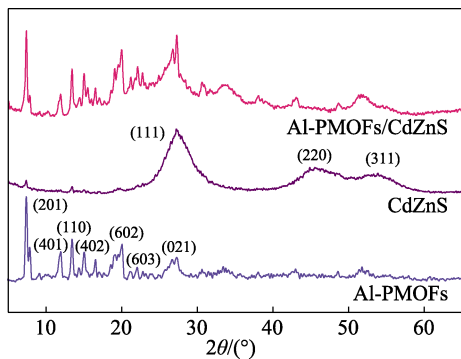


图 2 CdZnS、Al-PMOFs 及 Al-PMOFs/CdZnS 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of CdZnS, Al-PMOFs and Al-PMOFs/CdZnS

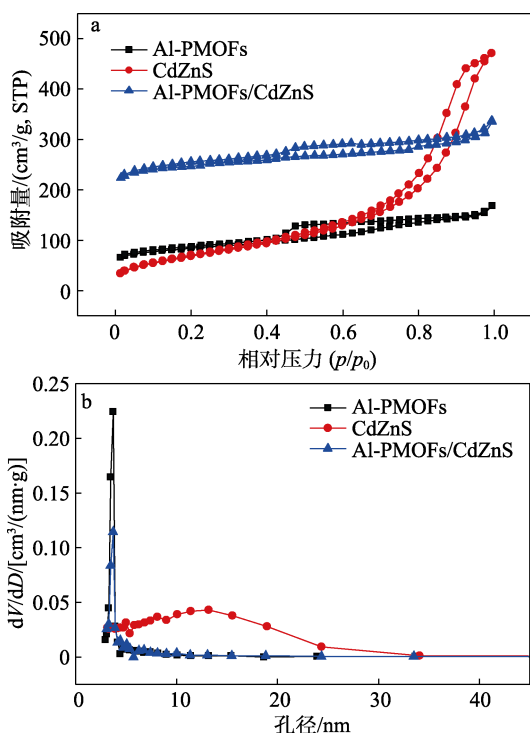


图 3 Al-PMOFs、CdZnS、Al-PMOFs/CdZnS 的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 及孔径分布曲线 (b)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of Al-PMOFs, CdZnS and Al-PMOFs/CdZnS

由图 3a 可以看到, Al-TCPP 和 Al-PMOFs/CdZnS 的吸附-脱附等温线形状相似, 根据 IUPAC 的分类都是 II 类吸附等温线, 有典型的 H4 型回滞环, 其结构主要以介孔为主^[16]。H4 型回滞环通常见于微-介孔碳材料及沸石分子筛的聚集晶体中, 表明复合材料既存在介孔结构也存在微孔结构, 这与 CdZnS 和 Al-PMOFs/CdZnS 的孔径分布曲线 (图 3b) 显示的结果吻合。

此外, 由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积测试结果可知, Al-PMOFs/CdZnS 的比表面积 ($981 \text{ m}^2/\text{g}$) 相比于 CdZnS ($263 \text{ m}^2/\text{g}$) 和 Al-TCPP

($307 \text{ m}^2/\text{g}$) 有大幅度增加, 可见将纯的 Al-TCPP 和 CdZnS 复合在一起可以增大材料的比表面积。这是由 Al-PMOFs 本身的金属有机框架结构可以作为 CdZnS 纳米颗粒负载的模板所致。在催化过程中一般大的比表面积可以提供较多的催化活性位点, 有利于催化剂催化活性的提高^[21]。

图 4 为样品的 FTIR 谱图。TCPP 配体在 3430 及 3310 cm^{-1} 处有吸收峰, 分别与羧基的 O—H 伸缩振动和 N—H 伸缩振动有关^[24-25]。从图 4 可以明显观察到, 在 1700 cm^{-1} 附近 TCPP 配体有一个强峰, 是 TCPP 中羧基的特征峰。然而, Al-PMOFs 和 Al-PMOFs/CdZnS 在此处的吸收峰较弱, 这是由 Al^{3+} 与羧基成功配位所导致的。此外, 可以发现, TCPP、Al-PMOFs 和 Al-PMOFs/CdZnS 在 967 cm^{-1} 处均出现了一个吸收峰, 这归属于吡啶环 N—H 键, 说明 Al^{3+} 并没有与 N 配位。Al-PMOFs/CdZnS 的 FTIR 谱图中含有 Al-PMOFs 和 CdZnS 的大部分特征峰, 且峰位置无明显变化, 表明二元复合材料中存在这两种半导体。

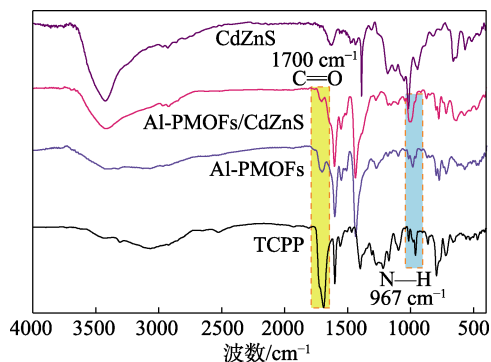


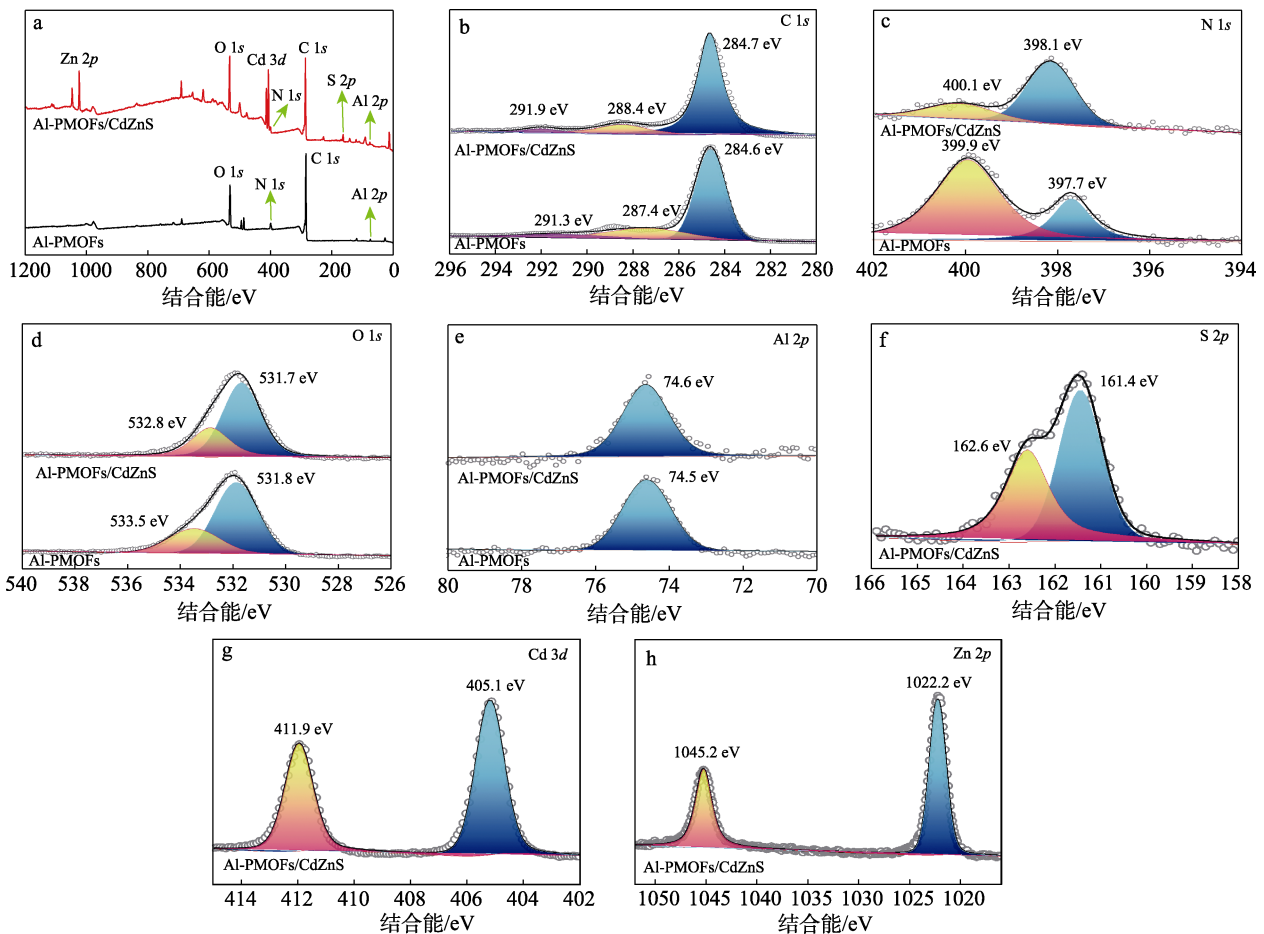
图 4 CdZnS、Al-PMOFs 及 Al-PMOFs/CdZnS 的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of CdZnS, Al-PMOFs and Al-PMOFs/CdZnS

为了表征 Al-PMOFs 和复合材料 Al-PMOFs/CdZnS 的化学成分和元素状态, 对这两个样品进行了 XPS 测试, 结果见图 5。从图 5a 可以看到, Al-PMOFs 中存在 C、N、O、Al 元素, Al-PMOFs/CdZnS 比 Al-PMOFs 多了 S、Cd 和 Zn 元素, 与 EDS 测试结果一致, 进一步证明了复合材料中 CdZnS 的成功负载。由图 5b 可见, Al-PMOFs 与 Al-PMOFs/CdZnS 的谱图中均含有一个强峰和两个弱峰, 结合能位于 284.6 、 287.4 和 291.3 eV 处的 3 个峰分别归属于 C=C/C—C、C—N 和 C=O 键, 这 3 个峰证明了羧基吡啶碳骨架的存在^[26]; 而负载 CdZnS 后, 这 3 个峰分别位于 284.7 、 288.4 和 291.9 eV , 结合能略有增加, 说明 CdZnS 与 Al-PMOFs 发生了相互作用, 影响了 C 元素周围的化学环境。图

5c 中结合能位于 399.9 和 397.7 eV 处的峰分别归属于吡咯环上的=N—和 C—NH—C 键^[13]。由图 5d 可见, 结合能位于 531.7 和 532.8 eV 处的两个峰分别归属于羧基官能团上的 C=O 和 O—Al 键。由图 5e 可见, Al-PMOFs 和 Al-PMOFs/CdZnS 分别在 74.5 和 74.6 eV 处有一个明显的信号峰, 表明 Al 元素成功与 TCPP 形成配合物且所在的化学环境相同, 仅形成了一种配位键。与 Al-PMOFs 相比, Al-PMOFs/CdZnS 中 N 和 Al 元素的信号峰略微移向结合能较高的位置, 这再次验证了 Al-PMOFs 与 CdZnS 之间存在强相互作用。电子从 Al-PMOFs 流向 CdZnS 的过程应归因于这两者接触界面功函数的差异, 这一过程诱导了 Al-PMOFs 与 CdZnS

之间界面电场的形成, 这可能有利于后续光生载流子的 Z-scheme 转移。图 5f 中结合能位于 161.4 和 162.6 eV 处的峰是由 S²⁻的存在而引起的^[9]。图 5g 中位于 405.1 和 411.9 eV 处的两个峰分别归属于 Cd 3d_{5/2} 和 Cd 3d_{3/2}, 表明 Cd 元素是以 Cd²⁺的形式存在于复合材料中^[27]。图 5h 中位于 1022.2 eV (Zn 2p_{3/2}) 和 1045.2 eV (Zn 2p_{1/2}) 处的两个峰是由 Zn²⁺的存在而引起的。Al-PMOFs/CdZnS 的高分辨 XPS 谱图与 Al-PMOFs 相比, 各元素结合能的位置只发生了较小的变化, 说明两种材料复合过程可能形成了异质结, 改变了电子的传输途径, 但没有形成新的化学键。XPS 结果与 FTIR 结果吻合得较好, 进一步验证了 Al-PMOFs/CdZnS 的成功制备。



a—全谱; b—C 1s; c—N 1s; d—O 1s; e—Al 2p; f—S 2p; g—Cd 3d; h—Zn 2p

图 5 Al-PMOFs 和 Al-PMOFs/CdZnS 的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of Al-PMOFs and Al-PMOFs/CdZnS

2.2 光电性能分析

催化剂的光吸收能力对其光催化活性有着明显的影响, 对样品进行紫外-可见吸收光谱测试, 结果见图 6a。Al-PMOFs 和 CdZnS 两种材料对可见光的吸光度远远低于 Al-PMOFs/CdZnS, 这说明复合材料对可见光的响应性比单一材料有明显提高。如图 6b 所示, 通过 Kubelka-Munke 方

法^[22]计算了合成的 Al-PMOFs、CdZnS 和 Al-PMOFs/CdZnS 3 种材料的带隙宽度 (E_g)。从图 6b 可以清楚地看到, Al-PMOFs/CdZnS 拥有最窄的带隙宽度 ($E_g=2.25$ eV), 低于 CdZnS ($E_g=2.70$ eV) 和 Al-PMOFs ($E_g=2.30$ eV), 这也进一步说明 Al-PMOFs/CdZnS 具有最好的可见光响应性。

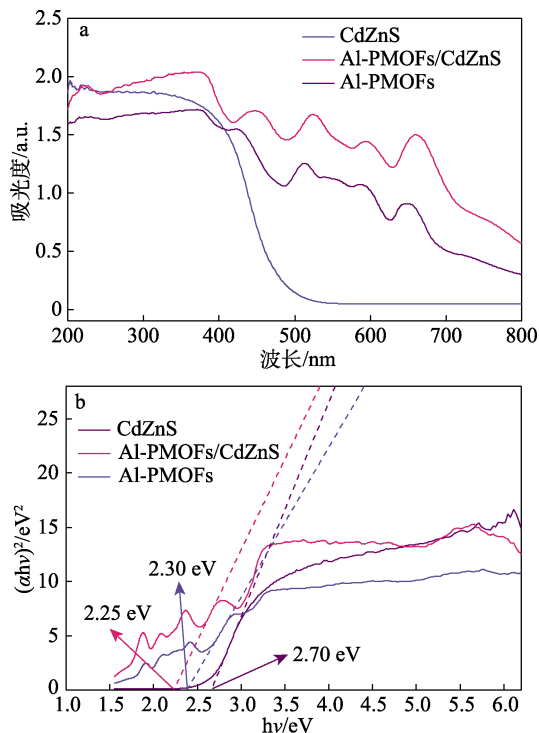


图 6 CdZnS、Al-PMOFs 及 Al-PMOFs/CdZnS 的 UV-Vis 吸收光谱 (a) 和计算得到的 E_g (b)

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra (a) and calculated E_g (b) of CdZnS, Al-PMOFs and Al-PMOFs/CdZnS

进一步通过光电化学测试评估了 Al-PMOFs/CdZnS Z-scheme 异质结的电荷分离和转移能力, 结果如图 7 所示。光电流强度的大小可以表示可见光照射下光催化剂表面光生载流子 [光生电子 (e^-)、空穴 (h^+)] 的产生效率^[28]。催化剂表面的光生电子是光电流产生的主要原因^[26]。从图 7a 可以看到, 相比于 Al-MOFs 和 CdZnS, Al-PMOFs/CdZnS 在光照后光电流强度更强, 表明 Al-PMOFs/CdZnS 实现了更有效的电荷分离。说明 Al-PMOFs 和 CdZnS 之间有一定的相互作用, 促进了光生电子的转移。这是由于 Al-PMOFs 与 CdZnS 之间形成了 Z-scheme 异质结, 能有效促进光生载流子的分离, 从而在光照时产生了较高的光电流。如图 7a 所示, 在可见光照射下观察到响应光电流急剧增加, 在黑暗条件下又能立即恢复到初始状态, 表明复合光催化剂在黑暗和照明条件下具有良好的光电化学可逆性。

此外, 电化学阻抗的曲率半径可以反映电荷转移电阻的大小^[26], 曲率半径越小, 材料的电阻越小, 法拉第电荷转移越快^[29]。如图 7b (电化学阻抗图) 所示, Al-MOFs 和 CdZnS 的曲率半径相对较大, 电荷转移电阻较大, 法拉第电荷转移速率相对较小。在光生载流子迁移过程中, 光生电子和空穴由于库仑力的作用很容易再次复合^[30]。Al-PMOFs/CdZnS 的电化学阻抗曲线曲率半径最小, 表明 Al-PMOFs

与 CdZnS 的复合能有效降低电荷转移过程中的电阻, 提高电荷转移效率。因此, Al-PMOFs/CdZnS 复合材料具有更优异的光催化活性。

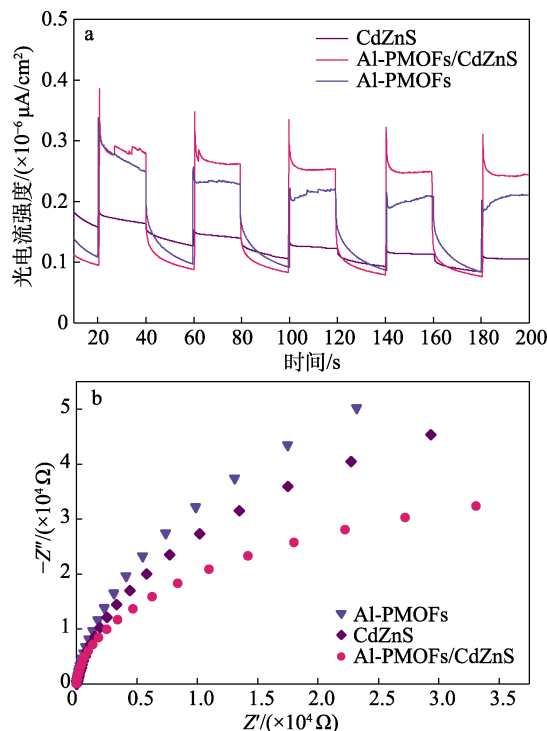


图 7 CdZnS、Al-PMOFs 和 Al-PMOFs/CdZnS 的光电流响应曲线 (a) 和 EIS 曲线 (b)

Fig. 7 Photocurrent responses (a) and EIS plots (b) of CdZnS, Al-PMOFs and Al-PMOFs/CdZnS

2.3 光催化性能分析

通过光催化苯甲胺氧化偶联反应来考察制备的几种催化剂的光催化活性。催化反应结果如表 1 所示。由表 1 可知, 在没有催化剂或者光照条件下 (表 1 序号 6、7), 苯甲胺几乎没有反应, 说明催化剂和光照在光催化苯甲胺氧化偶联的过程中不可或缺。此外, 与 CdZnS 和 Al-PMOFs 相比, 相同条件下 Al-PMOFs/CdZnS 的光催化活性有明显提高, 不同比例的复合材料中 (表 1 序号 3~5), Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3) 的催化性能最佳, 光照 7 h 苯甲胺的转化率达到 97%, 产物 BPMI 的选择性达 99%。主要是因为, 当 Al-PMOFs 与 CdZnS 的质量比为 1 : 3 时, CdZnS 纳米颗粒可以均匀分散在立方柱状的 Al-PMOFs 表面上, 能够在提高比表面积增加活性位点的同时避免因 CdZnS 纳米颗粒负载过多而使底物不能与催化剂充分接触, 表明两种材料复合后, 在材料两相之间的有效界面上形成了异质结, 克服了纯 CdZnS 和 Al-PMOFs 载流子分离效率低及对可见光响应差的缺点, 显著提升了复合材料的催化效果。通过考察溶剂对实验结果的影响 (表 1 序号 4 及 8~12) 发现, 当以 DMF 为溶剂时, 催化活性最

高, 而相同条件下在无水甲醇、无水乙醇等其他溶剂中苯甲胺的转化率较低。这主要是因为无水甲醇、无水乙醇等为质子溶剂, 能提供质子与催化剂内的卟啉分子以氢键相缔合, 导致催化剂不能很好地与底物接触; 而 DMF 是偶极非质子溶剂, 介电常数较大, 分子中的氢与分子内原子结合牢固, 不容易给出质子, 因此与 Al-PMOFs/CdZnS 催化剂之间无氢键作用, 使催化剂能均匀分散在溶剂中并与底物接触, 更有利于光催化反应的发生^[31]。所以, 当以 Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3) 为光催化剂时, 苯甲胺氧化偶联反应在非质子溶剂中更容易进行。

表 1 苯甲胺在不同条件下的光催化氧化偶联反应

Table 1 Photooxidative coupling reaction of benzylamine under different conditions

序号 ^①	催化剂	溶剂	转化率/% ^②	选择性/% ^③
1	CdZnS	DMF	38	99
2	Al-PMOFs	DMF	46	99
3	Al-PMOFs/CdZnS (1 : 2)	DMF	75	99
4	Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3)	DMF	97	99
5	Al-PMOFs/CdZnS (1 : 4)	DMF	67	99
6 ^④	Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3)	DMF	—	—
7 ^⑤	空白实验	DMF	—	—
8	Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3)	MeOH	5	99
9	Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3)	EtOH	9	99
10	Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3)	CH ₃ CN	22	99
11	Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3)	THF	35	99
12	Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3)	AcOEt	22	99

①反应条件: 催化剂 5 mg、苯甲胺 0.1 mmol、溶剂 5 mL、350 W 氙灯为光源、反应 7 h、空气气氛; ②、③利用气相色谱仪检测 (后面反应与此相同); ④在无光照条件下反应; ⑤在无催化剂的条件下反应; “—”代表无, 下同。

催化剂的底物适用范围筛选实验是以 5 mg Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3) 为催化剂、5 mL DMF 为溶剂、0.1 mmol 不同取代基的芳香胺为反应底物、350 W 的氙灯光源下光照反应 7 h、空气气氛下进行的, 实验结果如表 2 所示。由表 2 可知, 当采用取代苯甲胺进行氧化偶联反应时, 不同取代位置及取代基的底物转化率均略有降低。取代基的电子效应对反应结果有一定的影响 (表 2 序号 2~8), 当苯环上含有强吸电子的取代基, 如—F 和—CF₃ 时, 底物的转化率明显下降。但取代基在苯环上的位置对反应结果的影响并不明显, 无论取代基出现在—CH₂NH₂ 的邻位、间位还是对位, 底物的转化率都没有表现出较明显的波动 (表 2 序号 3~5)。所以, 吸电子基团不利于芳香胺氧化偶联反应的发生, 取代基的位置对反应无明显影响。

表 2 不同芳香胺的氧化偶联反应

Table 2 Photooxidative coupling reaction of different aromatic amines

序号	底物	产物	转化率/%	选择性/%
1			97	99
2			92	99
3			90	89
4			85	99
5			86	98
6			63	99
7			87	98
8			58	97

2.4 机理探究

通过在光催化反应体系中加入不同的捕获剂及改变体系气体氛围, 进行了 Al-PMOFs/CdZnS 在光照下催化苯甲胺氧化偶联反应的机理探究实验。首先, 在石英管中换气 3 次后分别充入 N₂ 和 O₂, 探究了不同气氛对反应的影响 (表 3 序号 1~4), 发现反应在纯 N₂、O₂ 及空气中均可以进行, 但在 O₂ 中底物的转化率更高, 可见光照射 7 h 后, 苯甲胺几乎可以完全转化, 而在 N₂ 中苯甲胺的转化率仅为 69%, 表明 O₂ 在反应过程中具有重要作用。为进一步确定反应机理, 进行了活性物种捕获实验 (表 3 序号 5~8)。

表 3 苯甲胺氧化偶联反应机理的考察

Table 3 Mechanism investigation of photooxidative coupling reaction of benzylamine

序号	捕获剂	气氛	时间/h	转化率/%	选择性/%
1	—	空气	7	97	99
2	—	O ₂	6	92	99
3	—	O ₂	7	100	99
4	—	N ₂	7	69	99
5	BQ	空气	7	48	99
6	KI	空气	7	16	99
7	IPA	空气	7	75	99
8	CCl ₄	空气	7	81	99

注: 反应条件为 Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3) 5 mg、底物苯甲胺 0.1 mmol、溶剂 DMF 5 mL、350 W 氙灯为光源。

BQ 是超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 的捕获剂^[32], 在该反

应中加入 0.2 mmol (0.0216 g) BQ 时, 苯甲胺的转化率降低至 48%; 当加入空穴的捕获剂 KI (0.2 mmol, 0.0332 g) 后, 反应转化率降低至 16%, 表明 $\cdot\text{O}_2$ 与空穴在光照下利用 Al-PMOFs/CdZnS 光催化剂催化苯甲胺氧化偶联的过程中具有至关重要的作用。此外, 加入羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 捕获剂 IPA 0.2 mmol (15 μL) 和光生电子捕获剂 CCl_4 时^[10], 苯甲胺的转化率分别为 75% 和 81%, 说明 $\cdot\text{OH}$ 和光生电子不是该反应的活性物种。因此, 可以确定, 空穴与 $\cdot\text{O}_2$ 的协同作用促进了苯甲胺的氧化偶联反应, 且空穴是这个反应过程中的主要活性物质。

在此基础上, 通过 M-S 曲线测定了 CdZnS 和 Al-PMOFs 的平带电位^[21] (即费米能级, E_F) 和半导体类型, 进一步考察了 Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3) 中 CdZnS 和 Al-PMOFs 的能带结构, 结果见图 8, 纵坐标中 C 为半导体材料与溶液之间的界面电容, 电容平方的倒数与外加电位为线性关系, M-S 曲线的切线在横轴的截距即为平带电位。

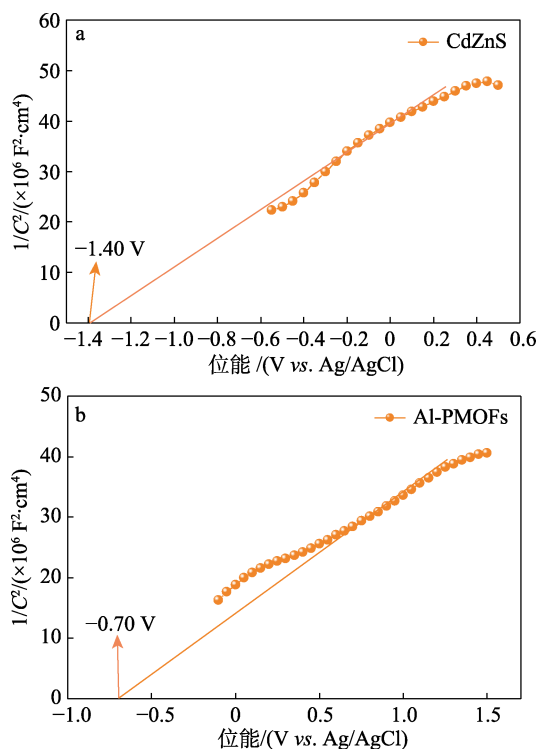


图 8 CdZnS (a) 和 Al-PMOFs (b) 的 M-S 曲线
Fig. 8 M-S curves of CdZnS (a) and Al-PMOFs (b)

如图 8 所示, CdZnS 和 Al-PMOFs 的 M-S 曲线斜率皆大于零, 说明 CdZnS 和 Al-PMOFs 两种材料均为 n 型半导体^[33]。其中, CdZnS 的平带电位为 $-1.40 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, Al-PMOFs 的平带电位为 $-0.70 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 。由于 n 型半导体的导带电位 (E_{CB}) 通常比平带电位更负, 一般相差 0.1 V ^[34], 因此, 由平带电位的值减去 0.1 V 得到 CdZnS 和

Al-PMOFs 的 E_{CB} 分别为 -1.50 和 $-0.80 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 。目前, 大多数工作仍利用标准氢电极 (NHE) 对光催化剂的价带电位 (E_{VB}) 和 E_{CB} 进行测试^[35]。根据 $E_{NHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.198 \text{ eV}$ 计算得知, CdZnS 和 Al-PMOFs 的 E_{CB} 分别为 -1.30 和 -0.60 V vs. NHE 。而 CdZnS 和 Al-PMOFs 的带隙宽度分别为 2.70 和 2.30 V , 根据公式 $E_g = E_{VB} - E_{CB}$ 计算, 得到 CdZnS 和 Al-PMOFs 的 E_{VB} 分别为 1.40 和 1.70 V vs. NHE 。

用 Z-scheme 异质结转移机制来解释此催化氧化体系的反应机理^[36-37]。如图 8 所示, 测得 CdZnS 的 E_F ($-1.40 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) 绝对值高于 Al-PMOFs ($-0.70 \text{ V vs. Ag/AgCl}$), 当 Al-PMOFs 与 CdZnS 紧密接触时, 电子自发地由 CdZnS 流向 Al-PMOFs, 直到它们的 E_F 达到相同水平。在电子迁移时, CdZnS 附近的界面区域由于失去电子而带正电, 从而形成了电子耗尽层且 CdZnS 的带隙边缘向上弯曲; 相反, Al-PMOFs 附近的界面区域由于获得电子而带负电, 导致电子堆积层的形成, Al-PMOFs 的带隙边缘向下弯曲。因此, 在 Al-PMOFs/CdZnS 异质结界面处可以形成一个内部电场, 阻碍电子从 CdZnS 到 Al-PMOFs 的连续流动。光照下光生电子由半导体的价带被激发到导带, Al-PMOFs 导带中积累的光电子在内部电场和库仑力相互作用下, 趋向于转移到 CdZnS 的价带并与光生空穴结合。这种 Z-scheme 电子传输途径不仅有利于光生电子-空穴对的分离, 而且消耗了 Al-PMOFs 导带和 CdZnS 价带中相对无用的光生电子和空穴, 保留了 CdZnS 价带上光生电子较强的氧化能力和 Al-PMOFs 导带上空穴较强的还原能力。因此, 聚集在 CdZnS 导带中的电子可以与 O_2 分子反应生成 $\cdot\text{O}_2$, 同时 Al-PMOFs 价带中积累的光生空穴可以氧化苯甲胺生成苯基自由基。

光催化剂 Al-PMOFs/CdZnS 具有 Z-scheme 异质结, 光生电子聚集在 CdZnS 的导带上, 其导带电位为 -1.30 V vs. NHE , 且已知 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2$ 的还原电位为 -0.33 V vs. NHE ^[32], 因此 Al-PMOFs/CdZnS 有能力将 O_2 转化为 $\cdot\text{O}_2$ 。光催化剂 Al-PMOFs/CdZnS 的电子转移机制及光催化苯甲胺氧化偶联可能的反应机理见图 9。如图 9 所示, 苯甲胺的氧化电位为 1.60 V vs. NHE , 低于 Al-PMOFs 的价带电位 (1.70 V vs. NHE), 能够实现 PhCH_2NH_2 (I) 到中间体 PhCH^+NH_2 (II) 的转化。随后, II 通过质子转移过程形成中间体 III, II 和 III 进一步反应生成中间体 IV, IV 再次经过质子转移过程生成中间体 V。 NH_3 通过空穴辅助消除, 中间体 V 转化为最终产物 VIII。此外, 生成的 $\cdot\text{O}_2$ 也可将中间体 II 氧化为中间体 VI 或中间体 VII, 并与 I 反应生成最终产物 BPMI。

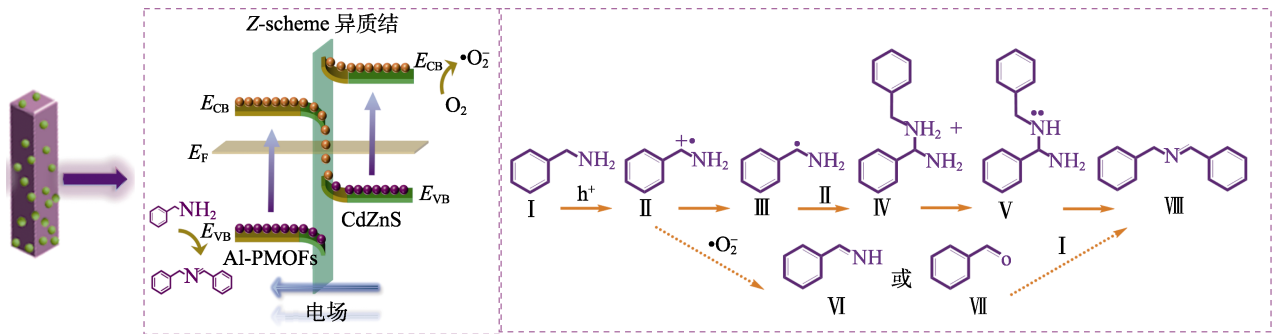


图 9 Al-PMOFs/CdZnS 的电子转移机制和光催化苯甲胺氧化偶联反应的机理示意图

Fig. 9 Electron transfer mechanism of Al-PMOFs/CdZnS and schematic diagram of mechanism of photooxidative coupling of benzylamine

2.5 光催化剂的稳定性分析

为了考察 Al-PMOFs/CdZnS 在光催化苯甲胺氧化偶联反应中的稳定性,以 5 mg Al-PMOFs/CdZnS (1 : 3)为催化剂、0.1 mmol 苯甲胺为底物、5 mL DMF 为溶剂,350 W 的氙灯照射下反应 7 h 后,将反应液离心并用 10 mL 去离子水和 10 mL 无水乙醇分别离心洗涤 3 次,置于 60 °C 真空烘箱中干燥 24 h 后,将催化剂重新置于相同反应体系中催化苯甲胺氧化偶联反应。重复进行 4 次循环实验后,利用 FTIR 和 XRD 探究了反应前后催化剂的结构变化情况。结果表明,Al-PMOFs/CdZnS 在光催化苯甲胺氧化偶联反应中具有较高的稳定性。经过 4 次循环实验,催化剂的转化率没有明显下降,维持在 96%,对 BPMI 的选择性始终维持在 99%。循环前后 Al-PMOFs/CdZnS 光催化剂的 FTIR 谱图和 XRD 谱图没有明显变化,表明多次循环后催化剂的化学键和晶体结构几乎不会发生变化,该催化剂具有良好的催化稳定性和结构稳定性,可以多次循环使用。

3 结论

利用化学沉积法将一维的 CdZnS 纳米颗粒负载在三维的 Al-PMOFs 纳米棒表面,制备了一种新型光催化剂。经过活性物种捕获实验及反应机理分析得出 Al-PMOFs/CdZnS 为 Z-scheme 异质结光催化剂,光催化苯甲胺氧化偶联反应过程中的主要活性物种是空穴。合成的 Al-PMOFs/CdZnS 光催化剂光电流响应更强,阻抗明显减小,能有效地分离和转移光生载流子,从而提高光催化活性,具有较强的氧化能力。非质子溶剂更有利于光催化苯甲胺氧化偶联反应的发生,当以 DMF 为溶剂时,在空气中经可见光照射 7 h,Al-PMOFs/CdZnS 催化苯甲胺氧化偶联成 BPMI 的转化率可达 97%,对 BPMI 的选择性达 99%。催化剂在相同的条件下循环使用 4 次,对苯甲胺的转化率依旧可达 96%,具有良好的循环使用性和稳定性。Al-PMOFs/CdZnS 催化剂对不同

取代基的芳香胺都具有较好的催化活性,取代基为给电子基时,氧化偶联反应更容易发生。提出了一种构建直接 Z-scheme 异质结材料的有效合成策略,为优化半导体光催化剂的氧化还原能力、提高光生载流子分离效率及提升光催化活性提供了一种可行的方案。

参考文献:

- [1] KONG P, TAN H, LEI T Y, *et al.* Oxygen vacancies confined in conjugated polyimide for promoted visible-light photocatalytic oxidative coupling of amines[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 118964.
- [2] YANG X, HUANG T, GAO S Y, *et al.* Boosting photocatalytic oxidative coupling of amines by a Ru-complex-sensitized metal-organic framework[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 378: 248-255.
- [3] BAI P, TONG X L, GAO Y Q, *et al.* Oxygen-free water-promoted selective photocatalytic oxidative coupling of amines[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(20): 5803-5811.
- [4] ZhONG N B, YUAN J L, LUO Y H, *et al.* Intimately coupling photocatalysis with phenolics biodegradation and photosynthesis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 130666-130674.
- [5] NICOLAOU K C, MATHISON C J, MONTAGNON T. *o*-Iodoxybenzoic acid (IBX) as a viable reagent in the manipulation of nitrogen-and sulfur-containing substrates: Scope, generality, and mechanism of IBX-mediated amine oxidations and dithiane deprotections[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(16): 5192-5201.
- [6] LV M, TONG F X, WANG Z Y, *et al.* BiVO₄ quadrangular nanoprisms with highly exposed {101} facets for selective photocatalytic oxidation of benzylamine[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10: 19699.
- [7] CHEN B, WANG L Y, DAI W, *et al.* Metal-free and solvent-free oxidative coupling of amines to imines with mesoporous carbon from macrocyclic compounds[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 2788-2794.
- [8] HUANG H B, FANG Z B, YU K, *et al.* Visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution over CdZnS nanocrystal solid solutions: Interplay of twin structures, sulfur vacancies and sacrificial agents[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 3882-3891.
- [9] YAO L H, WEI D, NI Y M, *et al.* Surface localization of CdZnS quantum dots onto 2D g-C₃N₄ ultrathin microribbons: Highly efficient visible light-induced H₂-generation[J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 248-256.
- [10] KUILA A, SARAVANAN P, ROUTU S, *et al.* Improved charge carrier dynamics through a type II staggered Ce MOF/mc BiVO₄ *n-n* heterojunction for enhanced visible light utilisation[J]. *Applied*

- Surface Science, 2021, 553: 149556.
- [11] XIA P F, CAO S W, ZHU B C, *et al.* Designing a 0D/2D S-scheme heterojunction over polymeric carbon nitride for visible-light photocatalytic inactivation of bacteria[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(13): 5218-5225.
- [12] LI Y, XIAO J, SHUBINA T E, *et al.* Coordination and metalation bifunctionality of Cu with 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrin: Toward a mixed-valence two-dimensional coordination network[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(14): 6401-6408.
- [13] HU K, CHEN C Y, ZHU Y, *et al.* Ternary Z-scheme heterojunction of Bi₂WO₆ with reduced graphene oxide (rGO) and meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) for enhanced visible-light photocatalysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 540: 115-125.
- [14] QIU J H, ZHANG X G, FENG Y, *et al.* Modified metal-organic frameworks as photocatalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 231: 317-342.
- [15] RAJASREE S S, LI X L, DERIA P. Physical properties of porphyrin-based crystalline metal-organic frameworks[J]. *Communications Chemistry*, 2021, 4(1): 47.
- [16] HSU Y Y, SUEN N T, CHANG C C, *et al.* Heterojunction of zinc blende/wurtzite in Zn_{1-x}Cd_xS solid solution for efficient solar hydrogen generation: X ray absorption/diffraction approaches[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(40): 22558-22569.
- [17] WANG S T (王少婷), QIANG T T (强涛涛), WEI M D (尉梦笛), *et al.* Snowflake Cu₂S/defective UiO-66 p-n heterojunction for photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(2): 79-89.
- [18] YANG Z X, CHEN C H, LI B, *et al.* A core-shell 2D-MoS₂@MOF heterostructure for rapid therapy of bacteria-infected wounds by enhanced photocatalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 139127.
- [19] RHAUDERWIEK T, WAITSCHAT S, WUTTKE S, *et al.* Nanoscale synthesis of two porphyrin-based MOFs with gallium and indium[J]. *Advances in Inorganic Chemistry*, 2016, 55(11): 5312-5319.
- [20] WU Y H, YE X J, ZHANG S J, *et al.* Photocatalytic synthesis of Schiff base compounds in the coupled system of aromatic alcohols and nitrobenzene using Cd_xZn_{1-x}S photocatalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 359: 151-160.
- [21] FATEEVA A, CHATER P A, IRELAND C P, *et al.* A water-stable porphyrin-based metal-organic framework active for visible-light photocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(30): 7440-7444.
- [22] YANG Z W, XU X Q, LIANG X X, *et al.* MIL-53(Fe)-graphene nanocomposites: Efficient visible-light photocatalysts for the selective oxidation of alcohols[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 112-123.
- [23] ZHANG C H, AI L H, JIANG J. Graphene hybridized photoactive iron terephthalate with enhanced photocatalytic activity for the degradation of Rhodamine B under visible light[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(1): 153-163.
- [24] WU Q Y (吴浅耶), ZHANG C X (张晨曦), SUN K (孙康), *et al.* Microwave-assisted synthesis and photocatalytic performance of a soluble porphyrinic MOF[J]. *Chinese Journal of Chemistry (化学学报)*, 2020, 78(7): 688-694.
- [25] XIAO J D, SHANG Q C, XIONG Y J, *et al.* Boosting photocatalytic hydrogen production of a metal-organic framework decorated with platinum nanoparticles: The platinum location matters[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 9389-9393.
- [26] ZHAO Y W, JIANG L, LI S G, *et al.* Synthesis of porphyrin-based two-dimensional metal-organic framework nanodisk with small size and few layers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(6): 2828-2833.
- [27] LIU C H, QIU Y Y, WANG F, *et al.* Design of core-shell-structured ZnO/ZnS hybridized with graphite-like C₃N₄ for highly efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4: 1700681.
- [28] WANG X, ZHAO Y N, TAN H Q, *et al.* Foamer-derived bulk nitrogen defects and oxygen-doped porous carbon nitride with greatly extended visible-light response and efficient photocatalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 23866-23876.
- [29] HUANG Q Q, HU Y, PEI Y, *et al.* *In situ* synthesis of TiO₂@NH₂-MIL-125 composites for use in combined adsorption and photocatalytic degradation of formaldehyde[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118106.
- [30] SAMANTA S, SRIVASTAVA R. Thermal catalysis vs photocatalysis: A case study with FeVO₄/g-C₃N₄ nanocomposites for the efficient activation of aromatic and benzylic C—H bonds to oxygenated products[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 621-636.
- [31] WANG X, ZHAO Y N, TAN H Q, *et al.* Foamer-derived bulk nitrogen defects and oxygen-doped porous carbon nitride with greatly extended visible-light response and efficient photocatalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 23866-23876.
- [32] WEI S, ZHONG H X, WANG H T, *et al.* Oxygen vacancy enhanced visible light photocatalytic selective oxidation of benzylamine over ultrathin Pd/BiOCl nanosheets[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305: 121032.
- [33] LIU R X, MENG S Y, MA Y L, *et al.* Atmospheric oxidative coupling of amines by UiO-66-NH₂ photocatalysis under milder reaction conditions[J]. *Catalysis Communications*, 2019, 124: 108-112.
- [34] SAHA S, DAS G, THOTE J, *et al.* Photocatalytic metal-organic framework from CdS quantum dot incubated luminescent metallohydrogel[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 136(42): 14845-14851.
- [35] REN D D, LIANG Z Z, NG Y H, *et al.* Strongly coupled 2D-2D nanojunctions between P-doped Ni₂S (Ni₂SP) cocatalysts and CdS nanosheets for efficient photocatalytic H₂ evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124496.
- [36] LI G, YAN T G, ZHAO H F, *et al.* Effective removal of nitroimidazole antibiotics in aqueous solution by an aluminum-based metal-organic framework: Performance and mechanistic studies[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2023, 317: 123659.
- [37] LOW J, YU J, JARONIEC M, *et al.* Heterojunction photocatalysts[J]. *Advanced Catalytic Materials*, 2017, 29(20): 1601694.