

# 坡缕石-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 复合材料光催化降解甲基橙

王涛<sup>1</sup>, 胡美凤<sup>1</sup>, 文娜<sup>1</sup>, 常玥<sup>1,2,3\*</sup>, 查飞<sup>1</sup>

(1. 西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 生态功能高分子材料教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730070; 3. 甘肃省高分子材料重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:** 以 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硫代乙酰胺、坡缕石 (PGS) 为原料, 采用水热法制备了 PGS 负载 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的复合材料 (PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), 通过 XRD、SEM、TEM、BET、紫外-可见漫反射光谱对 PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 进行了表征, 测试了其电化学交流阻抗谱 (EIS), 考察了不同酸化 PGS 质量分数 (以酸化 PGS 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 总质量计, 下同) 的 PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 光催化降解甲基橙 (MO) 的性能、抗离子干扰和循环使用性能。结果表明, PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面附着木耳状 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米片及针状 PGS, 其在 200~580 nm 区域有较强的光吸收。PGS 质量分数为 50% 的 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 具有最佳的光催化降解 MO 活性, 在可见光下照射 30 min, 20 mg 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 对 30 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 MO 水溶液的光催化降解率为 98.8%。超氧基自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ )、空穴 ( $\text{h}^+$ ) 是 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 光催化降解 MO 的主要活性物种, 除 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 外, 溶液中 Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup> 等常见离子对其光催化降解 MO 没有影响; 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 对孔雀石绿、罗丹明 B、结晶紫、亚甲基蓝等染料均表现出较好的物理吸附和光催化降解效果。PGS 与 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 间的内置电场降低了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 光生载流子的复合率。

**关键词:** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; 坡缕石; 光催化剂; 光降解; 染料; 水处理技术

**中图分类号:** O643.36; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 08-1824-09

## Photocatalytic degradation of Methyl Orange using palygorskite-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite

WANG Tao<sup>1</sup>, HU Meifeng<sup>1</sup>, WEN Na<sup>1</sup>, CHANG Yue<sup>1,2,3\*</sup>, ZHA Fei<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China; 2. Key Laboratory of Eco-Functional Polymer Materials of the Ministry of Education, Lanzhou 730070, Gansu, China; 3. Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Lanzhou 730070, Gansu, China)

**Abstract:** Palygorskite (PGS) supported In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composites (PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) were prepared from hydrothermal reaction of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, thioacetamide and PGS, characterized by XRD, SEM, TEM, BET and UV-Vis DSR, and evaluated for its electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The photocatalytic performance, ion interference resistance and cycling performance of PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> with different acid-PGS mass fractions (based on the total mass of acid-PGS and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the same below) were studied in Methyl Orange (MO) degradation. The results indicated that PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> exhibited a structure with the agaric-like nanosheets of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and needle-like palygorskite attaching to the surface of particles In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and showed stronger light absorption in the range of 200~580 nm. 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite with acid-PGS mass fraction of 50% displayed the highest photocatalytic activity in MO degradation, and MO with a mass concentration of 20 mg/L showed a degradation rate of 98.8% photocatalyzed by 20 mg 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> for 30 min under visible light, with the main active species involved attributed to superoxide radical and hole while the common ions such as Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup>, except H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, showing no effect. Moreover, 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> showed better physical adsorption and photocatalytic degradation for various dyes including Malachite

收稿日期: 2023-09-21; 定用日期: 2023-11-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230793

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21865031)

作者简介: 王涛 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 361309041@qq.com. 联系人: 常玥 (1970—), 女, 教授, E-mail: cy1126@nwnu.edu.cn.

Green, Rhodamine B, Crystal Violet and Methylene Blue. The internal electric field between PGS and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> reduced the recombination rate of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> photogenerated carriers.

**Key words:** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; palygorskite; photocatalysts; photodegradation; dyes; water treatment technology

未经处理的有机染料在水中沉积, 会导致水体的透光性变差, 干扰水生生物生存并影响水生生态系统<sup>[1-2]</sup>。同时, 未经处理的废水中的有机染料会随着食物链长时间积累, 进入人体后会对人体健康造成极大危害。已有相关研究表明, 甲基橙 (MO) 刺激人的眼睛或皮肤, 不小心摄入后将引发恶心、呕吐或腹泻的症状<sup>[3]</sup>; 孔雀石绿 (MG) 对人的神经系统、大脑、肝脏、肾脏等器官也会产生不同程度的损害<sup>[4]</sup>。因此, 探究此类有机染料的高效处理方法很有必要。

吸附法因具有操作方便、处理过程工艺设计简单、经济成本低等突出优点<sup>[5-6]</sup>, 被广泛用于去除生活和工业废水中有机污染物。层状硅酸盐黏土矿坡缕石 (PGS) 凭借着储量丰富、比表面积大、稳定性好、经济效益突出和环境友好等优点常作为吸附剂用于去除污染物<sup>[7-8]</sup>。为提高 PGS 吸附容量, 可通过酸活化的方式, 改善其微观结构, 增加吸附位点。虽然酸化 PGS 可以增大吸附容量, 但吸附饱和后仍需二次处理, 且吸附不能彻底清除污染物<sup>[9-10]</sup>。

兼具环保、高效等突出优点的光催化技术, 利用太阳光在水中引发催化反应, 将有机大分子分解成小分子, 是废水处理的研究热点之一<sup>[11-12]</sup>, 而具有可见光响应的光催化剂是光催化技术的关键<sup>[1,3]</sup>。In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 是一种可见光响应的 *n* 型半导体材料, 其带隙值位于 1.9~2.3 eV, 导带 (CB) 小于 -0.33 eV, 可还原 O<sub>2</sub>, 在可见光催化研究中备受青睐<sup>[13-14]</sup>。但是, 光生电子 (e<sup>-</sup>)-空穴 (h<sup>+</sup>) 对的复合率过高是 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 作为光催化剂需要解决的首要问题<sup>[15]</sup>, 而构建半导体异质结是提高光诱导电荷分离效率和光催化活性的有效途径<sup>[16-17]</sup>。KHANCHANDANI 等<sup>[16]</sup> 制备了纳米核壳结构 ZnO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 光催化剂, 由于异质结降低了光生载流子的复合率, 因而增大了其光催化活性, 可见光照射 100 min 后, 罗明丹 B (RhB) 的降解率达到 83.7%; XU 等<sup>[17]</sup> 以水热法在 KNbO<sub>3</sub> 表面原位生长 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 得到了 KNbO<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 异质结光催化剂, 这种 *p-n* 异质结提高了光致载流子的分离效率, 对 RhB 的光催化降解活性明显优于纯 KNbO<sub>3</sub> 或 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>。LI 等<sup>[18]</sup> 以 Cu<sub>2</sub>O 为原料, 采用表面原位硫化方式, 制备了 Cu<sub>2</sub>O@CuS 纳米立方体异质结材料用于光催化降解四环素 (TC), Cu<sub>2</sub>O@CuS 的光催化活性优于 CuS。

本文拟以 PGS 为载体负载 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 通过原位硫化方法生成 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 异质结, 最终制备 PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 复合材料, 期望充分发挥 PGS 的吸附性能及可见光光催化剂的催化降解作用, 提高其对有机染料去除效率, 达到快速处理有机染料废水的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PGS, 甘肃临泽奋君矿业有限公司; InCl<sub>3</sub>, 上海易恩化学技术有限公司; 尿素, 上海中秦化学试剂有限公司; 硫代乙酰胺 (TAA), 北京市朝阳区旭东化工厂; 无水乙醇、十二烷基硫酸钠、盐酸, 国药集团化学试剂有限公司; 结晶紫 (CV)、MG、酸性品红 (AF)、亚甲基蓝 (MB)、RhB、MO, 均为北京化学试剂厂; 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na), 烟台市双双化工有限公司; 异丙醇 (IPA), 天津市大茂化学试剂厂; 所用试剂均为分析纯; 实验用水为去离子水, 自制。

D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Autosorb-1 比表面积-孔径分析仪 (BET), 美国 Quantachrome Instruments 公司; JEM-3500 扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; Tecnai G2 F20 热场发射透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; UV-2450 型紫外-可见分光光度计 (DRS), 日本 Shimadzu 公司; FluoroSENS-9001 型荧光光谱仪, 北京卓立汉光仪器有限公司; PGSTAT 302N 型电化学工作站, 瑞士 Metrohm 公司; UV2355 型紫外-可见分光光度计, 尤尼柯 (上海) 仪器有限公司。

### 1.2 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 异质结的制备

在含有 0.310 g 的 InCl<sub>3</sub>、1.210 g 十二烷基硫酸钠的 80 mL 水溶液中加入 0.420 g 尿素, 搅拌溶解后倒入水热反应釜中, 120 °C 保持 12 h, 冷却后离心分离, 沉淀依次用水、无水乙醇洗涤数次后, 于 60 °C 干燥 12 h 得到 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体 In(OH)<sub>3</sub>。该前驱体在马弗炉内 500 °C 煅烧 2 h, 得到白色 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

将 0.100 g (0.36 mmol) 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入 30 mL 去离子水中得到悬浊液, 超声 (200 W) 处理 30 min 后加入 0.041 g (0.54 mmol) 的 TAA, 常温搅拌反应 1 h, 将混合液倒入水热反应釜中于 150 °C 反应 5 h, 待冷却至室温后离心分离, 沉淀经水、无水乙醇洗涤数次后, 于 60 °C 干燥 12 h, 得到橙黄色 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2

样品。按此方法分别加入 0.020 g (0.27 mmol)、0.061 g (0.81 mmol)、0.081 g (1.08 mmol) 的 TAA, 所得样品对应标记为  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -1、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -3、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -4。

同时,将 0.111 g (0.5 mmol)  $\text{InCl}_3$ 、0.075 g (1 mmol) TAA 溶解在 30 mL 去离子水中,将混合溶液转移至水热反应釜中,于 120 °C 反应 12 h。反应结束后离心分离,沉淀物依次用水、无水乙醇洗涤 3 次后,于 60 °C 下干燥 12 h,得到砖红色  $\text{In}_2\text{S}_3$ 。

### 1.3 酸化 PGS 的制备

称取 10 g PGS 原土倒入 100 mL 浓度为 1.0 mol/L 的盐酸中,回流搅拌 6 h,冷却至室温后,抽滤分离酸活化的 PGS,并用水冲洗数次至滤液 pH 为中性,将收集的固体粉末于 60 °C 下干燥 12 h,得到酸化 PGS。

### 1.4 PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ 复合材料的制备

在 50 mL 含有 0.100 g 酸化 PGS 的水溶液中加入 0.100 g (0.36 mmol)  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,超声 (200 W) 处理 30 min 后,加入 0.041 g (0.54 mmol) TAA 继续搅拌反应 1 h。将混合液倒入水热反应釜中于 150 °C 反应 5 h,冷却至室温后过滤,滤饼依次用水和无水乙醇洗涤 3 次,于 60 °C 干燥 12 h 得到橙黄色复合材料,标记为 50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 (百分数为酸化 PGS 质量占酸化 PGS 和  $\text{In}_2\text{O}_3$  总质量的百分数)。

按此方法分别加入 0.025、0.042、0.066 和 0.15 g 的酸化 PGS,得到的复合材料对应标记为 20% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2、30% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2、40% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 和 60% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2。

### 1.5 光催化实验

将 20 mg 的  $\text{In}_2\text{O}_3$  或  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 或 PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 加入到 30 mL 质量浓度 20 mg/L 的 MO 水溶液中 (若考察水中常见阳、阴离子对 MO 光催化降解的影响,可在 MO 溶液中添加 10 mmol/L 的 NaCl、KCl、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ ,避光振荡吸附 30 min 后,300 W 氙灯在距离溶液 30 cm 处照射 (辐照强度:  $735 \text{ W/m}^2$ )。每隔 10 min 吸取 5 mL 溶液,离心分离,吸取上清液,用 UV2355 型紫外-可见分光光度计测定溶液在 465 nm 处的吸光度,根据吸光度-质量浓度标准曲线 ( $y = 0.03024x + 0.01006$ ,  $R^2 = 0.9993$ ),计算溶液中 MO 的质量浓度。按公式 (1) 计算 MO 的降解率 ( $D$ ):

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

式中:  $\rho_0$ 、 $\rho_t$  分别为 MO 的初始及光照时间  $t$  时的溶液中 MO 的质量浓度, mg/L。

### 1.6 表征

XRD 测试材料物相:靶材 Cu,管电压 40 V,管电流 40 mA,  $K_\alpha$  射线,  $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ ,扫描速率为

5 (°)/min,扫描范围 5°~70°。 $\text{N}_2$  吸附-脱附分析材料比表面积、孔容及孔径:脱气温度 100 °C,脱气时间 8 h。SEM 分析材料的表观形貌:样品进行喷金处理,工作电压 5 kV。TEM 分析材料的结构形态:超声处理含样品的无水乙醇溶液,再将其滴于铜网至干燥后测试,加速电压 200 kV。紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 测试:用 UV-2450 型紫外-可见分光光度计测定,波长范围 200~800 nm。荧光光谱仪测试材料的光致发光:氙灯为激发光源,波长 545 nm。样品电化学交流阻抗测试 (EIS):电化学分析仪-工作站,标准三电极,电解质溶液为 1.0 mol/L KOH 溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

#### 2.1.1 复合材料的 XRD 分析

图 1 是纯  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3$ 、PGS 和  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2、50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 样品的 XRD 谱图。

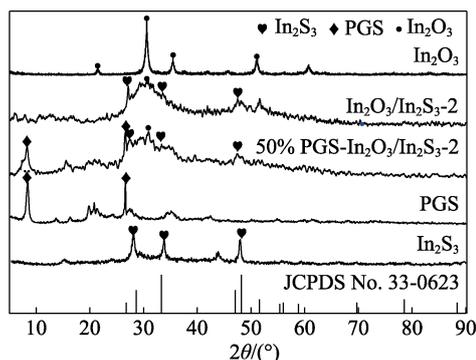


图 1  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3$ 、PGS、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 和 50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ , PGS,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 and 50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2

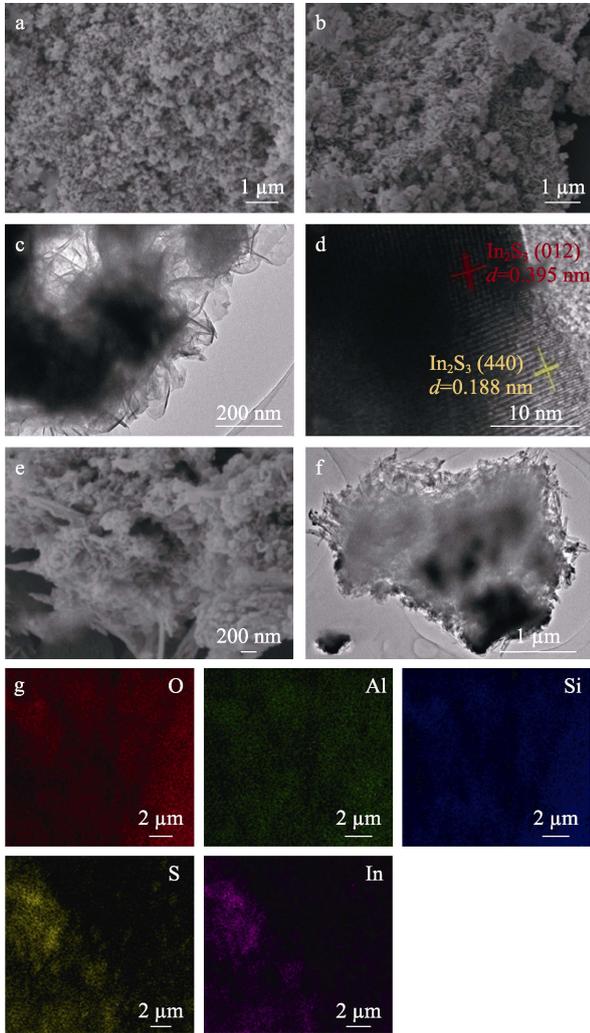
从图 1 可以看出,  $\text{In}_2\text{O}_3$  中(211)、(222)、(400)、(440)晶面的特征衍射峰分别位于  $2\theta = 21.5^\circ$ 、 $30.5^\circ$ 、 $35.5^\circ$ 、 $51.1^\circ$ <sup>[19]</sup>;  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 的 XRD 中不仅在  $2\theta = 30.5^\circ$  处出现衍射峰,还在  $2\theta = 28.2^\circ$ 、 $33.8^\circ$ 、 $48.0^\circ$  出现对应  $\text{In}_2\text{S}_3$ (101)、(102)、(104)晶面的衍射峰 (JCPDS No. 33-0623)<sup>[16]</sup>。而 50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 既包含  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 上述衍射峰,又存在 PGS 位于  $2\theta = 8.2^\circ$ 、 $26.2^\circ$  处的特征衍射峰<sup>[20-21]</sup>,表明成功制备 50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 的复合材料。

#### 2.1.2 复合材料的 SEM、TEM 分析

图 2 为  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2、50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 的 SEM、TEM 图。

从图 2 可以看出,经 TAA 硫化后  $\text{In}_2\text{O}_3$  颗粒 (图 2a) 表面出现木耳状的  $\text{In}_2\text{S}_3$  纳米片 (图 2b、c),且在  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 的高分辨 TEM 中观察到分别对应  $\text{In}_2\text{O}_3$ (012)晶面、 $\text{In}_2\text{S}_3$  的(440)晶面的晶格条纹,间距

为 0.395、0.188 nm, 表明二者形成异质结 (图 2d)。PGS 与 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 形成复合材料后, 针状 PGS 附着在 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 表面 (图 2e、f), 同时, Mapping (图 2g) 显示复合材料中 Si、Al、O、S、In 元素均匀分布。



a—In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b、c、d—In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2; e、f、g—50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2  
图 2 不同材料的 SEM 图 (a、b、e) 及 TEM 图 (c、d、f) 及复合材料表面元素分布图 (g)

Fig. 2 SEM images (a, b, e) and TEM images (c, d, f) of different materials and element mapping (g) of 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2

### 2.1.3 N<sub>2</sub> 吸附-脱附分析

图 3 是 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线。表 1 为 3 种样品的 BET 测定数据。

从图 3 可以看出, 3 种样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线均为 IV 型曲线, 说明它们均为介孔材料<sup>[22]</sup>。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 部分硫化后得到 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2, 比表面积由 90.47 m<sup>2</sup>/g 增大至 148.23 m<sup>2</sup>/g, 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 的比表面积也达到了 148.88 m<sup>2</sup>/g, 较大的比表面积将有利于材料吸收可见光和吸附水中污染物。

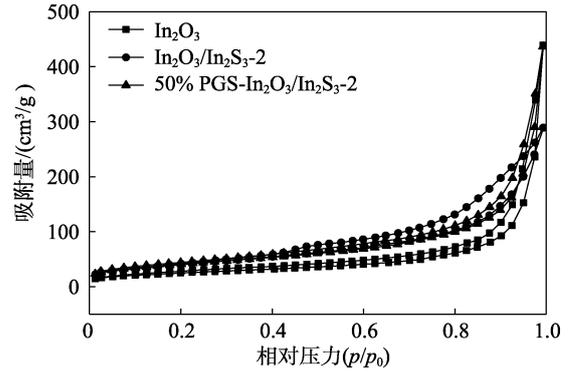


图 3 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2、50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线

Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 and 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2

表 1 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 和 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 的比表面积、孔容及孔径

Table 1 Surface area, pore volume and pore diameter of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 and 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔容/(cm <sup>3</sup> /g)	孔径/nm
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90.47	0.67	33.11
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -2	148.23	0.44	21.63
50% PGS-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -2	148.88	0.66	3.51

### 2.1.4 光学性能分析

图 4a 为不同样品的 UV-Vis DRS 谱图。

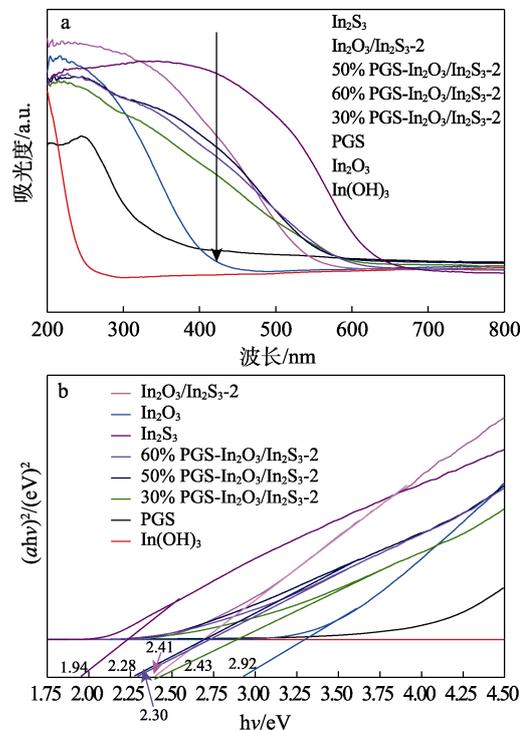


图 4 不同样品的 UV-Vis DRS 谱图 (a) 及相应的禁带宽度 (b)

Fig. 4 UV-Vis DRS spectra of different materials (a) and their band gap (b)

从图 4a 可以看出,  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、PGS、 $\text{In}_2\text{S}_3$  的吸收边缘分别位于 420、433、647 nm,  $\text{In}_2\text{S}_3$  在 252~638 nm 的吸光强度大于  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、PGS。当  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{In}_2\text{S}_3$  形成异质结  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 后, 吸收边缘扩展至 550 nm 左右, 且在 400~550 nm 区域内的光吸收远强于  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 表明  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 异质结对可见光的响应能力增强。 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 与纯化 PGS 形成复合材料 PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 后, 吸收边缘大于 600 nm, 相对  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 (550 nm) 出现红移, 其中, 50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 在 200~580 nm 区域有较强光吸收, 且 470~630 nm 处对光吸收强度强于  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2。

依据公式:  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)^{23-24}$  可以计算相应样品的光学带隙值 ( $E_g$ , eV) (图 4b), 式中:  $\alpha$ 、 $h$  和  $\nu$  分别为吸收系数、普朗克常数 ( $6.62 \times 10^{-34}$  J·s) 和光频率 ( $\text{s}^{-1}$ );  $A$  是与材料相关的常数。 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2、50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 的  $E_g$  值分别为 2.92、2.41、2.28 eV,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 和 50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 的  $E_g$  带隙值变小, 说明它们对光的吸收区域变宽, 这有利于样品在可见光下处理废水。

材料的光催化活性与其光生电子-空穴对的复合率大小有关, 荧光光谱可评估光激发载流子的复合率<sup>[18,25]</sup>。图 5 为不同样品在 545 nm 的激发波长下的光致发光光谱。

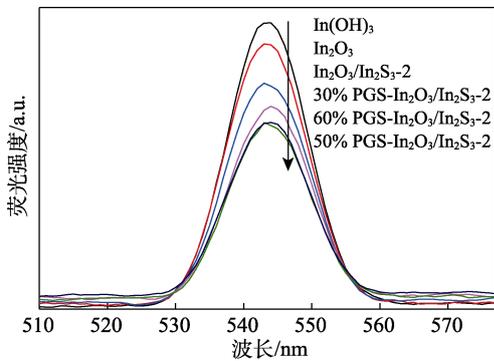


图 5 不同样品的光致荧光发光光谱  
Fig. 5 Photoluminescence spectra of different samples

从图 5 可以看出, 在 545 nm 的激发波长下,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 的荧光强度明显低于  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 表明异质结有利于光生载流子的分离。不同 PGS 含量的 PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 表现出更低的荧光强度, 这是因为酸化 PGS 利于光生电子或空穴的转移, 降低了载流子的复合率。其中, 50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 和 60% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 荧光强度最低。

2.1.5 EIS 分析

利用电化学交流阻抗测试可验证不同样品的载流子传输速率。图 6 为不同样品的 EIS 谱图。从图 6 可以看出,  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2、50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2

$\text{In}_2\text{S}_3$ -2 的圆弧半径依次从大到小, 表明  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 掺入 PGS 后复合材料的电荷转移电阻降低, 界面电荷分离更快<sup>[26]</sup>。此外, 复合材料交流阻抗的降低也是复合材料界面间存在内置电场的直观表现之一<sup>[27]</sup>, 50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 中 PGS 与  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 间存在内置电场, 电场的方向是从  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$  表面到 PGS 表面, 在内置电场的驱动下, PGS 导带上的电子与  $\text{In}_2\text{O}_3$  价带 (VB) 中的空穴复合, 赋予了其转移电子的能力<sup>[10,26]</sup>。因此, 该复合材料可能会表现出最好的光催化活性。

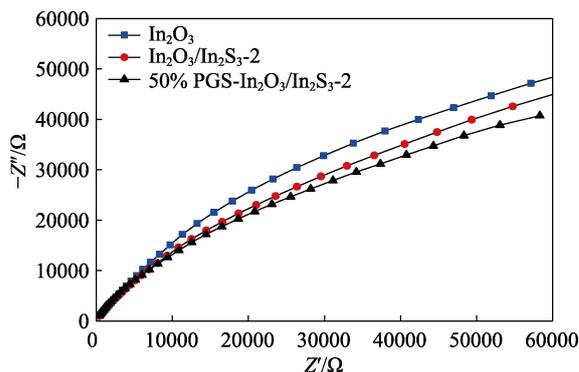


图 6  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2、50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 的电化学交流阻抗谱  
Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2 and 50% PGS- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ -2

2.2 光催化实验

2.2.1  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$  异质结对 MO 的光催化降解活性分析

图 7 为不同  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$  对 MO 光催化降解结果。

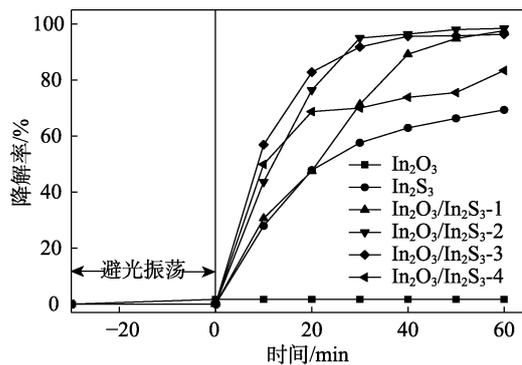


图 7 不同样品对 MO 的光催化降解  
Fig. 7 Photocatalytic degradation of MO by different samples

从图 7 可以看出, 可见光照射 60 min,  $\text{In}_2\text{O}_3$  无光催化降解性能; 纯  $\text{In}_2\text{S}_3$  对 MO 的光降解率为 69.3%; 而不同  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$  对 MO 的光降解率均  $\geq 83.4\%$ 。 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$  对 MO 的光降解率较高的原因是, 部分  $\text{In}_2\text{O}_3$  经 TAA 硫化后生成  $\text{In}_2\text{S}_3$ , 与  $\text{In}_2\text{O}_3$  形成

异质结 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 后, 光生电子与空穴的复合率降低, 参与光催化氧化还原反应的粒子数目增多, 导致其光催化活性增大, 提高了 MO 的光降解率。对比 4 种 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 可见光照射 60 min, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 降解 MO 光催化活性最高, 对 MO 的光降解率为 98.4%, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-1 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-3 与之相当, 但当异质结中 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 含量过高时, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-4 对 MO 的光降解率降至 83.4%, 这是由光生载流子复合率上升造成的。此外, 对比文献 [19] 的异质结 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 降解 MO 的能力 (降解率为 60%), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 更强。这是因为, 异质结 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 在 200~322 nm 区域吸光强, 而 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在这一区域相对弱。

### 2.2.2 PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 对 MO 的光催化降解活性分析

图 8 为不同 PGS 质量分数的 PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 对 MO 光催化降解结果。

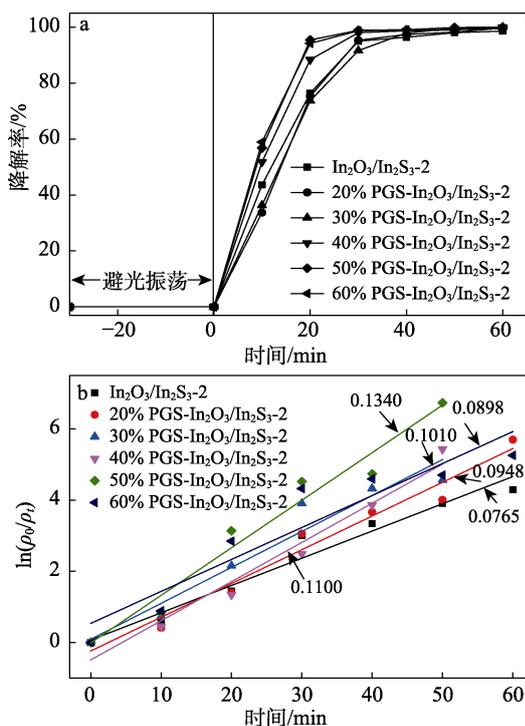


图 8 不同 PGS 质量分数的 PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 对 MO 的降解率 (a) 及光催化降解动力学拟合曲线 (b)  
Fig. 8 Degradation rate of MO by PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 with different PGS mass fractions (a) and photocatalytic degradation kinetics fitting curves (b)

从图 8 可以看出, 光照 10 min 内, 与 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 相比, PGS 质量分数 ≥40% 的 PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 对 MO 的光降解率同比提高了 8.2%~15.3%, 表明 PGS 参与了异质结 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 中光生载流子的迁移, 降低了电子与空穴的复合率<sup>[10,28]</sup>, 与荧光测试结果相符(图 5); 光照 30 min 时, 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2

对 MO 的光降解率可达到 98.8%, 60 min 时 MO 的光降解率为 100%, 而 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 在光照 60 min 时对 MO 的光降解率为 98.4%。

通过拟一级动力学方程  $\ln(\rho_0/\rho_t)=kt^{291}$  ( $\rho_0$ 、 $\rho_t$  分别为染料溶液在光催化起始阶段、光催化反应  $t$  时刻的质量浓度, mg/L;  $t$  为光催化反应时间, min;  $k$  是反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ) 对材料降解 MO 过程进行拟合, 结果如图 8b 所示。从图 8b 可以看出, 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 光降解 MO 的速率常数为  $0.1340 \text{ min}^{-1}$ , 是 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 光降解速率常数 ( $0.0765 \text{ min}^{-1}$ ) 的 1.8 倍, 是其他 PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 ( $k=0.0898\sim 0.1100 \text{ min}^{-1}$ ) 的 1.2~1.5 倍。说明 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 为降解 MO 的最佳光催化剂。

图 9 为 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 对其他染料的光催化降解结果。

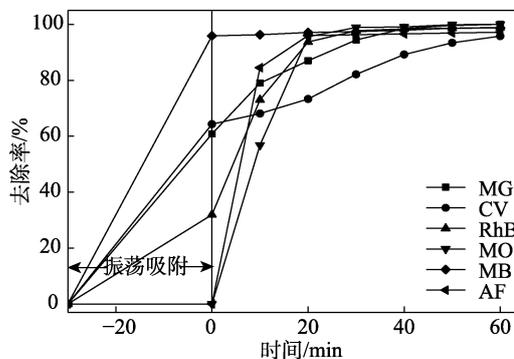


图 9 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 对不同染料的去除率  
Fig. 9 Removal rate of different dyes by 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2

从图 9 可以看出, 避光振荡 30 min, 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 对阳离子染料 MG、CV、RhB、MB 的吸附率分别为 60.8%、64.3%、31.9%、95.9%, 而对阴离子染料 AF、MO 的吸附率为 0, 这是因为 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 表面带负电荷(图 10 所示其 Zeta 电位为  $-4.13\text{mV}$ ), 所以只吸附阳离子染料, 而不吸附阴离子染料。

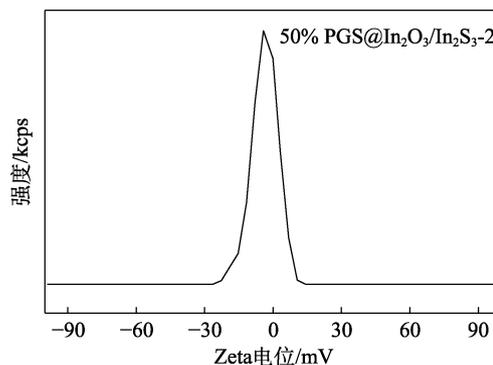


图 10 50% PGS@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 的 Zeta 电位  
Fig. 10 Zeta potential of 50% PGS@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2

可见光照射 60 min 时, 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 对 MG、CV、RhB、MB、AF 的光催化降解率分别为 39.2%、31.5%、67.0%、2.8%、99.5%, 对 AF 的光催化降解效果最好; 上述染料去除率(吸附率+降解率)分别是 100.0%、95.8%、98.9%、98.7%、99.5%, 表明 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 对废水中的常见阴、阳离子染料均具有去除能力, 适合有机染料废水的处理。

2.2.3 共存离子影响考察结果分析

图 11 为对废水中各种阴、阳离子影响 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 光催化降解 MO 的考察结果。

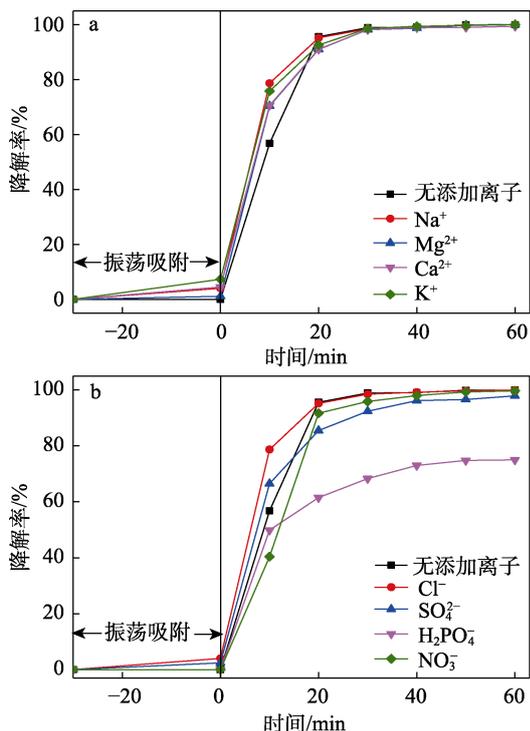


图 11 不同离子对 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 降解 MO 的影响  
Fig. 11 Effect of different ions on degradation of MO by 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2

从图 11a 可以看出, 在光照 20 min 内, 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 光催化降解对含有阳离子 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup> 的 MO 水溶液的光催化降解率大于纯 MO 水溶液的光降解率, 可能的原因是, 上述阳离子被表面带负电荷的 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 吸附, 并与其导带上的一部分电子结合<sup>[30]</sup>, 降低了光生载流子的复合率, 从而提升了 MO 的去除效果。从图 11b 可以看出, 在光照 60 min 内, Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的存在对 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 光降解 MO 几乎无影响, 但 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 可导致 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 对 MO 的降解率下降至 75.03%, 原因可能是, 一方面, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 占据了一部分 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 的活性位点, 另一方面, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和空穴及羟基自由基(·OH) 反应<sup>[31-32]</sup>, 消耗掉一部分用于光催化降解的活性物种, 因此影响到对 MO 的去除效果。

共存离子影响考察结果表明, 溶液中存在 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及 Cl<sup>-</sup> 等离子不会影响 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 对 MO 的光降解效果, 这有利于该复合材料的实际应用。

2.2.4 催化剂循环使用性能

图 12 为 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 可重复使用性考察结果。

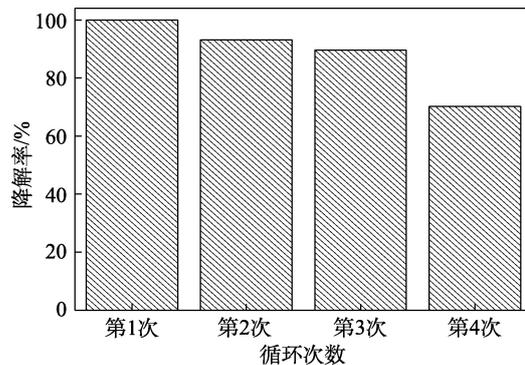


图 12 50% PGS@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 的循环使用稳定性  
Fig. 12 Cyclic stability of 50% PGS@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2

第 1 次 MO 光催化降解实验结束后, 离心分离 MO 降解液, 将分离得到的 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 用去离子水洗涤 3 次后再加入至待降解的 MO 水溶液中, 继续光降解实验。在 4 次光照射 60 min 的循环实验中, 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 对 MO 的光催化降解率分别为 100.0%、93.1%、89.6%、70.2%, 光催化降解效果逐渐下降, 原因可能是循环过程中, 催化剂有一定的质量损失或部分失活。

2.2.5 光催化降解 MO 的可能机理

自由基捕获实验可检测 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 可见光下光催化降解 MO 过程中参与反应的主要活性物种。通常, ·OH、超氧自由基(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>) 及空穴是参与光催化降解染料中的主要活性物种, 对应捕获它们的试剂分别为 IPA、N<sub>2</sub>、EDTA-2Na, 本实验中在含 20 mg 复合材料的 30 mL (质量浓度 20 mg/L) MO 溶液中加入 1 mmol 上述捕获剂或通入 N<sub>2</sub>, 光照 60 min, 结果见图 13。

从图 13 可以看出, 反应体系中加入 IPA, 光照 60 min 后 MO 的降解率未出现明显的下降, 表明·OH 并未参与光催化降解过程, 这一点与·OH 作为活性物种参与的 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MO 的降解率 60%, k 为 0.00447 min<sup>-1</sup>) 光催化降解 MO 过程<sup>[19]</sup>不同; 加入 EDTA-2Na 或 N<sub>2</sub> 气氛下, MO 的降解率分别为 70.7%、7.9%, 说明·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 是 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 光催化降解 MO 最主要的活性物种, 其次是空穴, 这一点与·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 是上述 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化降解 MO 的活性物种相似。对比其他文献报道的光催化剂(表 2), 在光照 60 min 条件下, 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 作为

光催化剂, 相比 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/UiO-66<sup>[15]</sup>和 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[19]</sup>体系, 对 MO 的降解率更高, 速率常数约是它们的 3.26 倍和 30 倍。

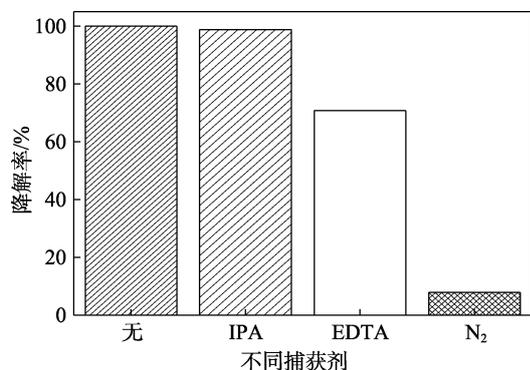


图 13 不同自由基捕获剂对光催化降解 MO 的影响  
Fig. 13 Effect of different free radical trapping agents on photocatalytic degradation of MO

根据经验公式  $E_{CB}=X-E_c-1/2E_g$ ,  $E_{VB}=E_{CB}+E_g$  式

中:  $E_{VB}$  和  $E_{CB}$  分别为半导体的价带、导带的电势 (eV);  $E_c$  为相对标准氢电极 (NHE) 的电势, 4.5 eV;  $X$  为半导体内各原子绝对电负性的几何平均值] 计算 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的导带电势、价带电势。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $E_{CB}=-0.68$  eV、 $E_{VB}=2.24$  eV; In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:  $E_{CB}=-0.76$  eV、 $E_{VB}=1.18$  eV。据此, 推测本文制备的系列 PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 光催化剂降解 MO 的可能机理 (图 14) 为, 可见光照射下, 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 中 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 被光激发产生电子和空穴, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 导带上的电子快速转移至 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的导带上, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 导带上的电子捕获水中溶解的 O<sub>2</sub> 并将其还原为  $\cdot O_2$ ; PGS 表面的负电荷与 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 价带上的部分空穴形成内置电场,  $\cdot O_2$  和 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 价带上的空穴迅速与吸附在光催化剂表面的 MO 分子发生降解反应, 将其分解为其他小分子, 完成对 MO 的高效降解。此过程的关键在于, PGS 与 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成的内置电场导致 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 异质结中光生电子与空穴的复合率降低。

表 2 可见光下不同光催化剂光降解 MO 结果

Table 2 Results of photocatalytic degradation of MO under visible light by different photocatalysts

光催化剂	光催化剂质量/mg	光源功率/W	MO 质量浓度/(mg/L)	MO 水溶液体积/mL	光照时间/min	MO 光降解率/%	参考文献
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /UiO-66	30	500	15	60	60	26.9	[15]
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	300	5	80	180	60.0	[19]
50% PGS-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -2	20	300	20	30	60	100.0	本文

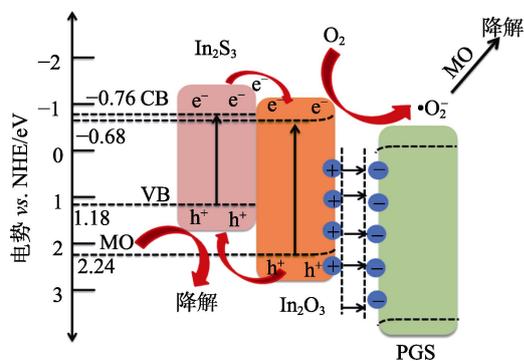


图 14 可见光下 PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 光降解 MO 的可能机理  
Fig. 14 Possible mechanism of photodegradation of MO by PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> under visible light

### 3 结论

以 PGS、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TAA 为原料, 通过水热原位生长方式制备了一系列 PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 复合材料。光催化降解 MO 实验结果显示, 酸化 PGS 与 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 异质结间的内置电场进一步降低了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 光生载流子的复合率。在可见光照射 60 min 下, PGS 质量分数 50% 的 PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 (50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2) 对 MO 的光降解效果最佳: 20 mg 复合材料对 MO 的光催化降解率为 100.0%, 对 AF

的光催化降解率为 99.5%。同时, 表面带负电荷的 50% PGS-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-2 对 MG、CV、RhB 及 MB 等阳离子染料可同时发挥吸附和光催化催化降解性能, 表明此复合材料在实际处理阴、阳离子混合染料废水中具有应用前景。

### 参考文献:

- [1] SHARMA J, SHARMA S, SONI V. Classification and impact of synthetic textile dyes on aquatic flora: A review[J]. Regional Studies in Marine Science, 2021, 45: 101802.
- [2] BHATIA D, SHARMA N R, SINGH J, et al. Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2017, 47(19): 1836-1876.
- [3] SAIGL Z, TIFOUTI O, ALKHANBASHI B, et al. Chitosan as adsorbent for removal of some organic dyes: A review[J]. Chemical Papers, 2023, 77: 2363-2405.
- [4] LIU T Q, ANIAGOR C O, EJIMOFOR M I, et al. Recent developments in the utilization of modified graphene oxide to adsorb dyes from water: A review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 117: 21-37.
- [5] HASANZADEH M, SIMCHI A, FAR H S. Nanoporous composites of activated carbon-metal organic frameworks for organic dye adsorption: Synthesis, adsorption mechanism and kinetics studies[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 81: 405-414.
- [6] AWAD A M, SHAIKH S M R, JALAB R, et al. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 228: 115719.

- [7] ZHANG Z F, GUI W J, WEI J, *et al.* Functionalized attapulgite for the adsorption of methylene blue: Synthesis, characterization, and adsorption mechanism[J]. ACS Omega, 2021, 6(30): 19586-19595.
- [8] YAO Y (姚莹), HE L P (何乐萍), ZHAO P (赵萍). Effect of microwave treatment on the adsorption performance of attapulgite[J]. Metal Mine (金属矿山), 2008(10): 135-137.
- [9] MU B, WANG A Q. Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 1274-1294.
- [10] LUO Y T, WANG K, HU T, *et al.* Controlled synthesis of palygorskite/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid microspheres with high efficient photodegradation of antibiotics[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 616: 126225.
- [11] YANG Q, WANG S N, CHEN F, *et al.* Enhanced visible-light-driven photocatalytic removal of refractory pollutants by Zn/Fe mixed metal oxide derived from layered double hydroxide[J]. Catalysis Communications, 2017, 99: 15-19.
- [12] JIN W, DU H, ZHENG S L, *et al.* Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr(VI): A review[J]. Electrochimica Acta, 2016, 191: 1044-1055.
- [13] HUANG W J, GAN L, YANG H T, *et al.* Controlled synthesis of ultrathin 2D  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> with broadband photoresponse by chemical vapor deposition[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(36): 1702448.
- [14] KIM Y H, LEE J H, SHIN D W, *et al.* Synthesis of shape-controlled  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotubes through oriented attachment of nanoparticles[J]. Chemical Communications, 2010, 46(13): 2292-2294.
- [15] ZHANG X L, ZHANG N, GAN C X, *et al.* Synthesis of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/UiO-66 hybrid with enhanced photocatalytic activity towards methyl orange and tetracycline hydrochloride degradation under visible-light irradiation[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 91(1): 212-221.
- [16] KHANCHANDANI S, KUNDU S, PATRA A, *et al.* Band gap tuning of ZnO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> core/shell nanorod arrays for enhanced visible-light-driven photocatalysis[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(11): 5558-5567.
- [17] XU J J, LIU C, NIU J F, *et al.* Preparation of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanosheets decorated KNbO<sub>3</sub> nanocubes composite photocatalysts with significantly enhanced activity under visible light irradiation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115861.
- [18] LI Z L, LIU X R, LI S Y, *et al.* Shape-controlled hollow Cu<sub>2</sub>O@CuS nanocubes with enhanced photocatalytic activities towards degradation of tetracycline[J]. Environmental Technology, 2023, 44(18): 2702-2712.
- [19] QIAO Z, YAN T J, LI W J, *et al.* In situ anion exchange synthesis of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/In(OH)<sub>3</sub> heterostructures for efficient photocatalytic degradation of MO under solar light[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(8): 3134-3142.
- [20] IOANNIDOU T, ANAGNOSTOPOULOU M, PAPOULIS D, *et al.* UiO-66/palygorskite/TiO<sub>2</sub> ternary composites as adsorbents and photocatalysts for methyl orange removal[J]. Applied Sciences, 2022, 12: 8223.
- [21] ZHANG J, ZHANG T, LIANG X C, *et al.* Efficient photocatalysis of Cr(VI) and methylene blue by dispersive palygorskite-loaded zero-valent iron/carbon nitride[J]. Applied Clay Science, 2020, 198: 105817.
- [22] AHMED M, BAKRY A, SHAABAN E R. Impact of composition on microstructural, electrical and optical properties of ZnO thin films incorporation by In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for solar cells[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(9): 12963-12973.
- [23] YUAN X Z, JIANG L B, LIANG J, *et al.* In-situ synthesis of 3D microsphere-like In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/InVO<sub>4</sub> heterojunction with efficient photocatalytic activity for tetracycline degradation under visible light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 371-381.
- [24] XING C S, WU Z D, JIANG D L, *et al.* Hydrothermal synthesis of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions with enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 433: 9-15.
- [25] CHEN X, ZHANG W W, ZHANG L X, *et al.* Construction of porous tubular In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with plasma treatment-derived oxygen vacancies for efficient photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production in pure water via two-electron reduction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(22): 25868-25878.
- [26] LI X Z, HE C L, ZUO S X, *et al.* Photocatalytic nitrogen fixation over fluoride/attapulgite nanocomposite: Effect of up conversion and fluorine vacancy[J]. Solar Energy, 2019, 191: 251-262.
- [27] LIN Y, YANG C P, WU S H, *et al.* Construction of built-in electric field within silver phosphate photocatalyst for enhanced removal of recalcitrant organic pollutants[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 2002918.
- [28] SHEN J H, SHI A T, WU M F, *et al.* Efficient degradation of bisphenol A over facilely optimized ternary Ag/ZnO/ZnAl-LDH composite with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation[J]. Solid State Sciences, 2022, 132: 106992.
- [29] GUNNAGOL R M, RABINAL M H K. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites for effective photocatalytic degradation of Rhodamine-B dye[J]. ChemistrySelect, 2018, 3(9): 2578-2585.
- [30] CHANG C, YANG H C, KAN L, *et al.* Mechanism and impacts of inorganic ion addition on photocatalytic degradation of triclosan catalyzed by heterostructured Bi<sub>7</sub>O<sub>5</sub>I<sub>3</sub>/Bi[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021, 125: 176-185.
- [31] WANG Y J, LU K C, FENG C G. Influence of inorganic anions and organic additives on photocatalytic degradation of Methyl Orange with supported polyoxometalates as photocatalyst[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(4): 360-365.
- [32] HU C, YU J C, HAO Z, *et al.* Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2003, 46(1): 35-47.

( 上接第 1753 页 )

- [28] LIU B L, SU Y T, WU S S, *et al.* Two dimensional BP@AuNP nanocomposites for photothermal/photodynamic therapy mediated wound disinfection and infected wound healing under a single light source[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(38): 18124-18130.
- [29] RAN P, CHEN W J, ZHENG H, *et al.* Surface decoration of black phosphorus nanosheets to generate oxygen and release <sup>1</sup>O<sub>2</sub> for photodynamic killing of bacteria[J]. Nanoscale, 2021, 13(31): 13506-13518.
- [30] KWASNIEWSKA D, CHEN Y L, WIECZOREK D. Biological activity of quaternary ammonium salts and their derivatives[J]. Pathogens, 2020, 9(6): 459.
- [31] ZHANG Y, LI P Y, SU R X, *et al.* Curcumin-loaded multifunctional chitosan gold nanoparticles: An enhanced PDT/PTT dual-modal phototherapeutic and pH-responsive antimicrobial agent[J]. Photodiagnosis Photodyn Ther, 2022, 39: 103011.
- [32] HU X J, ZHANG H, WANG Y T, *et al.* Synergistic antibacterial strategy based on photodynamic therapy: Progress and perspectives [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138129.