

CdS/In₂O₃/g-C₃N₄ 复合材料的制备及光催化性能研究

朱蓓蓓^{1,2}, 周杰^{1*}, 张海滨¹, 刁国旺²

(1.南通职业大学药品与环境工程学院, 江苏南通 226007; 2.扬州大学化学化工学院, 江苏扬州 225002)

摘要:采用溶剂热法成功合成了一种新型的Z型CdS/In₂O₃/g-C₃N₄三元复合光催化材料。通过XRD、SEM、TEM、XPS和紫外-可见漫反射光谱仪对光催化材料的相结构、形貌、原子价态和光响应性能等进行表征,通过可见光降解苯酚评价其光催化活性。结果表明,具有零维结构的CdS、一维结构的In₂O₃和三维结构的g-C₃N₄形成了0D/1D/3D三元复合材料,该材料在180 min可有效降解90%的苯酚,降解速率是CdS的2.9倍、g-C₃N₄的6倍,且具有较高的稳定性。复合材料光催化能力的增强主要归因于三维多孔g-C₃N₄与CdS和In₂O₃形成的三维空间电场。三维多孔结构不仅有利于污染物的高效吸附,而且为光催化反应提供活性位点,三维空间和网络互连结构有利于光生电荷的定向迁移,增加载流子寿命。

关键词: CdS; In₂O₃; g-C₃N₄; 光催化; 苯酚

中图分类号: O643.36; O644.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)09-0125-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.024

Synthesis of CdS/In₂O₃/g-C₃N₄ composite and study on its photocatalytic performance

ZHU Bei-bei^{1,2}, ZHOU Jie^{1*}, ZHANG Hai-bin¹, DIAO Guo-wang²

(1.School of Pharmaceutical and Environmental Engineering, Nantong Vocational University, Nantong 226007, China; 2.School of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

Abstract: A novel Z-type CdS/In₂O₃/g-C₃N₄ ternary composite photocatalytic material is successfully synthesized via solvothermal method, and its phase structure, morphology, atomic valence state and light response performance are characterized by means of XRD, SEM, TEM, XPS and UV-visible diffuse reflection spectroscopy. Its photocatalytic activity is evaluated through visible photodegradation of phenol. Results show that CdS with zero dimensional structure, In₂O₃ with one-dimensional structure, and g-C₃N₄ with three-dimensional structure together form the 0D/1D/3D ternary composite material. The material has effectively degraded 90% of phenol in 180 minutes, delivering a phenol degradation rate 2.9 times that by CdS and 6 times that by g-C₃N₄, and showing a high stability. The enhancement of the photocatalytic ability of composite material is mainly attributed to the three-dimensional spatial electric field formed by three-dimensional porous g-C₃N₄, CdS and In₂O₃. Such a three-dimensional porous structure is conducive to the efficient adsorption of pollutants, and also provides an active site for the photocatalytic reaction. Three-dimensional space and network interconnection structure are helpful to directional migration of photogenerated charges and can help prolong the life of carrier.

Key words: CdS; In₂O₃; g-C₃N₄; photocatalysis; phenol

水污染已成为当今世界一个严重的环境问题^[1]。无机污染物、有机污染物、生物污染和放射性污染是目前水污染的主要形式^[2]。其中,无机污染物包括各种重金属污染、氰化物等,有机污染物包括石油、化学品、农药、生活垃圾等。其中无色有机化合物形成的环境污染无色无味,对人体健康和生态环境危害更大。如含酚废水来源广、危害大,严重影响水生生物的生存和繁殖^[3]。他们具有生物钙

性、致癌和致突变的急性毒性^[4]。炼油厂、塑料厂、造纸厂、农药厂等许多工业过程都会产生大量的含酚废水。萃取^[5-6]、吸附^[7-9]、膜分离和生物法^[10-11]是处理含酚废水的常用方法,萃取和吸附等物理方法的处理效率不高,且容易形成二次污染;膜分离法处理效果好,但其成本较高;生物法可将酚类物质降解为二氧化碳和水,处理效果好,但周期较长,且控制条件苛刻。

收稿日期:2023-12-26;修回日期:2024-07-04

基金项目:国家自然科学基金(21773203);江苏省“333人才培养工程”;江苏省“青蓝工程”资助项目(苏教师函[2024]14号);南通市科技局市级计划项目(MS2023042);南通职业大学重点课题(23ZK01)

作者简介:朱蓓蓓(1981-),女,博士,副教授,研究方向为光催化,bbzhu03042@163.com;周杰(1981-),男,博士,副教授,研究方向为光催化,通讯联系人,jomole@ntu.edu.cn。

光催化处理含酚污水是近年来发展起来的新兴技术之一^[12-14],其关键在于高效光催化剂的设计和制备。近年来,一种新型的非金属二维材料石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)由于其优异的电子转移性能和一定的可见光吸收特性,在光催化的相关研究特别是光降解有机污染物中引起了广泛的关注。然而,单一 $g-C_3N_4$ 电子空穴复合率高制约了其进一步应用。通过掺杂改性是提高 $g-C_3N_4$ 光催化活性的常规方法。如刘帅等^[15]采用一步热解法制备了木棉纤维改性的 $g-C_3N_4$ 催化剂,并考察了催化剂光催化降解苯酚的性能。结果显示,木棉纤维改性可提高催化剂的比表面积,从而暴露更多的活性位点参与光催化过程,同时掺杂后催化剂对光能的吸收有所提升,对苯酚表现出优异的催化活性和稳定性。Wang 等^[16]采用简单的煅烧法将 TiO_2 颗粒分散在 $g-C_3N_4$ 纳米片的表面,制备了一系列 $g-C_3N_4/TiO_2$ 纳米复合材料。与纯 TiO_2 纳米颗粒相比,由于 TiO_2 和 $g-C_3N_4$ 的协同作用改善了光生电子和空穴的分离效率,所获得的纳米复合材料对苯酚的降解表现出增强的光催化活性,紫外光下,降解率高达 99.4%。从目前来看,多数研究工作基于 $g-C_3N_4$ 的二元异质结复合材料的设计和制备,如 $g-C_3N_4$ 与 In_2O_3 进行复合,Chen 等^[17]采用简单的热聚合工艺制备了新型 $In_2O_3/g-C_3N_4$ 复合光催化剂,该光催化剂在可见光下对罗丹明 B 和 4-硝基苯酚的降解表现出显著增强的光催化性能。Uddin 等^[18]制备了具有 3D/2D 结构的 In_2O_3 /氧掺杂 $g-C_3N_4$ 异质结,二者之间的氧平衡能够调节氧化能力,对双酚 A 具有显著的光催化降解能力。虽然二元复合材料对电子和空穴的高效分离效率有一定的作用,但仍有提升空间。具有纳米结构的三元复合材料具有更大的三维传输空间,从而可有效增加了载流子的寿命,目前为止,鲜见基于 $g-C_3N_4$ 和 In_2O_3 三元复合材料的设计、制备及应用于苯酚的高效光降解的报道。

笔者首先制备了三维多孔 $g-C_3N_4$,并将其与负载了零维结构 CdS 纳米粒子的一维 In_2O_3 纳米纤维进行复合,构筑 0D/1D/3D 结构的 $CdS/In_2O_3/g-C_3N_4$ 三元复合光催化材料(CdInCN)。以苯酚为目标降解物,考察光催化材料的可见光催化活性,同时评估其重复使用性能,并对反应机理进行探究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

密胺海绵,商用,天猫商城;尿素、水合硝酸铜

[$In(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$]、氢氧化钠(NaOH)、草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$),AR,国药集团化学试剂有限公司生产;醋酸镉[$Cd(AC)_2 \cdot 2H_2O$],AR,上海展云化工有限公司生产;硫脲(H_2NCSNH_2),AR,阿拉丁化学试剂有限公司生产;去离子水,杭州娃哈哈集团有限公司生产。

D8 Advance 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司生产;JEM-2100 透射电子显微镜,日本电子株式会社生产;Scientific ESCALab220i-XL 型光电子能谱仪,英国 VG 公司生产;Lambda 650S 紫外-可见分光光度计,美国 PE 公司生产;光催化反应器,北京中教金源科技有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 In_2O_3 纳米线的制备

采用水热法制备 In_2O_3 纳米线。准确称取 0.63 g 水合硝酸铟、0.134 g 草酸和 0.128 g 氢氧化钠溶于 40 mL 去离子水中,持续搅拌下形成白色絮凝状溶液。将溶液转入 50 mL 水热釜中,180℃ 下反应 30 h 后得到的产物经水洗、醇洗后在 60℃ 下真空干燥得到前驱体 $In(OH)_3$ 。前驱体在马弗炉中 400℃ 煅烧 5 min 即可得 In_2O_3 纳米线。

1.2.2 CdS/In_2O_3 的制备

采用水热法制备 0D/1D 结构的 CdS/In_2O_3 。准确称取制备的 In_2O_3 纳米线 0.24 g 和醋酸镉 0.0828 g,加入一定量的无水乙醇中,搅拌 30 min 后加入过量的硫脲,继续搅拌 30 min 后转入水热釜,180℃ 下水热反应 90 min,得到黄色沉淀,经洗涤后真空干燥,即得 CdS/In_2O_3 。

1.2.3 三维多孔 $g-C_3N_4$ 的制备

将密胺海绵剪成边长约 3 cm 的立方块,浸泡于 50 mL 饱和尿素溶液中过夜,冷冻后置于冷冻干燥机冻干后在氮气氛围内 540℃ 下热解 2 h 即得三维多孔 $g-C_3N_4$ 。

1.2.4 CdInCN 的制备

称取 0.2 g CdS/In_2O_3 和 0.2 g 三维多孔 $g-C_3N_4$ 于去离子水中,超声、搅拌后在水热釜中 100℃ 反应 2 h 后,经洗涤、真空干燥即得 CdInCN。

1.3 催化剂的表征

XRD 测试条件:Cu 靶 $K\alpha$ 线, λ 为 0.154 06 nm,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描范围 10~80°,扫描速度 10°/min。TEM:工作电压为 200 kV。XPS:激发源为 Al $K\alpha$ X 射线,功率约 300 W。UV-Vis DRS:光学聚四氟乙烯涂层,测试波长为 200~800 nm。

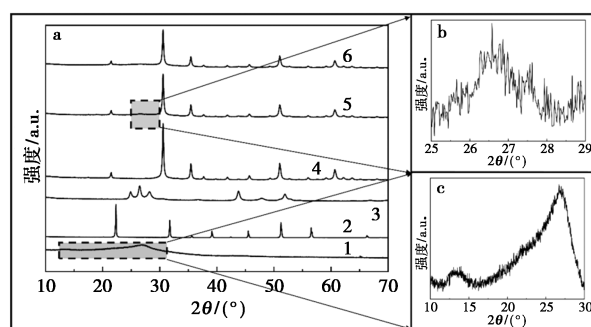
1.4 催化剂的活性评价

通过光降解质量浓度为 10 mg/L 的苯酚评价催化剂的光催化活性。称取 50 mg 光催化剂分散于 100 mL 苯酚溶液中,超声后将混合物在黑暗环境中保持 30 min 以达到吸附平衡。接着打开带有滤光片($\lambda \geq 400$ nm)的 300 W 氙灯作为可见光源,光源距离液面约 20 cm。每隔 20 min 取样约 3 mL,经离心后由 UV-1800 紫外-可见分光光度计在 270 nm 测量溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

制备样品的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,所制备的三维 g-C₃N₄ 与体相 g-C₃N₄ 的特征峰保持一致,在 13.1° 和 27.0° 处有 2 个衍射峰,对应 g-C₃N₄ 的 (100) 晶面和 (002) 晶面,分别归因于连续三嗪环骨架在平面内的重复单元和间距约为 0.32 nm 的共轭芳香结构的叠加^[19]。较宽和较弱的衍射峰表明三维 g-C₃N₄ 中三嗪环结构的层间周期性相关长度较短。CdS 在 2θ 位于 24.8、26.5、28.2、43.8、47.9、51.9° 处的衍射峰与六方相的硫镉矿 CdS 的 (100)、(002)、(101)、(110)、(103) 和 (112) 晶面有关(JCPDS No.41-1049)^[20]。CdS 的衍射峰清晰,没有其他杂峰存在,说明制备的 CdS 纯度较高、晶型较好。同样,In(OH)₃ 在 2θ 位于 22.3、31.7、35.6、39.1、42.5、45.5、51.2、56.5° 和 66.3° 处的衍射峰分别对应于纯体心立方相 In(OH)₃ 的 (200)、(220)、(013)、(222)、(321)、(400)、(420)、(422) 和 (440) 晶面(JCPDS No.85-1338),In(OH)₃ 具有较高的纯度和结晶度^[21]。当 In(OH)₃ 经过煅烧后形成 In₂O₃,衍射角 2θ 在 21.5、30.6、35.5、37.7、41.9、45.8、51.0、56.0、60.7° 处的特征峰与体心立方结构 In₂O₃(JCPDS No.06-0416) 的 (211)、(222)、(400)、(411)、(332)、(431)、(440)、(611) 和 (622) 晶面有关^[22],在 In₂O₃ 谱图中没有发现 In(OH)₃ 的衍射峰,说明制备的 In₂O₃ 样品较纯。当 CdS 和 In₂O₃ 复合后,其特征峰位置和峰型与 In₂O₃ 保持一致,说明 In₂O₃ 在水热前后结构保持不变,在衍射角 25~30° 处的局部放大图中可以看出,在 27° 左右的微弱峰表明 CdS 的成功掺杂,但由于其含量较低,其特征峰并不明显。同样,在 CdInCN 的谱图中,主要显示的也是 In₂O₃ 的特征峰,三维 g-C₃N₄ 和 CdS 的质量分数均较低,特征峰并不明显。



1—g-C₃N₄; 2—In(OH)₃; 3—CdS; 4—In₂O₃;
5—CdS/In₂O₃; 6—CdInCN

图 1 样品的 XRD 谱图及其局部放大图

2.2 SEM 和 TEM 分析

光催化剂样品的 SEM 和 TEM 照片如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出,g-C₃N₄ 为具有丰富孔洞的三维结构。丰富的孔洞结构为 CdS/In₂O₃ 的复合提供了良好的载体,有利于电子的传输和捕获,进

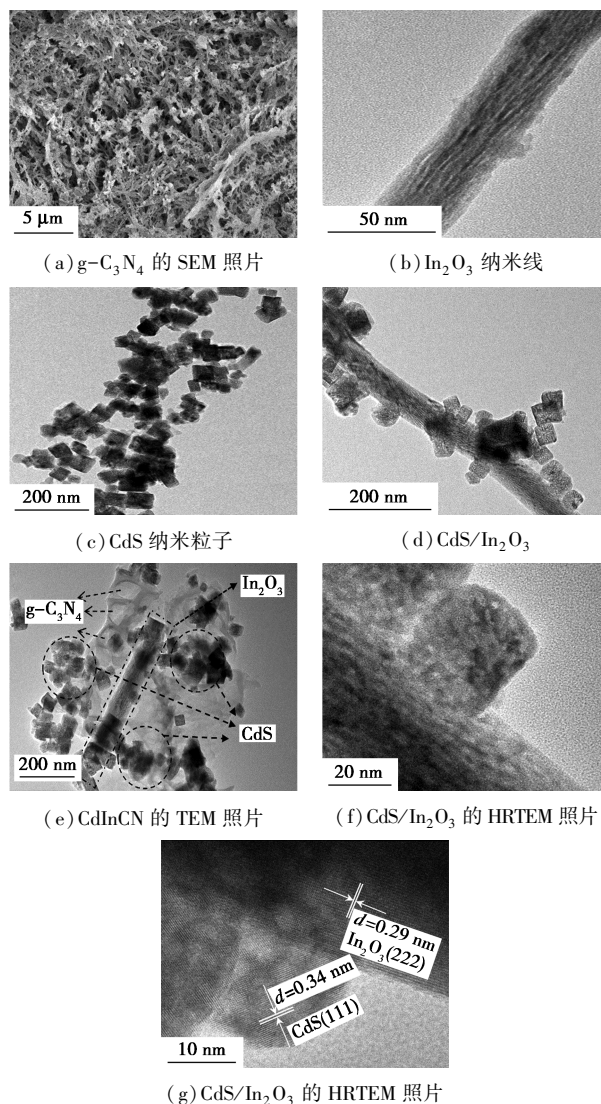


图 2 光催化剂样品的 SEM 和 TEM 照片

而可构建具有较高电子转移效率的复合光催化剂。同时,具有纳米结构的孔道本身就具有较高的吸附性能,不仅可以实现有机物的吸附,还能提供更多的活性位点,提高光催化效率,实现吸附-光催化协同作用。从图 2(b)中可以看出,In₂O₃ 为纳米线结构,其直径约 40 nm 左右,长度约几 μm,纳米线的结构可以负载较多的纳米粒子并且保持 In₂O₃ 的暴露。从图 2(c)中可以看出,CdS 为立方结构,大小约为 10 nm 左右。从图 2(d)中可以看出,CdS 粒子均匀修饰在 In₂O₃ 纳米线的表面。从图 2(f)和图 2(g)中可以清晰看到 $d=0.29$ nm 和 $d=0.34$ nm 的晶格条纹,分别为 In₂O₃ 的(222)晶面^[23]和 CdS 的(111)晶面^[24],CdS 与 In₂O₃ 形成紧密的接触,为良好的电子转移提供了重要条件。从图 2(e)中可以清晰地看到三维 g-C₃N₄ 的多孔结构、CdS 纳米粒子和 In₂O₃ 纳米线等结构清晰,说明 0D/1D/3D 结构的 CdInCN 复合物成功制备。

2.3 XPS 分析

CdInCN 样品的 XPS 谱图如图 3 所示。从图 3(a)

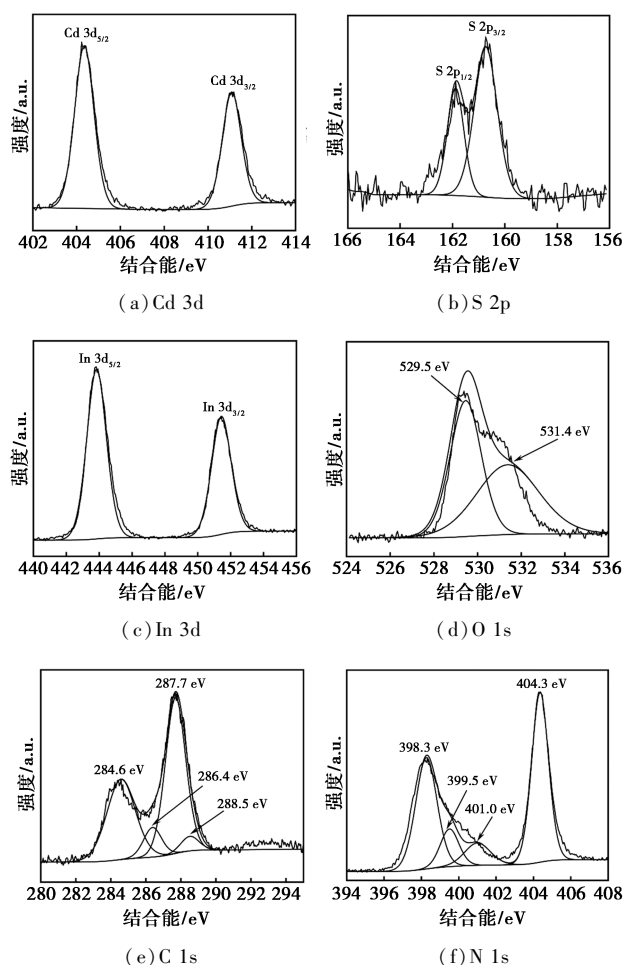
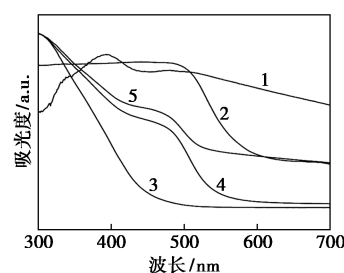


图 3 CdInCN 的 XPS 谱图

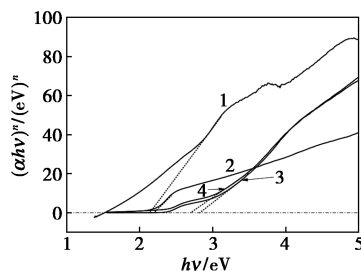
中可以看出,结合能分别位于 404.4 eV 和 411.1 eV 的特征峰分别对应 Cd 3d_{3/2} 和 Cd 3d_{5/2},说明 Cd 元素以 Cd²⁺ 的价态存在^[25]。从图 3(b)中可以看出,结合能位于 161.8 eV 和 160.7 eV 处的特征峰分别对应 S 2p_{1/2} 和 S 2p_{3/2},证明 S 元素以 S²⁻ 的形式存在^[25]。同时,XPS 的分析结果也说明 CdS 的存在。从图 3(c)中可以看出,结合能分别位于 451.5 eV 和 443.9 eV 的特征峰归属于 In 3d_{3/2} 和 In 3d_{5/2}^[26],表明 In 的价态为+3。同时,从图 3(d)中可以看出,531.4 eV 和 529.5 eV 的 2 个特征峰分别与样品表面游离的 H₂O 和 In—O 键有关。从图 3(e)和图 3(f)中可以看出,C 1s 谱图中结合能 288.5、287.7、286.4 eV 和 284.6 eV 的特征峰分别与 O—C=O 键、sp² 杂化的 N—C=N、C—N、C—C 键有关^[27]。而 N 1s 谱图中结合能在 398.3、399.5 eV 和 401.0 eV 处的特征峰分别与三嗪环结构中 C—N=C 键、N—(C)₃ 键、N—H 键有关,而 404.3 eV 处的明显特征峰则属于 C=N 结构的 π 键^[27]。综合以上分析结果,说明样品中 CdS、In₂O₃ 和 g-C₃N₄ 等化合物以及各自元素价态的存在。

2.4 UV-Vis DRS 分析

g-C₃N₄、CdS、In₂O₃、CdS/In₂O₃ 和 CdInCN 的紫外-可见漫反射光谱图如图 4(a) 所示。从图 4(a)中可以看出,g-C₃N₄ 在大于 450 nm 的可见光区表现出显著的吸收能力,这是因为多孔 g-C₃N₄ 形成的互连网状结构使入射光产生多重反射^[28]。



(a) 紫外-可见漫反射光谱



(b) 禁带宽度

1—g-C₃N₄; 2—CdS; 3—In₂O₃; 4—CdS/In₂O₃; 5—CdInCN

图 4 样品的紫外-可见漫反射光谱图及禁带宽度

g-C₃N₄ 的高效可见光吸收效率为其良好的可见光催化活性提供了重要前提。而 CdS 的吸收光谱也显示其有良好的可见光吸收特性。当 CdS 与具有部分可见光吸收特性的 In₂O₃ 复合后,大大扩展了 In₂O₃ 的可见光吸收范围。因此,CdS 不仅与 In₂O₃ 形成异质结,加速光生载流子的分离,还是提高光吸收性能的重要组成。同样,g-C₃N₄ 引入而构建的三元组分 CdInCN 则表现出极高的可见光响应性能。

根据公式 $E_g = (\alpha h\nu)^{1/2}$ 计算出 g-C₃N₄、CdS、In₂O₃ 和 CdInCN 的禁带宽度如图 4(b) 所示。从图 4(b) 中可以看出,CdS 和 In₂O₃ 的禁带宽度分别为 2.2 eV 和 2.8 eV。值得注意的是,g-C₃N₄ 的禁带宽度一般为 2.7 eV 左右^[27],而制备的三维 g-C₃N₄ 的禁带宽度仅为 2.1 eV 左右,通过制备方法的改进实现了三维结构 g-C₃N₄ 的带隙调控,这为三维 g-C₃N₄ 的良好可见光吸收特性提供了可能。通过与 CdS 和 g-C₃N₄ 的复合,In₂O₃ 的禁带宽度稍有降低,说明 CdInCN 具有良好的可见光吸收性能。

2.5 光催化活性评价

100 mg 光催化剂在可见光照射下对 10 mg/L 苯酚溶液的光降解效果如图 5(a) 所示。从图 5(a) 中可以看出,当体系中不加入任何催化剂时,苯酚的浓度几乎不发生变化,说明苯酚在光照下十分稳定,没有发生自降解。加入 g-C₃N₄ 进行暗反应 30 min 后,由于 g-C₃N₄ 具有丰富的孔道结构,吸附了部分苯酚使得其初始质量浓度有所下降;同时 g-C₃N₄

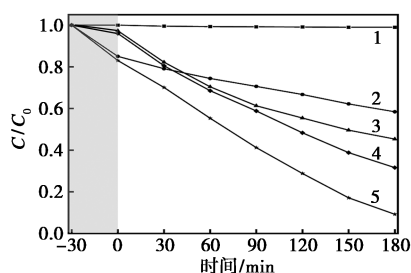
具有一定的光催化活性,180 min 可降解约 40% 的苯酚。当体系中加入纯 CdS 时,在可见光照射下可降解约 50% 的苯酚。由于 g-C₃N₄ 和 CdS 均为单一组分,电子转移效率较低,其光催化活性较低。当 CdS 和 In₂O₃ 复合后,由于形成异质结结构,加大了电子-空穴的分离效率,在 180 min 内可降解约 60% 的苯酚,大大提升了单一光催化剂的活性。而 CdS、In₂O₃ 和 g-C₃N₄ 三元组分复合后,形成 0D/1D/3D 结构的三元复合物,在 180 min 内可降解 90% 的苯酚,光催化活性大大提升,这主要是由于三元结构的复合物强化了电荷迁移效率,实现了电子的定向分离,同时 g-C₃N₄ 丰富的孔道,不仅为 0D/1D 的 CdS/In₂O₃ 提供了载体,其本身也兼有吸附和光催化的双重作用,在吸附-光催化协同作用下,对苯酚的降解效率较一元和二元催化剂大大提高。

利用准一级反应模型进一步研究光催化降解苯酚的动力学特性。根据准一级动力学方程 $-\ln(C/C_0) = kt$ 得到 $-\ln(C/C_0)$ 随反应时间的变化规律。方程中 k 是一级动力学常数, t 是反应时间, C_0 是起始浓度, C 是反应时间为 t 时刻对应的浓度。动力学拟合结果如图 5(b) 所示,其中 CdInCN 的动力学常数为 0.0120 min⁻¹,分别为 CdS 的 2.9 倍、g-C₃N₄ 的 6 倍、CdS/In₂O₃ 的 1.9 倍。

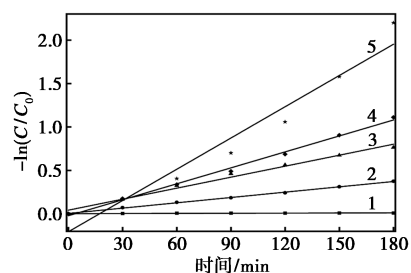
将光催化降解苯酚后收集到的 CdInCN 经离心、洗涤后于 120℃ 下活化 2 h 后进行光催化剂的稳定性测试,苯酚的降解率随反应次数的关系如表 1 所示。由表 1 可知,光催化剂经 6 次使用后,仍保持较高的降解率,表明 CdInCN 光催化剂具有良好的稳定性,可多次和长期使用。

表 1 CdInCN 光催化剂的经多次使用的降解率

使用次数	1	2	3	4	5	6
降解率/%	90.8	90.5	90.2	89.2	88.6	85.4



(a) 样品对苯酚的降解曲线



(b) 拟合动力学曲线

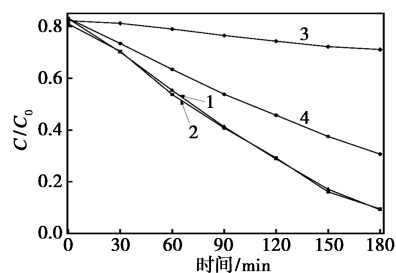
1—无催化剂;2—g-C₃N₄;3—CdS;4—CdS/In₂O₃;5—CdInCN

图 5 样品对苯酚的降解曲线及拟合动力学曲线

2.6 自由基猝灭实验

为了进一步确定光催化还原体系活性物种并讨论光催化还原机理,进行了自由基猝灭实验。在光催化降解苯酚实验中,分别加入异丙醇(IPA)、三乙醇胺(TEA)和对苯醌(BQ)作为羟基(\cdot OH)、空穴(h^+)和超氧自由基(\cdot O₂⁻)的猝灭剂,其结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,当体系中加入 IPA 后,苯酚的降解曲线几乎没有发生变化,表明 IPA 的加入,体系中羟基被消耗,但却没有影响苯酚的降解效果,说明羟基并非光催化降解过程的活性物种。而当体系中加入一定量的 TEA,苯酚的降解效率受到

一定影响,这主要是因为 TEA 的加入消耗了一定的空穴,说明空穴在苯酚的降解过程中有着一定的作用。当体系中加入一定量的 BQ 时,苯酚的降解受到抑制,主要是由于 BQ 的加入消耗了体系的超氧自由基,说明超氧自由基在苯酚的降解过程中起着主要作用,是该降解过程的主要活性物种。



1—无猝灭剂;2—IPA;3—BQ;4—TEA

图 6 加入不同猝灭剂后 CdInCN 对苯酚的降解曲线

2.7 机理分析与讨论

CdInCN 光催化降解苯酚反应过程可能的电子迁移路径如图 7 所示。经可见光照射后, In_2O_3 的电子被激发而迁移至导带上, 由于 CdS 的桥接作用, 电子会从 In_2O_3 的导带迁移至位置更负的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带上。同样在可见光的照射下, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带富集的大量电子会激发迁移至其导带上而形成大量积累, 这些电子具有较强的活性, 从而在体系中产生具有较高活性的超氧自由基而将苯酚降解。另一方面, 在 In_2O_3 的 VB 上会形成空穴的富集, 空穴可直接将苯酚降解。在整个载流子迁移的过程中, 具有零维结构的 CdS 起到很好的桥接作用, 为电子的高效定向迁移提供了可能, 从而使得 In_2O_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形成 Z 型异质结结构。此外, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 丰富的孔道结构为苯酚的高效降解提供了较多的活性位点。

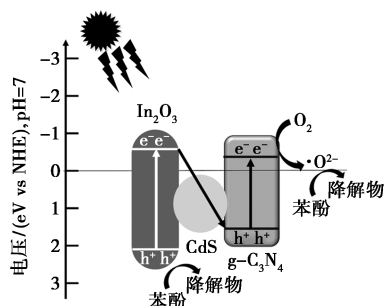


图 7 CdInCN 光催化降解苯酚的反应机理图

3 结论

(1) 采用水热法制备具有 0D/1D/3D 结构的

$\text{CdS}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 三元复合物 CdInCN。

(2) 可见光照射下, 三元复合物 CdInCN 可在 180 min 内降解约 90% 的苯酚, 降解效率约为 CdS 的 2.9 倍、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 6 倍。超氧自由基和空穴是该光催化反应的主要活性物种。

(3) In_2O_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形成 Z 型异质结, CdS 作为桥接作用加速了光生载流子的迁移速率, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的三维空间和网状互连结构为电子和空穴的提供了三维传输空间, 增加了载流子的寿命, 使得三元复合物的光催化性能大幅度提升。

参考文献

- [1] Yu C Q, Huang X, Chen H, *et al.* Managing nitrogen to restore water quality in China [J]. *Nature*, 2019, 567 (7749): 516-520.
- [2] Lu F, Astruc D. Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 408: 213180.
- [3] 侯博, 张万智, 韩永辉, 等. 水体中酚类化合物测定方法的研究进展 [J]. *化学试剂*, 2019, 41 (8): 802-806.
- [4] Calace N, Nardi E, Petronio B M, *et al.* Adsorption of phenols by papermill sludges [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118 (3): 315-319.
- [5] Yang X Y, Wang B J, Luo H Q, *et al.* Efficient recovery of phenol from coal tar processing wastewater with tributylphosphane/diethyl carbonate/cyclohexane; Extraction cycle and mechanism study [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, 157: 104-113.
- [6] Sada Khan A, Ibrahim T, Akbar N, *et al.* Application of protic ammonium-based ionic liquids with carboxylate anions for phenol extraction from aqueous solution and their cytotoxicity on human cells [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 342: 117447.
- [7] Saleh T A, Adio S O, Asif M, *et al.* Statistical analysis of phenols adsorption on diethylenetriamine-modified activated carbon [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 182: 960-968.
- [8] Feng D D, Guo D W, Zhang Y, *et al.* Functionalized construction of biochar with hierarchical pore structures and surface O-/N-containing groups for phenol adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 127707.
- [9] Mandal A, Das S K. Phenol adsorption from wastewater using clarified sludge from basic oxygen furnace [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(4): 103259.
- [10] Raza W, Lee J, Raza N, *et al.* Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 71: 1-18.
- [11] Zhao L, Xiao D L, Liu Y, *et al.* Biochar as simultaneous shelter, adsorbent, pH buffer, and substrate of *Pseudomonas citronellolis* to promote biodegradation of high concentrations of phenol in wastewater [J]. *Water Research*, 2020, 172: 115494.
- [12] Shen H D, Fu F, Xue W W, *et al.* In situ fabrication of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}$ homojunction photocatalyst for simultaneous

- photocatalytic phenol degradation and Cr(VI) reduction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 599: 741–751.
- [13] Vaiano V, Matarangolo M, Murcia J J, *et al.* Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 197–206.
- [14] Kusiak-Nejman E, Wojnarowicz J, Morawski A W, *et al.* Size-dependent effects of ZnO nanoparticles on the photocatalytic degradation of phenol in a water solution [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541: 148416.
- [15] Liu S, Li X L, Li Q M, *et al.* Kapok fiber modified carbon nitride photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(12): 5530–5540.
- [16] Wang X Q, Wang F, Bo C, *et al.* Promotion of phenol photodecomposition and the corresponding decomposition mechanism over g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 453: 320–329.
- [17] Chen L Y, Zhang W D. In₂O₃/g-C₃N₄ composite photocatalysts with enhanced visible light driven activity [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 301: 428–435.
- [18] Uddin A, Rauf A, Wu T, *et al.* In₂O₃/oxygen doped g-C₃N₄ towards photocatalytic BPA degradation; Balance of oxygen between metal oxides and doped g-C₃N₄ [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 602: 261–273.
- [19] 程宏飞, 赵炳新, 张蒙, 等. 改性高岭石/g-C₃N₄ 复合材料光催化性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1367–1376.
- [20] 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.
- [21] Wang J C, Zhang F, Wang Y J, *et al.* Preparation of In(OH)₃ and In₂O₃ nanorods through a novel hydrothermal method and the effect of Sn dopant on crystal structures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(8): 2882–2889.
- [22] Zhai X Y, Chen Y J, Ma Y Q, *et al.* A new strategy of binary-size particles model for fabricating fine grain, high density and low resistivity ITO target [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13660–13668.
- [23] Su Z J, Wang Y, Zhang Y B, *et al.* A novel method for synchronous separation of In/Sn from waste indium tin oxide (ITO) target; In-situ regeneration of nano-ITO powder [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 310: 123104.
- [24] Tai Z G, Sun G T, Wang T, *et al.* Defected tungsten disulfide decorated CdS nanorods with covalent heterointerfaces for boosted photocatalytic H₂ generation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628: 252–260.
- [25] Zhang J F, Zhang Z Q, Zhu W H, *et al.* Boosted photocatalytic degradation of Rhodamine B pollutants with Z-scheme CdS/AgBr-rGO nanocomposite [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 502: 144275.
- [26] Xu H, Chen S C, Wang K, *et al.* Enhancing the PEC water splitting performance of In₂O₃ nanorods by a wet chemical reduction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(90): 38219–38228.
- [27] Zhou J, Cai W Y, Ding J, *et al.* OD/1D Z-scheme g-C₃N₄ quantum dot/WO₃ composite for efficient Cr(VI) photoreduction under visible light [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105292.
- [28] Tang J L, Wang J J, Tang L, *et al.* Preparation of floating porous g-C₃N₄ photocatalyst via a facile one-pot method for efficient photocatalytic elimination of tetracycline under visible light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132669. ■
-
- (上接第 124 页)
- [6] Li Y, Du L, Li F, *et al.* Intelligent nanotransducer for deep-tumor hypoxia modulation and enhanced dual-photosensitizer photodynamic therapy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(13): 14944–14952.
- [7] 崔小虎, 闫平, 胡向阳, 等. 稀土上转换纳米材料在潜指纹显现中的应用 [J]. *中国人民公安大学学报(自然科学版)*, 2023, 29(2): 23–31.
- [8] Zhou D, Wang N, Ding N, *et al.* Flexible double narrowband near-infrared photodetector based on PMMA/core-shell upconversion nanoparticle composites [J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(2): 211–217.
- [9] Naher H S, Al-Turaihi B A H, Mohammed S H, *et al.* Upconversion nanoparticles (UCNPs): Synthesis methods, imaging and cancer therapy [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2023, 80: 104175.
- [10] 石峰, 王肖, 刘苗. β-NaYF₄:Yb, X% Ho 材料的制备及发光性能研究 [J]. *广东化工*, 2021, 48(2): 28–29, 37.
- [11] 向发椿. NaYF₄ 基上转换纳米材料的制备及在有机磷检测中的应用研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2021.
- [12] Gu M, Li W, Jiang L, *et al.* Recent progress of rare earth doped hydroxyapatite nanoparticles; Luminescence properties, synthesis and biomedical applications [J]. *Acta Biomaterialia*, 2022, 148: 22–43.
- [13] 田月星, 刘松涛, 王建勋, 等. 稀土掺杂 NaYF₄ 纳米颗粒的控制合成及上转换发光性质研究 [J]. *内蒙古师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 50(2): 111–117, 126.
- [14] 苏玉仙. NaYF₄ 基稀土上转换发光材料的设计及其在光动力治疗、光催化降解、分子开关中的应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- [15] Bulmahn J C, Kuzmin A N, Parker C, *et al.* Upconversion nanoparticles as imaging agents for dental caries [J]. *Chemical & Biomedical Imaging*, 2023, 1(6): 566–574.
- [16] 宋海宁. 稀土掺杂上转换纳米材料 NaYF₄:Yb, Er@NaYF₄ 的传感应用 [D]. 济南: 山东大学, 2021. ■