

# In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 异质结的制备及其降解有机染料性能研究

钟金玲, 尹克, 胡倩倩, 李鹏, 张森林, 肖周荣\*  
(燕山大学环境与化学工程学院, 河北秦皇岛 066004)

**摘要:**为了降低光生载流子的复合、提高光催化性能,采用水热晶化法制备了纳米薄片状 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与花球状 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 异质结催化剂,并应用于光催化降解有机染料罗丹明 B。结果表明,相比于纯 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 催化剂,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 催化剂的活性有较大幅度的提升;In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 质量比为 1:1 的催化剂具有最好的光催化降解效果,光催化降解 135 min 时罗丹明 B 的降解率达到 90.0%;其光催化反应的速率常数是纯 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的 1.9 倍,且符合拟一级动力学。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 优异的光催化活性归因于 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 之间形成了异质结,加速了光生载流子迁移与分离。

**关键词:**In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 复合催化剂;光催化;异质结;染料降解

**中图分类号:**0643.36

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2023)09-0167-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.034

## Preparation of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterojunction and research on its performance for degradation of organic dyes

ZHONG Jin-ling, YIN Ke, HU Qian-qian, LI Peng, ZHANG Sen-lin, XIAO Zhou-rong\*  
(School of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

**Abstract:** In order to reduce the recombination of photo-generated carriers and improve the photocatalytic performance, nano-sheet In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/flower-like ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterojunction catalysts are prepared by a hydrothermal crystallization method, and applied to the photocatalytic degradation of organic dye Rhodamine B. The results show that the activity of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> catalyst is greatly improved compared with the pure In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> catalysts. The heterojunction catalyst with a 1:1 of mass ratio between In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> has the best photocatalytic degradation effect. The degradation rate of Rhodamine B over the heterojunction catalyst reaches around 90.0% in 135 minutes, and the rate constant of its photocatalytic reaction is 1.9 times that of pure ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. The solution kinetic constant satisfies with pseudo-first-order kinetics. The superior photocatalytic activity of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> catalyst is attributed to the formation of heterojunction between In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, which accelerates the migration and separation of photogenerated carriers.

**Key words:** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> composite catalyst; photocatalysis; heterojunction; dye degradation

有机染料废水具有种类多、复杂繁琐、难降解等特点,在治理环境污染领域成为人们关注的焦点。随着工业的快速发展,环境问题越来越凸显,降解有机染料的问题已经迫在眉睫<sup>[1-2]</sup>。其中,太阳光是最清洁、最丰富并且对环境友好的能源。因此,开发光催化降解污染物备受各国科研工作者的重视。特别是半导体,如金属氧化物、金属硫化物及其合适的复合材料,由于其独特的物理化学性质,对污染物的降解表现出高效的降解效率<sup>[3-4]</sup>。由于光生载流子效率低等问题,有机染料的光催化降解效果并不令人满意,尤其是使用纯半导体光催化剂时。异质结的精细设计是一种有效的策略,其可以调节异质

结界面上光诱导电子和空穴的迁移路径,从而延长载流子的寿命<sup>[5]</sup>。尽管迄今为止已经开发出各种异质结,但大多数异质结都是由单体催化剂直接混合而成。这种粗糙的异质结在光催化过程中仍会发生严重的电子-空穴对复合,从而限制了其光催化性能。为了最大限度地发挥异质结在光催化中的作用,设计具有精细复合结构的光催化剂仍是一个重大挑战。

氧化铟(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)是一种重要的 n 型半导体材料,具有低电阻率和高催化活性,在有机染料的光催化分解、气体传感和太阳能电池中应用广泛<sup>[6]</sup>。然而,高载流子复合率是纯 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米材料的主要障

收稿日期:2022-10-12;修回日期:2023-07-04

基金项目:秦皇岛市科技计划项目(202101A005);燕山大学基础创新科研培育项目(2021LGQN028);河北省高等学校科学技术青年研究项目(QN2023094);燕山大学人才引进项目(8190442)

作者简介:钟金玲(1983-),女,本科,讲师,研究方向为光催化水处理应用,jlzhong@ysu.edu.cn;肖周荣(1989-),男,博士,讲师,主要从事光、热催化剂构筑及其机理研究,通讯联系人,xiaozhourong1234@163.com。

碍,限制了其在光催化领域的有效应用。因此,设计和构建紧凑的复合异质结构可以有效克服上述缺点,以提高  $\text{In}_2\text{O}_3$  的光降解活性。良好的二维纳米片具有更大的接触面积和更短的迁移路径,因此受到了越来越多的关注。 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  作为一种新型的三元硫化物催化剂,由于其显著的光化学转化能力和低毒性,在光催化领域具有很高的研究价值<sup>[7]</sup>。更重要的是, $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  ( $E_{\text{CB}} = -0.79 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{VB}} = 1.51 \text{ eV}$ ) 的带边可以很好地适应  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $E_{\text{CB}} = -0.62 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{VB}} = 2.18 \text{ eV}$ ) 以形成良好的异质结结构,这使得催化剂表面之间的光生载流子分离和转移成为可能<sup>[8]</sup>。在此,设计了  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  纳米片异质结。

笔者采用水热晶化的方法制备  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  光催化复合材料,并应用于罗丹明 B 染料的降解。

## 1 实验

### 1.1 材料

水合硝酸锌 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , >99.9%)、水合硝酸铟 ( $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , >99.9%)、氯化铟 ( $\text{InCl}_3$ , 97%), 上海迈瑞尔生产; 乙二醇 ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , AR)、无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , AR), 天津市汇杭化工科技有限公司生产; 乙酸锌 ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ , AR, 天津市大茂化学试剂厂生产; 硫代乙酰胺 ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , AR)、罗丹明 B (RhB, 高纯), 天津市光复精细化工研究所生产; 去离子水。

### 1.2 催化剂制备

#### 1.2.1 $\text{In}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备

称取 1 g 的水合硝酸铟溶解在含有 45 mL 的乙醇、25 mL 乙二醇和 15 mL 去离子水的混合液中, 搅拌 30 min 至均匀。然后置于 100 mL 晶化釜中密封, 在 180℃ 晶化 24 h。晶化完毕后冷却至室温, 收集晶化后产物, 用水和乙醇分别洗涤 3 次, 离心分离; 将分离得到的固体干燥, 然后在 450℃ 马弗炉中焙烧 4 h。

#### 1.2.2 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 催化剂的制备

向含有 15 mL 去离子水和 15 mL 乙醇的溶液中依次加入 119.0 mg 六水合硝酸锌、177.0 mg 的氯化铟和 240.5 mg 硫代乙酰胺, 搅拌均匀后倒入 40 mL 反应釜中, 反应温度为 180℃, 晶化 24 h。晶化完毕后离心收集产物, 用水和乙醇分别洗涤 3 次, 并在 60℃ 下干燥过夜。

#### 1.2.3 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 催化剂的制备

称取 68 mg 的氧化铟分散在含有 40 mL 去离子水和 10 mL 的无水乙醇中, 依次加入 0.4 mmol 的乙

酸锌、0.8 mmol 的氯化铟和 3.2 mmol 的硫代乙酰胺持续搅拌 30 min, 然后倒入 100 mL 的反应釜中, 反应温度为 180℃, 晶化 24 h, 之后用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次, 在 60℃ 下干燥过夜。分别制备  $\text{In}_2\text{O}_3$  与  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  质量比分别为 0.5:1、1:1、4:1 的样品, 收集储存备用。

### 1.3 催化剂表征

利用 Rigaku 公司生产的 Smartlab 型 X 射线衍射仪对所制备的催化剂进行物相结构分析, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫描范围 15~80°。利用日立公司生产的 Regulus 8100 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测催化剂单体和复合样品的形貌。利用昆山市超声仪器有限公司生产的 KQ-300DE 型数控超声波清洗器对样品进行超声处理。利用紫外-可见分光光度计 (TU-1810) 分析不同溶液的吸光度, 吸光范围 400~700 nm, 扫描间隔 1 nm。利用北京中教金源科技有限公司生产的 CEL-S500/350 型氙灯稳流电源提供光源。利用上海博讯实业有限公司医疗设备厂生产的 GZX-9030MBE 型电热鼓风干燥箱对样品进行干燥。

### 1.4 光催化反应活性测试

光源使用含有 AM1.5 的模拟太阳光滤光片的 300 W 氙灯, 并置于距离反应容器 10 cm 处, 通过调节电源功率大小使反应容器处的光强大小为 100 mW/cm<sup>2</sup>。辐照前, 取 5 mL 的 RhB (5 mg/L) 溶液作为初始污染物质量浓度, 然后将 20 mg 光催化剂粉末和 100 mL RhB 溶液在黑暗中充分搅拌 15 min, 以建立吸附-脱附平衡。随后取 5 mL 悬浮液作为吸附反应后的污染物质量浓度, 开启光源, 每间隔 20 min 取 5 mL 悬浮液。最后将所有悬浮液离心分离, 吸取上清液 3 mL, 用紫外-可见分光光度计测定上清液最大吸收波长 (553 nm) 的吸光度, 并计算催化剂的降解效率:

$$\text{光催化降解效率} = (1 - C/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $C_0$  为初始 RhB 溶液的吸光度;  $C$  为光催化反应一定时间 RhB 溶液的吸光度。

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 催化剂的 XRD 分析

为了分析数据的准确性,  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的标准 XRD 图由软件 Jade 6.0 查得其标准卡片数据, 其中  $\text{In}_2\text{O}_3$  的 XRD 标准卡片参考 No.06-0416,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的标准卡片参考 No.72-0773。  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的高强度峰值对应的晶面数据如表 1 和表 2 所示。

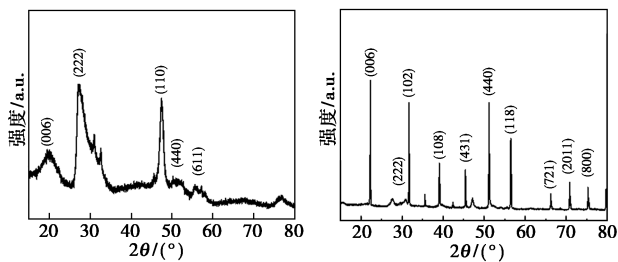
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  系列样品的 XRD 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出 5 个明显的特征峰,  $2\theta$  为  $30.6^\circ$ 、 $51.0^\circ$  的特征峰属于  $\text{In}_2\text{O}_3$  结构的(222)和(440)晶面, 而其余  $21.6^\circ$ 、 $27.7^\circ$ 、 $56.3^\circ$  特征峰归属于  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  结构的(006)、(102)和(118)晶面。该结果和之前报道的  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  结构相吻合。通过对各图谱的分析可知, 所有衍射峰都能够很好地与标准卡片相对应。

表 1  $\text{In}_2\text{O}_3$  的部分高强度峰值对应晶面

$2\theta/(\circ)$	晶面	$2\theta/(\circ)$	晶面
30.580	(222)	51.037	(440)
35.466	(400)	60.676	(622)
45.691	(431)		

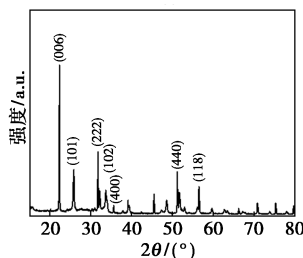
表 2  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的部分高强度峰值对应晶面

$2\theta/(\circ)$	晶面	$2\theta/(\circ)$	晶面
21.589	(006)	39.774	(108)
26.962	(101)	42.655	(109)
27.691	(102)	47.175	(110)
28.870	(008)	52.437	(116)
30.449	(104)	56.256	(118)
32.376	(105)	70.288	(2011)



(a) 为  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (0.5:1)

(b) 为  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (1:1)



(c) 为  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (4:1)

图 1 不同质量比的  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  复合材料的 XRD 图谱

随着  $\text{In}_2\text{O}_3$  质量分数的增加,  $\text{In}_2\text{O}_3$  的特征峰逐渐增强且变得更尖锐。另外,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的加入并没有改变  $\text{In}_2\text{O}_3$  的晶型, 说明  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  并没有与  $\text{In}_2\text{O}_3$  发

生化学反应, 而只是在其表面原位生长。由于并未检测出杂质峰, 说明所合成的催化剂完全为  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的复合物。此外, 不同物质 XRD 所对应的半峰宽很小, 意味着复合催化剂的结晶性良好。由以上分析可知, 通过水热晶化成功合成了  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  异质结光催化剂。

## 2.2 催化剂的 SEM 分析

$\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 、催化剂的 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看到,  $\text{In}_2\text{O}_3$  是由纳米薄片状无序堆叠而成, 直径在  $1\ \mu\text{m}$  左右。从图 2(b)中可以看出,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  是由许多小的纳米片紧密堆叠而成大小均一的纳米花结构, 大体呈球状, 整体直径在  $2\sim 3\ \mu\text{m}$  左右。从图 2(c)~图 2(d)中可以看出, 以  $\text{In}_2\text{O}_3$  为基地的纳米片表面上随机分布  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  纳米花, 表明了  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  复合材料的成功制备。

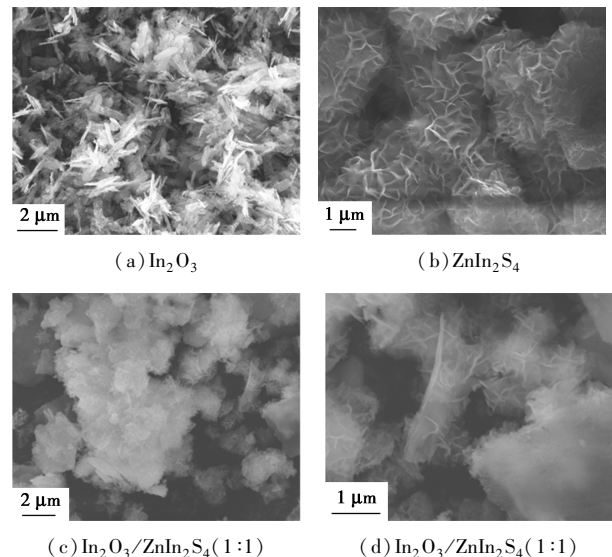


图 2  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 、催化剂的 SEM 图

## 2.3 催化剂的光催化性能分析

根据对  $\text{In}_2\text{O}_3$  材料的研究可知,  $\text{In}_2\text{O}_3$  低的光催化性能是由于自身载流子复合效率高, 导致光生载流子无法迁移到催化剂表面, 从而无法进行有效的氧化还原反应。而与其复合的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  材料的可见光响应性好, 具有优异的电子传输能力, 且无毒副作用, 是与  $\text{In}_2\text{O}_3$  复合的优秀光催化材料。为了探究合适的  $\text{In}_2\text{O}_3$  与  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的复合比, 制备了 3 种质量比分别为 0.5:1、1:1、4:1 的  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  复合材料, 并以 RhB 为有机染料模型进行降解实验, 催化剂的光催化性能如图 3 所示。其中 RhB 的质量为  $2\ \text{mg}$  (特征峰吸收波长为  $550\ \text{nm}$ ), 水溶液为

100 mL, 质量浓度为 20 mg/L, 催化剂质量为 0.02 g, 总反应时间为 135 min(光催化实验中包含 15 min 的遮光吸附和 120 min 的光催化时间)。从图 3(a) 中可以看出, 纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  在一个太阳光的照射下, 经过 120 min 的降解, 其溶液的紫外吸收光谱几乎没有变化, 说明纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  几乎未能降解 RhB。同样, 从图 3(b) 中可以看出, 对于纯  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  可以观察到对 RhB 缓慢的降解速率。通过能带分析, 由于  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的导带能级非常相近, 分别为  $-0.6 \text{ eV}$  和  $-0.8 \text{ eV}$ , 所以当  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  复合材料被光激发时, 具有高导带位置的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  产生的电子会快速地转移到低导带位置的  $\text{In}_2\text{O}_3$  上。因此具有较高价带的  $\text{In}_2\text{O}_3$  空穴同样也会转移到  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  上, 这将促进  $\text{In}_2\text{O}_3$  与  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的光生电子的分离。综上所述,  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  分别承担着电子和空穴传输作用, 当二者材料最佳比例被破坏,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的电子和空穴对会发生严重的复合, 最终导致催化性能的下降, 所以  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的复合的光催化剂降解效果会随着  $\text{In}_2\text{O}_3$  比例的提高呈现出先增高再降低的趋势。 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4-0.5:1$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4-1:1$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4-4:1$  催化剂降解 RhB 溶液的光催化反应动力学常数如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 当  $\text{In}_2\text{O}_3$  与  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  质量比为 1:1 时光催化活性最好, 在一个标准太阳光照射下 RhB 降解

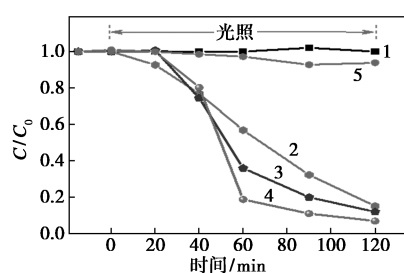
率经过 135 min 达到 90.0%, 其动力学常数高达  $0.038 \text{ min}^{-1}$ , 是纯  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  动力学常数的 1.9 倍, 是  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4-0.5:1$  的光催化反应动力学常数的 1.58 倍, 并且符合伪一级动力学常数。所制备的  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  复合催化剂优于最近报道的大多数光催化剂<sup>[9-14]</sup>, 如表 4 所示。

表 3 各催化剂降解 RhB 溶液的反应动力学常数

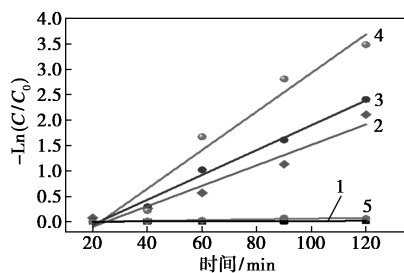
样品	动力学常数/ $\text{min}^{-1}$
$\text{In}_2\text{O}_3$	0.00005
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4$	0.020
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4-0.5:1$	0.024
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4-1:1$	0.038
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4-4:1$	0.00074

表 4 在标准太阳光照射下与报道的其他光催化降解 RhB 的降解效果对照

催化剂质量/ mg	污染物质量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	降解时间/ min	降解效率/ %
100	4.8	360	70.0 <sup>[9]</sup>
200	30	150	89.8 <sup>[10]</sup>
100	20	210	87.3 <sup>[11]</sup>
300	25	320	95.0 <sup>[12]</sup>
20	5	135	93.0 <sup>[13]</sup>
25	10	180	98.0 <sup>[14]</sup>



(a) 催化剂在太阳光照射下对 RhB 溶液的光降解效率



(b) 采用一级动力学反应模型对合成样品的降解速率进行线性拟合

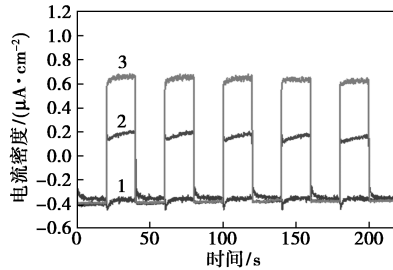
1— $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 2— $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ; 3— $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4-0.5:1$ ;  
4— $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4-1:1$ ; 5— $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4-4:1$

图 3 催化剂的光催化性能

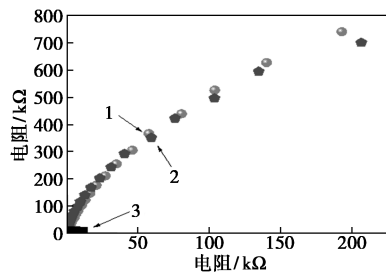
## 2.4 催化剂的电化学分析

为了更好地研究异质结样品光催化性质显著增强的原因, 对所制备的样品进行了相关的光电化学表征, 以光照 20 s、黑暗 20 s 为 1 个周期, 共测试了 5 个周期, 结果如图 4 所示。从图 4(a) 可以看出,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4-1:1$  异质结样品的光电流信号要远高于单体  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , 其光电流最高达到  $0.65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 并且在 5 个开关周期下光电流相应始终保持稳定。通常情况下, 光电流信号的强弱反映了样品界面间载流子传输电流大小, 强的光电流表明光生载流子具有较高的分离效率, 而光电流周期的稳定反应了样品抗光腐蚀能力的强弱, 稳定的光电流表明材料具有较好的耐光腐蚀能力。因此, 相对于单一的  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  催化剂,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  复合催化剂中的光生载流子得到了有效的分离, 获得了更高的电流密度与较好的抗光腐蚀能力。此外, 用电化学阻抗谱 (EIS) 对不同样品的电子传输过程进行研究。样品界面处的电阻可以通过圆弧半径大小来衡量, 通常半径小的样品具有较小

的电阻<sup>[15]</sup>。从图4(b)中可以看出,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  异质结样品的阻抗谱远小于纯  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , 说明在化学反应过程中  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  催化剂会有更小的界面电荷传输阻力。光电化学的结果再一次验证了光生载流子在异质结中得到了有效的分离。



(a) 光电流相应图



(b) 阻抗谱图

1— $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 2— $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ; 3— $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ -1:1

图4  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  和  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ -1:1 的光电流相应图和阻抗谱图

### 3 结论

采用水热晶化法制备了  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  异质结催化剂, 并通过扫描电镜和 X-射线衍射证实了  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  异质结的形成。优化  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的质量比构建了不同的  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  异质结, 在降解 RhB 中表现出巨大差异的光催化活性。通过紫外-可见吸收光谱分析可知, RhB 在各催化剂下的光催化降解反应动力学常数符合伪一级动力学。 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ -1:1 的光催化反应动力学常数为  $0.038 \text{ min}^{-1}$ , 是  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  光催化反应动力学常数的 1.9 倍, 是  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ -0.5:1 的光催化反应动力学常数的 1.58 倍, 该催化剂能够在 135 min 内降解 90.0% 的 RhB。采用光电测试证实了  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  异质结的高效电荷分离效率和优异的稳定性。

### 参考文献

[1] Hu C, Hung W Z, Wang M S, *et al.* Phosphorus and sulfur codoped g- $\text{C}_3\text{N}_4$  as an efficient metal-free photocatalyst [J]. Carbon, 2018,

127:374-383.

- [2] Hu C, Liu Z T, Lin K Y, *et al.* Synergistic effect of KCl mixing and melamine/urea mixture in the synthesis of g- $\text{C}_3\text{N}_4$  for photocatalytic removal of tetracycline [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 107: 118-125.
- [3] Wang W, Zhao W, Zhang H, *et al.* 2D/2D step-scheme  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  photocatalyst with efficient charge transfer for enhanced photo-Fenton catalytic activity [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42:97-106.
- [4] Ghafuri H, Rashidizadeh A, Mohammadi zaron T. Facile preparation of  $\text{CuS-g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$  nanocomposite with improved photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B [J]. Polyhedron, 2020, 179:114368.
- [5] Zhu B, Cheng H, Qin Y, *et al.* Copper sulfide as an excellent co-catalyst with  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  for dye decomposition in advanced oxidation process [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 233:115997.
- [6] Chan S H S, Yeong Wu T, Juan J C, *et al.* Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes for treatment of dye waste-water [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2011, 86:1130-1158.
- [7] Zhang X, Wang P, Lv X, *et al.* Stacking engineering of semiconductor heterojunctions on hollow carbon spheres for boosting photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction [J]. ACS Catalysis, 2022, 12: 2569-2580.
- [8] Huang Z F, Song J, Wang X, *et al.* Switching charge transfer of  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  from type-II to Z-scheme by interfacial band bending for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. Nano Energy, 2017, 40:308-316.
- [9] Kuzniarska-Biernacka I, Garbarz-Glos B, Skiba E, *et al.* Evaluation of rhodamine B photocatalytic degradation over  $\text{BaTiO}_3\text{-MnO}_2$  ceramic materials [J]. Materials (Basel), 2021, 14:3152.
- [10] Ruíz-Santoyo V, Marañón-Ruiz V F, Romero-Toledo R, *et al.* Photocatalytic degradation of Rhodamine B and methylene orange using  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  as nanocomposite [J]. Catalysts, 2021, 11:1035.
- [11] Xu Q, Feng J, Dong Y, Li L. Photocatalytic degradation of Rhodamine B on  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 @ \text{RGO} @ \text{TiO}_2$  composites with yolk-shell structure [J]. Materials Letters, 2022, 307:131019.
- [12] Yadav A A, Kang S W, Hunge Y M. Photocatalytic degradation of Rhodamine B using graphitic carbon nitride photocatalyst [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32: 15577-15585.
- [13] Singh A, Singh D, Ahmed, B, *et al.* Sun/UV-light driven photocatalytic degradation of rhodamine B dye by Zn doped CdS nanostructures as photocatalyst [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 277:12061.
- [14] Truong T T, Pham T T, Truong T T, *et al.* Synthesis, characterization of novel  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  nanoparticles, and the applications in photocatalytic performance for rhodamine B dye degradation [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2022, 29:22576-22588.
- [15] Zhang G C, Feng M, Li Q, Wang Z, *et al.* High energy density in combination with high cycling stability in hybrid supercapacitors [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14:2674-2682. ■