

聚乙烯亚胺修饰坡缕石/ CaIn_2S_4 复合材料 光催化降解甲基橙

文 娜¹, 胡美凤¹, 李德丽¹, 常 玥^{1,2,3*}, 查 飞¹

(1. 西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 生态环境相关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: 以聚乙烯亚胺 (PEI) 修饰的坡缕石 (PGS) [记为 PGS(PEI)]、 CaIn_2S_4 前驱体为原料, 一锅水热法制备了 PGS(PEI)/ CaIn_2S_4 复合材料, 通过 XRD、SEM、 N_2 吸附-脱附、UV-Vis DRS 及 PL 表征了复合材料的物化性能, 阐述了该复合材料的生长机制, 测试了 PGS(PEI)/ CaIn_2S_4 复合材料光催化降解多种染料的可行性。结果表明, PGS(PEI) 镶嵌在纳米花 CaIn_2S_4 的内部, PGS(PEI) 质量分数为 60% 的 PGS(PEI)/ CaIn_2S_4 复合材料 [记为 60% PGS(PEI)/ CaIn_2S_4] 的比表面积、孔容、孔径分别为 $138.59 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 14.21 nm 。PGS(PEI) 与 CaIn_2S_4 之间的内置电场及 PEI 对光生电子的迁移提高了 PGS(PEI)/ CaIn_2S_4 光生载流子的分离率, 可见光照射下 60% PGS(PEI)/ CaIn_2S_4 对甲基橙的光催化降解活性高于 CaIn_2S_4 , 光照 60 min, 对甲基橙的降解率为 96.9%, $\cdot\text{O}_2^-$ 为光降解反应中的主要活性基团。

关键词: 聚乙烯亚胺; 坡缕石; CaIn_2S_4 ; 复合材料; 光催化降解; 甲基橙

中图分类号: O644.1; X703; O646.36

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2023) 05-1055-10

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Photocatalytic degradation of Methyl Orange by polyethyleneimine modified palygorskite/ CaIn_2S_4 composites

WEN Na¹, HU Meifeng¹, LI Deli¹, CHANG Yue^{1,2,3*}, ZHA Fei¹

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China; 2. Key Laboratory of Polymer Materials of Ministry of Education of Ecological Environment, Lanzhou 730070, Gansu, China; 3. Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Lanzhou 730070, Gansu, China)

Abstract: PGS(PEI)/ CaIn_2S_4 composites were synthesized from one-pot hydrothermal reaction of polyethyleneimine (PEI) modified palygorskite [named as PGS(PEI)] and CaIn_2S_4 precursor, and characterized by XRD, SEM, N_2 adsorption-desorption, UV-Vis DRS and PL for physicochemical property analysis. The growth mechanism of the composites obtained was then described, followed by evaluation on photocatalytic degradation of various dyes. The results showed that PGS(PEI)/ CaIn_2S_4 displayed a morphology of PGS(PEI) embedded in nano flower CaIn_2S_4 . The 60% PGS(PEI)/ CaIn_2S_4 [PGS(PEI)/ CaIn_2S_4 with a PGS(PEI) mass fraction of 60%] exhibited a specific surface area of $138.59 \text{ m}^2/\text{g}$, a pore volume $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$ and pore diameter of 14.21 nm , respectively. The built-in electric field between PGS(PEI) and CaIn_2S_4 and the photoelectron transformation by PEI led to enhancement of photogenerated carrier separation rate. Under visible light irradiation, 60% PGS(PEI)/ CaIn_2S_4 showed 96.9% degradation rate for Methyl Orange in 60 min, indicating higher photocatalytic activity in comparison to CaIn_2S_4 . The superoxide free radicals ($\cdot\text{O}_2^-$) played an important role in the photodegradation process.

Key words: polyethyleneimine; palygorskite; CaIn_2S_4 ; composites; photocatalytic degradation; Methyl Orange

收稿日期: 2022-07-29; 定用日期: 2022-11-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220708

基金项目: 国家自然科学基金 (21865031)

作者简介: 文 娜 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 1579950711@qq.com. 联系人: 常 玥 (1970—), 女, 教授, E-mail: cy1126@nwnu.edu.cn.

CaIn₂S₄属于尖晶石型化合物,具有较窄的带隙宽度(约 1.9 eV)、较强的可见光吸收能力、优异的光催化活性,因而受到广泛关注^[1-3]。目前, CaIn₂S₄主要用于光催化产氢^[3-5]、光降解有机污染物^[2,6]、光催化还原 Cr(VI)^[7-8]及光催化脱氮^[9-10]等。ZHANG 等^[2]报道了无需加导向剂,水热法直接在掺锡氧化铜模板上制备了垂直排列的层状 CaIn₂S₄纳米片,可见光照射 4 h,甲基橙(MO)的降解率为 90%,120 min 内 1-萘酚几乎被全部降解;DING 等^[3]采用煅烧水热法制备了 CaIn₂S₄,得到了具有较高光催化活性的单斜晶型 CaIn₂S₄,不加共催化剂和牺牲剂,可见光照射下,纯水产氢最大速率为 30.92 μmol/(g·h)。然而,纯 CaIn₂S₄存在光生载流子分离率低、参与光催化反应的活性粒子数目少的缺点。为提高其光催化活性,研究者将 CaIn₂S₄与贵金属^[11]、其他半导体复合^[6-10]构建半导体异质结,降低光生载流子的复合率。LI 等^[11]将 Au 负载在 CaIn₂S₄纳米粒子表面形成 Schottky 结,利用等离子体增强光催化活性,光照 80 min,4% Au/CaIn₂S₄(4%为 Au 的质量分数)光催化降解亚甲基蓝(MB)效果最佳,MB 降解率为 88.91%;LIU 等^[7]采用水热法制备了不同比例的 CaIn₂S₄/WS₂复合材料, CaIn₂S₄与 WS₂构成 Z 型异质结,WS₂提高了材料对可见光的吸收及光生载流子的分离率,其中 CaIn₂S₄/20% WS₂(20%为 WS₂的质量分数)复合材料对 Cr(VI)还原率及 MO 的降解率为 98%及 96%;JIANG 等^[4]通过水热法将 CaIn₂S₄沉积在 g-C₃N₄纳米片表面形成 I 型异质结,30% CaIn₂S₄/g-C₃N₄(30%为 CaIn₂S₄质量占 g-C₃N₄质量的百分数)产氢速率为 102 μmol/(g·h)、MO 的降解率>95%。然而,这些与 CaIn₂S₄形成异质结的材料成本较高,如要实际应用需降低成本。

低成本的天然纳米材料硅酸盐黏土坡缕石(PGS)具有比表面积较大、高亲水性、强吸附性等特点,常被用于废水处理、催化剂载体及储能等领域^[12-15]。LUO 等^[12]采用沉淀法成功制备了 α-AgVO₃/PGS 复合材料,作为载体的 PGS 表面带负电荷通过静电相互作用吸引 α-AgVO₃吸光产生空穴(h⁺),降低了光生载流子复合率,当 PGS 质量分数为 40%时,α-AgVO₃/PGS 复合材料对罗丹明 B(RhB)的光催化降解活性最佳,约为纯 α-AgVO₃的 6 倍,此外,复合材料对大肠杆菌具有良好的光催化杀菌效果。CHEN 等^[15]通过控制醇盐的胶体水解法制备了 TiO₂-CdS/坡缕石(Pal)纳米复合材料,光照 150 min,在 TiO₂-CdS/Pal、TiO₂/Pal 和 CdS/Pal 纳米复合材料中,TiO₂-CdS/Pal 光催化活性较高,其中,TiO₂-CdS/Pal-0.4(前驱体 CdSO₄溶液浓度为 0.4 mol/L)对 MB 的光催化降解率最大。

聚乙烯亚胺(PEI)是一种阳离子水溶性高分子聚合物,已广泛用于生物传感器、水处理、光催化等领域^[16-19]。ARSHAD 等^[17]用 PEI 修饰氧化石墨烯/海藻酸钙复合材料处理含重金属离子废水,结果表明,PEI 中的氨基有利于金属离子的吸附,PEI 修饰的复合材料对金属离子的吸附率约为未修饰石墨烯/海藻酸钙的 2 倍;ORTIZ-BUSTOS 等^[18]采用溶胶-凝胶法,通过氮杂环丙烷的表面聚合得到了 PEI 修饰的纳米 TiO₂,由于 PEI 接收 TiO₂的光生电子,有效地降低了 TiO₂的功函数,提高了 TiO₂光生载流子的分离率,对 MB 的光催化降解率增大^[19]。

本研究拟以 PEI 修饰 PGS [PGS(PEI)] 吸附 Ca²⁺,加入铜源和硫源后,水热法在 PGS 表面原位生长 CaIn₂S₄来制备 PGS(PEI)/CaIn₂S₄复合材料,利用 PGS 表面负电荷吸引 CaIn₂S₄吸光产生的 h⁺,PEI 接收 CaIn₂S₄的光生电子,通过二者的共同作用来抑制 CaIn₂S₄光生电子-空穴的复合,降低光催化剂成本,期望可见光下 PGS(PEI)/CaIn₂S₄复合材料具有较强的光催化活性,可降解 MO 等有机染料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CaCl₂、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na),烟台市双双化工有限公司;InCl₃,上海易恩化学科技有限公司;硫代乙酰胺(TAA),北京市朝阳区旭东化工厂;PEI,上海萨恩化学技术有限公司;异丙醇(IPA)、无水乙醇,天津市大茂化学试剂厂;MO、酸性品红(AF),天津市天新精细化工开发中心;RhB、孔雀石绿(MG)、MB,北京化学试剂厂;结晶紫(CV),天津市天隆精细化工分公司。以上试剂均为分析纯。PGS,甘肃临泽奋君矿业有限公司;去离子水,自制。

D/Max-2400 X 射线衍射仪(XRD),日本理学株式会社;JSM-3500 热场发射扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;Autosorb-1 比表面积及孔径分析仪(BET),美国 Quantachrome 公司;UV-3600 Plus 紫外-可见分光光度计、RF-540 荧光分光光度计(PL)、TOC-L 总有机碳分析仪,日本岛津公司;UV-2355 紫外-可见分光光度计(UV-Vis),尤尼柯(上海)仪器有限公司;TY-80M-CHI630E 电化学分析仪-工作站,钛亚科技(广东)有限公司。

1.2 PGS(PEI)/CaIn₂S₄复合材料的制备

按固液比 1:10(g:mL),将 PGS 加入到 1.0 mol/L 盐酸中,回流 6 h,抽滤后,用去离子水和无水乙醇洗至中性,60 °C 干燥 12 h,得到提纯 PGS,研磨后备用。

在 80 mL 去离子水中加入 0.300 g 提纯 PGS 和 1 mL 质量浓度为 10 g/L PEI 水溶液, 搅拌 0.5 h 后, 加入 0.222 g CaCl₂, 继续搅拌 0.5 h, 加入 0.742 g InCl₃ 及 0.600 g TAA, 再搅拌 0.5 h 后转入 200 mL 水热反应釜中, 120 °C 水热反应 24 h, 冷却至室温, 离心, 收集橙色沉淀物, 依次用去离子水、无水乙醇洗涤多次, 60 °C 下干燥 12 h, 得到 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 复合材料, 记为 30% PGS(PEI)/CaIn₂S₄, 其中, 30% 为 PGS(PEI)的质量分数, 下同。固定上述 CaCl₂、InCl₃ 及 TAA 质量, 按此方法分别制备了 PGS(PEI)质量分数为 40%、50%、60%、70%、80% 的 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 复合材料, 依次记为 40% PGS(PEI)/CaIn₂S₄、50% PGS(PEI)/CaIn₂S₄、60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄、70% PGS(PEI)/CaIn₂S₄、80% PGS(PEI)/CaIn₂S₄。

另外, 不加 PEI 用上述方法制备了 PGS 质量分数为 30% 的 PGS/CaIn₂S₄ 复合材料, 记为 30% PGS/CaIn₂S₄, 不加 PEI 修饰的 PGS 制备了 CaIn₂S₄ 以及只加入 PEI 修饰 PGS, 记为 PGS(PEI)。

1.3 结构表征与性能测试

XRD 测试: 辐射源为 Cu K_α, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围为 5°~75°, 扫描速率为 5 (°)/min。SEM 测试: 工作电压 5 kV, 对样品进行喷金处理。N₂ 吸附-脱附测试: 采用 BET 和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法计算样品的比表面积和孔径分布, 脱气温度为 100 °C, 脱气时间 8 h。紫外-可见漫反射 (UV-Vis DRS) 光谱测试: 波长范围 200~800 nm。光致发光 (PL) 测试: 以氙灯为激发光源, 激发波长为 545 nm。电化学测试: 采用电化学分析仪-工作站, 标准三电极, 电解质溶液为 1.0 mol/L KOH 水溶液。

1.4 光催化实验

将 20 mg 30% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 或 40% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 或 50% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 或 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 或 70% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 或 80% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 或 CaIn₂S₄ 或 30% PGS/CaIn₂S₄ 加入到 30 mL 质量浓度为 20 mg/L 的染料 (MO 标准工作曲线为 $Y=0.03024\rho+0.01006$, $R^2=0.9993$; MG 为 $Y=0.10495\rho+0.02653$, $R^2=0.9992$; AF 为 $Y=0.02595\rho-0.00582$, $R^2=0.9992$; CV 为 $Y=0.17035\rho-0.04315$, $R^2=0.9981$; RhB 为 $Y=0.19891\rho-0.03516$, $R^2=0.9993$; MB 为 $Y=0.07168\rho-0.00563$, $R^2=0.9982$; 式中: Y 为吸光度; ρ 为溶液的质量浓度, mg/L) 溶液中, 避光搅拌 30 min 后, 用 300 W 氙灯在与待降解溶液距离 30 cm 处光照 (辐照强度为 735 W/m²), 不同光照时间下, 取样 5 mL, 离心后取上层清液用紫外-可见分光光度计测定染料溶液的质量浓度, 降解率

(或吸附率) 按式 (1) 计算:

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

式中: D 为降解率 (或吸附率), %; ρ_0 、 ρ_t 分别为染料溶液的初始质量浓度、光照一定时间后的平衡质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 PGS(PEI)、CaIn₂S₄ 及 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的 XRD 谱图。

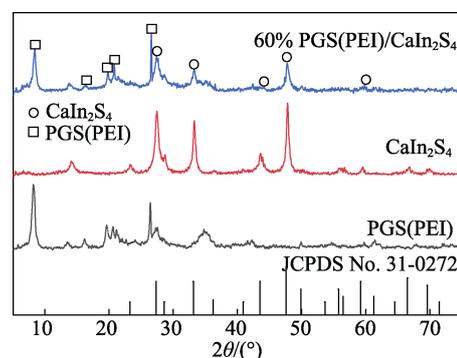


图 1 PGS(PEI)、CaIn₂S₄、60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of PGS(PEI), CaIn₂S₄ and 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄

由图 1 可以发现, 位于 $2\theta=23.24^\circ$ 、 27.57° 、 33.22° 、 43.77° 、 47.92° 、 56.39° 、 59.59° 、 66.75° 、 69.96° 处的衍射峰分别归属于 CaIn₂S₄ 的 (220)、(311)、(400)、(511)、(440)、(622)、(444)、(731)、(800) 晶面, 与 CaIn₂S₄ 的标准卡片 (JCPDS No. 31-0272) 一致^[7], 为立方晶系 $Fd3m$ 空间群。而 PGS(PEI) 位于 $2\theta=8.36^\circ$ 、 13.63° 、 16.26° 、 19.66° 、 20.59° 、 21.16° 、 26.51° 、 34.81° 处的衍射峰分别对应 PGS 三斜晶系结构的 (110)、(200)、(130)、(040)、(121)、(310)、(231)、(102) 晶面 (JCPDS No. 31-0783)^[20], 表明 PGS(PEI) 晶体结构没有发生变化。CaIn₂S₄ 在 PGS(PEI) 表面原位生长, 仍保持原有晶系, 所以, 在 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的 XRD 谱图中可同时观察到二者的特征衍射峰, 由于 CaIn₂S₄ 质量分数较低, 所以其在 $2\theta=43.77^\circ$ 、 59.59° 处的衍射峰强度较低。

2.1.2 SEM 分析

图 2 为 PGS(PEI)、60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄、CaIn₂S₄ 的 SEM 图。由图 2 可知, PGS(PEI) 仍保持 PGS 针状结构^[20] (图 2a), 水热法制备的 CaIn₂S₄ 是由纳米

片堆砌而成的纳米花状(图 2c)。由图 2b 可见, 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的形貌则是针状 PGS(PEI)镶嵌在纳米花 CaIn₂S₄ 的内部, 而不是简单地附着在 CaIn₂S₄ 的表面, 可能是 Ca²⁺吸附在 PGS(PEI)表面, 加入铜源和硫源后, 经水热处理, CaIn₂S₄ 在 PGS(PEI)

表面原位生长, 纳米片堆积在其表面, 使 PGS(PEI)镶嵌在 CaIn₂S₄ 内部。由图 2d 和 e 可知, PGS(PEI)以及 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 均含有 C、N 元素, 表明 PEI 成功修饰 PGS, 同时, 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 中含有 Ca、In、S 元素, 说明复合材料含有 CaIn₂S₄。

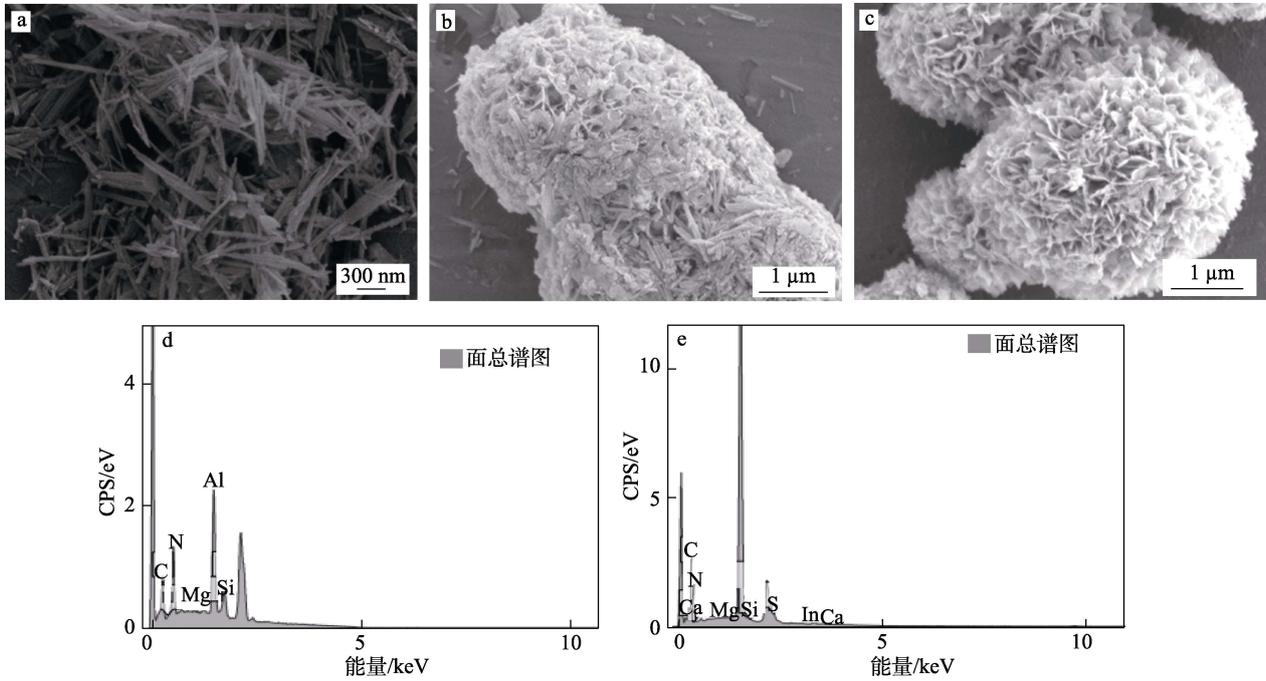


图 2 PGS(PEI) (a)、60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ (b) 和 CaIn₂S₄ (c) 的 SEM 图及 PGS(PEI) (d)、60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ (e) 的 EDS 谱图

Fig. 2 SEM images of PGS(PEI) (a), 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ (b) and CaIn₂S₄ (c) as well as EDS spectra of PGS(PEI) (d) and 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ (e)

2.1.3 N₂ 吸附-脱附分析

图 3 为 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄、CaIn₂S₄ 以及 PGS(PEI)的 N₂ 吸附-脱附等温线, 具体数据列于表 1。

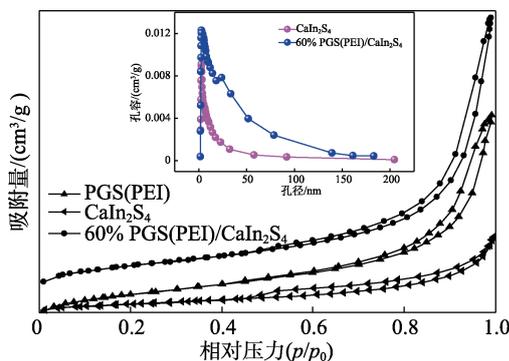


图 3 PGS(PEI)、CaIn₂S₄、60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of PGS(PEI), CaIn₂S₄ and 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄

由图 3 可见, 3 个样品的吸附等温线均为 IV 型, 属于介孔材料, 并在相对压力分别为 0.55~0.99、0.46~0.99、0.48~0.99 区间拥有 H3 型滞后环。根据

BJH 法(图 3 插图)测得 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 孔径分布曲线有两个峰: 3.7 nm 处为 CaIn₂S₄ 纳米片的堆积^[21]; 约 27 nm 处可归属于 PGS(PEI)镶嵌在 CaIn₂S₄ 中, 堆积在一起。其孔容及平均孔径均大于 PGS(PEI)和 CaIn₂S₄, 分别为 0.49 cm³/g 和 14.21 nm (表 1)。CaIn₂S₄ 与比表面积较大的 PGS(PEI)复合后, 比表面积从 CaIn₂S₄ 的 47.81 m²/g 增至 138.59 m²/g。

表 1 样品的比表面积及孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of samples

样品	比表面积/ (m ² /g)	孔容/ (cm ³ /g)	平均 孔径/nm
PGS(PEI)	155.60	0.37	9.15
CaIn ₂ S ₄	47.81	0.14	11.43
60% PGS(PEI)/CaIn ₂ S ₄	138.59	0.49	14.21

2.1.4 UV-Vis DRS 分析

图 4 为 PGS(PEI)、CaIn₂S₄ 和 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 复合材料的 UV-Vis DRS 谱图及相应的禁带宽度。由图 4 可见, PGS(PEI)和 CaIn₂S₄ 分别在 200~300

和 200~650 nm 区域内有强吸收,二者复合后材料的吸收区域比 PGS(PEI)宽,吸收边缘红移了 253~290 nm。同时,随着 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 中 PGS(PEI)质量分数的增加,复合材料的吸光度呈下降趋势(图 3a)。根据 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ (其中: α 为光学吸收系数; h 为普朗克常量, 6.626×10^{-34} J·s; ν 为光的频率, Hz; A 为比例常数; E_g 为材料的禁带宽度, eV) [22], PGS(PEI)、CaIn₂S₄ 和 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 复合材料的 E_g 见图 4b。由图 4b 可知, CaIn₂S₄、PGS(PEI)质量分数为 60%~80% 的 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 复合材料的 E_g 分别为 1.93、2.51~2.61 eV,对可见光的吸收具有较高的响应,可光催化降解有机污染物。

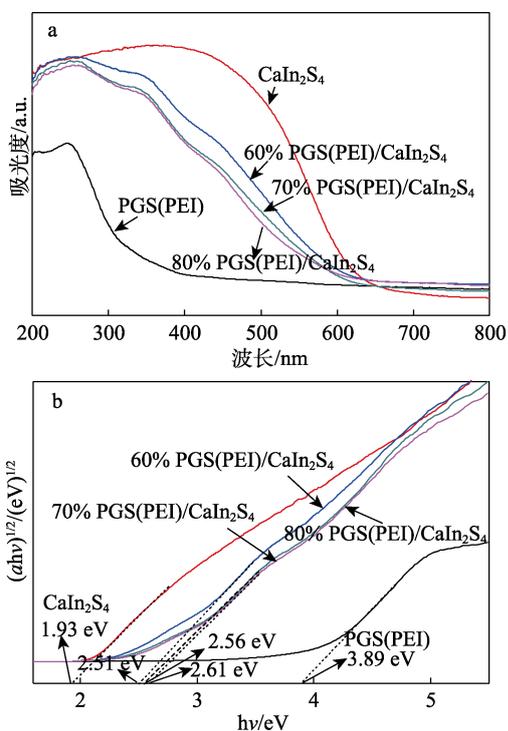


图 4 不同材料的 UV-Vis DRS 谱图 (a) 及相应的禁带宽度 (b)
Fig. 4 UV-Vis DRS spectra of different materials (a) and their corresponding band gaps (b)

2.1.5 PL 分析

图 5 为 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 复合材料、PGS(PEI)、CaIn₂S₄ 的 PL 光谱。由图 5 可见, PGS(PEI)质量分数为 30%~70% 的 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 复合材料在 547 nm 处的荧光强度低于 CaIn₂S₄,说明复合材料中 PGS(PEI)有利于 CaIn₂S₄ 光生载流子的分离。荧光强度越低,可提供参与光催化降解反应的光生电子、空穴数目越多,越有利于光催化降解有机污染物。当复合材料中 PGS(PEI)质量分数 >60%, CaIn₂S₄ 质量分数较低,光生电子与空穴的数目减少,荧光强度增强,所以,60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的荧光强度最低。

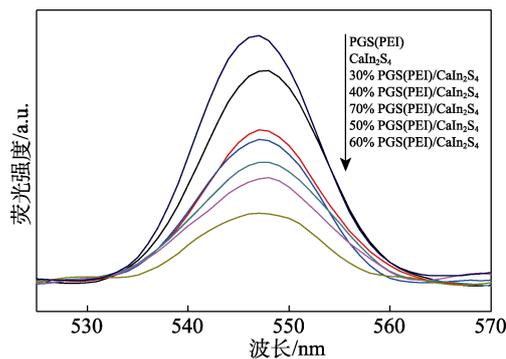


图 5 PGS(PEI)、CaIn₂S₄、PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 复合材料的 PL 光谱
Fig. 5 PL spectra of PGS(PEI), CaIn₂S₄ and PGS(PEI)/CaIn₂S₄ composites

2.1.6 可能的生长机制

根据表征结果,推测了 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 复合材料可能的生长机制,其示意图见图 6。

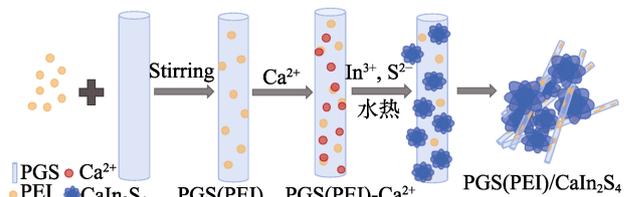


图 6 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 复合材料可能的生长机制示意图
图 6 Schematic diagram of possible growth mechanism of PGS(PEI)/CaIn₂S₄ composites

即 PEI、PGS 在去离子水中充分搅拌一段时间,聚合物 PEI 吸附在 PGS 表面,再加入 CaCl₂ 继续搅拌,一方面 PGS 表面的 PEI 所含 N 原子通过配位方式将 Ca²⁺ 固定,另一方面 PGS 表面活性位点吸附部分 Ca²⁺,受 PEI 位阻影响比较分散。加入铟源和硫源,通过水热过程中 In³⁺、S²⁻ 与上述 Ca²⁺ 在 PGS 表面产生了 CaIn₂S₄ 纳米片,并随着时间的推移,逐渐生长为纳米花状,由于 CaIn₂S₄ 纳米片之间的相互作用,PGS(PEI)被镶嵌在纳米花中(图 2b)。

2.2 光催化反应

2.2.1 PEI 修饰前后 30% PGS/CaIn₂S₄ 对不同染料的光催化活性

按照 1.4 节实验方法,考察了 30% PGS/CaIn₂S₄ 和 30% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 MO、MG、RhB、CV、AF、MB 降解率的影响,结果见图 7。

由图 7a 可知,避光振荡 30 min,拥有较大比表面积,表面带负电荷的 30% PGS/CaIn₂S₄ 对阳离子染料 MG、CV 和 MB 表现出优异的吸附性能,吸附率 ≥ 91.4%; RhB 次之,吸附率为 34.9%。阴离子染料 MO、AF 吸附较差,几乎不吸附。光照 60 min,30% PGS/CaIn₂S₄ 光降解染料效果从大到小顺序依次为 MO > AF > RhB > MG,降解率(不含吸附)为 83.7%、74.3%、62.2%、3.8%。运用拟一级动力学方程

$\ln(\rho_t/\rho_0) = -kt$ (ρ_0 和 ρ_t 分别为光催化反应前后染料溶液的质量浓度, mg/L; t 为反应时间, min; k 为表观速率常数, min^{-1}) 对 PGS/CaIn₂S₄ 光降解上述 4 种染料进行拟合^[23]。由图 7a' 可得, 30% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 MO、AF、RhB 和 MG 的光降解 k 分别为 0.0390、0.0272、0.0398、0.0570 min^{-1} 。由图 7b 可见, 30% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 MG、CV、MB 的吸附性能下降, 这与阳离子聚合物 PEI 与表面负电荷的 PGS 静电相吸, 降低了 PGS 表面的负电荷数量, 活性位点减少有关。光照前 20 min, 30% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 体系中参与光降解反应的活性基团数目明显大于 30% PGS/CaIn₂S₄, MO、AF、RhB、MG 的降解率 (不含吸附) 分别为 88.1%、66.8%、46.8%、27.6%。光照延长至 40 min, 上述 4 种染料的降解率 $\geq 92.0\%$, 比 30% PGS/CaIn₂S₄ 对上述 4 种染料达到相同的降解率时所用光照时间更短, 表明 PGS 表面的 PEI 可接收 CaIn₂S₄ 光生电子^[19], 降低了载流子的复合率, 光催化活性增大, 有利于可见光下降解染料。特别是光降解 MO、AF 的表观速率常数提高了 1.07、2.24 倍, 分别为 0.0418、0.0608 min^{-1} (图 7b')。

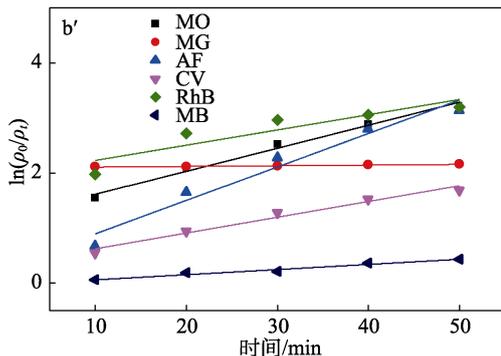
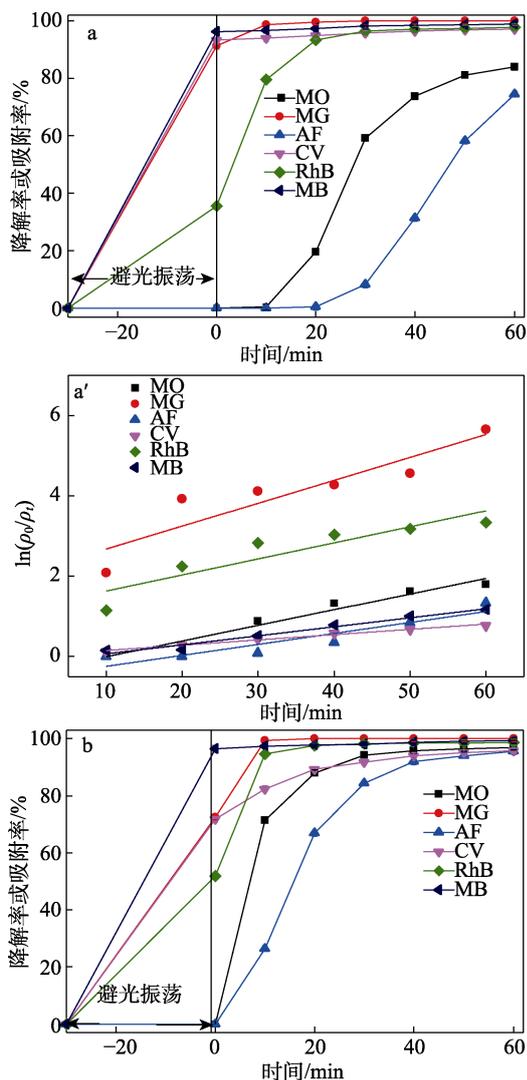


图 7 30% PGS/CaIn₂S₄ 对不同染料的光催化降解率 (a) 及相应的光降解速率 (a'), 30% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对不同染料的光催化降解率 (b) 及相应的光降解速率 (b')

Fig. 7 Photocatalytic degradation rates of different dyes by 30% PGS/CaIn₂S₄ (a) and corresponding photodegradation rates (a'), photocatalytic degradation rates of different dyes by 30% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ (b) and corresponding photodegradation rates (b')

2.2.2 不同 PGS(PEI)质量分数的 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 复合材料的光催化性能

以光催化降解 MO 为探针, 考察了不同 PGS(PEI) 质量分数的 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 复合材料的光催化性能。将 20 mg 不同材料加入 30 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 MO 溶液中, 避光振荡 30 min, 模拟可见光照射 50 min, 结果如图 8a 所示。

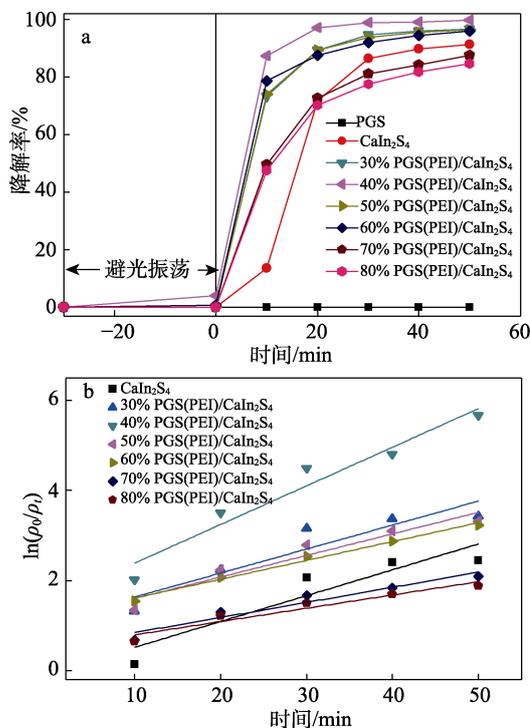


图 8 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 MO 的光催化降解率 (a) 及相应的光催化降解动力学曲线 (b)

Fig. 8 Photocatalytic degradation rates of MO by different proportions of PGS(PEI)/CaIn₂S₄ (a) and corresponding photocatalytic degradation dynamic curves (b)

由图 8a 可知, 光照 10 min, PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 光催化活性均高于 CaIn₂S₄, 表明材料中 PGS(PEI) 降低了其光生电子与空穴复合率, 降解 MO 分子的活性基团数目较多。光照 40 min, 30%~60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 MO 的降解率 ≥ 92.1%, 但 PGS(PEI) 质量分数 ≥ 70% 时, 复合材料中 CaIn₂S₄ 质量分数过低, 光生载流子数目少, 参与降解反应的活性基团数目随之减少, 70% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 和 80% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 MO 的降解率分别为 84.2% 和 81.7%。CaIn₂S₄、30%~80% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的光降解 MO 的 *k* 分别为 0.0575、0.0533、0.0859、0.0479、0.0418、0.0335、0.0296 min⁻¹ (图 8b), 其中, 40% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的 *k* 最大, 与其光降解 MO 降解率最大一致。考虑光照 50 min 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 MO 降解率 (96.9%)、*k* 大于 In₂S₃/In(OH)₃ (0.02827 min⁻¹)、La₂NiO₄/ZnO (0.022 min⁻¹) 两体系对 MO 的光催化降解^[24], 并且比 CaIn₂S₄ 光催化剂成本又低^[2,4,25] (表 2), 所以, 后续选择 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 考察其光催化性能。

表 2 CaIn₂S₄ 基光催化剂催化降解 MO 的性能比较
Table 2 Comparison of catalytic degradation performances of MO by CaIn₂S₄ based photocatalysts

光催化剂	溶液质量浓度/(mg/L)	催化剂质量/溶液体积/(mg/mL)	光源功率/W	时间/min	降解率/%	参考文献
CaIn ₂ S ₄ /g-C ₃ N ₄	10	50/100	500	120	>90	[4]
CaIn ₂ S ₄ /TiO ₂	10	100/100	500	30	97	[25]
CaIn ₂ S ₄ 薄膜	5		300	240	90	[2]
60% PGS(PEI)/CaIn ₂ S ₄	20	20/30	300	60	96.9	本文

2.2.3 光催化剂质量、染料初始质量浓度对 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 光催化性能的影响

图 9 为不同质量 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 加入到 30 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 MO 溶液中及质量浓度为 10~30 mg/L 的 MO 溶液中加入 20 mg 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄, 光照 60 min 后 MO 的降解结果。

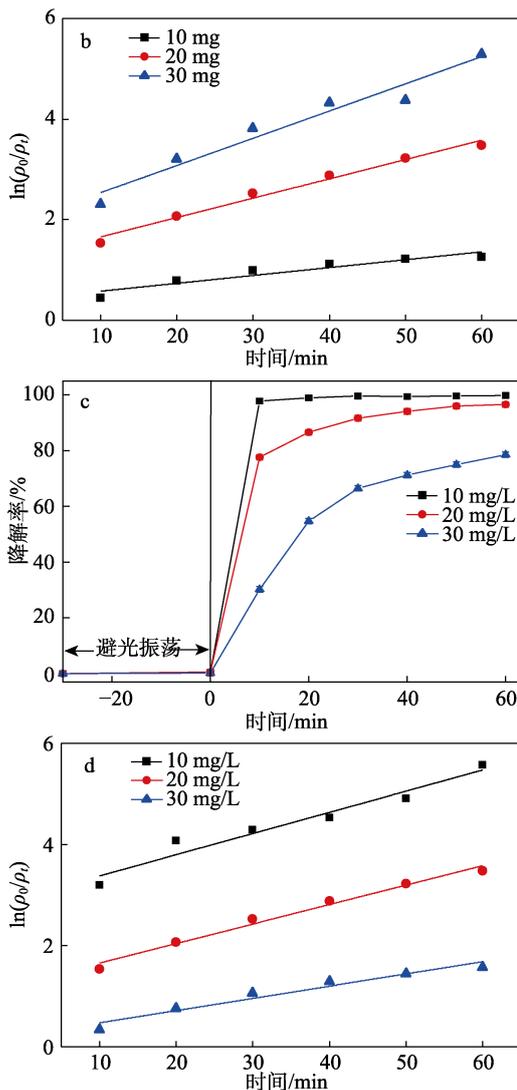
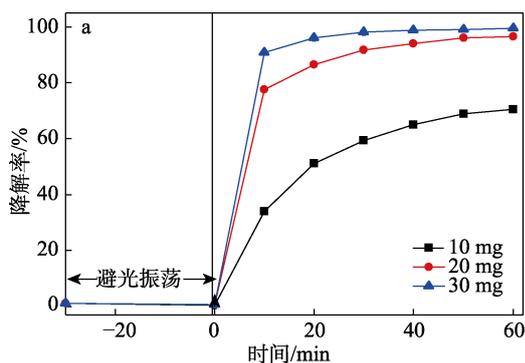


图 9 不同质量 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ (a)、不同质量浓度 MO (c) 对光催化降解 MO 的影响及相应的光降解速率 (b、d)

Fig. 9 Effects of different mass 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ (a) and different MO mass concentration (c) on photocatalytic degradation of MO as well as their corresponding photodegradation rates (b, d)

由图 9a 可知, 随着 30 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 MO 溶液中 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 质量的增加, 体系中活性基团数目增多, MO 的降解率随之提升。30 mg 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 仅需光照 20 min, MO 的降解率可达到 96.0%, 光照 60 min, MO 几乎被完全降解, 其 *k* 最大为 0.0540 min⁻¹ (图 9b)。图 9c 显示, 30 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 MO 溶液中加入 20 mg 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄, 材料吸光后提供了足够多的活性基团, 光照 10 min, MO 的降解率为 97.8%。当 MO 质量浓度增大后, 体系中待降解的 MO 分子数目增多, 相同数量活性基团降解 MO 的速率下降, 光照 60 min, 质量浓度为 30 mg/L 的 MO 降解率仅为 79.2%, *k* 由质量浓度为 10 mg/L 的

0.041 min⁻¹ 降至 0.024 min⁻¹ (图 9d)。综合评价光催化剂质量、染料溶液质量浓度, 其中, 光照 60 min, 20 mg 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 30 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 MO 光催化降解效果较佳, 降解率可达 96.9%。使用后的复合材料分离后, 分别用去离子水、无水乙醇洗涤干燥, 相同的条件下循环 4 次光催化实验, MO 降解率仍为 83.2%, 表明复合材料具有较高的稳定性。同时, 测定了该降解条件下反应体系的矿化程度, 光照 60 min, 光催化降解 MO 的总有机碳(TOC)降解率为 71.1%, 说明 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 具有较高的矿化能力。

测试了 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的交流阻抗, 结果见图 10。由图 10 可见, 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的圆弧半径比 CaIn₂S₄ 小, 其电子转移能力优于 CaIn₂S₄, PGS(PEI)提高了 CaIn₂S₄ 光生载流子的分离效率, 有利于光催化降解反应的进行, 这一结果与 PL 光谱一致。通过测量不同扫速下 CaIn₂S₄、60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的循环伏安曲线对应的非法拉第区间双电层电容电流, 线性拟合后计算得到二者的电化学双层电容(C_{dl}) (图 10b), 其与有效电极表面积(ESCA) 成正比, 即 C_{dl} 越大, ESCA 越大, 越有利于电子空穴对的传输, 电子-空穴的结合率降低^[26]。由于 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的 C_{dl} 大于 CaIn₂S₄ 的 C_{dl}, 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 具有较大 ESCA, 与其比表面积较大相吻合。

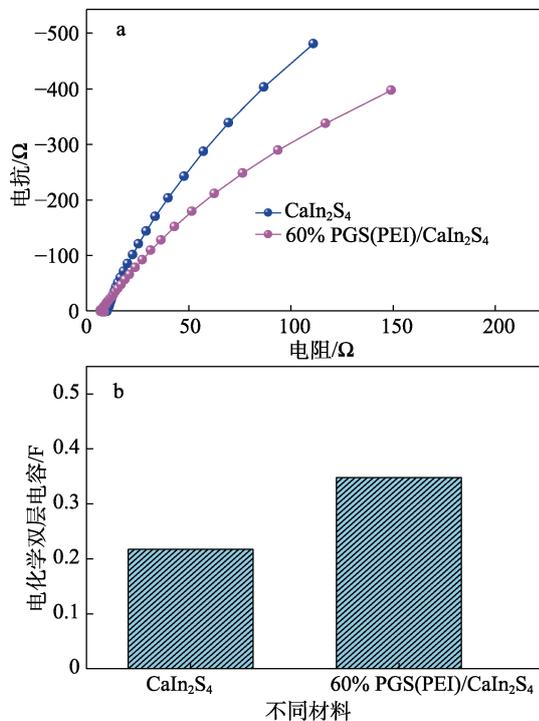


图 10 CaIn₂S₄、60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的电化学交流阻抗谱图 (a) 及其电化学双层电容 (b)
Fig. 10 Electrochemical impedance spectra (a) and electrochemical double-layer capacitance (b) of CaIn₂S₄ and 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄

2.2.4 不同离子对 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 光催化性能的影响

图 11 为 20 mg 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对含有不同阴、阳离子 (10 mmol/L) 的 30 mL 质量浓度 20 mg/L MO 溶液的光催化降解结果。MO 为磺酸钠盐, 加入 NaCl 后降解率几乎无影响, 而 K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 对其降解影响不大, 降解率均 ≥ 95.1% (图 11a); 溶液中含有 Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻ 时, 不影响 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 MO 的光催化降解, 降解率分别为 97.3%、96.5%、96.6%, 但溶液中的 C₂O₄²⁻ 对 MO 降解有一定影响, MO 降解率为 95.0%, 可能与 C₂O₄²⁻ 可捕获光催化体系中的 h⁺ 有关^[27]。上述结果显示, 该复合材料在自然水体系中仍对 MO 有较好的降解性能, 具备实际应用的能力。

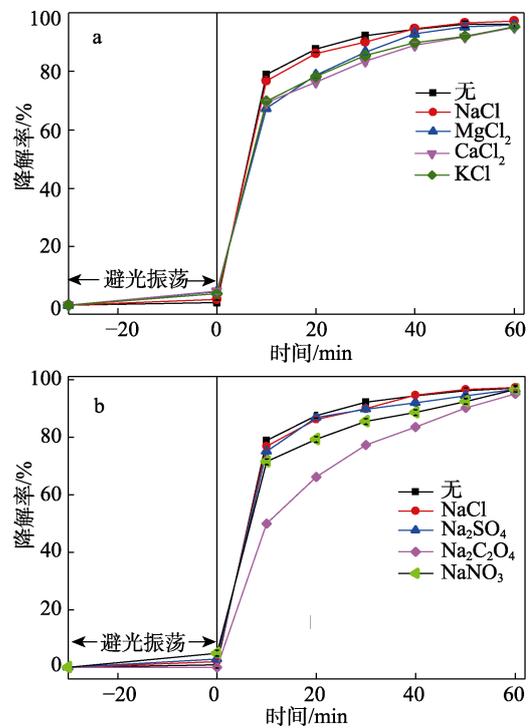


图 11 不同离子对 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 光催化降解 MO 的影响
Fig. 11 Effects of different ions on photocatalytic degradation MO by 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄

2.2.5 太阳光下 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对混合染料的光催化性能

图 12 为太阳光(地表温度 38 °C)下 20 mg 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 50 mL 质量浓度均为 10 mg/L 的 MO 和 AF 混合染料的光催化降解结果。

由图 12 可见, 太阳光下照射 60 min, 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 MO 和 AF 的降解率分别为 66.3% 和 60.8%, 二者位于紫外-可见吸收光谱中 465 nm (MO) 和 520 nm (AF) 处的吸收峰吸光度随着时间的推移而逐渐降低, 偶氮型染料的降解速率比三苯

甲烷型染料的略快。

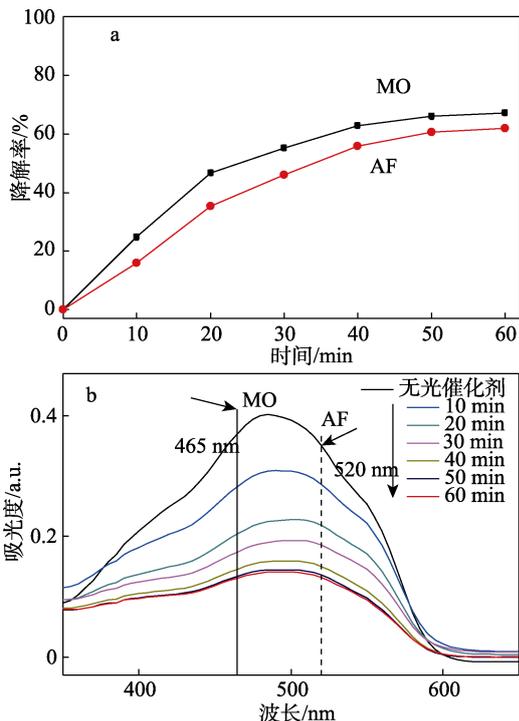


图 12 太阳光下 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 MO 和 AF 混合染料的光催化降解率 (a) 和 MO、AF 混合染料的光催化降解的 UV-Vis 吸收光谱 (b)

Fig. 12 Photocatalytic degradation rates of MO and AF mixed dyes by 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ under sunlight (a) and UV-Vis absorption spectra of photoatalytic degradation of MO and AF mixed dyes (b)

2.3 可能的的光催化机理

图 13 为 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 光催化降解 MO 的活性基团捕获实验结果。光催化降解染料反应中羟基自由基 (•OH)、h⁺和超氧阴离子 (•O₂⁻) 是主要活性物种^[28], 30 mL 反应体系可通过加入 1 mmol IPA、EDTA-2Na、N₂ 分别进行捕获。本实验中通入 N₂ 后, 20 mg 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 30 mL 质量浓度为 20 mg/L MO 的降解率下降 84.8%, 仅为 12.1%, 加入 IPA、EDTA-2Na 对 MO 的光降解影响较小, 降解率分别下降 6.6%、7.5%, 因此, •O₂⁻ 是光降解 MO 体系的主要活性物种。据文献报道复合材料的交流阻抗降低是复合材料界面间存在内置电场的直观表现之一^[29], 图 10a 显示 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 的交流阻抗比 CaIn₂S 低, 表明复合材料中 CaIn₂S 与 PGS(PEI)之间存在内置电场, 电场的方向是从 CaIn₂S₄ 表面到 PGS 表面, 在内置电场的驱动下, PGS 导带上的电子与 CaIn₂S₄ 价带中的 h⁺复合, 形成 S 型异质结, 降低了 CaIn₂S 光生载流子的有效分离。同时, PGS 表面修饰的 PEI 接收了 CaIn₂S₄ 导带的电子, 提高了电子迁移率, 使其参与复合材料表面氧化还原反应的几率增加^[19,30]。由经验公式

$E_{CB}=X-E_c-E_g/2$, $E_{VB}=E_{CB}+E_g$ ($E_c=4.50$ eV; X 为半导体内各原子绝对电负性的几何平均值; E_{CB} 、 E_{VB} 分别为半导体的导带、价带的电势, eV), CaIn₂S₄ 的 E_g 为 1.93 eV (图 4b), 计算其 E_{CB} 、 E_{VB} 分别为 -1.07、0.86 eV, 即具有较高还原电势 CaIn₂S₄ 导带 (CB) 上的 e⁻与溶液中 O₂ 反应生成•O₂⁻ (其 O₂/•O₂⁻ 还原电势为 -0.33 eV)^[25], •O₂⁻ 将 MO 氧化降解为小分子化合物 (图 14)。而 PGS(PEI)对可见光反应较弱, 产生的少量 h⁺参与反应。

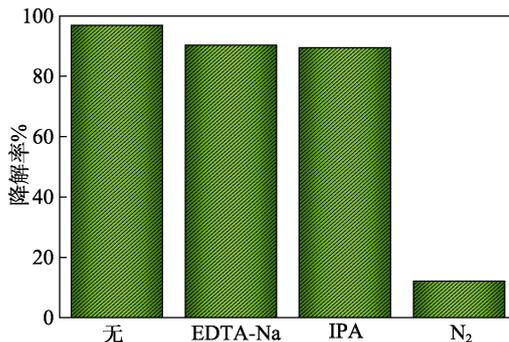


图 13 活性基团捕集实验
Fig. 13 Active groups trapping experiment

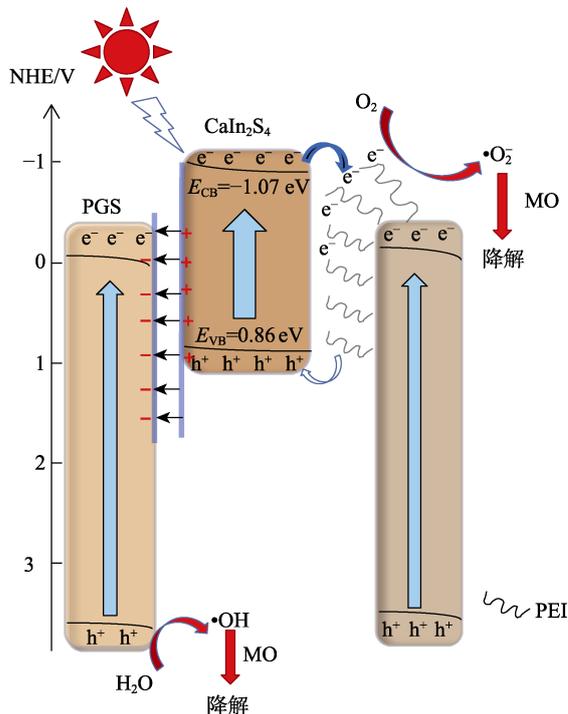


图 14 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 可能的的光催化降解机理
Fig. 14 Possible photocatalytic degradation mechanism of 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄

3 结论

以 PGS(PEI)、CaCl₂、InCl₃、TAA 为原料, 水热法制备了 PGS(PEI)嵌入纳米花 CaIn₂S₄ 中的 PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 复合材料。可见光下, 该复合材料

对 MO、AF、RhB、MG、CV 等染料均具有光催化活性, 其中 60% PGS(PEI)/CaIn₂S₄ 对 MO 光降解较佳, 光照 60 min, MO 降解率可达 96.9%, •O₂ 是该反应的活性基团。复合材料中 PGS 与 CaIn₂S₄ 之间的内置电场、可接收光生电子的 PEI, 是促进光生电子与空穴分离的主要因素, 二者的协同作用提高了 CaIn₂S₄ 的光催化活性。太阳光下对 MO、AF 混合染料的降解显示, 该复合材料可有效地利用自然光进行染料废水治理。本研究对设计低成本、高效益的可见光响应型光催化剂具有指导意义, 为利用天然矿物及太阳光治理废水提供了一种更广阔的思路。

参考文献:

- [1] CHEN Z X, LI D Z, ZHANG W J, *et al.* Photocatalytic degradation of dyes by ZnIn₂S₄ microspheres under visible light irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(11): 4433-4440.
- [2] ZHANG W, CHEN H, ZHANG L N, *et al.* A facile hydrothermal approach for the deposition of CaIn₂S₄ hierarchical nanosheet films for photocatalytic application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 821(1): 153545.
- [3] DING J J, SUN S, YAN W H, *et al.* Photocatalytic H₂ evolution on a novel CaIn₂S₄ photocatalyst under visible light irradiation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(30): 13153-13158.
- [4] JIANG D L, LI J, XING C S, *et al.* Two-dimensional CaIn₂S₄/g-C₃N₄ heterojunction nanocomposite with enhanced visible-light photocatalytic activities: Interfacial engineering and mechanism insight[J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2015, 7(34): 19234-19242.
- [5] DING J J, HONG B, LUO Z L, *et al.* Mesoporous monoclinic CaIn₂S₄ with surface nanostructure: An efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(48): 27690-27697.
- [6] ZHANG Z Z, ZHANG Y Y, HAN X X, *et al.* Assembly of CaIn₂S₄ on defect-rich BiOCl for acceleration of interfacial charge separation and photocatalytic phenol degradation *via* S-scheme electron transfer mechanism[J]. *Catalysts*, 2021, 11(9): 1130.
- [7] LIU B B, LIU X J, LI L, *et al.* CaIn₂S₄ decorated WS₂ hybrid for efficient Cr(VI) reduction[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484(1): 300-306.
- [8] XU S Y, DAI J, YANG J, *et al.* Facile synthesis of novel CaIn₂S₄/ZnIn₂S₄ composites with efficient performance for photocatalytic reduction of Cr(VI) under simulated sunlight irradiation[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(7): 487.
- [9] WAN S P, OU M, ZHONG Q, *et al.* Z-scheme CaIn₂S₄/Ag₃PO₄ nanocomposite with superior photocatalytic NO removal performance: Fabrication, characterization and mechanistic study[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(1): 318-326.
- [10] WAN S P, OU M, CAI W, *et al.* Preparation, characterization, and mechanistic analysis of BiVO₄/CaIn₂S₄ hybrids that photocatalyze NO removal under visible light[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, 122(1): 239-245.
- [11] LI J, MENG S C, WANG T Y, *et al.* Novel Au/CaIn₂S₄ nanocomposites with plasmon-enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396(1): 430-437.
- [12] LUO Y T, LUO J, HUA Y X, *et al.* One pot synthesis of α -AgVO₃/palygorskite nanocomposites with enhanced photocatalytic activity using triple roles of palygorskite: Supporter, dispersant and growth-directing agent[J]. *Dalton Transaction*, 2018, 47(47): 16855-16861.
- [13] WANG C, ZOU X H, LIU H B, *et al.* A highly efficient catalyst of palygorskite-supported manganese oxide for formaldehyde oxidation at ambient and low temperature: Performance, mechanism and reaction kinetics[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 486(1): 420-430.
- [14] LI X Y, PENG K. Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanosheet/palygorskite nanofiber hybrid nanostructures for enhanced catalytic activity[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 162(1): 175-181.
- [15] CHEN D M, DU Y, ZHU H L, *et al.* Synthesis and characterization of a microfibrillar TiO₂-CdS/palygorskite nanostructured material with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 87(1): 285-291.
- [16] FAN Z, PO K H L, WONG K K, *et al.* Polyethylenimine-modified graphene oxide as a novel antibacterial agent and its synergistic effect with daptomycin for methicillin-resistant staphylococcus aureus[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(4): 1811-1818.
- [17] ARSHAD F, SELVARAJ M, ZAIN J, *et al.* Polyethylenimine modified graphene oxide hydrogel composite as an efficient adsorbent for heavy metal ions[J]. *Separation and Purification*, 2019, 209(1): 870-880.
- [18] ORTIZ-BUSTOS J, FAJARDO M, HIERRO I D, *et al.* Versatile titanium dioxide nanoparticles prepared by surface-grown polymerization of polyethylenimine for photodegradation and catalytic C—C bond forming reactions[J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 475: 110501.
- [19] YANG D, FU P, ZHANG F J, *et al.* High efficiency inverted polymer solar cells with room-temperature titanium oxide/polyethylenimine films as electron transport layers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(41): 17281-17285.
- [20] WU X P, ZHU W Y, ZHANG X L, *et al.* Catalytic deposition of nanocarbon onto palygorskite and its adsorption of phenol[J]. *Applied Clay Science*, 2011, 52(4): 400-406.
- [21] PEI C Y, CHEN Y G, WANG L *et al.* Step-scheme WO₃/CdIn₂S₄ hybrid system with high visible light activity for tetracycline hydrochloride photodegradation[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 535(1): 147682.
- [22] DENG F, LU X Y, LUO Y B, *et al.* Novel visible-light-driven direct Z-scheme CdS/CuIn₂S₄ nanoplates for excellent photocatalytic degradation performance and highly-efficient Cr(VI) reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361(1): 1451-1461.
- [23] ZHANG S L, ZHONG L F, YANG H M, *et al.* Magnetic carbon-coated palygorskite loaded with cobalt nanoparticles for Congo Red removal from waters[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 198(1): 105856.
- [24] TANG Z J (唐忠家), LI D L (李德丽), TIAN L J (田丽君), *et al.* Photocatalytic degradation of Methyl Orange by Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/MoO₃ composite[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2240-2248.
- [25] ZHANG P, ZHANG L N, DONG E L, *et al.* Synthesis of CaIn₂S₄/TiO₂ heterostructures for enhanced UV-Visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 885(1): 161027.
- [26] YU W W, CHEN X A, MEI W, *et al.* Photocatalytic and electrochemical performance of three-dimensional reduced graphene oxide/WS₂/Mg-doped ZnO composites[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 400(1): 129-138.
- [27] MURUGALAKSHMI M, MAMBA G, MUTHURAJ V. A novel In₂S₃/Gd₂O₃ p-n type visible light-driven heterojunction photocatalyst for dual role of Cr(VI) reduction and oxytetracycline degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527(1): 146890.
- [28] HUANG J Y, WANG X, PAN Z Q, *et al.* Efficient degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by photocatalytic ozonation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 296(1): 329-334.
- [29] 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: 22002918.
- [30] SUN B, HONG W, THIBAU E S, *et al.* Polyethylenimine (PEI) as an effective dopant to conveniently convert ambipolar and p-type polymers into unipolar n-type polymers[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, 7(33): 18662-18671.