第 48 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 7
2020 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.07.20190682

α-Fe_2O_3 改性空心玻璃微球/$ZnIn_2S_4$ 复合催化剂的制备及增强型光催化性能

韩　煦[1,2,3,4]，王雷磊[1,2,3,4]，王　磊，[1,2,3,4]，王旭东[1,2,3,4]，赵德强[5]

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院，西安 710055；2. 陕西省膜分离技术研究院，西安 710055；
3. 陕西省膜分离重点实验室，西安 710055；4. 陕西省环境工程重点实验室，西安 710055；
5. 重庆交通大学河海学院，城市水务与环境监测及控制实验室，重庆 400074)

摘　要：采用改良后的水热法制备空心玻璃微球(HGM)/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 漂浮型复合光催化剂。以 HGM 为载体，首先制备 HGM/$ZnIn_2S_4$ 复合微球，然后利用自制的纳米棒状 α-Fe_2O_3 进一步改性，得到 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 漂浮型复合光催化剂。以六价铬(Cr^{6+})为目标污染物，研究了 α-Fe_2O_3 含量、催化剂投加量和原液 pH 值对复合催化剂光催化活性的影响。结果表明：纳米棒状 α-Fe_2O_3 与六方相型 $ZnIn_2S_4$ 形成异质结构并均匀负载在 HGM 表面，形成 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 复合光催化剂，与 α-Fe_2O_3 粉体和 HGM/$ZnIn_2S_4$ 复合微球相比，HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 漂浮型复合光催化剂的催化性能显著提高，且再循环后仍具有良好的光催化效率，并提出了 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 的增强型光催化机制。

关键词：水热法；α-三氧化二铁；硫铟锌；异质结；漂浮型负载；空心玻璃微球
中图分类号：X132　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)07–1097–10
网络出版时间：2020–04–13



Preparation and Enhanced Photocatalytic Performance of α-Fe_2O_3 Modified Hollow Glass Microspheres/$ZnIn_2S_4$ Composite Photocatalyst

HAN Xu[1,2,3,4], *WANG Leilei*[1,2,3,4], *WANG Lei*[1,2,3,4], *WANG Xudong*[1,2,3,4], *ZHAO Deqiang*[5]
(1. Xi′an University of Architecture and Technology, Department of Environmental and Municipal Engineering, Xi′an 710055, China;
2. Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province, Xi′an 710055, China;
3. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Xi′an 710055, China;
4. Shaanxi Key Laboratory of Environment Engineering, Xi′an 710055, China;
5. School of Rive and Ocean Engineering, Chongqing Jiaotong University, Laboratory of Urban Water and Environment Monitoring and Control, Chongqing 400074, China)

Abstract: A floating composite photocatalyst of hollow glass microspheres (HGM)/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 was prepared by a modified hydrothermal method. The HGM/$ZnIn_2S_4$ composite was firstly prepared with HGM as a carrier, and then further modified with nanorod-shaped α-Fe_2O_3 to obtain the floating composite photocatalysts of HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3. The effects of α-Fe_2O_3 content, photocatalysts addition and solution pH value on the photocatalytic activity of the composite photocatalysts for the degradation of hexavalent chromium (Cr^{6+}) were investigated. The results show that α-Fe_2O_3 and hexagonal $ZnIn_2S_4$ heterogeneous structure are formed, and the composite photocatalyst is uniformly loaded on the surface of HGM. Compared to α-Fe_2O_3 powder and HGM/$ZnIn_2S_4$ composite microspheres, the photocatalytic performance of HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 is improved. The prepared composite photocatalyst still has a good photocatalytic efficiency after several recycling. In addition, the synthesis mechanism of HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 and its enhanced photocatalytic mechanism were also discussed.

Keywords: hydrothermal method; α-iron oxide; indium sulfur zinc; heterojunction; floating load; hollow glass microsphere

收稿日期：2019–10–16。　修订日期：2020–01–17。
基金项目：陕西省重点科技创新团队计划(2017KCT-19-01)；陕西省重点产业链(群)项目(2017ZDCXL-GY-07-03)；陕西省技术创新引导专项 (2018HJCG-18)。
第一作者：韩　煦(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：王　磊(1971—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–10–16.　**Revised date:** 2020–01–17.
First author: HAN Xu (1995–), female, Master candidate.
E-mail: 654082461@qq.com
Correspondent author: WANG Lei (1971–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wl0178@126.com

随着工业化的迅猛发展，我国重金属废水污染日益严重，其中铬(Cr^{6+})污染由于其排放量大，毒性高，给生态安全带来了极大的危害[1–2]。光催化技术是被广泛应用的处理重金属污染物的技术，其中TiO_2因其稳定性较强、无毒、易得且光敏性较高等优点被广泛应用，但其仅能在波长低于 387 nm 的紫外光下被激发[3]，而占太阳光总能量约 43%可见光波段(波长 400~750 nm)，却并未得到有效利用[4]。$ZnIn_2S_4$作为典型的三元金属硫化物[5]，禁带宽度较窄[6]，在可见光下有着较强的吸收性能和催化性能，近年来得到科研工作者们极大的关注和研究[7–8]。然而 $ZnIn_2S_4$ 光催化剂在去除废水中污染物时仍存在以下问题：1) 光生电子–空穴对极易复合，光生电子对的分离率和光催化效率仍受到 $ZnIn_2S_4$ 自身形貌结构的限制[9]；2) 粉体催化剂对入射光利用效率低，且废水对光有一定的屏蔽作用，使得沉降底部的催化剂吸收光效率大幅下降[10]；3) 粉体催化剂极易团聚[11]、流失、难回收再利用。因此，对负载型 $ZnIn_2S_4$ 进行改性以提高其光催化性能成为研究的重点。

空心玻璃微球(HGM)[12]作为一种新型多功能材料，具有较大的比表面积，能够提供较多的活性位点，较小的密度，可漂浮于溶液上层，减小光在水下传播时强烈的吸收衰减，是半导体光催化剂的理想漂浮型载体。苟丹等[13]已成功将 $ZnIn_2S_4$ 负载在 HGM 上，制备出负载型催化剂 HGM/$ZnIn_2S_4$，有效解决 $ZnIn_2S_4$ 粉体的固定、分离和回收等问题。然而，HGM/$ZnIn_2S_4$ 光生电子–空穴对极易复合，光催化效率低，需对其进行改性以提高光催化性能。目前光催化剂最主要的改性方法有金属和非金属掺杂[14–15]，构筑异质结构[16]和与 π 共轭结构材料复合[17]。如 Chen 等[18]将 $ZnIn_2S_4$ 纳米片原位固定到磷掺杂的 C_3N_4(P-C_3N_4)纳米片上形成异质结，构造的非均相界面提高了电子–空穴对的分离效率，显示出很高的光催化还原性能。赤铁矿(α-Fe_2O_3)，作为氧化铁材料(赤铁矿、磁赤铁矿和磁铁矿)中化学性质最稳定、对环境最友好的 n 型多功能材料和半导体[19]，具有带隙宽度窄(2.0~2.1 eV)、催化活性高、吸附比表面积大且资源丰富等优势[20–22]，以 α-Fe_2O_3 改性 HGM/$ZnIn_2S_4$，可有效缩小 $ZnIn_2S_4$ 带隙，提高光生载流子的分离效率，增强催化剂的光催化性能。

本工作将采用改良后的水热法，以纳米棒状 α-Fe_2O_3 粉体改性漂浮型光催化剂 HGM/$ZnIn_2S_4$，制备出漂浮型复合光催化剂 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3。利用 $ZnIn_2S_4$ 与 α-Fe_2O_3 之间的带隙位置差异，促进光生电子转移，有效地抑制光生电子–空穴对复合，增加光生载流子的分离效率，提高催化剂的光催化性能。此外，以重金属铬为目标污染物，研究复合光催化剂的光催化性能，并对 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 光催化还原重金属铬的作用机理进行分析。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 HGM 的预处理[13] 称取 40 gNaOH、10 g Na_2CO 和 5 g $Na_2SiO_3·9H_2O$ 溶于 1 L 纯水中，完全溶解后加入 10 g 经 0.045 mm 滤网过滤后的 HGM，磁力搅拌 1 h，以去除 HGM 表面杂质；随后将上述 HGM 加入 500 mL 的 1 mol/L 的 NaOH 溶液中，加热搅拌进行粗化；将粗化后的 HGM 置于 60 ℃烘箱中干燥处理后，利用硅烷偶联剂 KH550 对 HGM 表面进一步改性，增加其表面官能团，便于 $ZnIn_2S_4$ 负载在 HGM 表面,硅烷偶联剂与 HGM 的质量比范围为 0.01:1.00 到 0.02:1.00。

1.1.2 α-Fe_2O_3 的制备 称取 12 g NaOH 溶于 100 mL 纯水中配成 A 液；称取 21.84 g $FeCl_3·6H_2O$ 溶于 400 mL 纯水中配成 B 液。将 A 液加入 B 液中充分搅拌使其混合均匀，离心烘干后置于 300 ℃的马弗炉中煅烧 2 h，自然冷却至室温后磨碎，即得到粉状 α-Fe_2O_3。

1.1.3 HGM/$ZnIn_2S_4$ 的制备 采用改进的水热法合成 HGM/$ZnIn_2S_4$ 漂浮型光催化剂。将 1.6 mmol $ZnSO_4·7H_2O$、3.2 mmol $InCl_3·4H_2O$ 和过量的硫代乙酰胺(TAA)溶于 30 mL 纯水中，加入 2 g 预处理后的 HGM，搅拌均匀后配制成 C 液；将 C 液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬高压反应釜中。在 160 ℃，150 r/min 和一定压力下密封反应 16 h，然后冷却至室温，离心后取上层悬浮物过滤并烘干，即得到 HGM/$ZnIn_2S_4$ 漂浮型光催化剂。

1.1.4 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 的制备 同 1.1.3，将 C 液在相同温度、转速等条件下反应 6 h 后即打开反应釜，此时反应釜内混合液为 D 液；取一定量的制备好的 α-Fe_2O_3(α-Fe_2O_3 与 HGM 的质量比范围为 0.05:1.00 到 0.25:1.00)溶于一定量纯水中，在超声仪中超声 10 min 后磁力搅拌并加热至 90 ℃，形成 E 液；将 E 液加入 D 液中，在上述反应条件下继续密封反应 10 h，自然冷却至室温后打开反应釜，离心、过滤并烘干，即得到 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 漂浮型复合光催化剂。

1.2　表征

采用日立 SU8000 型高分辨场发射扫描电镜(SEM)研究催化剂的表面形貌，扫描电压为 3.0 kV。采用德国布鲁克 AXS 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)测定样品的晶相结构，Cu 为靶源，加速电压为 40 kV，扫描范围为 10°~80°。采用日本电子株式会社的 JEM-F200 场发射透射电子显微镜(FE-TEM)研究样品的微观结构。采用美国热电公司的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品所含元素与化学态进行分析。采用美国 P.E.公司的 Lambda 950 型紫外–可见漫反射吸收光谱仪(UV-Vis DRS)测试样品的光学性质；采用美国麦克公司的 ASAP 2020 型比表面与孔隙度分析仪(BET)测定样品的比表面积和孔径分布。

1.3　催化剂活性评价

在自制的带有循环冷却水夹套的玻璃反应器中，以六价铬(Cr^{6+})水溶液作为去除对象进行样品的光催化活性测试。采用氙灯(500 W)作光源，溶液表面平均光强为 1 000 W/m^2，将 0.1 g 复合光催化剂分散至 500 mL 浓度为 10 mg/L 的六价铬(Cr^{6+})溶液中。开启光源前，先将反应液避光磁力搅拌 30 min，确保反应体系达到吸附–解吸平衡后开启光源，继续磁力搅拌 90 min，其中每 10 min 取一定量反应液，并利用 0.22 μm 滤膜过滤以去除液体中的固态杂质。以二苯碳酰二肼分光光度法，利用尤尼柯（上海）仪器有限公司的 UV-2600 型紫外–可见分光光度计，于波长 540 nm 处进行分光光度测定。利用公式(1)计算还原率 R：

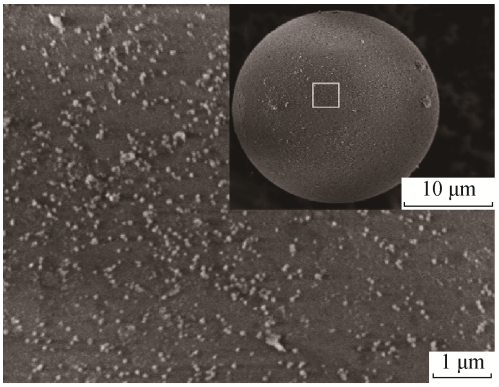
$$R=(1-A/A_0)\times 100\% \quad (1)$$

其中：A 与 A_0 分别为六价铬(Cr^{6+})溶液反应后的吸光度和初始吸光度

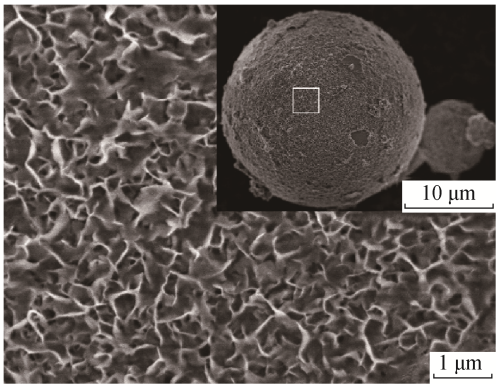
2　结果与讨论

2.1　催化剂的表征分析

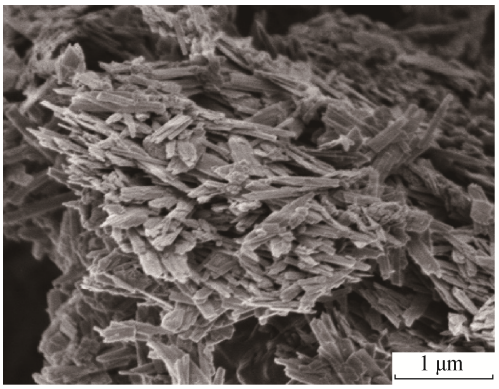
图 1a 和图 1b 分别为 HGM 预处理前和预处理后制得的 HGM/$ZnIn_2S_4$ 的 SEM 照片。由图 1a 可见，未经预处理的 HGM 表面仅出现少量 $ZnIn_2S_4$ 团簇，且无明显花状结构。由图 1b 可见，预处理后的 HGM 表面负载的 $ZnIn_2S_4$ 呈致密均匀的多孔层状纳米花瓣结构。图 1c 和图 1d 分别为 α-Fe_2O_3 和 HGM/



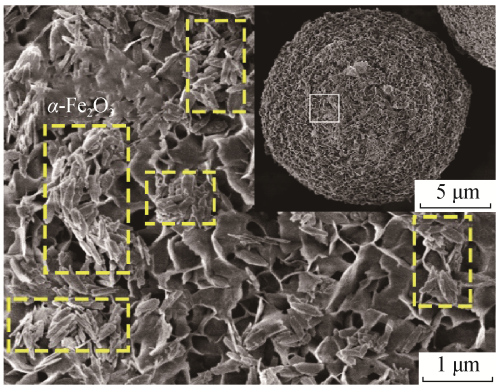
(a) Hollow glass microspheres (HGM)/$ZnIn_2S_4$ with HGM without pretreatment



(b) HGM/$ZnIn_2S_4$ with HGM after pretreatment



(c) α-Fe_2O_3



(d) HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3

图 1　HGM/$ZnIn_2S_4$、α-Fe_2O_3 和 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 的 SEM 照片

Fig. 1　SEM image of HGM/$ZnIn_2S_4$, α-Fe_2O_3, HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3

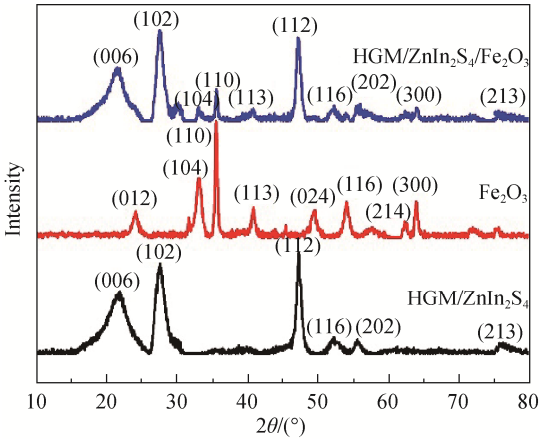
$ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3 的 SEM 照片。由图 1c 可见，所制的纯 α-Fe_2O_3 为纳米棒状结构，直径为 84 nm，长径比为 6.8:1.0，极易堆叠。图 1d 为经 α-Fe_2O_3 改性后的复合光催化材料，不仅保留了表面 $ZnIn_2S_4$ 的纳米层状花瓣结构，而且 $ZnIn_2S_4$ 表面可以观察到 α-Fe_2O_3 棒状结构。此外，对比图 1b 与图 1d 的整体及局部 SEM 照片，可以看出经 α-Fe_2O_3 改性后，HGM 表面已负载的 $ZnIn_2S_4$ 未出现脱落现象，相反更为致密均匀。

利用 XRD 对改性前后样品的晶体结构进行分析，如图 2a 所示，分别为 Fe_2O_3、HGM/$ZnIn_2S_4$ 和 HGM/$ZnIn_2S_4$/Fe_2O_3 的 XRD 谱。观察 Fe_2O_3 谱可以看出，2θ=24.22°、33.12°、35.61°、40.82°、49.40°、54.08°、62.64°和 64.00°衍射峰分别对应纳米棒状 α-Fe_2O_3 的(JCPDS 33-0664)的(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214)和(300)晶面，且未检测到 Fe_3O_4 等其他杂质衍射峰的存在，证明所制样品的主体是 α-Fe_2O_3，材料具有较好的结晶度。从图 2a 还可以看出，改性后的复合光催化剂 HGM/$ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3 谱中不仅出现明显的 α-Fe_2O_3 晶体的特征峰，且 2θ=21.98°、27.62°、47.27°、52.24°、55.56°和 76.14°衍射峰分别对应六方相型 $ZnIn_2S_4$ 的(ICSD-JCPDS 01-072-0773)的(006)、(102)、(112)、(116)、(202)和(213)晶面，没有出现 ZnS 或 In_2S_3 等杂质衍射峰，与 HGM/$ZnIn_2S_4$ 相比，其特征峰均存在，且强度变化不明显，证明负载在 HGM 表面的 $ZnIn_2S_4$ 在二次负载过程中没有发生分解或相变，实验成功制得了复合光催化剂 HGM/$ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3。

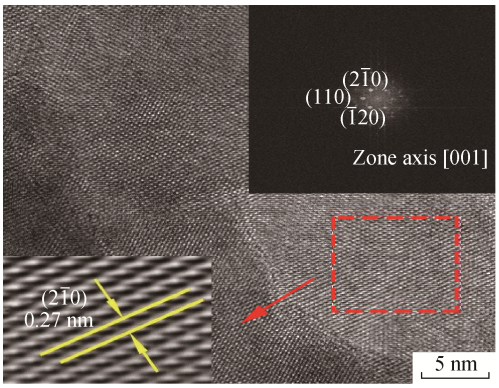
图 2b 和图 2c 为 HGM/$ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3 的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片。图 2b 和图 2c 中分别清晰地显示了 $ZnIn_2S_4$ 以及 α-Fe_2O_3 的晶格特征，说明样品中的 $ZnIn_2S_4$ 和 α-Fe_2O_3 都具有较高的结晶度。通过透射电镜选区衍射结果可以看出，样品中同时存在 α-Fe_2O_3 的[001]晶带轴的衍射(图 2b 插图)和 $ZnIn_2S_4$ 的[100]晶带轴的衍射(图 2c 插图)，即样品中同时存在六方相型 $ZnIn_2S_4$ 以及 α-Fe_2O_3 相晶格结构。此外，结合上述 XRD 分析结果，改性后的复合光催化剂 HGM/$ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3 谱中不仅出现明显的 $ZnIn_2S_4$ 晶体的特征峰，且存在 α-Fe_2O_3 晶体的特征峰，这表明 α-Fe_2O_3 与 HGM 表面的 $ZnIn_2S_4$ 形成良好的半导体异质结构。

图 3 为 α-Fe_2O_3 改性 HGM/$ZnIn_2S_4$ 复合光催化剂前后的紫外–可见漫反射吸收光谱(UV–Vis)。从图 3a 可见，α-Fe_2O_3、HGM/$ZnIn_2S_4$ 及 HGM/$ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3 复合光催化剂在可见光范围内具有很强的吸光度，在 400~600 nm 波长范围出现较陡峭的吸收边带。利用公式(2)计算样品的带隙宽度：

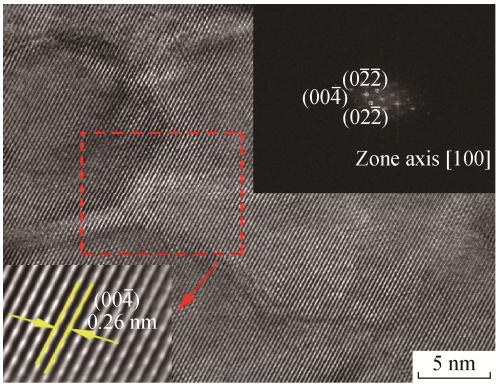
$$(ahv)^2=A(hv-E_g) \quad (2)$$



(a) XRD patterns



(b) HRTEM of HGM/$ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3



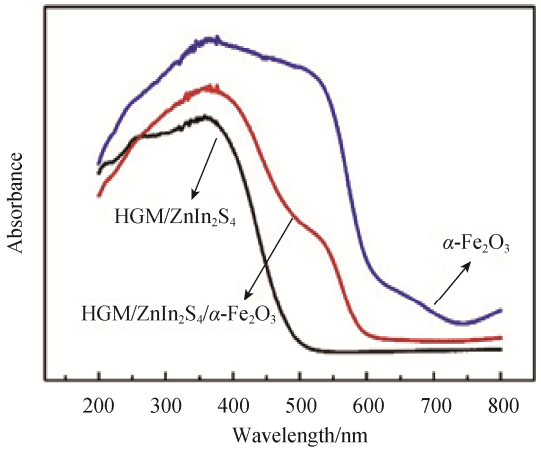
(c) HRTEM of HGM/$ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3

图 2 样品的 XRD 谱及 HRTEM 照片

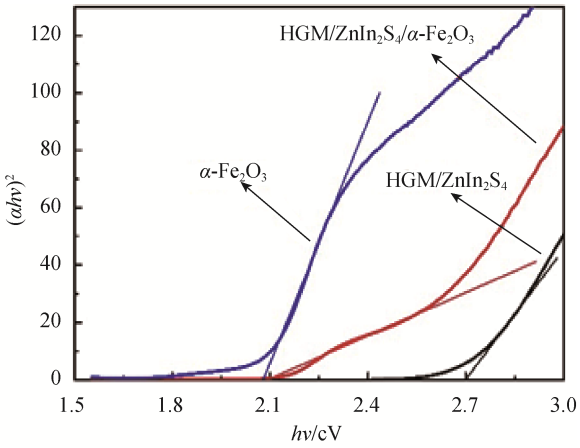
Fig. 2 XRD patterns and HRTEM images of samples

其中：a 为吸收系数，hv 为光子能量，E_g 为带隙能量，A 为常数。如图 3b 所示，α-Fe_2O_3 带隙宽度较窄(2.05 eV)，α-Fe_2O_3 改性后的异质结复合光催化剂

HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 的带隙宽度为 2.10 eV ,明显低于 HGM/$ZnIn_2S_4$ 的带隙宽度(2.70 eV)，且吸收边发生红移，证明以 α-Fe_2O_3 改性 HGM/$ZnIn_2S_4$ 光催化剂后，其光响应范围可得到显著提高。



(a) UV–Vis diffuse reflectance spectra of α-Fe_2O_3, HGM/$ZnIn_2S_4$, HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3



(b) Plots of $(\alpha h\nu)^2$ *versus* photon energy ($h\nu$)

α is the absorption coefficient ; $h\nu$ is the photon energy.

图 3　改性前后的紫外可见漫反射光谱

Fig. 3　Ultraviolate–visable (UV–Vis) diffuse reflectance spectra before and after modification

图 4a 为 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 的 XPS 谱，图 4b~图 4f 为 Zn，In，S,，Fe 和 O 等元素的高分辨谱。由图 4a 可以观察到 Zn 2p、Fe 2p、O 1s、In 3d、C 1s、S 2p、Si 2p 的特征峰存在，其中 Si 元素来自于催化剂的载体 HGM，而 C 元素可能来自样品表面的污染和仪器本身的干扰。图 4b 为元素 Zn 2p 的 XPS 谱，在结合能 1 046.1 和 1 023.0 eV 处出现特征峰，分别对应 Zn $2p_{1/2}$ 和 Zn $2p_{3/2}$ 自旋轨道。在图 4c 中，In 3d 轨道的特征峰分别为 452.9 和 445.3 eV，与 In $3d_{3/2}$ 和 In $3d_{5/2}$ 的自旋轨道相一致。在图 4d 中，在结合能为 162.1 eV 处出现 S 2p 轨道的特征峰，证明样品中存在硫元素。图 4e 为 Fe 2p 的 XPS 谱，其中 Fe $2p_{1/2}$ 和 Fe $2p_{3/2}$ 分别位于 724.6 和 711.7 eV 的 2 个峰，说明样品仅由 Fe^{3+}组成[20]；图 4f 为 O 1s 的 XPS 谱，在 528.4 和 530.9 eV 处有 2 个明显的特征峰，分别对应 O—H 和 Fe—O 的特征峰。以上结果可以证明所制样品以 Zn^{2+}、In^{3+}、S^{2-}、Fe^{3+}的化合价态存在[4–5,20]，α-Fe_2O_3 成功负载在 HGM/$ZnIn_2S_4$ 表面。半定量结果可以得出，样品中物质的量比为 Zn:In:S=1.00:2.06:4.09，与 $ZnIn_2S_4$ 的元素理论基本吻合一致，证明 $ZnIn_2S_4$ 的化合态在二次负载 α-Fe_2O_3 过程中没有发生变化，实验成功制得 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 异质结复合光催化剂。

利用比表面与孔隙度分析仪(BET)表征样品，如图 5 所示，样品 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 的 N_2 吸附–脱附等温曲线存在明显的滞后环，为第Ⅳ类吸附等温线，平均孔径为 13.62 nm，比表面积为 32.11 m^2/g，与 HGM/$ZnIn_2S_4$(比表面积为 20.17 m^2/g)相比，比表面积明显提高，一定程度上增强了催化剂吸附性能。

2.2　改性前后复合催化剂光催化还原 Cr^{6+}实验

采用 Cr^{6+}浓度为 10 mg/L 的水溶液模拟废水，利用盐酸溶液和氢氧化钠溶液调节原液 pH 值为 4，在同等反应条件下对比粉体 α-Fe_2O_3、HGM/$ZnIn_2S_4$ 和 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3(α-Fe_2O_3 与 HGM 质量比为 0.15:1.00)的可见光催化还原 Cr^{6+}的效率。由图 6 可见，相比 HGM/$ZnIn_2S_4$，改性后的复合光催化剂催化效率显著提高，在反应 80 min 后对 Cr^{6+}的还原率即可达到 99.44%，且暗反应阶段具有良好的吸附性能，表明具有较大吸附比表面积的 α-Fe_2O_3 成功负载在 HGM/$ZnIn_2S_4$ 表面。

为验证改性前后复合催化剂的稳定性，在上述反应条件下进行催化剂的重复性实验。如图 7a 所示，经过 3 次回收再利用，HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 对 Cr^{6+}的还原率虽然下降了约 19.61%，但仍可达到 80.39%的还原率，明显优于 HGM/$ZnIn_2S_4$，表明复合催化剂具有一定的催化稳定性。样品光催化性能下降的原因主要是由于回收(抽滤、干燥)过程中，微珠表面催化剂的负载量有所下降，其次 Cr^{6+}的还原产物对样品的光催化性能具有一定的抑制作用。对光催化前后的复合催化剂进行 XRD 表征，如图 7b 所示，HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 晶体结构无明显变化，复合催化剂在光催化反应中晶体结构稳定。

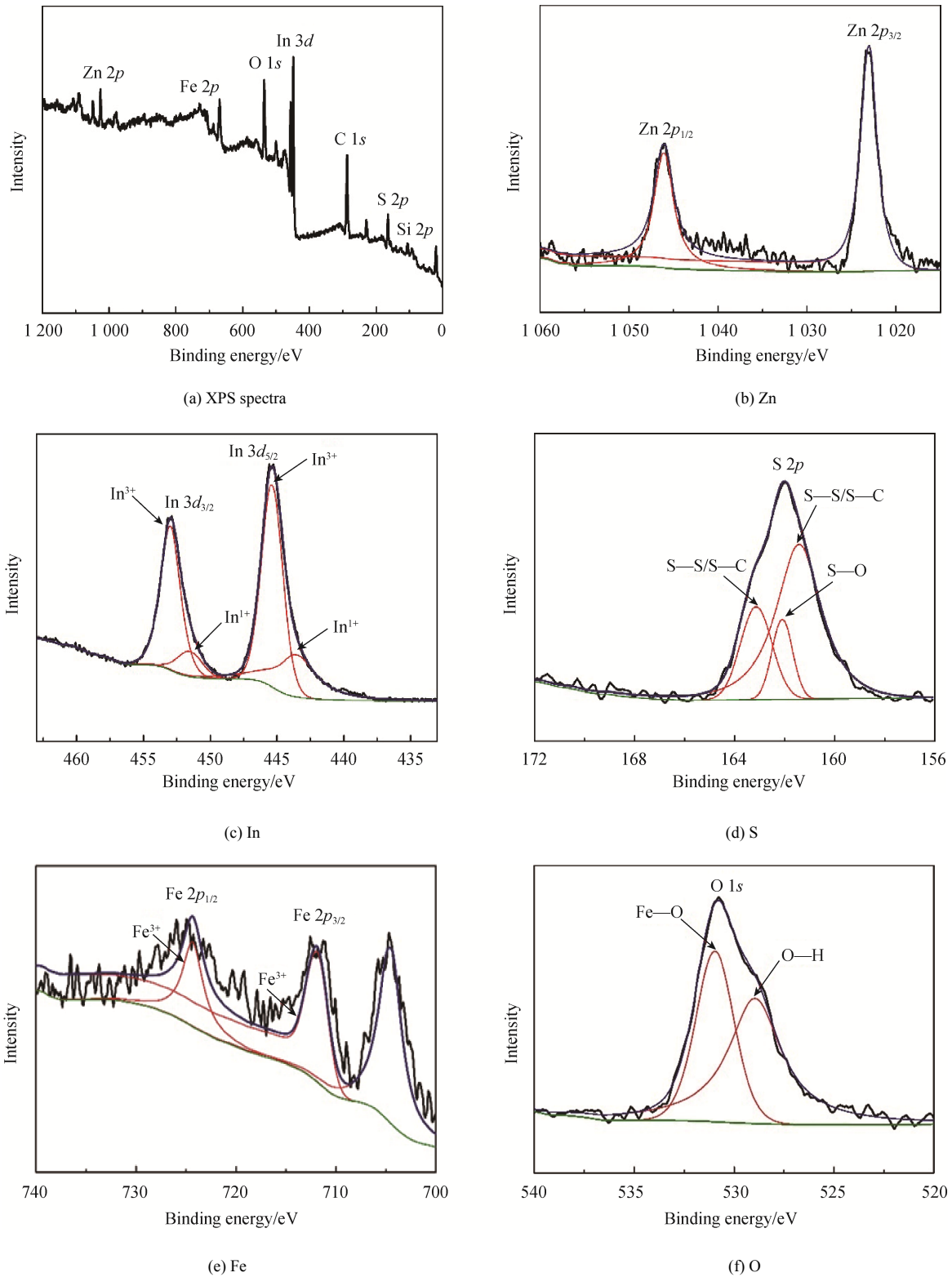


图 4 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3

此外，为鉴定光催化反应中 Cr^{6+}的还原产物，实验利用 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 复合催化剂，在 Cr^{6+}浓度为 10 mg/L 的水溶液的 pH 值为 4 的条件下，暗反应 30 min，光照反应 90 min 后取一定量反应液，利用 EDTA-Cr^{3+}光度法[23]于波长 550 nm 处进行分光光度测定。反应后溶液中 Cr^{3+}的转换率约为 93.30%，可能是由于样品对铬离子存在一定的吸附性，因此上述结果可表明反应液中的 Cr^{6+}基本被还原为 Cr^{3+}。

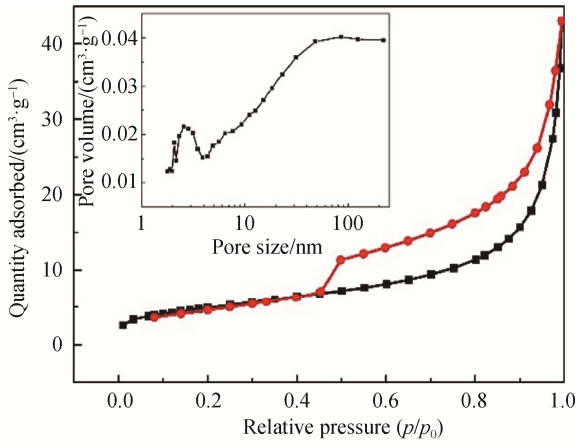


图 5　N_2 等温吸附曲线和孔径分布

Fig. 5　Nitrogen adsorption–desorption isotherms and pore diameter distribution

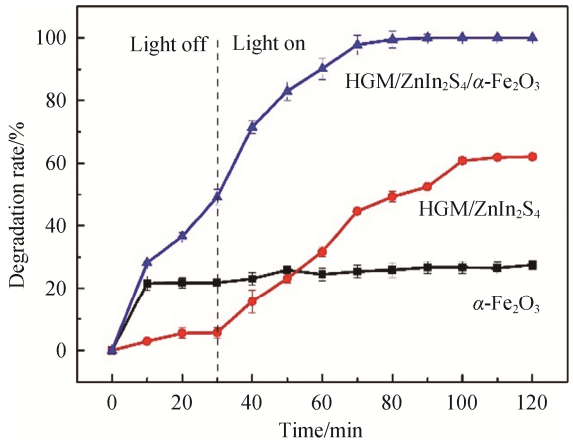
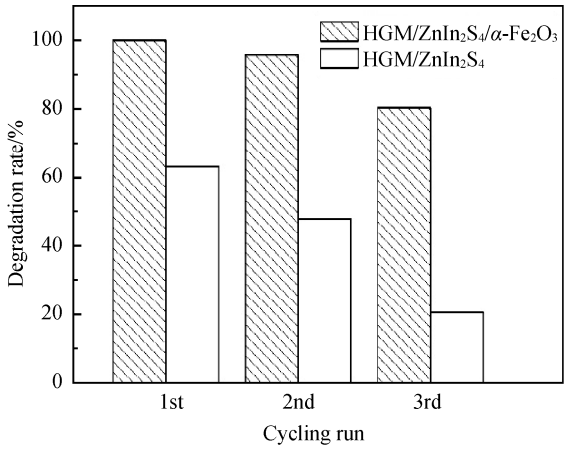
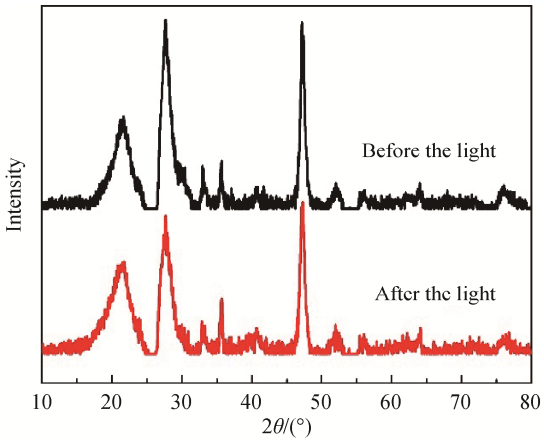


图 6　$HGM/ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3、$HGM/ZnIn_2S_4$ 和 α-Fe_2O_3 对 Cr^{6+} 的降解率

Fig. 6　Degradation rate of Cr^{6+} by $HGM/ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3, $HGM/ZnIn_2S_4$ and α-Fe_2O_3



(a) Effect of cycling runs on photocatalytic efficiency



(b) XRD patterns of $HGM/ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3 before and after illumination

图 7　催化剂光催化还原 Cr^{6+}的稳定性及 $HGM/ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3 光照前后 XRD 谱

Fig. 7　Stability of photocatalytic reduction of Cr^{6+} and XRD patterns of $HGM/ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3 before and after illumination

2.3　实验条件对催化剂光学性能的影响

2.3.1　α-Fe_2O_3 含量对催化剂光学性能的影响　图 8 为 $HGM/ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3-X(X=5%、10%、15%、20%、25%)，在可见光下光催化还原 Cr^{6+}的降解曲线效果。如图 8 所示，α-Fe_2O_3 与 HGM 质量比为 0.10:1.00 的样品对 Cr^{6+}的还原效率最高，在反应液 pH 值为 6 的条件下，反应 2 h 后，对 Cr^{6+}的还原效率可达到 99.84%。

图 9 为不同 α-Fe_2O_3 含量的复合光催化剂的 SEM 照片。由图 9 可见，多孔层状结构的 $ZnIn_2S_4$ 作为壳层完全覆盖在微珠表面，为 α-Fe_2O_3 的生长提供了附着点，适量的 α-Fe_2O_3 使得两者之间具有良好的接触，进而形成半导体异质结构，有助于加速电子–空穴对的分离，提高体系的光催化活性。然而当 α-Fe_2O_3 负载量过高时，α-Fe_2O_3 出现层叠现象，堆积在 $ZnIn_2S_4$ 表面，导致体系的光催化活性逐渐降低。

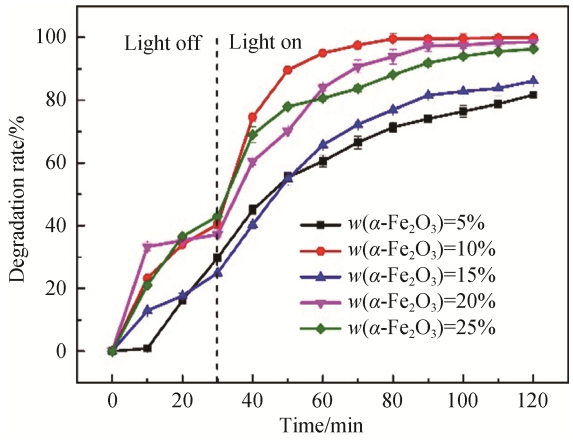


图 8　不同 α-Fe_2O_3 含量制备的 $HGM/ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3 对 Cr^{6+} 的降解率

Fig. 8　Degradation rate of Cr^{6+} using $HGM/ZnIn_2S_4/\alpha$-Fe_2O_3 prepared with different α-Fe_2O_3 contents

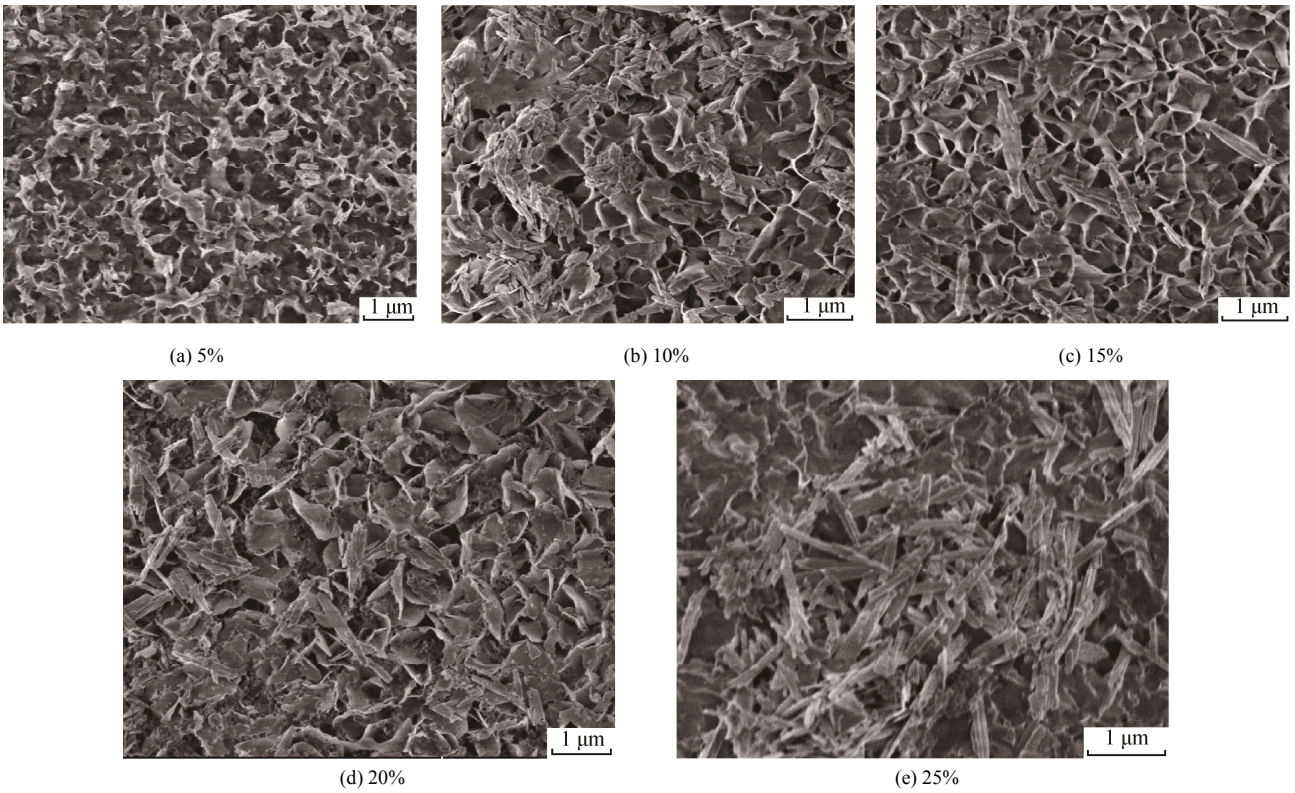


图 9 不同 α-Fe_2O_3 含量的 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 prepared with different α- Fe_2O_3 contents

2.3.2 复合催化剂投加量对催化剂光学性能的影响

取 Cr^{6+}浓度为 10 mg/L 的水溶液模拟废水，利用盐酸溶液和氢氧化钠溶液调节废水 pH 值为 4，而后向废水中分别投加 0.24、0.20、0.16、0.12 和 0.08 g/L 的样品。复合催化剂投加量对光催化还原 Cr^{6+}的影响如图 10 所示。由图 10 可见，在一定范围内，催化剂的催化效率随催化剂投加量的增加而增加，但超过 0.20 g/L 的最佳量后，催化效率反而下降。这可能是由于溶液上层漂浮的催化剂过多，引起光的屏蔽散射作用增大，使入射到溶液中的光子减少，导致光子的吸收下降，降低了催化效率。

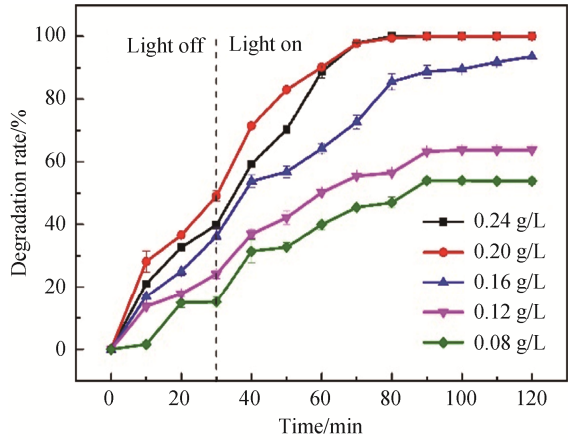


图 10 不同 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 投加量对 Cr^{6+}的降解率

Fig. 10 Degradation rate of Cr^{6+} by HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 dosage

2.3.3 原水 pH 值对催化剂光学性能的影响

利用盐酸溶液和氢氧化钠溶液调节废水 pH 值至 2、4、6 和 8，然后向废水中分别投加 0.20 g/L 的 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3(α-Fe_2O_3 与 HGM 质量比为 0.15:1.00)，原水 pH 值对复合催化剂在可见光下光催化还原 Cr^{6+}的影响如图 11 所示。由图 11 可见，原液的 pH 值越低，越有利于催化剂吸附及光催化还原 Cr^{6+}，当原液 pH 值为 2 时，光催化还原效率最高。原因可能为：1) 原液的 pH 值决定了催化剂 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 的表面电位[24]及溶液中 Cr^{6+}的存在

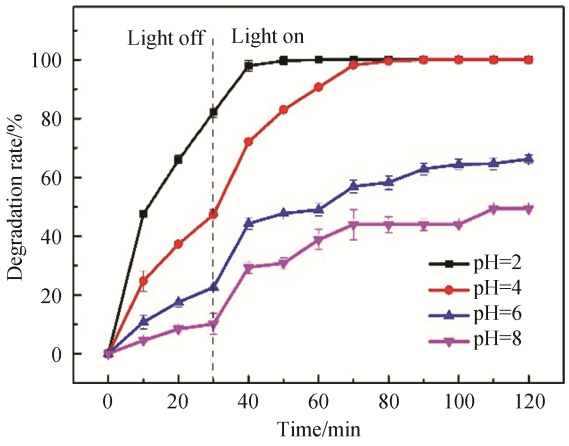


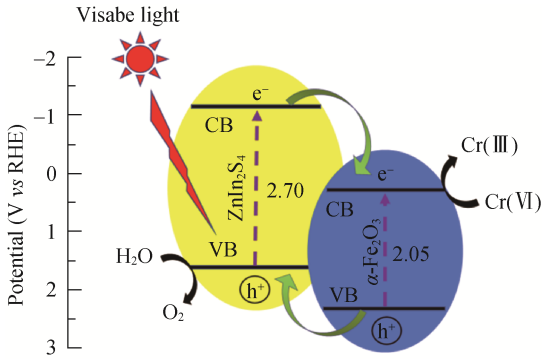
图 11 原水 pH 值对光催化性能的影响

Fig. 11 Effect of pH value on photocatalytic performance of solution

形式(CrO_4^{2-}、$HCrO_4^-$、$Cr_2O_7^{2-}$)，在酸性条件下有利于复合催化剂对 Cr^{6+}的吸附；2) 溶液在酸性条件下，可降低催化剂光生电子–空穴对的复合速度，且有利于提高 Cr^{6+}的氧化还原电势，有助于反应 $Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^-=2Cr^{3+}+7H_2O$ 向还原方向进行。

2.4　作用机理

结合 UV-Vis 的分析测试结果，HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 的增强型光催化机制如图 12 所示，当可见光照射在 $ZnIn_2S_4$ 表面时，由于 $ZnIn_2S_4$ 的导带电位比 α-Fe_2O_3 的导带电位更高，而 α-Fe_2O_3 的价带位置比 $ZnIn_2S_4$ 更低，所以 $ZnIn_2S_4$ 分离出来的光电子可以迅速迁移到 α-Fe_2O_3 的导带上，导带上的光生电子(e^-)与吸附在催化剂表面的有高还原电位电子受体的 Cr^{6+}发生还原反应，从而实现对重金属污染物 Cr^{6+}的还原。$ZnIn_2S_4$ 与 α-Fe_2O_3 之间的电子转移可以有效地抑制光生电子–空穴复合，提高光生载流子的分离效率，增强催化剂的光催化性能。



RHF is reversible hydrogen electrode; CB is conduction band; VB is valence band.

图 12　HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 光催化还原 Cr^{6+}作用机理

Fig. 12　Mechanism of photocatalytic reduction of Cr^{6+} by HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3

3　结论

采用水热法，利用 α-Fe_2O_3 对 HGM/$ZnIn_2S_4$ 漂浮型催化剂进一步改性，成功制备出 HGM/$ZnIn_2S_4$/α-Fe_2O_3 漂浮型复合光催化剂。纳米棒状的 α-Fe_2O_3 均匀地负载在 HGM/$ZnIn_2S_4$ 表面，与 $ZnIn_2S_4$ 形成异质结，有效抑制了光生电子–空穴的复合，增加光生载流子的分离效率，提高催化剂的光催化性能。

1) 以 α-Fe_2O_3 改性的过程中，HGM 表面已负载的六方相型 $ZnIn_2S_4$ 未出现脱落现象，呈致密的多孔层状纳米花瓣结构。

2) 以 Cr^{6+}为目标污染物，当 α-Fe_2O_3 与 HGM 质量比为 0.10:1.00，投加量为 0.20 g/L，原液 pH 值为 2 时，光催化还原 Cr^{6+}的性能最优，且催化剂经过 3 次回收再利用后对 Cr^{6+}的还原率仍可达到 80.39%。

3) α-Fe_2O_3 具有带隙宽度窄，催化活性高，吸附比表面积大等优势，与 $ZnIn_2S_4$ 之间发生的电子转移可以有效地抑制光生电子–空穴复合，因此复合催化剂的光催化活性显著提高。此外，该漂浮型复合光催化剂可有效解决粉体催化剂极易团聚、流失、难回收再利用以及入射光利用效率低等问题。

参考文献:

[1] WU Q P, ZHAO J, QIN G H, et al. Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO_2 film under visible light[J]. Appl Catal B- Environ, 2013, 142–143: 142–148.

[2] BELISA A, MARINHO, RAQUEL O, et al. Photocatalytic reduction of Cr(VI) over TiO-coated cellulose acetate monolithic structures using solar light[J]. Appl Catal B-Environ, 2017, 3: 18–30.

[3] ZHANG X, SUN Y, CUI X, et al. Carbon-incorporated TiO_2 microspheres: Facile flame assisted hydrolysis of tetrabutyl orthotitanate and photocatalytic hydrogen production[J]. Int J Hydrogn Energy, 2012, 37: 1356–1365.

[4] 夏自龙. $ZnIn_2S_4$ 光催化剂的制备、改性及其催化性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
XIA Zilong. Preparation, modification and catalytic performance of $ZnIn_2S_4$ photo-catalyst (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2014.

[5] PENG S J, ZHU P N, THAVASI V, et al. Facile solution deposition of $ZnIn_2S_4$ nano-sheet films on FTO substrates for photoelectric application[J]. Nanoscale, 2011, 3: 2602–2608.

[6] FANG F, CHEN L, CHEN Y B, et al. Synthesis and photocatalysis of $ZnIn_2S_4$ nano/micropeony[J]. J Phys Chem C, 2010, 114: 2393–2397.

[7] CHEN Z X, LI D Z, ZHANG W J, et al. Low-temperature and template-free synthesis of $ZnIn_2S_4$ microspheres[J]. Inorg Chem, 2008, 47: 9766–9772.

[8] 魏清莲, 穆帅 严亚, 等. $ZnIn_2S_4$ 的制备及其表面活性剂辅助的形貌控制生长[J]. 无机化学学报, 2010, 26: 269–273.
WEI Qinlian, MU Shuai, YAN Ya, et al. J Inorg Chem (in Chinese), 2010, 26: 269–273.

[9] YANG S, LI L, YUAN W H, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of $ZnIn_2S_4$ modified by semiconductors[J]. Dalton Trans, 2015, 44: 6374.

[10] 钟剑. La_2O_3/$ZnIn_2S_4$/RGO/$BiVO_4$ Z 型催化剂的优化及其光催化产氢性能的研究[D]. 深圳: 哈尔滨工业大学, 2016.
ZHONG Jian. Study on optimization of z-scheme catalyst La_2O_3/$ZnIn_2S_4$/RGO/ $BiVO_4$ and its performance of photocatalytic hydrogen production (in Chinese, dissertation). Shenzhen: Harbin Institute of Technology, 2016.

[11] 何俣, 朱永法, 喻方. 玻璃珠负载中孔 TiO_2 纳米薄膜光催化研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19: 385−390.
HE Yu, ZHU Yongfa , YU Fang. J Inorg Mater (in Chinese), 2004, 19: 385−390.

[12] 窦艳鹏, 孙淑芹, 吴湘锋.高性能空心玻璃微珠的制备及其表面改性进展[J]. 中国粉体工业, 2012, 1: 7–13.

DOU Yanpeng, SUN Shuqin, WU Xiangfeng. Powder Ind (in Chinese), 2012, 1: 7–13.

[13] 苟丹, 王雷磊, 王磊. 空心玻璃微珠/$ZnIn_2S_4$ 纳米复合微球的制备及性能[J]. 科学通报, 2018, 63(25): 2612–2619.
GOU Dan, WANG Leilei, WANG Lei. Sci Bull (in Chinese), 2018, 63(25): 2612–2619.

[14] 姜建辉, 邓臣强, 曹钰, 等. Y 和 Si 共掺杂纳米 TiO_2 的制备及光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(7): 942–950.
JIANG Jianhui, DENG Chenqiang, CAO Yu, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(7): 942–950.

[15] JING D W, LIU M C, GUO L J. Enhanced hydrogen production from water over Ni doped $ZnIn_2S_4$ micros-phere photocatalysts[J]. Catal Lett, 2010, 140: 167–171.

[16] YANG C, WANG W, SHAN Z, et al. Preparation and photocatalytic activity of high-efficiency visible-light-responsive photocatalyst SnS_x/TiO_2[J]. J Solid State Chem France, 2009, 182: 807–812.

[17] KANG S Z, YANG Y K, BU W, et al. TiO_2 nanoparticles incorporated with $CuInS_2C$ iusters: Preparation and photocatalytic activity for degradation of 4-nitrophenol[J]. J Solid State Chem France, 2009, 182: 2972–2976.

[18] CHEN W, LIU T Y, HUANG T, et al. Novel mesoporous P-doped graphitic carbon nitride nano-sheets coupled with $ZnIn_2S_4$ nanosheets as efficient visible light driven heterostructures with remarkably enhanced photo-reduction activity[J]. Nanoscale, 2016, 8(6): 3711.

[19] AHMMAD B, LEONARD K, ISLAM M S, et al. Green synthesis of mesoporous hematite (α-Fe_2O_3) nanoparticles and their photocatalytic activity[J]. Adv Powder Technol, 2013, 24(1): 160–167.

[20] ZHU M Y, KAN J R, PAN J M, et al. One-pot hydrothermal fabrication of α-Fe_2O_3 @C nano-composites for electrochemical energy storage[J]. J Energy Chem, 2019, 28: 1–8.

[21] GAO B, LIU L F, LIU J D, et al. Photocatalytic degradation of 2,4,6tribromophenol on Fe_2O_3 or FeOOH doped $ZnIn_2S_4$ heterostructure: Insight into degradation mechanism[J]. Appl Catal B: Envir, 2014, 147: 929–939.

[22] 潘帅, 贺蒙, 王旭, 等. 离子液体辅助合成 α-Fe_2O_3 纳米棒及其气敏性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(3): 336–344.
PAN Shuai, HE Meng, WANG Xu, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(3): 336–344.

[23] 王宇飞, 杨智, 张慧萍, 等. 光度法测定常量铬(Ⅲ)[J]. 云南师范大学学报, 2000, 5: 72–73.
WANG Yufei, YANG Zhi, ZHANG Huiping, et al. J Yunnan Norm Univ (in Chinese), 2000, 5: 72–73.

[24] LI Y, ZHANG K, PENG S, et al. Photocatalytic hydrogen generation in the presence of ethano-lamines over Pt/ $ZnIn_2S_4$ under visible light irradiation[J]. J Mole Catal A: Chem, 2012, 363–364: 354–361.