高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

绣球花状$ZnIn_2S_4/CoWO_4$ S型异质结的构建及可见光催化产氢性能

赵玉彤，王仕凯，赵福萍，陈志合，赵丽杰，张大凤，葛　博，蒲锡鹏
（聊城大学材料科学与工程学院，聊城 252059）

摘要　通过合理设计异质结结构来加速光催化产氢反应在高效光催化材料的开发中发挥着不可或缺的作用. $ZnIn_2S_4$(ZIS)由于其优异的光电性能和较负的导带位置，在光催化产氢领域受到了广泛关注，但其仍存在严重的光生载流子复合和团聚问题. 为此，首先通过理论计算预测了$ZnIn_2S_4/CoWO_4$(ZIS/CWO) S型异质结的能带结构及电子转移路径，并通过电子局域函数和电荷密度差分确定了异质结界面处的电子交换. 随后，采用超声-搅拌-煅烧法将CWO纳米颗粒分散并负载到ZIS花球表面，获得了绣球花状ZIS/CWO S型异质结光催化剂. 由于ZIS与CWO之间紧密的界面以及形成的内部电场，致使ZIS/CWO S型异质结的光生电子-空穴对得到了有效分离，进而提高了光催化产氢效率. 同时，实验结果确定了S型异质结的形成和载流子的传输路径，揭示了光催化反应机理.

关键词　光催化产氢；S型异质结；$ZnIn_2S_4$；$CoWO_4$；理论计算
中图分类号　O643.36；O644.1；TQ116.2　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20240055

Construction and Visible Photocatalytic Hydrogen Performance of Hydrangea-like $ZnIn_2S_4/CoWO_4$ S-scheme Heterojunction

ZHAO Yutong, WANG Shikai, ZHAO Fuping, CHEN Zhihe,
ZHAO Lijie, ZHANG Dafeng*, GE Bo, PU Xipeng*
(*School of Materials Science and Engineering*, *Liaocheng University*, *Liaocheng* 252059, *China*)

Abstract　Rational design of heterojunction structures to accelerate photocatalytic hydrogen evolution plays an indispensable role in the development of photocatalytic materials. $ZnIn_2S_4$(ZIS) has been widely used in the field of photocatalytic hydrogen evolution due to its excellent photoelectric properties and negative conduction band position, but it still has serious problems of photogenerated carrier recombination and aggregation. Therefore, the band structure and electron transfer path of $ZnIn_2S_4/CoWO_4$(ZIS/CWO) S-scheme heterojunction were predicted by theoretical calculation, and the electron exchange at the interface of the heterojunction was determined by electron localization function and charge density difference. Subsequently, CWO nanoparticles were dispersed and fixed on the surface of ZIS flower balls by ultrasonic-agitation-calcination method, and the hydrangea-like ZIS/CWO S-scheme heterojunction was obtained. Owing to the tight interface and the formation of internal electric field between ZIS and CWO, the photogenerated electron-hole pairs in ZIS/CWO S-scheme heterojunction can be effectively separated, thus

收稿日期：2024-01-29. 网络首发日期：2024-03-13.
联系人简介：张大凤，女，硕士，副教授，主要从事新能源材料方面的研究. E-mail: dafengzh@hotmail.com
蒲锡鹏，男，博士，教授，主要从事新能源材料方面的研究. E-mail: puxipeng@lcu.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：52305196)和山东省自然科学基金(批准号：ZR2022ME179)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.52305196) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (No.ZR2022ME179).

enhancing the photocatalytic hydrogen evolution performance. Meanwhile, the experimental results confirmed the formation of S-scheme heterojunction and carrier transport path, revealing the in-depth mechanism of photocatalytic hydrogen evolution. This work offers novel insights and approaches for the design, construction, and theoretical calculation of S-scheme heterojunction photocatalysts.

Keywords Photocatalytic hydrogen evolution; S-scheme heterojunction; $ZnIn_2S_4$; $CoWO_4$; Theoretical calculation

在工业化快速发展的背景下，能源危机和环境污染问题日益严峻，寻求清洁和可再生能源的重要性愈发凸显[1]. 氢气以其清洁、可再生、高能量密度和便于运输等特性，成为了取代化石燃料的理想选择. 光催化分解水制氢技术可利用最清洁的太阳能将水转化为氢气和氧气，现已越来越受到广泛的关注[2]. 因此，开发新型高效的光催化剂是光催化产氢领域中至关重要的一环[3,4].

近年来，一种阶梯型(S型)异质结在光催化领域引起了广泛关注，这主要归因于其在动力学和热力学上所展现的显著优势[5,6]. S型异质结由一个氧化光催化剂(OP)和还原光催化剂(RP)组成. 当OP与RP的表面接触时，由于它们功函数和费米能级之间的差异，导致电子从RP流向OP，直至界面处的费米能级达到平衡. 在电子的持续流动下，进而产生了一个由RP指向OP的内部电场，同时RP和OP的能带会分别向上和向下弯曲. 在内部电场、库仑作用和能带弯曲的共同作用下，OP上氧化能力较弱的光生电子和RP上还原能力较弱的空穴倾向于复合，并且在RP和OP上留下氧化还原能力较强的光生电子和光生空穴用于还原氢离子析氢和氧化牺牲剂[7]. 在众多半导体材料中，$ZnIn_2S_4$(ZIS)作为一种代表性的RP，因其合适的能带间隙、高还原电位、化学稳定性，以及其花球状结构有利于光在片层之间多次折射吸收等优点而受到科研领域的重点关注[8,9]. 然而，因为有限的光响应范围和较高的电子-空穴复合率，单一相ZIS的催化活性并不理想. 为了克服以上问题，研究者已经探索了多种策略，包括构建异质结、掺杂、金属改性以及负载共催化剂[10~12]. 其中，构建异质结是一种有效且实用的策略，它不仅可以有效分离光生电子-空穴对，还可以获得高氧化还原电位的电荷[13].

纳米半导体材料$CoWO_4$(CWO)具有制备方法简单、催化和电化学性能优异[14]、化学稳定性高、环境友好等优点，被广泛用于发光电化学电池、超级电容器及光催化等领域. 且通过化学沉淀法制备的CWO纳米颗粒晶粒尺寸适中，可以均匀分散到ZIS花球上. 除了通过构建异质结提高材料的光催化性能外，光催化剂的形貌也与其密切相关[15]. 绣球花状结构因具有抑制团聚和提高吸光能力等优点而受到广泛关注[16]. 因此，设计具有绣球花状结构的S型异质结对提高光催化性能具有重要意义.

考虑到ZIS和CWO的能带位置及结构特征，本文构建了ZIS/CWO异质结，并利用密度泛函理论(DFT)计算了氢的吸附能. 结果表明，绣球花状ZIS/CWO异质结的吉布斯自由能接近于零，有利于光催化产氢反应. 此外，通过理论计算预测了ZIS/CWO的能带结构以及电子转移路径，证明了ZIS/CWO S型异质结的形成. 因此，通过水热法和化学沉淀法分别制备出ZIS花球和CWO纳米颗粒，随后将CWO分散到ZIS表面，最后获得了绣球花状ZIS/CWO S型异质结. 制备出的ZIS/CWO S型异质结具有较高的光催化产氢活性，ZIS/CWO-23的产氢性能(1.401 $mmol\cdot h^{-1}\cdot g^{-1}$)是单一相ZIS(0.422 $mmol\cdot h^{-1}\cdot g^{-1}$)的3.3倍.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化锌($ZnCl_2$)，分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司；四水合氯化铟($InCl_3\cdot 4H_2O$)、亚硫酸钠(Na_2SO_3)和九水合硫化钠($Na_2S\cdot 9H_2O$)，分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司；硫代乙酰胺(C_2H_5NS)、六水合氯化钴($CoCl_2\cdot 6H_2O$)和二水合钨酸钠($Na_2WO_4\cdot 2H_2O$)，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；实验用水均为去离子水(电阻率≥18 MΩ·cm).

D8 advance型X射线粉末衍射仪(XRD，德国布鲁克公司)；配备有能量色散型X射线光谱仪(EDS)的Sigma 500型扫描电子显微镜(SEM，德国蔡司公司)；JEM-2100型透射电子显微镜(TEM，日本电子公司)；ESCALAB250型X射线光电子能谱(XPS，美国赛默飞世尔科技公司)；UV-3600型紫外-可见分

光光度计(UV-Vis，日本岛津公司)；F-7000型荧光光谱仪(PL，日本日立公司)；CHI660E型电化学工作站(上海辰华仪器公司)；CEL-SPH2N型光催化活性评价系统(北京中教金源科技有限公司)；HTRH 70-300/18型多功能炉(德国纳博热工业炉公司).

1.2 样品的制备

1.2.1 ZIS的制备 参照文献[17]方法，将0.136 g $ZnCl_2$，0.586 g $InCl_4\cdot 4H_2O$和0.301 g C_2H_5NS依次溶解于60 mL去离子水中，搅拌10 min后转移至内衬为聚四氟乙烯的反应釜中，在180 ℃下反应10 h. 冷却至室温后，通过离心收集黄色沉淀，依次用去离子水和无水乙醇洗涤数次，于60 ℃下干燥12 h，即得到ZIS.

1.2.2 CWO的制备 参照文献[18]方法，分别配制100 mL 0.1 mol/L $CoCl_2\cdot 6H_2O$和100 mL 0.1 mol/L $Na_2WO_4\cdot 2H_2O$水溶液. 在搅拌状态下将后者缓慢滴入前者，继续搅拌3 h. 随后采取与ZIS相同的收集、洗涤和干燥方式，获得紫色粉末. 最后将紫色粉末在500 ℃下煅烧2 h，即得到蓝色CWO.

1.2.3 ZIS/CWO S型异质结的制备 将0.2 g ZIS和一定量的CWO分散于50 mL去离子水中，超声30 min后搅拌3 h，随后采取与ZIS相同的收集、洗涤和干燥方式，获得复合样品. 最后将复合样品在160 ℃下煅烧2 h，即得到ZIS/CWO S型异质结. 通过改变CWO的加入量，制备了一系列ZIS/CWO异质结，记为ZIS/CWO-x[x(%)为CWO的质量分数，x=10，20，23，26和30].

1.3 理论计算

基于第一性原理的混合密度泛函理论(DFT)通过Materials studio的CASTEP进行. 材料的结构和晶格常数通过GGA-PBE方法优化. 当能量变化小于10^{-5} V时，则函数为收敛. 真空层厚度设为1.5 nm.

1.4 光电化学性能测试

在三电极体系下通过电化学工作站测定了样品的光电流响应曲线、电化学交流阻抗谱(EIS)和莫特肖特基(M-S)曲线. 其中，铂丝、甘汞电极和0.1 mol/L Na_2SO_4溶液(pH=6)分别作为对电极、参比电极和电解液. 将20 mg催化剂分散于20%(质量分数)异丙醇水溶液，将30 μL该溶液滴于掺杂氟的二氧化锡导电玻璃上，得到工作电极.

1.5 光催化产氢性能测试

采用光催化活性评价系统表征样品的光催化产氢性能. 将50 mg催化剂分散于0.25 mol/L Na_2S和0.35 mol/L Na_2SO_3的100 mL混合溶液中，超声10 min后置于反应器中. 脱气1 h后，用300 W氙灯进行光解水实验，每30 min检测一次氢气含量.

2 结果与讨论

2.1 理论计算预测

采用Materials studio构建了ZIS，CWO和ZIS/CWO异质结，并预测了材料的能带结构及电子转移路径(图1). 由图1(A)和(B)可见，当氢原子依附于复合结构时，氢气从ZIS表面产生. 由图1(C)可见，ZIS，CWO和ZIS/CWO异质结吸附H^*的吉布斯自由能(ΔG_{H^*})分别为−1.628，−2.954和−0.293 eV. 显然ZIS/CWO异质结的ΔG_{H^*}更接近于零，这说明ZIS和CWO之间形成的异质结可有效降低反应势垒，进而促进光催化反应[19]. 图1(D)和(E)为ZIS/CWO异质结界面处的电荷密度分布图，可见，两者接触时，ZIS和CWO分别失去电子和获得电子，即ZIS上的电子转移至CWO，这将导致内部电场的形成[20].

图2(A)和(B)分别给出了DFT计算获得的ZIS和CWO的能带结构和态密度(DOS)图，确定了两者的理论禁带宽度(E_g)分别为2.47和3.06 eV. 两者的理论导带电位和价带电位可以通过以下公式计算[21]：

$$E_{CB}=X-E_e-0.5E_g \tag{1}$$

$$E_{VB}=E_{CB}-E_g \tag{2}$$

式中：$X=[x(A)^a x(B)^b x(C)^c]^{1/(a+b+c)}$；$X$，$x$，$E_{CB}$(eV)，$E_{VB}$(eV)，$E_e$(4.5 eV)，A(B，C)和$a$($b$，$c$)分别为化合物的绝对电负性、元素的绝对电负性、导带(CB)电位、价带(VB)电位、相对于真空能级的标准氢电

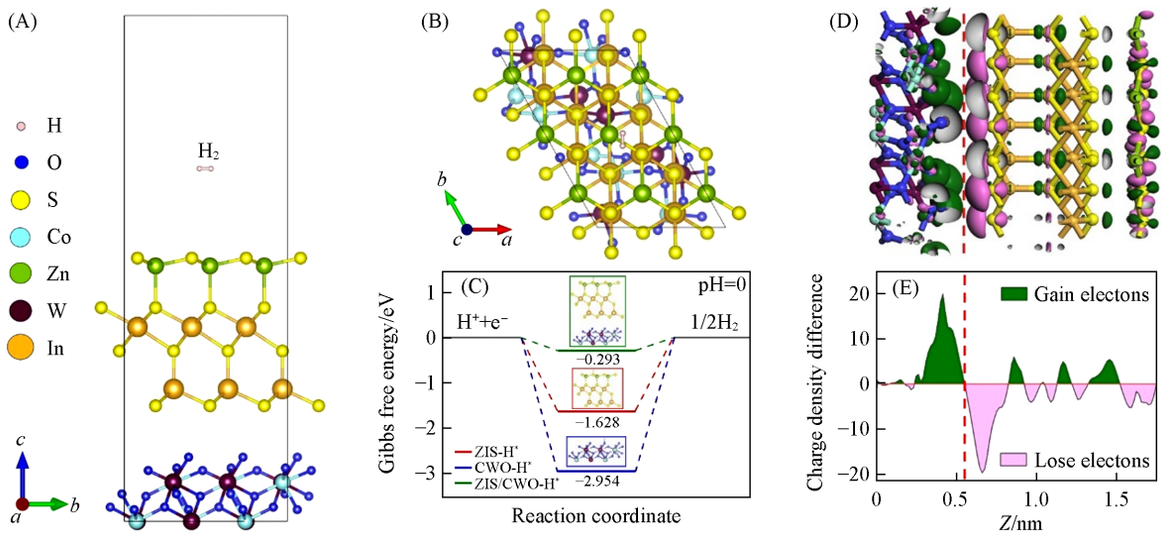


Fig. 1　DFT calculation results for ZIS/CWO S-scheme heterojunction

(A, B) Atomic model and the diagram of surface H_2 evolution; (C) free-energy diagram of photocatalytic H_2 evolution; (D) simulated charge distributions diagram; (E) corresponding planar charge density difference curve at the ZIS/CWO interface.

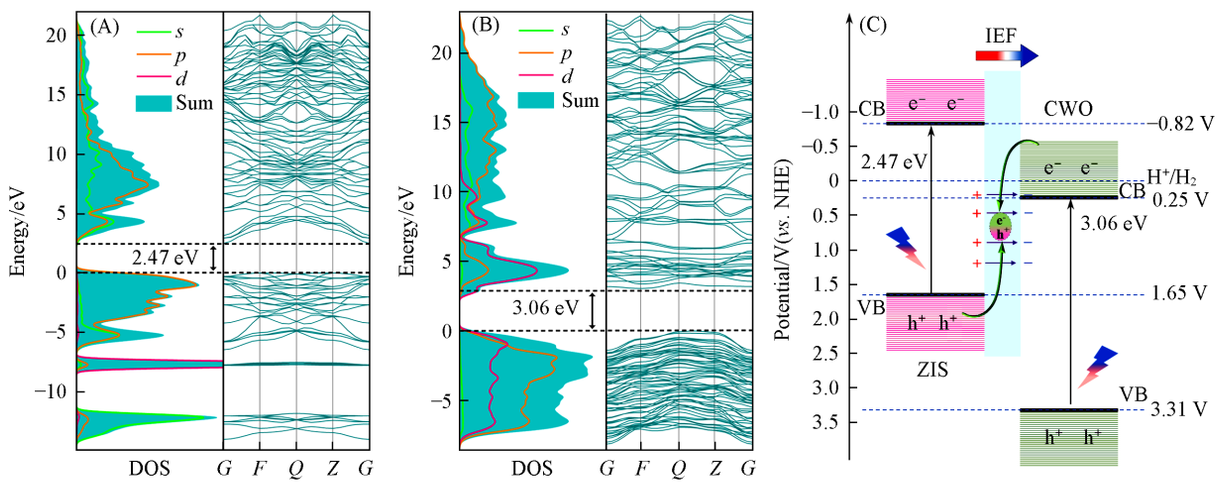


Fig. 2　DOS and calculated projected energy band of ZIS(A) and CWO(B), theoretical energy band structures and charge transfer mechanism diagram of ZIS/CWO S-scheme heterojunction(C)

极电位、元素和对应元素的原子数. 根据计算所得的导带/价带电位, 可得到ZIS/CWO的能带结构图[图2(C)], 且结果与文献[22,23]报道基本一致. 因ZIS和CWO分别为得到n型和p型半导体, 两者的费米能级分别接近导带和价带, 所以ZIS的费米能级比CWO的要高, 在两者接触后电子会从ZIS转移至CWO, 直至费米能级达到平衡, 同时, 形成内部电场(IEF). 在光的照射和内部电场的驱动下, CWO导带上的光生电子会和ZIS价带上的光生空穴结合, 符合S型异质结电荷转移机制[图2(C)].

基于以上理论预测, 说明ZIS和CWO的能带结构理论上可以构建S型异质结, 因此, 通过水热法和化学沉淀法分别制备出ZIS花球和CWO纳米颗粒, 再通过超声-搅拌-煅烧将CWO纳米颗粒分散到ZIS表面, 最终获得ZIS/CWO S型异质结.

2.2　样品的表征

图3(A)为ZIS, CWO和ZIS/CWO S型异质结的XRD谱图, 可见, CWO的特征峰与$CoWO_4$(单斜晶系)(JCPDS No. 15-0867)一致[24], ZIS在2θ=21.6°, 27.7°和47.2°处的衍射峰与$ZnIn_2S_4$(六方晶系)(JCPDS No. 09-4787)一致[25]. ZIS/CWO-x S型异质结的XRD谱图由ZIS和CWO的特征峰组成, 随着CWO含量的增加, 样品中CWO的衍射峰明显增强. 另外, 在复合材料的XRD谱图中未出现其它衍

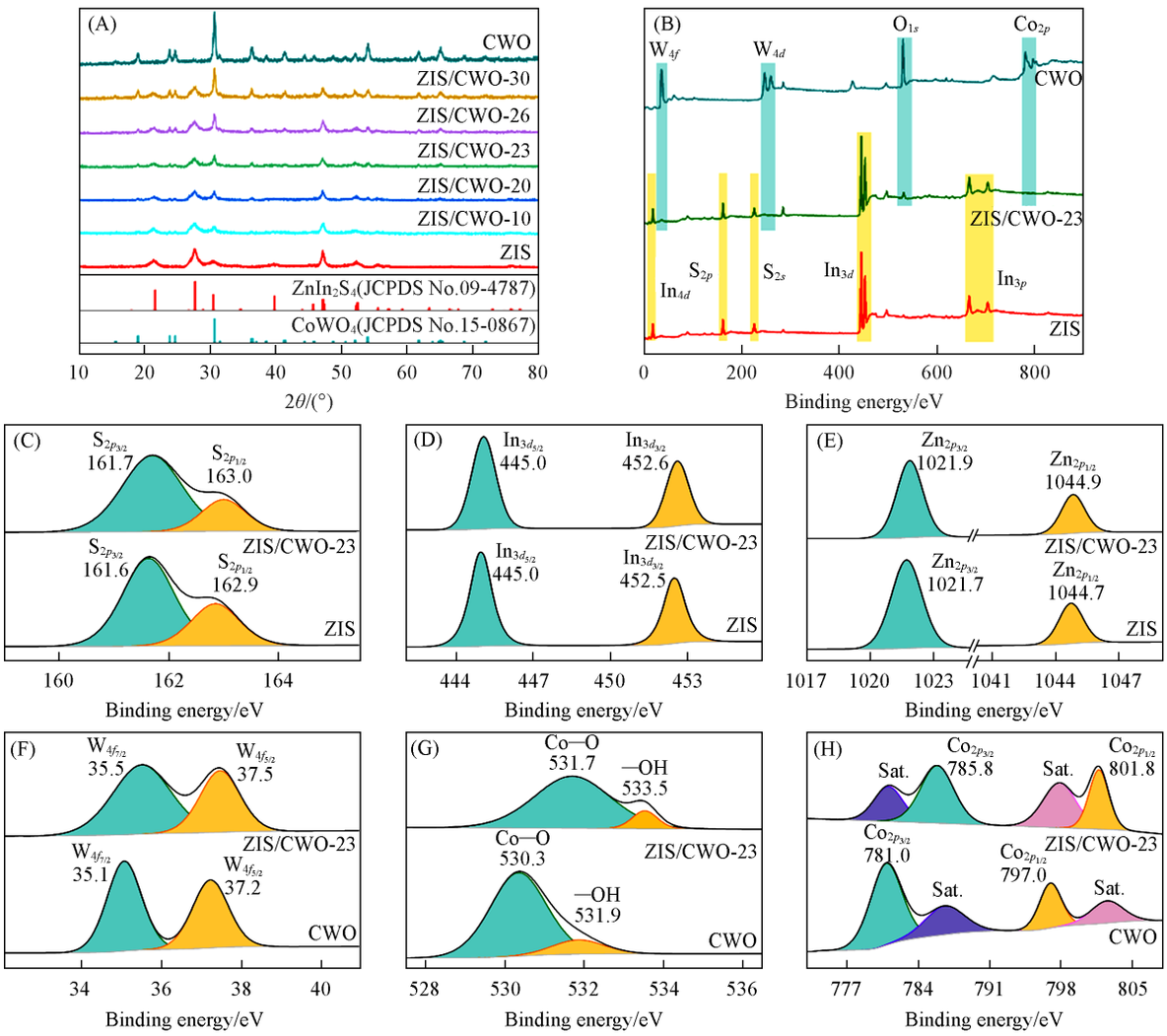


Fig. 3 XRD patterns(A) and XPS spectra of full survey(B), S_{2p}(C), In_{3d}(D), Zn_{2p}(E), W_{4f}(F), O_{1s}(G) and Co_{2p}(H) of samples

射，说明S型异质结在形成过程中没有其它杂相生成.

利用XPS分析了ZIS，CWO和ZIS/CWO-23 S型异质结表面的元素组成、化合价态以及元素间的化学相互作用. 图3(B)为样品的总谱图，可见，样品包含S，In，Zn，W，O和Co元素，与预期元素组成一致. 图3(C)~(H)分别为S_{2p}，In_{3d}，Zn_{2p}，W_{4f}，O_{1s}和Co_{2p}的高分辨XPS光谱. 由图3(C)可见，161.6和162.9 eV处的特征峰，分别对应于S^{2-}中的$S_{2p_{3/2}}$和$S_{2p_{1/2}}$[26]. 由图3(D)可见，$In_{3d_{5/2}}$和$In_{3d_{3/2}}$的峰分别位于445.0和452.5 eV处. 由图3(E)可见，结合能位于1021.7和1044.7 eV处的特征峰分别归属于$Zn_{2p_{3/2}}$和$Zn_{2p_{1/2}}$[27]. 由图3(F)可见，CWO的$W_{4f_{7/2}}$和$W_{4f_{5/2}}$的结合能分别位于35.1和37.2 eV处[28]，而ZIS/CWO-23的$W_{4f_{7/2}}$和$W_{4f_{5/2}}$峰向更高结合能方向偏移(35.5和37.5 eV). 由图3(G)可见，ZIS/CWO-23中Co—O和—OH的特征峰也向高结合能方向移动[29]，由于氧元素常以多种形式存在，导致位于材料表面氧元素的化学状态非常多样且敏感，因此具有更高的活性. ZIS与CWO进行电子交换这一过程会优先在活性较高的元素上进行，因此O元素的峰偏移较大. Co_{2p}也表现出相似的结果[图3(H)]. 通常，异质结中结合能的变化是由多种因素共同所致，如电子得失、新的化学环境和成键情况. 其中，电子得失是影响结合能变化的主要原因，在ZIS/CWO-23 S型异质结中，W，O和Co元素的结合能有明显的增大，说明在形成异质结后$CoWO_4$得到来自$ZnIn_2S_4$的电子，使元素周围的电子云密度升高，进而形成由ZIS指向CWO的内部电场，证实了异质结在提高光催化效率中的关键作用[30].

图4(A)~(D)分别为ZIS，CWO以及ZIS/CWO-23 S型异质结的SEM照片．从图4(A)可见，ZIS具有由纳米片紧密堆积而成的花球结构，直径大约为3 μm．这种特殊的形貌具有较大的比表面积，提供丰富的活性位点；同时，入射光在纳米片之间的多次反射和折射能够提高光的吸收和利用率，从而提升光催化产氢效率[31]．由图4(B)可见，CWO纳米颗粒表现出一定程度的团聚．由图4(C)和(D)可见，CWO纳米颗粒被固定在ZIS花球的表面，形成了类似绣球花的结构．这种结构不仅有效避免了CWO纳米颗粒的团聚，还充分利用了ZIS表面的活性位点．图4(E)和(F)分别为ZIS/CWO-23 S型异质结的TEM和高分辨TEM(HRTEM)照片，可见，样品整体上呈现出花球状结构，在花球表面可以观察到分散的CWO纳米颗粒，与SEM一致．由图4(F)可见，ZIS和CWO之间紧密的界面以及两者的晶格条纹，0.322和0.170 nm的晶格间距分别对应于ZIS(102)和CWO($\bar{1}$22)晶面[23,32]．这进一步证实了异质结构的形成，有利于电荷在界面上的快速传输．

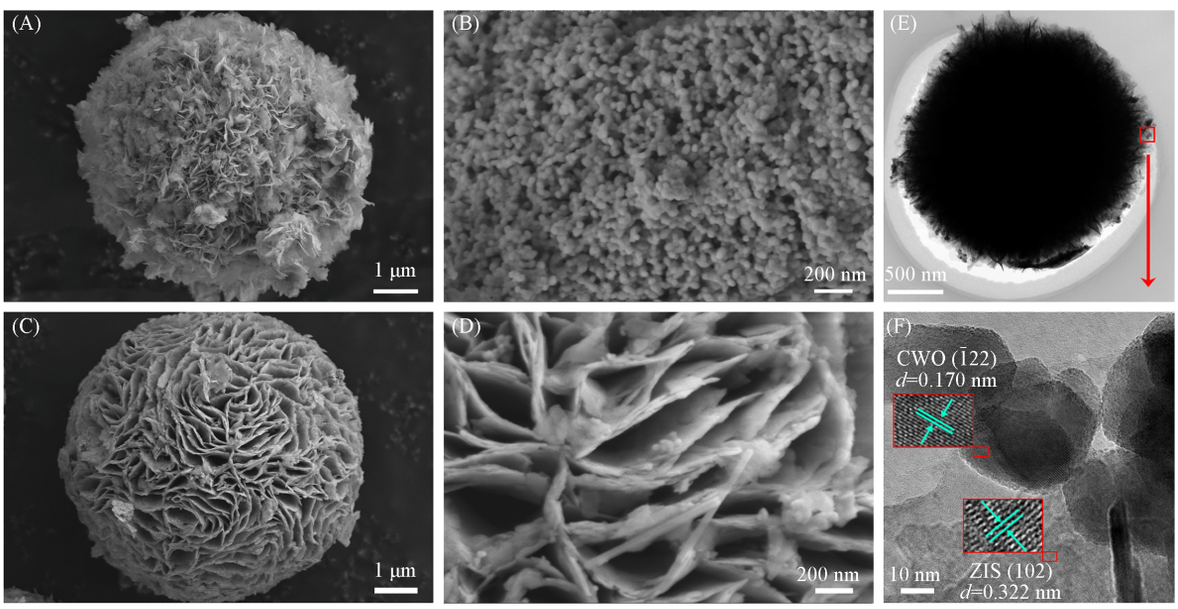


Fig. 4　SEM images of ZIS(A), CWO(B) and ZIS/CWO-23 S-scheme heterojunction(C, D), TEM(E) and HRTEM images(F) of ZIS/CWO-23 S-scheme heterojunction

进一步确认了CWO纳米颗粒在ZIS花球表面的分布情况[图5(A)~(G)]．可见，S，In，Zn，W，Co和O元素均匀分布，不存在明显的聚集．其中，S，In和Zn元素呈相似的分布，而Co，W和O元素也呈

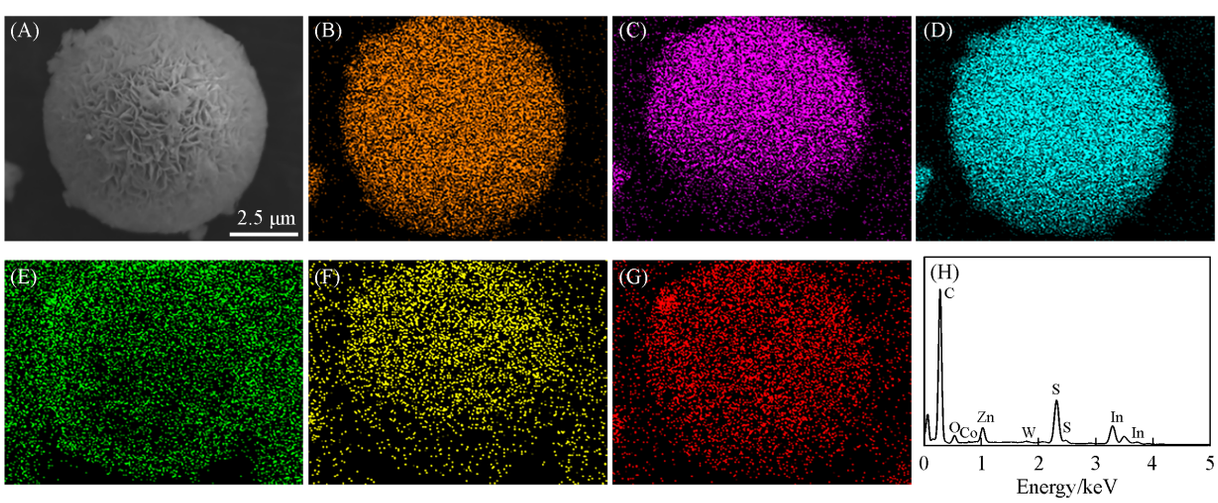


Fig. 5　SEM image(A), corresponding element mapping of In(B), Zn(C), S(D), O(E), W(F) and Co(G), EDS pattern(H) of ZIS/CWO-23

相似的分布，这表明CWO纳米颗粒在ZIS花球表面均匀分散．同样，在EDS能谱中也能看到各个元素的存在[图5(H)]．

2.3 光催化产氢性能及循环稳定性

为了评估不同样品的光催化产氢性能，采用0.35 mol/L Na_2S和0.25 mol/L Na_2SO_3作为牺牲剂，在300 W的氙灯照射下进行了测试(图6)．从图6(A)和(B)可见，单一相CWO在3 h内未能产生氢气，这主要是由于CWO的导带位置没有达到氢离子的还原电位[21]．而单相ZIS的产氢速率相对较低，为0.422 mmol·g^{-1}·h^{-1}，可能是因为单相ZIS中光生电子-空穴对的复合率较高，从而导致较低的光催化反应速率[33]．当CWO纳米颗粒分散在ZIS花球表面后，样品的产氢速率得到了显著提升．特别是ZIS/CWO-23 S型异质结的产氢速率最高，达到1.401 mmol·g^{-1}·h^{-1}，为单相ZIS的3.3倍．其中，ZIS/CWO-20，ZIS/CWO-23，ZIS/CWO-26产氢量较为接近，这是由于在理论计算的基础上，发现ZIS与CWO能带结构的匹配性，因此，尝试将两者进行耦合构建S型异质结．因此，在样品制备过程中采取了较大跨度的比例制备样品，制备了ZIS/CWO-0.1，ZIS/CWO-10，ZIS/CWO-30，ZIS/CWO-100，发现ZIS/CWO-10与ZIS/CWO-30的光催化性能较好，随后对比例进行多次优化，最终得到性能最优的ZIS/CWO-23样品．其在促进光生电子-空穴对分离方面表现出色，从而有效提高了光催化产氢性能．图6(C)为ZIS/CWO-23的表观量子效率(AQE)和吸光度与波长的关系图．可见，AQE与光吸收强度呈线性依赖关系，表明该反应是由光驱动的．此外，如图6(D)所示，经过多次循环测试后，ZIS/CWO-23 S型异质结的光催化产氢性能仅有轻微下降，表明样品具有良好的稳定性．综上，ZIS/CWO-23 S型异质结是一种高效且稳定的光催化剂，适用于光催化产氢反应．

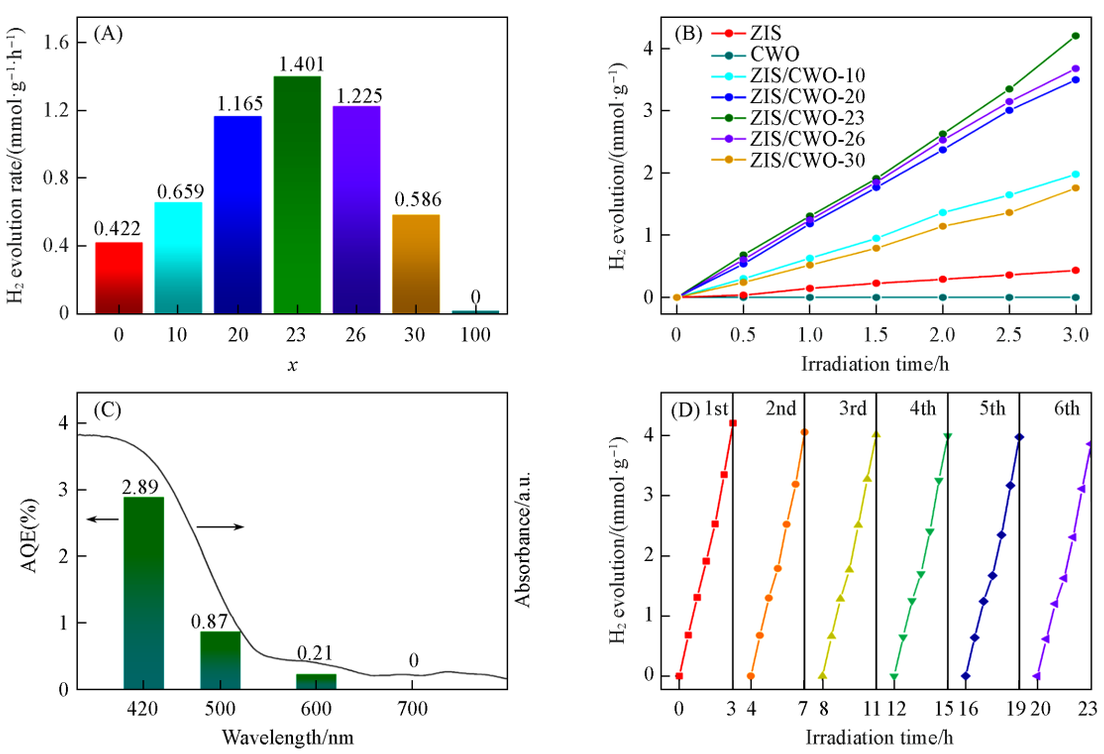


Fig. 6 Photocatalytic H_2 evolution rates(A) and photocatalytic H_2 evolution curves(B) of ZIS, CWO and ZIS/CWO S-scheme heterojunction, AQE and light absorption intensity changing curve with wavelength(C) and cycling performance curves(D) of ZIS/CWO-23 S-scheme heterojunction

2.4 光催化机理

为了深入理解ZIS/CWO-23 S型异质结的优异光催化产氢性能的内在机制，对其分别进行了光电流响应测试、EIS分析和PL发射光谱分析[图7(A)~(C)]．由图7(A)可见，与单独的ZIS和CWO相比，ZIS/CWO-23 S型异质结显示出了更高的光响应能力，表明在ZIS/CWO中由于S型异质结的形成，能够

促进光生电荷的分离[34]. 在EIS谱图中展示出了相似的结果[图7(B)], ZIS/CWO具有最小的圆弧半径, 这表明催化剂中电荷传输阻力最小, 有利于光生电荷的转移, 从而提高光催化产氢效率[30]. PL光谱分析则用于评估样品中光生载流子的复合[35]. 由图7(C)可见, ZIS具有较高的电子-空穴对复合率, 在与电子-空穴对复合率较低的CWO构建异质结后, ZIS/CWO-23 S型异质结的的光生电子-空穴对的复合得到了有效抑制, 因此, 有更多的电子可以参与到光催化产氢反应中. 这些结果均表明, ZIS/CWO-23 S型异质结在光催化产氢方面具有显著的优势, 得益于其结构的特殊设计和优化.

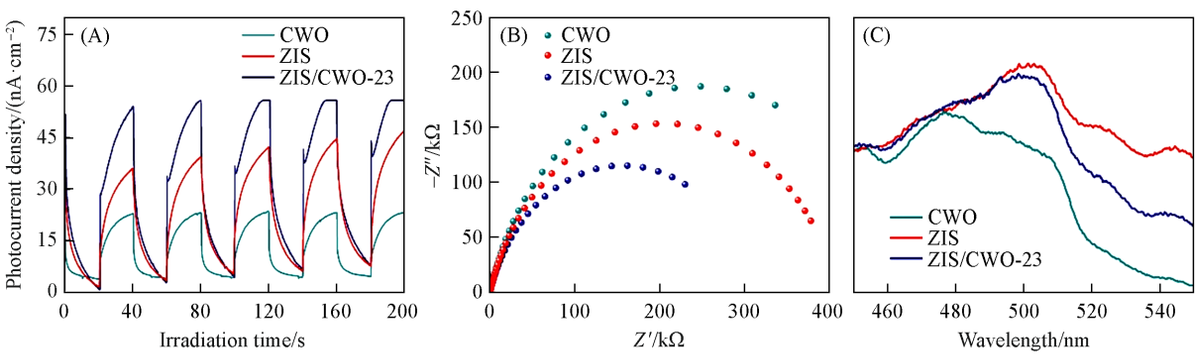


Fig. 7 Photocurrent response curves(A), EIS spectra(B) and static PL spectra(C) of ZIS, CWO and ZIS/CWO-23 S-scheme heterojunction

通过紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)测试了ZIS, CWO和ZIS/CWO S型异质结的光吸收能力[36]. 由图8(A)可见, ZIS吸收带边大约位于542 nm处; CWO不仅在200~480 nm范围内显示出较强的吸收带, 还在约575 nm处展现了显著吸收, 这是$CoWO_4$中d轨道电子跃迁的特征吸收带[37]. 在ZIS/CWO-23 S型异质结中, CWO纳米颗粒附着于ZIS花球表面后, 其在500~700 nm范围内的吸收带明显高于纯ZIS, 极大提高了可见光的利用率. 进一步通过$(\alpha h\nu)^{1/2}$与光子能量($h\nu$)的关系[图8(B)], 得到了ZIS, CWO和ZIS/CWO-23的禁带宽度(E_g)分别为2.53, 2.65和2.37 eV[23,38]. 测试了CWO和ZIS在不

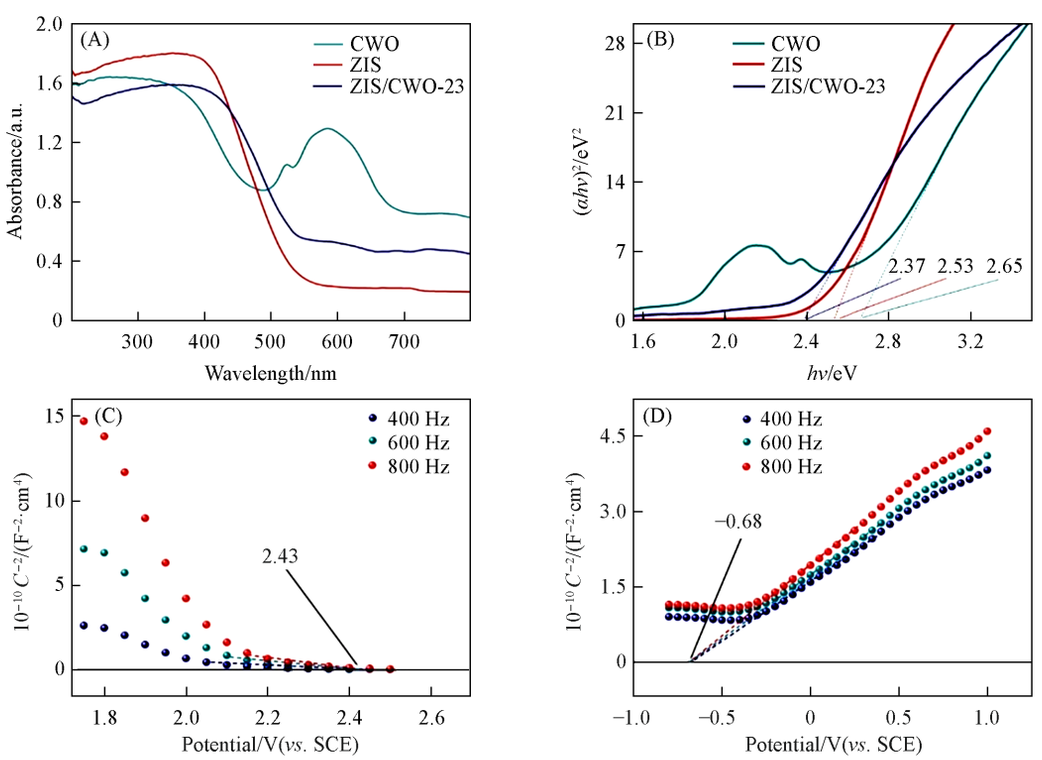


Fig. 8 UV-Vis DRS spectra(A) and corresponding E_g curves(B) of ZIS, CWO and ZIS/CWO-23 S-scheme heterojunction, M-S curves of CWO(C) and ZIS(D)

同频率下的M-S曲线[图8(C)和(D)]. 可见，它们的M-S曲线分别呈现负斜率和正斜率，说明它们分别为p型半导体和n型半导体，这与文献[39,40]研究结果一致. 在饱和甘汞电极下，ZIS和CWO的平带电位分别为−0.68和2.43 V. 根据能斯特方程$E_{NHE}=E_{SCE}+0.24$[41]，可以得出它们在标准氢电极下的费米能级(E_F)分别为−0.44和2.87 V. 通常，n型半导体的导带位置比E_F更负(0.2 V)，p型半导体的价带位置更正(0.2 V)[32]，结合$E_{VB}=E_{CB}+E_g$[42]，得到ZIS的E_{CB}和E_{VB}分别为−0.64和1.93 V，CWO的E_{CB}和E_{VB}分别为0.22和2.87 V.

综合以上数据，得到两者的实验能带结构图[图9(A)]，与理论预测部分的理论能带结构图基本保持一致. 此外，通过电子局域密度(ELF)图观测了ZIS/CWO S型异质结界面处电子的局域化分布特征[图9(B)]. 该局域化程度出现了不对称分布，证明了异质结中内建电场的存在. 与远离界面处相比，Co元素的电子局域密度较高，S元素的电子局域密度较低，为异质结形成时界面上的电荷交换提供了强有力的证据[43].

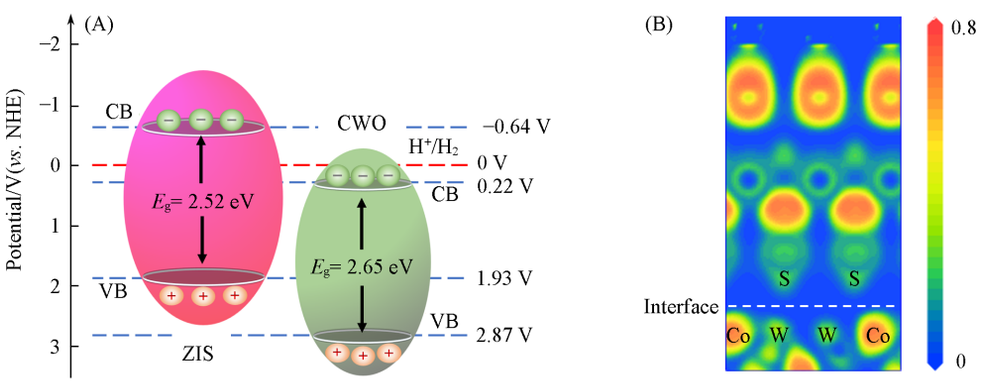


Fig. 9　Experimental energy band structure diagram(A) and ELF diagram(B) of ZIS/CWO S-scheme heterojunction

为了详细阐释ZIS/CWO S型异质结中的电子转移路径，通过DFT计算得到了CWO和ZIS的功函数(Φ)分别为5.798和4.041 eV[图10(A)和(B)]. 由于ZIS的Φ显著低于CWO，因此，ZIS的E_F高于CWO[Scheme 1(A)]. 由Scheme 1(B)可见，当ZIS和CWO接触时，由于两者E_F的差异，电子会自发的从ZIS流向CWO，直至在界面处E_F达到平衡[44]. 这种电子的持续迁移会在界面处将会形成一个从ZIS指向CWO的内部电场. 值得注意的是，由于E_F仅在界面处达到平衡，ZIS和CWO的能带会分别向上和向下弯曲. 在可见光照射下，ZIS和CWO的价带电子分别跃迁至各自的导带，同时在价带留下光生空穴[Scheme 1(C)]. 在内部电场、库仑作用力和能带弯曲的共同作用下，CWO导带上的电子将会与ZIS价带上的空穴复合，从而抑制光生电子-空穴对的复合. 在此过程中，ZIS导带上保留的具有更强还原

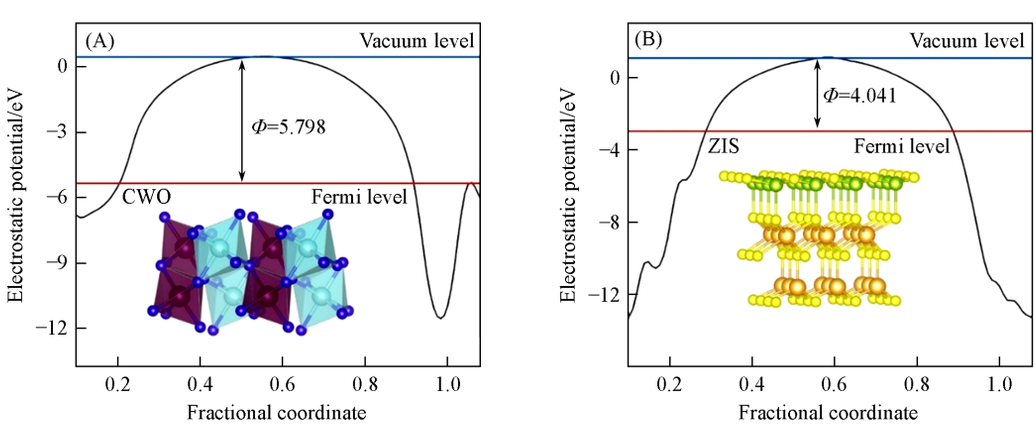
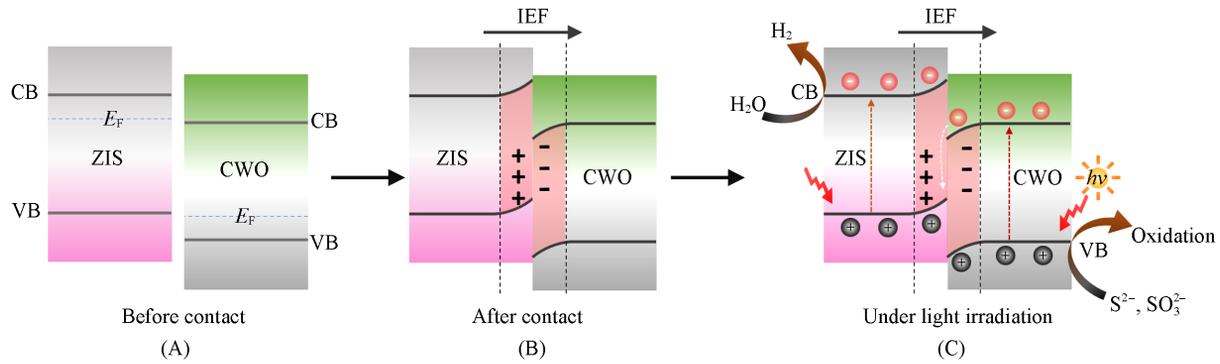


Fig. 10　Mean electrostatic potentials curves of CWO(A) and ZIS(B)

(A) Internal illustration is the CWO structure used for calculation;

(B) internal illustration is the ZIS structure used for calculation.



Scheme 1 Schematic illustration of the ZIS/CWO S-scheme heterojunction of before contact(A), after contact(B), and under light irradiation(C)

性的光生电子，能够将水中的氢离子还原为氢气，而CWO价带上的光生空穴则由S^{2-}和SO_3^{2-}还原．综上所述，在理论预测的指导下，成功构建了ZIS/CWO S型异质结，并且S型异质结显著提升了光生电子-空穴对的分离效率，进而大幅提高了光催化产氢的性能．

3 结　　论

在理论计算的指引下，预测了ZIS/CWO异质结的能带结构和电子转移路径，可以形成S型异质结．因此，采用搅拌-超声-煅烧的方法，将CWO纳米颗粒分散到ZIS花球上，制备了绣球花状的ZIS/CWO S型异质结光催化剂．该结构显著提高了样品的光吸收能力，增加了表面的活性位点，有效抑制了CWO纳米颗粒的团聚现象．通过实验和DFT计算的双重论证，ZIS/CWO S型异质结电子-空穴对的复合得到有效抑制，确定了ZIS/CWO S型异质结中光生载流子的迁移路径和内部电场的形成，从而使得氧化还原反应在更高的电位进行．最终获得最优样品ZIS/CWO-23 S型异质结的光催化产氢速率为单相ZIS的3.3倍．此外，循环测试进一步证实了ZIS/CWO S型异质结具有出色的光稳定性．研究结果为设计和构建S型异质结光催化剂及相关理论计算预测提供了新的视角和思路．

参　考　文　献

[1] Osman A. I., Elgarahy A. M., Eltaweil A. S., Abd El-Monaem E. M., El-Aqapa H. G., Park Y., Hwang Y., Ayati A., Farghali M., Ihara I., Al-Muhtaseb A. A. H., Rooney D. W., Yap P., Sillanpää M., *Environ. Chem. Lett.*, **2023**, *21*(3), 1315—1379
[2] Ijaz M., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2023**, *48*(26), 9609—9619
[3] Tang D., Tan G., Li G., Liang J., Ahmad S. M., Bahadur A., Humayun M., Ullah H., Khan A., Bououdina M., *J. Energy Storage*, **2023**, *64*, 107196
[4] Sun Y. G., Zhang H. Y., Ming T., Xu B. T., Gao Y., Ding F., Xu Z. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(10), 3160—3166 (孙亚光, 张含烟, 明涛, 徐宝彤, 高雨, 丁茯, 徐振和. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(10), 3160—3166)
[5] Zhang L., Zhang J., Yu H., Yu J., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*(11), 2107668
[6] Yu J. H., Yao X. T., Su P., Wang S. K., Zhang D. F., Ge B., Pu X. P., *J. Liaocheng Univ. (Nat. Sci. Ed)*, **2024**, *37*(1), 52—61 (于佳慧, 姚欣彤, 苏萍, 王仕凯, 张大凤, 葛博, 蒲锡鹏. 聊城大学学报(自然科学版), **2024**, *37*(1), 52—61)
[7] Xue J. B., Gao G. X., Shen Q. Q., Liu T. W., Liu X. G., Jia H. S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(8), 2493—2499(薛晋波, 高国翔, 申倩倩, 刘天武, 刘旭光, 贾虎生. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(8), 2493—2499)
[8] Li J., Wu C., Li J., Dong B., Zhao L., Wang S., *Chin. J. Catal.*, **2022**, *43*(2), 339—349
[9] Li Y., Li Z., Liu E. Z., *J. Liaocheng Univ. (Nat. Sci. Ed)*, **2023**, *36*(2), 1—10(李艳, 李卓, 刘恩周. 聊城大学学报(自然科学版), **2024**, *36*(2), 1—10)
[10] Zhao F., Li X., Zuo M., Liang Y., Qin P., Wang H., Wu Z., Luo L., Liu C., Leng L., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2023**, *11*(2), 109487
[11] Guo K., Hussain I., Jie G A., Fu Y., Zhang F., Zhu W., *J. Environ. Sci. China*, **2023**, *125*, 290—308
[12] Yang Q., Jiang Y., Zhuo H., Mitchell E. M., Yu Q., *Nano Energy*, **2023**, *111*, 108404
[13] Wang J., Sun S., Zhou R., Li Y., He Z., Ding H., Chen D., Ao W., *J. Mater. Sci. Technol.*, **2021**, *78*, 1—19
[14] Xu L., Liu N., An H., Ju W., Liu B., Wang X., Wang X., *Ultrason. Sonochem.*, **2022**, *89*, 106147
[15] Ma X. Q., Li X. B., Chen Z., Feng Z. J., Huang J. T., *J. Inorg. Mater.*, **2023**, *38*(1), 62—70(马心全, 李喜宝, 陈智, 冯志军, 黄军同. 无机材料学报, **2023**, *38*(1), 62—70)

[16] Luo Q., Lu C., Liu L., Zhu M., *Green Energy Environ.*, **2023**, *8*(2), 406—437
[17] Kong D., Ruan X., Geng J., Zhao Y., Zhang D., Pu X., Yao S., Su C., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2021**, *46*(55), 28043—28052
[18] Paul Chowdhury A., Shambharkar B. H., *Appl. Organomet. Chem.*, **2020**, *34*(4), e5436
[19] Jiang L., Wang K., Wu X., Zhang G., Yin S., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2019**, *11*(30), 26898—26908
[20] Ghosh K., Giri P. K., *Carbon*, **2024**, *216*, 118515
[21] Chen C., Hou W., Xu Y., *Appl. Catal. B*, **2022**, *316*, 121676
[22] Peng X., Ye L., Ding Y., Yi L., Zhang C., Wen Z., *Appl. Catal. B*, **2020**, *260*, 118152
[23] Selvi S., Rajendran R., Barathi D., Jayamani N., *J. Electron. Mater.*, **2021**, *50*(5), 2890—2902
[24] Gao Q., Sun G., Ling R., Cai Y., Wang A., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2022**, *33*(34), 25589—25602
[25] Wang S., Zhang D., Zhang D., Pu X., Liu J., Li H., Cai P., *J. Alloy. Compd.*, **2023**, *967*, 171862
[26] Yang R., Mei L., Fan Y., Zhang Q., Zhu R., Amal R., Yin Z., Zeng Z., *Small Methods*, **2021**, *5*(10), 2100887
[27] Zhang G., Wu H., Chen D., Li N., Xu Q., Li H., He J., Lu J., *Green Energy Environ.*, **2022**, *7*(2), 176—204
[28] Yang H., Li J., Su Q., Wang B., Zhang Z., Dai Y., Li Y., Hou L., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *470*, 144139
[29] Sun G., Gao Q., Tang S., Ling R., Cai Y., Yu C., Liu H., Gao H., Zhao X., Wang A., *J. Electron. Mater.*, **2022**, *51*(6), 3205—3215
[30] Jiang X., Kong D., Luo B., Wang M., Zhang D., Pu X., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2022**, *633*, 127880
[31] Su X., Wang A., Xu L., Zhang W., Guo F., Zhang D., Pu X., Cai P., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2023**, *106*(6), 3594—3604
[32] Wang S., Zhang D., Su P., Yao X., Liu J., Pu X., Li H., Cai P., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2023**, *650*, 825—835
[33] Kong D., Hu X., Geng J., Zhao Y., Fan D., Lu Y., Geng W., Zhang D., Liu J., Li H., Pu X., *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, *591*, 153256
[34] Su X., Wang S., Liu J., Zhang D., Pu X., Cai P., *Chemosphere*, **2023**, *340*, 139777
[35] Wang S., Su X., Han W., Xu G., Zhang D., Su C., Pu X., Cai P., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2023**, *48*, 21712—21722
[36] Yao X., Zhen H., Zhang D., Liu J., Pu X., Cai P., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2022**, *648*, 129276
[37] Jin Z., Yan X., Hao X., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2020**, *569*, 34—49
[38] Wang B., Ding Y., Deng Z., Li Z., *Chin. J. Catal.*, **2019**, *40*(3), 335—342
[39] Yang G., Zhang H., Dou M., Yang H., Yin X., Li D., Zhao H., Dou J., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2022**, *610*, 1057—1066
[40] Wang S., Guan B. Y., Wang X., Lou X. W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*(45), 15145—15148
[41] Yao X., Jiang X., Zhang D., Lu S., Wang M., Pan S., Pu X., Liu J., Cai P., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2023**, *644*, 95—106
[42] Su P., Kong D., Zhao H., Li S., Zhang D., Pu X., Su C., Cai P., *J. Adv. Ceram*, **2023**, *12*(9), 1685—1700
[43] Jiang J., Bai S., Yang M., Zou J., Li N., Peng J., Wang H., Xiang K., Liu S., Zhai T., *Nano Res.*, **2022**, *15*(7), 5977—5986
[44] Ni Q., Ke X., Qian W., Yan Z., Luan J., Liu W., *Appl. Catal. B*, **2024**, *340*, 123226

(Ed.: Y, K, S)