

米粒状 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 的静电纺丝法制备及其光催化性能

Structural and photocatalytic properties of rice granular $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ fabricated by electrospinning

张钦库, 胡大伟, 闫翻辽, 左安志, 赵 强
(榆林学院 建筑工程学院, 陕西 榆林 719000;)
ZHANG Qin-ku, HU Da-wei, YAN Fan-liao,
ZUO An-zhi, ZHAO Qiang
(School of Civil Engineering, Yulin University,
Yulin 719000, Shaanxi, China)

摘要: 以硝酸铟和硝酸钙为原料、聚乙烯吡咯烷酮为模板、乙醇为溶剂, 采用静电纺丝法成功制备米粒状 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDS)、透射电子显微镜 (TEM)、紫外可见漫反射光谱 (UV-vis DRS) 和 N_2 吸附-脱附曲线对制备的样品进行表征。探讨溶液的 pH 值和亚甲基蓝 (MB) 起始浓度对 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 光催化活性的影响。结果表明: $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合物由正交相 CaIn_2O_4 和立方相 In_2O_3 组成, 粒径约为 (650 ± 140) nm, 禁带宽度为 3.48 eV, 比表面积为 $17.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。模拟太阳光照射 120 min, 对 MB 的降解率达 92%, 其降解过程服从一级动力学模型, 且具有良好的循环使用稳定性。 CaIn_2O_4 与 In_2O_3 的耦合使得光催化剂的光生载流子得到有效分离, 从而具备优良的光催化活性。

关键词: $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$; 光催化; 降解; MB; 模拟太阳光

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000705

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)11-0025-07

Abstract: The rice granular $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ was successfully synthesized *via* the electrospinning method using calcium nitrate and indium nitrate as the raw materials, polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) as a template and ethanol as a solvent. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy spectrum analysis (EDS), transmission electron microscopy (TEM), UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS) and N_2 adsorption-desorption isotherm. The effect of pH value and the initial concentration of methylene blue (MB) on the photocatalytic performance of $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ was discussed. The results show that the composites consist of orthorhombic CaIn_2O_4 and cubic In_2O_3 , with particle size of (650 ± 140) nm, energy gap of 3.48 eV and specific surface area of $17.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The degradation rate of MB reaches 92% when it is irradiated by simulated sunlight for 120 min and the photocatalysis degradation process fits the first-order kinetic model. Meanwhile, $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ has an excellent reusability and stability. The coupling of CaIn_2O_4 and In_2O_3 enables the photogenerated carriers to be effectively separated and therefore produces $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ composites with excellent photocatalytic performance.

Key words: $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$; photocatalysis; degradation; MB; simulated sunlight

随着经济的飞速发展, 人们对环境质量的要求越来越高, 如何控制及修复环境污染问题成为研究者们关注的一个热点问题。半导体光催化氧化技术以成本低、效率高和无二次污染的优势得到快速发展。金属氧化物^[1-2]、硫化物^[3-4]、三元金属盐^[5-7]、四元金属盐^[8]

及复合物^[9-10]是半导体光催化技术的主要光催化材料。铟基氧化物具有优良的透光性和导电性, 被广泛应用于电子、玻璃、医疗、光催化等领域。 $[\text{InO}_6]$ 八面体共边连接形成五角棱柱隧道结构的正交相 CaIn_2O_4 是铟基化合物中的一员。目前, 合成 CaIn_2O_4 的方法

有高温固相反应法^[11-12]、溶胶-凝胶自蔓延燃烧法^[13-14]、化学共沉淀法^[15]及超声波雾化热解法^[16]等。鲜见静电纺丝法制备 CaIn_2O_4 相关的报道。静电纺丝法是简单易行的制备纳米材料的方法,具有设备简单、容易操作、产量高及最有可能实现工业化生产的特点。半导体复合是有效提高光催化材料活性的方式之一。纳米 In_2O_3 作为窄带隙(2.8 eV) n 型半导体,已成功与 TiO_2 ^[17], ZnO ^[18], In_2TiO_5 ^[19], CaIn_2O_4 ^[11,15] 等复合,使得光生电子与空穴的复合概率明显降低,复合后材料的光催化活性得到显著增强。Chang 等^[11]采用高温固相反应法原位制备出核壳结构 $\text{In}_2\text{O}_3 @ \text{CaIn}_2\text{O}_4$ 光催化剂,并将其应用于 MB 的光催化降解及杀菌、生物相容性实验。戈磊等^[15]采用化学沉淀法原位合成 In_2O_3 - CaIn_2O_4 光催化剂,并以 MB 为降解目标物评价了其光催化活性。结果表明, In_2O_3 与 CaIn_2O_4 形成复合半导体结构有利于光生电子与空穴的分离,从而提高催化剂的光催化活性。

本工作采用静电纺丝法成功合成米粒状 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂,以 MB 为降解目标物,研究 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 的光催化性能、光催化反应动力学及溶液 pH 值对其光催化活性的影响。

1 实验材料与方法

1.1 合成方法

4.6 g PVP-K30 溶解于 16 mL 无水乙醇中,在室温下密闭磁力搅拌 3 h,得到溶液 A;在锥形瓶中加入 0.03 mol $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 0.015 mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.4 mL 去离子水和 13 mL 溶液 A,然后密闭磁力搅拌 4 h,得到无色透明的 $\text{In}(\text{NO}_3)_3/\text{PVP}/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 前驱体溶液。

静电纺丝装置由高压电源,蠕动泵和铝箔接收设施组成。纺丝电压为 25 kV,泰勒锥尖端到铝箔的距离为 18 cm,纺丝速率为 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$,纺丝针头的内径为 0.5 mm,针头与水平面为 30° 夹角。纺丝结束后,将前驱体纤维毡置于 60°C 的真空干燥箱内干燥。然后,用镊子将纤维毡与铝箔分离,纤维毡于 1000°C 箱式马弗炉中煅烧 1 h,升温速率为 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。自然冷却后,得到米粒状 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合物。纺丝过程在室温下进行。

1.2 测试及表征

利用 XRD-6100 型射线衍射仪测试样品的晶体结构,工作电压和电流分别为 40 kV 和 15 mA,扫描速率为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;采用 VEGA3 和 LYRA3 扫描电子显微镜表征样品的形貌,加速电压为 20 kV;采用工

作电压为 20 kV 的 X 射线能谱仪检测样品的元素组成;采用 JEM-1011 型透射电子显微镜观测样品的微观形貌;采用装积积分球的 TU-1901 型双光束紫外可见漫反射分光光度仪测定样品的紫外-可见吸收光谱;采用 JK-BK122W 型静态氮吸附仪测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线,通过 BET 方法计算样品的比表面积及孔径分布;利用 Delsa Nano C 粒度仪进行样品的宽度分布分析。

1.3 光催化性能评价

采用自制的光催化反应器进行光催化实验。光催化反应器由光源(氙灯,150 W)、石英试管(距离光源 10 cm)、冷阱、通气管等构成。将 0.1 g 光催化剂和 50 mL MB ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液加入石英反应管中,同时,将通气管插入石英管底部,通入空气($0.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)维持催化剂悬浮于 MB 溶液中。在无光照条件下 30 min,然后开启光源,每隔 30 min 吸取 3.5 mL 悬浮液,经高速离心机离心后,取上清液测定溶液的吸光度(664 nm),并根据吸光度变化进行光催化性能评价。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 为 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合物使用前后的 XRD 谱图。可知,两者在 18.20° (120), 18.35° (200), 24.23° (220), 31.66° (040), 31.99° (320), 33.40° (121), 37.98° (131), 40.58° (420), 43.64° (141), 47.09° (401), 47.70° (510), 56.55° (360), 57.91° (170) 和 67.14° (621) 处出现明显的衍射峰,与正交晶系化合物 CaIn_2O_4 (PDF No. 17-0643, $a = 0.965 \text{ nm}$, $b = 1.13 \text{ nm}$, $c = 0.321 \text{ nm}$)^[15] 的衍射峰一致。同时,在 21.49° (211), 30.58° (222), 35.46° (400), 51.03° (440) 和 60.67° (622) 处出现立方晶系化合物 In_2O_3 (PDF

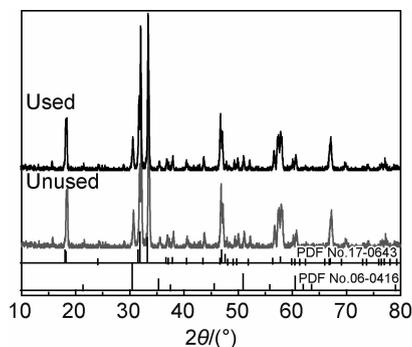


图 1 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ samples

No. 06-0416, $a=b=c=10.118\text{ nm}$)^[20] 的特征衍射峰。表明 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合物含有正交相 CaIn_2O_4 和立方相 In_2O_3 。使用前后衍射峰并无明显变化,说明 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合物具有良好的循环使用稳定性。采用 RIR 方法计算得到样品中 In_2O_3 的相对质量分数为 28.7%^[21]。

2.2 SEM, TEM 及 EDS 分析

图 2 为样品的 SEM 图,宽度分布直方图和 TEM 图。采用扫描电子显微镜观测样品微观形貌,如图 2(a),(b)所示,可以看出,700 °C 焙烧后样品呈纳米带状,而经 1000 °C 焙烧后形貌发生了改变,变为米

粒状,其粒径宽度分布为 $(650 \pm 140)\text{ nm}$ (图 2(c)),且有轻微的团聚现象。为了更清晰地观测样品的微观形貌,采用透射电子显微镜对样品进行测试,TEM 图如图 2(d)~(f)所示。可知,TEM 与 SEM 的结果一致。经 700 °C 和 1000 °C 焙烧的样品均由微小的纳米颗粒组成。经低温焙烧后,纳米颗粒精细且彼此之间的连接较为紧密,故采用扫描电子显微镜观测其呈纳米带状,该现象与 Guo 等^[22] 和 Yang 等^[23] 的研究结果一致。经高温焙烧后, $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 的纳米颗粒粒径变大,彼此之间的间距增大,故采用扫描电子显微镜观测其呈米粒状。

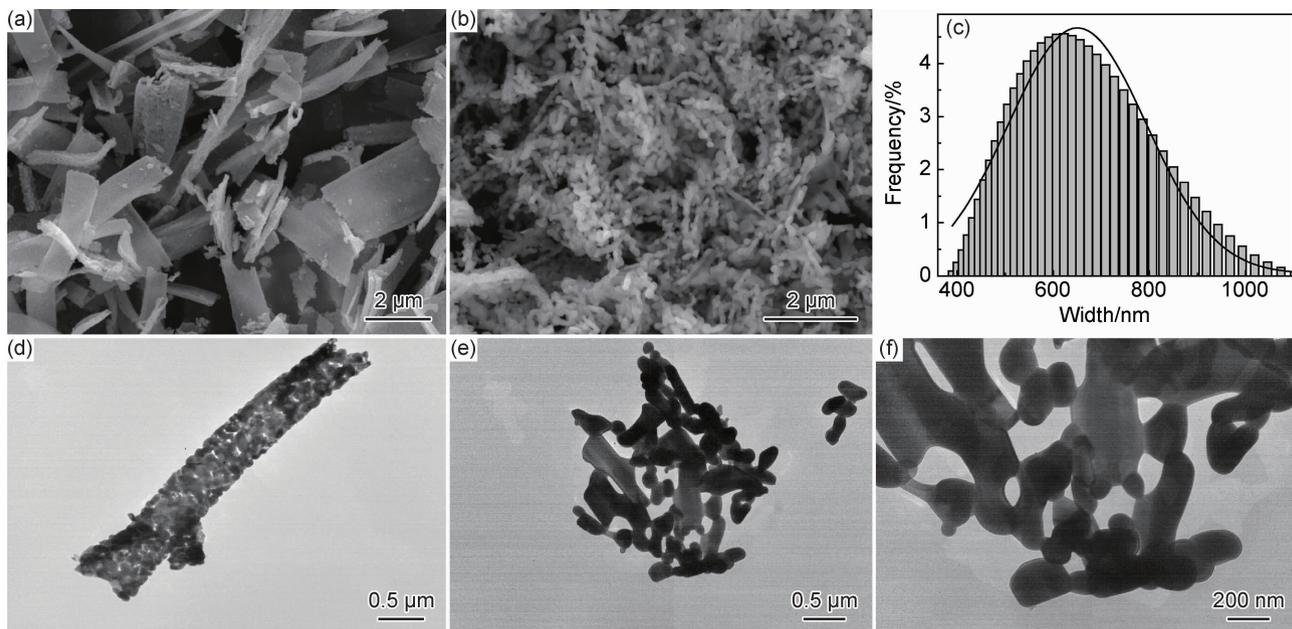


图 2 样品的 SEM 图,宽度分布直方图和 TEM 图

(a)SEM 图,700 °C;(b)SEM 图,1000 °C;(c)1000 °C 的宽度分布直方图;(d)TEM 图,700 °C;(e)~(f)TEM 图,1000 °C

Fig. 2 SEM images,width histogram and TEM images of the samples

(a)SEM image, 700 °C;(b)SEM image, 1000 °C;(c)width histogram (1000 °C);(d)TEM image,700 °C;(e)-(f)TEM images, 1000 °C

图 3 为 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂组成元素的 EDS 图。由图 3(a),(c)~(e)可知, $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂中的 O,Ca,In 元素的分布状态与纳米颗粒轮廓一致,且各元素呈均匀分布。从图 3(b)可知, $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂中存在 O,Ca,In 三种元素。同时,计算得到 Ca,In 的原子比为 6.43 : 13.72。

2.3 UV-vis DRS 分析

光催化剂的光吸收性能是决定其光催化活性的主要因素之一。采用 UV-vis DRS 光谱对 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂进行测试,如图 4 所示。由图 4(a)可知, $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 的吸收边约为 356 nm。根据 Kubelka-Munk 理论计算光催化剂的禁带宽度 (E_g), $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$,其中, α 为半导体的光吸收系数, $h\nu$

为入射光子能量, A 为能量常数, n 为指数, $n=0.5$ 。由图 4(b)可估算 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂的禁带宽度为 3.48 eV,小于 Dali 等采用高温固相法制备的 CaIn_2O_4 禁带宽度(3.9 eV)^[24]。这是因为, CaIn_2O_4 与 In_2O_3 形成耦合结构,其禁带宽度得到降低。

2.4 BET 分析

图 5 为 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布图。由图 5(a)可知,根据 IUPAC 分类标准^[25], $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 的吸附-脱附曲线属于 IV 类型吸附-脱附等温线,具有 H4 型滞后环。这是由样品中纳米颗粒堆积形成的狭缝孔所致,表明 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂具有介孔和较少的大孔结构。由图 5(b)可看出, $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 的孔径分布呈双峰状,主要分布在 2~5 nm 和 7~100 nm 之间,且大孔的峰强

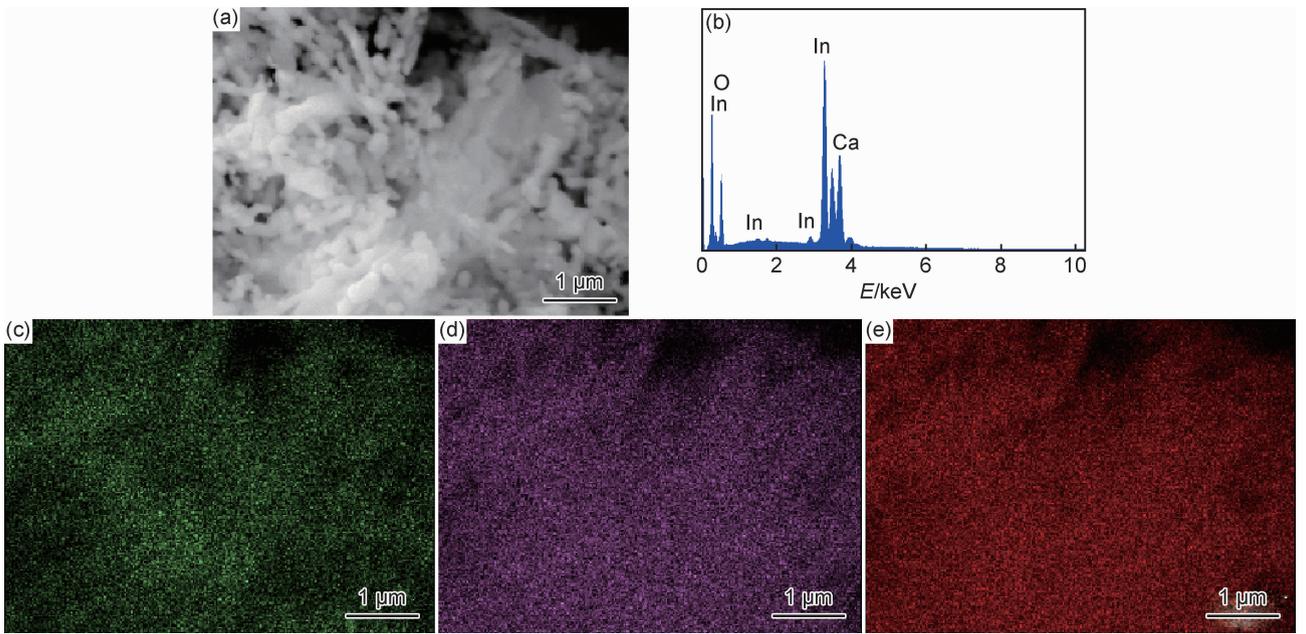


图3 样品 EDS 元素分布图 (a)原图;(b)EDS 谱图;(c)O 元素;(d)Ca 元素;(e)In 元素

Fig. 3 EDS element mappings of the samples (a)original image;(b)EDS spectrum;(c)element O;(d)element Ca;(e)element In

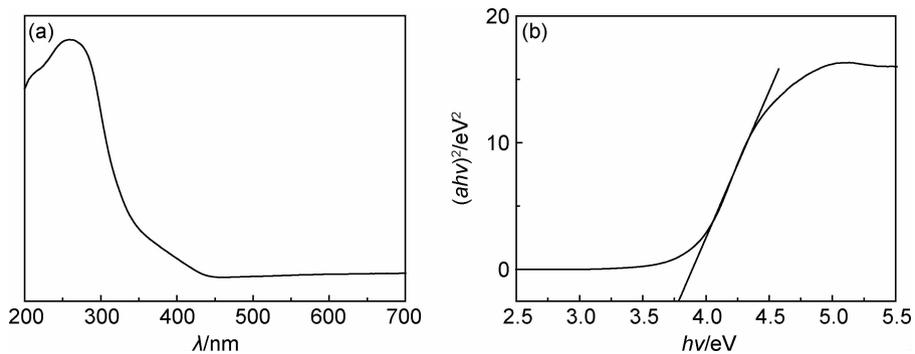


图4 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 的 UV-vis DRS 谱图(a)及 $(ah\nu)^2-h\nu$ 曲线(b)

Fig. 4 UV-vis DRS(a) of $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ and the curve of $(ah\nu)^2-h\nu$ (b)

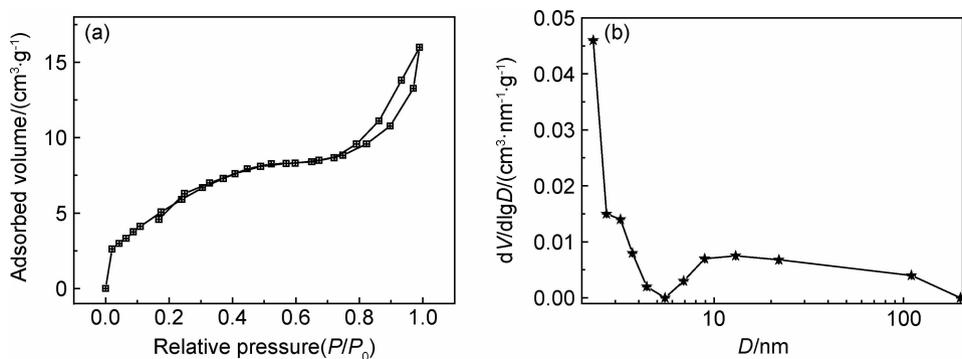


图5 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 的 N_2 吸(脱)附曲线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherm curves(a) and the pore size distribution(b) of $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$

较低。这与 N_2 吸附-脱附等温曲线的分析相互佐证, 且双峰状孔径分布的光催化剂有助于污染物质和反应产物的快速扩散。通过 BET 方法计算得到 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/$

In_2O_3 复合光催化剂的比表面积为 $17.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而 Chang 等^[11] 采用高温固相反应法制备的核壳结构 $\text{In}_2\text{O}_3@/\text{CaIn}_2\text{O}_4$ 的比表面积仅为 $0.85 \sim 1.23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.5 光催化活性评价

2.5.1 光催化降解 MB

图 6 为不同降解时间下 MB 的紫外-可见吸收光谱和 C_t/C_0-t 曲线。图 6(a) 为在模拟太阳光照射下 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂光催化降解 MB 的光谱

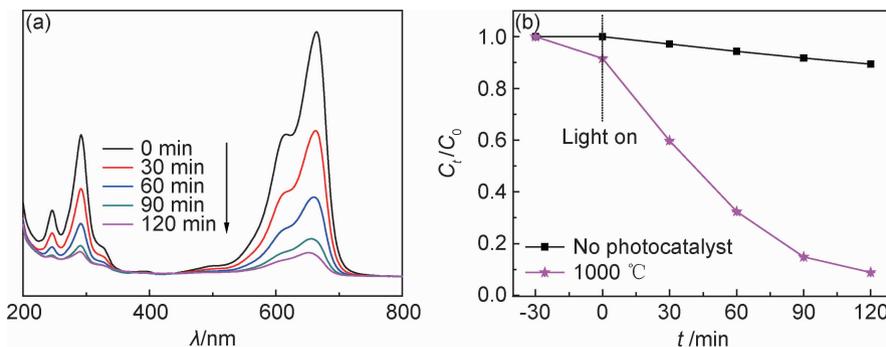


图 6 不同降解时间下 MB 的紫外-可见吸收光谱(a)和 C_t/C_0-t 曲线(b)

Fig. 6 UV-vis absorption spectra(a) of MB solution at different degradation time and the curves of C_t/C_0-t (b)

催化剂具有优良的光催化活性。

2.5.2 溶液 pH 值对光催化性能的影响

图 7 为溶液的 pH 值对 MB 光催化降解效率和 Zeta 电位的影响。由图 7(a) 可知, $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂对 MB 的光催化效果随溶液 pH 值的增大呈先降低后升高的趋势。当溶液的 pH 值不高于 9 时, $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 对 MB 的吸附能力明显高于在酸性及中性溶液中的吸附能力。这是因为, 溶液的 pH 值变化能导致半导体光催化剂界面电荷性质的变化,

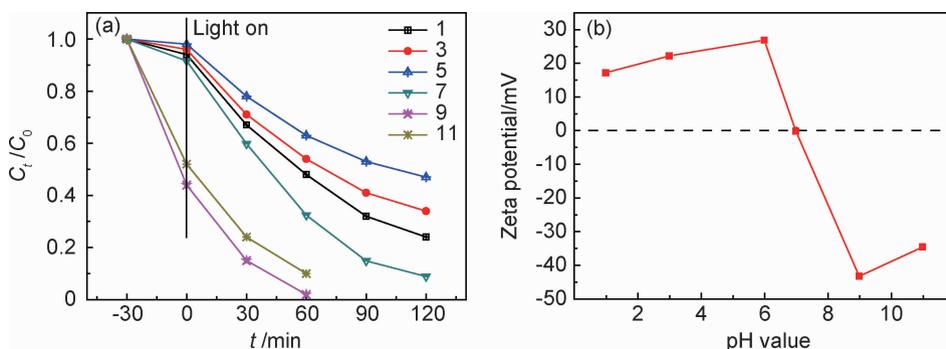


图 7 溶液的 pH 值对 MB 光催化降解效率(a)和 Zeta 电位(b)的影响

Fig. 7 Effect of pH value on the photodegradation rate(a) of MB and Zeta potential(b)

2.5.3 MB 初始浓度对光催化性能的影响

图 8 为 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 光催化剂光催化 $\ln(C_0/C_t)-t$ 关系曲线。可知, 不同初始浓度的 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 的关系均具有良好的线性相关性, 符合光催化降解一级动力学模型^[26-27], 反应动力学方程及相关参数见表 1。同时, 随着 MB 初始浓度的增加, $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 光催化反应速率逐渐降低。这是因为过高的初始浓度

变化。可知, 随着光照时间的延长, MB 在紫外光区 230~330 nm(苯环)和可见光区 664 nm(二甲氨基)处的特征峰逐渐降低, 120 min 后, MB 的降解率达到 92%。而在同样的实验条件下, MB 的自降解率仅为 11% (图 6(b))。说明制备的 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合光

从而改变纳米材料在溶液中的分散状态。采用 Delsa Nano C 粒度仪检测 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 样品在不同 pH 值条件下的 Zeta 电位, 如图 7(b) 所示。可知, $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂的零电荷点为 7, 在酸性环境中显正电性, 而在碱性环境中显负电性。库仑力使得正电性的 MB 吸附在负电性的 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 光催化剂表面形成双电子层。若双电子层产生的 Zeta 电位越大, 则斥力越大, 有利于半导体光催化材料的分散。

会导致 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 部分活性位点被 MB 覆盖, 且 MB 本身能吸收部分光, 从而导致光催化剂表面光子的数量降低^[28-29]。

2.6 重复使用稳定性分析

将 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 光催化剂循环使用, 测定其光催化活性, 图 9 为模拟太阳光下光催化降解 MB 循环实验。实验中, 采用真空系统将每次光催化反应后

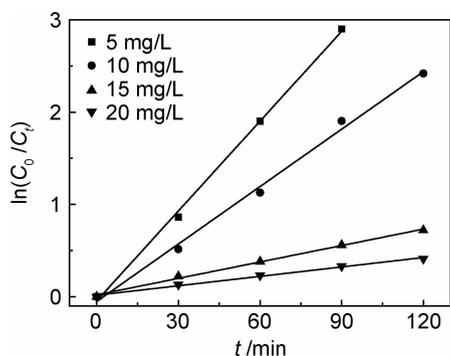
图8 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 光催化剂的 $\ln(C_0/C_t)$ - t 曲线Fig. 8 $\ln(C_0/C_t)$ - t curves of $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ photocatalyst

表1 MB 光催化降解反应动力学方程及参数

Table 1 Kinetic equations and parameters of photocatalytic degradation reaction of MB

Initial concentration/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Equation	R^2	$t_{1/2}/\text{min}$	$k_a/(10^{-3} \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
5	$\ln(C_0/C_t) = 0.0324t - 0.046$	0.997	21.4	32.4
10	$\ln(C_0/C_t) = 0.0207t - 0.0527$	0.993	33.5	20.7
15	$\ln(C_0/C_t) = 0.0059t + 0.0200$	0.995	117.5	5.9
20	$\ln(C_0/C_t) = 0.0034t + 0.0160$	0.990	203.9	3.4

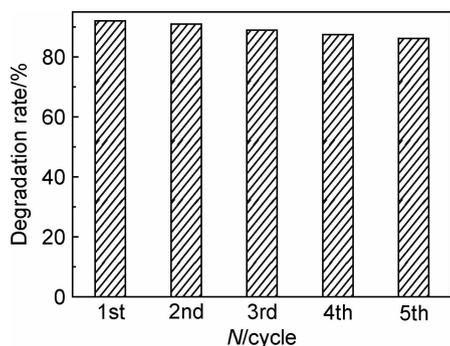


图9 模拟太阳光下光催化降解 MB 循环实验

Fig. 9 Recycling test of samples in photocatalytic degradation of MB under simulated sunlight

(2) CaIn_2O_4 与 In_2O_3 形成的耦合结构使其禁带宽度得到降低。

(3) $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 在碱性溶液中显负电性,有利于对 MB 的吸附。

(4) 在模拟太阳光照射下, $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 对 MB 表现出优良的光催化活性, 120 min 后, MB 的降解率达 92%, 且具有良好的循环使用稳定性。 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 对 MB 的降解过程符合一级动力学模型, 其反应速率常数 k_a 和半衰期 $t_{1/2}$ 分别为 $20.7 \times 10^{-3} \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 33.5 min。

参考文献

[1] LING L L, FENG Y W, LI H, et al. Microwave induced surface enhanced pollutant adsorption and photocatalytic degradation on

的光催化剂与溶液分离, 并用乙醇和去离子水反复洗涤, 然后置于 80 °C 恒温烘箱中干燥。可以看出, 在循环使用 5 次后, $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 光催化剂的光催化活性并未发生显著的变化, 且 XRD 分析说明光催化反应后 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 光催化剂的晶型未发生变化, 表明 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 光催化剂具有优良的循环使用稳定性。

3 结论

(1) 采用静电纺丝技术成功制备高比表面积 ($17.2 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、米粒状 $\text{CaIn}_2\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂。

Ag/TiO₂[J]. Applied Surface Science, 2019, 483: 772-778.

[2] YU C Q, TONG Z, LI S H, et al. Enhancing the photocatalytic activity of ZnO by using tourmaline[J]. Materials Letters, 2019, 240: 161-164.

[3] NIEN Y T, HSUAN C Y, CHEN I G. Solution growth of Cu₂S nanowalls on Cu substrates and their characterization[J]. Materials Letters, 2011, 65: 1201-1203.

[4] CAO Q, CHE R C, CHEN N. Scalable synthesis of Cu₂S double-superlattice nanoparticle systems with enhanced UV/visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 162: 187-195.

[5] YAN Y X, YANG H, ZHAO X X, et al. Enhanced photocatalytic activity of surface disorder-engineered CaTiO₃[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 105: 286-290.

[6] LIN Y, LU C G, WEI C Y. Microstructure and photocatalytic performance of BiVO₄ prepared by hydrothermal method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 781: 56-63.

[7] FENG J, ZHANG Z Q, GAO M M, et al. Effect of the solvents on the photocatalytic properties of ZnFe₂O₄ fabricated by solvothermal method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 223: 758-761.

[8] XIA Y M, HE Z M, SU J B, et al. Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of PbBiO₂Br nanosheets[J]. Materials Letters, 2019, 241: 64-67.

[9] LI Y, XIAO X Y, YE Z H. Fabrication of BiVO₄/RGO/Ag₃PO₄ ternary composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance[J]. Applied Surface Science, 2019, 467/468: 902-911.

[10] QIN R, MENG F M, KHAN M W, et al. Fabrication and enhanced photocatalytic property of TiO₂-ZnO composite photocatalysts[J]. Materials Letters, 2019, 240: 84-87.

- [11] CHANG W K, RAO K K, KUO H, et al. A novel core-shell like composite $\text{In}_2\text{O}_3@/\text{CaIn}_2\text{O}_4$ for enhance degradation of methylene blue by visible light [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 321:1-6.
- [12] TANG J W, ZOU Z G, KATAGIRI M, et al. Photocatalytic degradation of MB on $M\text{In}_2\text{O}_4$ (M =alkali earth metal) under visible light: effects of crystal and electronic structure on the photocatalytic activity [J]. *Catalysis Today*, 2004, 93/95:885-889.
- [13] 张俭, 周艳, 陈胜, 等. 溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备 CaIn_2O_4 可见光催化剂研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2009, 23(1):105-109. ZHANG J, ZHOU Y, CHEN S, et al. Synthesis of the visible light photocatalyst CaIn_2O_4 by sol-gel auto combustion method [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2009, 23(1):105-109.
- [14] DING J J, SUN S, BAO J, et al. Synthesis of CaIn_2O_4 rods and its photocatalytic performance under visible-light irradiation [J]. *Catalysis Letters*, 2009, 130:147-153.
- [15] 戈磊, 张宪华. 新型可见光活性 In_2O_3 - CaIn_2O_4 复合光催化剂的制备及性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(6):981-986. GE L, ZHANG X H. Preparation and photocatalytic performance of novel In_2O_3 - CaIn_2O_4 visible-light-driven composite photocatalysts [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37(6):981-986.
- [16] TAVARES M T S, MELO M M, ARAJÚO V D, et al. Enhancement of the photocatalytic activity and white emission of CaIn_2O_4 nanocrystals [J]. *Journal of Alloys Compound*, 2016, 658:316-323.
- [17] DU Q C, MA J Q, SHAO X Z, et al. Core-shell structured $\text{TiO}_2@/\text{In}_2\text{O}_3$ for highly active visible-light photocatalysis [J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 714:208-212.
- [18] SU F Y, ZHANG W D. Fabrication and photoelectrochemical property of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ composites nanotube arrays using ZnO nanorods as self-sacrificing templates [J]. *Materials Letters*, 2018, 211:65-68.
- [19] ZHANG Q K, ZHOU J H, DAI Q L, et al. Enhance visible-light photocatalytic activity of one dimensional $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{TiO}_5$ nanobelts [J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 113:102-108.
- [20] KHAN M A M, KHAN W, AHAMED M, et al. Structural and optical properties of In_2O_3 nanostructured thin film [J]. *Materials Letters*, 2012, 79:119-121.
- [21] PREVÉY P S. X-ray diffraction characterization of crystallinity and phase composition in plasma-sprayed hydroxylapatite coatings [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2000, 9:369-376.
- [22] GUO X M, DONG X T, WANG J X, et al. Fabrication of novel $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ one-dimensional nanostructures via facile electrospinning combined with cyanamidation technique [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 250:148-156.
- [23] YANG G R, WANG L, WANG J N, et al. Fabrication and formation mechanism of Li_2MnO_3 ultrathin porous nanobelts by electrospinning [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(1):71-76.
- [24] DALI S E, SUNDAR V S, CHOCKALINGAM M J. Synthesis and characterization of AlIn_2O_4 indates, $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, 17:619-623.
- [25] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/soil systems with special reference to the determination of the surface area and porosity [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57:603-619.
- [26] LI X X, WAN T, QIU J Y, et al. *In-situ* photocalorimetry-fluorescence spectroscopy studies of RhB photocatalysis over Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4@/\text{Ag}@/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ nanocomposites: a pseudo-zero-order rather than a first-order process [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217:591-602.
- [27] SHAMSIPUR M, RAJABI H R. Study of photocatalytic activity of ZnS quantum dots as efficient nanoparticles for removal of methyl violet: effect of ferric ion doping [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2014, 122:260-267.
- [28] ZHANG H J, WU W X, LI Y, et al. Enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin using novel C-dot@nitrogen deficient $\text{g-C}_3\text{N}_4$: synergistic effect of nitrogen defects and C-dots [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465:450-458.
- [29] FERNÁNDEZ L, GAMALLO M, GONZÁLEZ-GÓMEZ M A, et al. Insight into antibiotics removal: exploring the photocatalytic performance of a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposite in a novel magnetic sequential batch reactor [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 237:595-608.

基金项目: 国家自然科学基金项目(41701019); 榆林学院高层次人才科研启动基金项目(17GK17)

收稿日期: 2019-10-31; 修订日期: 2020-02-29

通讯作者: 张钦库(1983—), 男, 副教授, 博士, 研究方向: 水处理纳米材料, 联系地址: 陕西省榆林市榆阳区崇文路7号榆林学院建筑工程学院(719000), E-mail: zhangqk24@163.com

(本文责编: 王 晶)