

超声原位制备绣球状 $Vs-ZnIn_2S_4$ 复合中空 $Vo-TiO_2$ 双功能S型催化剂及其光热协同催化性能

雷凯辉,雷金渐,徐悦悦,陈连清*

(中南民族大学 a.化学与材料科学学院; b.催化转化与能源材料化学教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要 采用超声溶剂热法制备中空立方体 $Vo-TiO_2$,再通过超声原位生长法制备绣球状 $Vs-ZnIn_2S_4$ ($Vs-ZIS$)复合 $Vo-TiO_2$ 的双功能S型光热催化剂.SEM、TEM及EDS表征证实,绣球状 $Vs-ZIS$ 均匀负载于中空立方体 $Vo-TiO_2$ 表面,形成紧密S型异质结,形貌调控显著拓宽材料可见光吸收范围.以氙灯为光源,通过3种染料及抗生素(TC)的光催化降解、Cr(VI)还原及 CO_2 还原反应,系统评价复合材料的光热催化性能.结果表明,20-DV-ZTiO₂样品催化性能最优:60 min内TC降解率达95%,且不加冷凝水后降解效率显著升高;20 min内Cr(VI)还原率高达99%; CO_2 还原成CO产率达 $80 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, CH_4 产率达 $12 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$,总产率较单一组分提升3倍以上,展现出优异的光热协同催化效应.ESR检测证实反应体系中生成 $\cdot O_2$ 与 $\cdot OH$ 活性物种;四环素在 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2$ 攻击下经脱官能团、开环、逐步降解;结合HRTEM、XPS与ESR分析,确认 $Vs-ZIS$ 与 $Vo-TiO_2$ 界面形成S型异质结,有效加快电荷迁移速率、降低光生载流子复合率,进而大幅提升光热催化性能.超声原位生长构建S型异质结和形貌调控是提高 $Vs-ZIS/Vo-TiO_2$ 光催化性能的有效途径,可为双空位调控与界面工程优化光催化剂提供坚实的理论和实验基础,推动其在水污染控制及清洁能源领域的实际应用.

关键词 超声原位生长;绣球状 $ZnIn_2S_4$;双空位;光热协同催化

中图分类号 O621 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2026)06-0730-14

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20260602

Ultrasonic *in-situ* preparation of hydrangea-like $Vs-ZnIn_2S_4$ composite hollow $Vo-TiO_2$ bifunctional S-type catalyst and its photo-thermal synergistic catalytic performance

Lei Kaihui, Lei Jinsi, Xu Yueyue, Chen Lianqing*

(South-Central Minzu University, a. School of Chemistry and Materials Science; b. Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education, Wuhan 430074, Hubei China)

Abstract Hollow cube-shaped $Vo-TiO_2$ was synthesized via an ultrasonic solvothermal approach, and a bifunctional S-scheme photothermal catalyst, comprising hydrangea-like $Vs-ZnIn_2S_4$ ($Vs-ZIS$) composited with $Vo-TiO_2$, was subsequently fabricated through ultrasonic *in-situ* growth. Characterizations of SEM, TEM and EDS verified that hydrangea-like $Vs-ZIS$ was uniformly immobilized on the surface of hollow cube-shaped $Vo-TiO_2$, thereby constructing a compact S-scheme heterojunction. Morphology engineering notably expanded the visible-light absorption spectrum of the composite material. Under simulated irradiation, the photothermal catalytic performance was comprehensively assessed through the photocatalytic degradation of three representative dyes and tetracycline (TC), coupled with the photocatalytic reduction of Cr(VI) and CO_2 . The findings indicated that 20-DV-ZTiO₂ displayed the most superior catalytic activity: the degradation efficiency of TC attained 95% within 60 minutes and was further augmented under heating conditions without cooling

收稿日期 2026-04-17

* 通信作者 陈连清(1979-),教授,博士,研究方向:有机光电材料,E-mail:lqchen@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(52272102);湖北省青年英才开发计划资助项目(RCJH15001);湖北省杰出青年基金资助项目(2013CFA034);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CZZ24002)

water; the reduction efficiency of Cr(VI) approached 99% within 20 minutes; the yield of CO was $80 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and that of CH₄ was $12 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, with their cumulative yield exceeding threefold that of the individual components, underscoring exceptional photothermal synergistic catalysis. ESR measurements confirmed the generation of $\cdot\text{O}_2^-$ and $\cdot\text{OH}$ active radicals during the reaction. TC was effectively degraded through a stepwise mechanism involving functional group elimination, and ring-opening, driven by the attack of reactive radicals. In conjunction with HRTEM, XPS, and ESR analyses, an S-scheme heterojunction was confirmed at the Vs-ZIS/Vo-TiO₂ interface, which markedly facilitated charge transfer and impeded the recombination of photogenerated carriers, thereby substantially enhancing the photothermal catalytic performance. The fabrication of S-scheme heterojunctions via ultrasonic *in-situ* growth integrated with morphology modulation constitutes an efficacious strategy to optimize the photocatalytic performance of Vs-ZIS/Vo-TiO₂, which offers a solid theoretical and experimental foundation for optimizing photocatalysts through dual-vacancy engineering and interface modification, and promotes their practical application in water pollution remediation and clean energy conversion.

Keywords ultrasonic *in-situ* growth; hydrangea-like ZnIn₂S₄; double vacancies; photothermal synergistic catalysis

随着工业化进程加速与人类活动范围扩大,环境污染物的产生与积累已成为全球亟待解决的重大问题.其中,水体中溶解的有机污染物(如染料、农药、抗生素、挥发性有机物等)和重金属Cr(VI)因具有毒性强、难降解、易富集等特点,对生态系统与人类健康构成严重威胁^[1-3].在此背景下,光催化降解技术因具有常温常压操作、无二次污染、降解效率高、可利用太阳能等独特优势,成为环境污染治理领域的研究热点^[4].但是,传统半导体催化剂存在光响应范围窄、载流子复合率高、界面电荷转移阻力大等瓶颈.而空位工程(氧空位/硫空位)可通过构建缺陷能级拓宽光吸收范围,同时作为载流子捕获位点抑制复合,并强化反应物吸附活化来提高催化性能;或采用光热协同催化,二者协同强化催化活性、降低反应活化能、加速反应,拓宽催化适用范围,解决单一催化效率低的问题,抑制光生载流子复合,提升利用率^[5].

三元金属硫化物ZnIn₂S₄由于其具有合适的带隙结构且不含有害金属离子,在光催化水分解领域引起了研究人员的极大兴趣^[6-8].Kumar等^[9]制备的ZnIn₂S₄本身复合率高且电荷转移能力差,60 min降解TC的效率仅为49.5%,为了促进电荷的分离和迁移,人们对ZnIn₂S₄采用了各种增强策略来提高其光热催化活性和耐久性,包括掺杂和负载修饰、形貌调控和异质结的开发^[10].例如,本文制备的绣球状ZIS表面粗糙且具有多级孔隙结构,可大幅提升比表面积,强化光的散射与吸收效率,拓宽可见光吸收范围,产生更多的光生电子^[11];或者通过控制硫源类型可以引入硫空位,它可以抑制光生电子-空穴对的复合,为反应底物提供充足的吸附与反应中心,实现光热催化性能的提高^[12].

二氧化钛(TiO₂)是一种半导体材料^[1],由于其

成本低、无二次污染、氧化还原能力强、耐光学和化学腐蚀、稳定性和重复性好,在污染物降解、水分解和人工光合作用方面具有巨大潜力^[13].Zhang等^[14]制备的纳米多孔球形TiO₂可见光吸收能力提升有限,电子-空穴易快速复合,单纯多孔纳米结构在多次光催化反应中易发生纳米颗粒团聚、孔结构坍塌.在制备TiO₂的研究中,使用HF作为封端剂,制备出中空立方状TiO₂,与纳米多孔球状相比,其具有光吸收能力强、比表面积大、优异的结构稳定性、高度曝光的{001}面等优点^[15],因此可以提供更多的活性位点;同时,氧空位还可以作为电子阱捕获光生电子,抑制光诱导载流子的复合,促进光热催化性能^[16].

与传统的异质结不同,S型异质结因其将交错带对齐与内部电场(IEF)相结合的独特能力而受到关注^[17].该体系显著提高了光催化剂的电荷分离效率和氧化还原能力:由于内电场的作用,光生空穴和电子在空间上被分离,分别位于氧化型光催化剂的价带(VB)和还原光催化剂的导带(CB)中,保留更强还原性的电子和氧化性的空穴,实现了催化剂的双功能性,同时也有效提高了光热催化反应的效率^[18-20].在本文中,利用ZIS和TiO₂构建S型异质结,提高可见光吸收范围,改变电子转移路径,高效分离光生载流子,保留强氧化还原双功能;引入氧空位和硫空位,双空位协同效应能显著改变催化剂的电子结构,提高电荷迁移速率.

本文制备了含硫空位的ZIS和具有氧空位的TiO₂,并将其设计为S型异质结.采用原位生长法将绣球状ZIS复合到中空立方状的TiO₂中,超声波辅助可以高效引入双空位、强化催化活性位点、提升产物分散性;绣球状ZIS和中空立方状TiO₂可以提高光的利用效率^[21].双空位和S型异质结拓宽了可见光吸收范围,促进了载流子的分离,增强了催

化剂的氧化能力和还原能力,并使光催化与热催化协同作用,借助光能辅助加热,降低能耗,提升光生载流子利用率,提升了催化剂的催化性能.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

使用的所有试剂均为分析级,无进一步纯化.钛酸四丁酯、氢氟酸、乙酸、罗丹明 B、重铬酸钾、MO、二苯基氨基脒、硫酸和亚硫酸钠均购自国药集团化学试剂有限公司(中国上海).硫代乙酰胺、氯化锌和氯化铟购自阿拉丁化学试剂有限公司.

场发射扫描电子显微镜(SEM,日本JSM-6700F);透射电子显微镜(TEM,美国Tecnai G2 20);傅里叶变换红外光谱(美国Thermo Nicolet Nexus 470);X射线衍射仪(XRD,德国Bruker D8 advance);电化学工作站(中国辰华仪器CHI660A型);UV-vis分光光度计(日本岛津UV-2600);荧光光谱仪(美国PE LS-55型);快原子轰击质谱仪(ZAB 3F-HF);恒电位仪(Zetasizer Nano ZS90, Malvern, UK);红外成像仪(Phillips FLIR ONE PRO);X射线光电子能谱(EscalabXi+光谱仪);气体扩散多相连续催化反应平台(泊菲莱PLS-GDHCI).

1.2 实验过程

1.2.1 超声溶剂热法制备Vo-TiO₂中空立方

取20 mL钛酸四丁酯、25 mL乙酸和5 mL氢氟酸制备TiOF₂.随后称取1.0 g前驱体TiOF₂于聚四氟乙烯内胆中,加入40 mL乙醇,超声分散均匀后装入高压反应釜,放入烘箱中于200 °C反应15 h.反应完成后冷却至室温,倾倒上层清液,将固体产物抽滤、洗涤后置于真空干燥箱中干燥,得到白色Vo-TiO₂粉末.

1.2.2 超声水热法制备绣球状Vs-ZnIn₂S₄

称取60 mg硫代乙酰胺、23 mg氯化锌和74 mg氯化铟于烧瓶中,加入100 mL蒸馏水,磁力搅拌60 min,超声分散均匀后于80 °C油浴中磁力搅拌反应2 h.反应结束后将产物离心,用去离子水和乙醇多次洗涤,于60 °C真空干燥10 h,得到绣球状黄色Vs-ZnIn₂S₄粉末,称为Vs-ZIS.

1.2.3 超声原位生长法制备DV-ZTiO₂复合材料

称取1.0 g Vo-TiO₂于烧瓶中,加入100 mL蒸馏水,依次加入60 mg硫代乙酰胺、23 mg氯化锌和74 mg氯化铟,磁力搅拌30 min,超声波分散均匀后于80 °C油浴反应2 h.待反应结束后,将产物离心,用蒸馏水和乙醇洗涤,于60 °C干燥10 h,得到淡黄色固体,命名为DV-ZTiO₂. ZnIn₂S₄与TiO₂的质量比为10%、20%和30%时,分别记为10-DV-ZTiO₂、20-DV-ZTiO₂和30-DV-ZTiO₂.

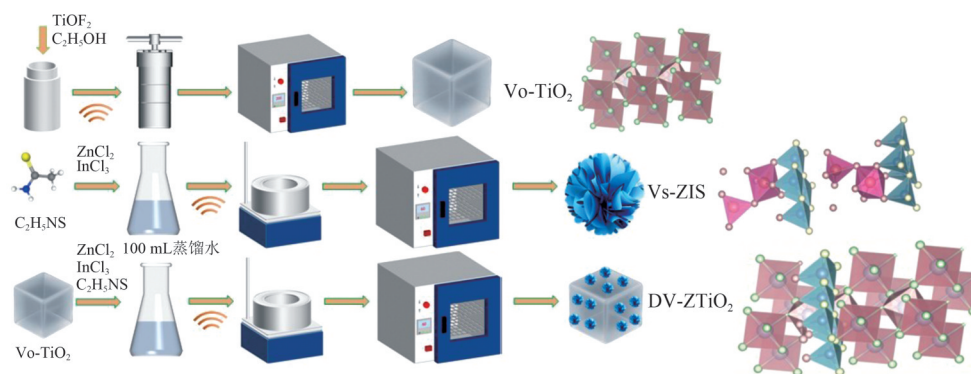


图1 Vo-TiO₂、Vs-ZIS 和 DV-ZTiO₂ 材料的制备

Fig. 1 Preparation of Vo-TiO₂, Vs-ZIS, and DV-ZTiO₂ materials

1.3 催化剂表征

所得样品的微观形貌由扫描电子显微镜(SEM)与透射电子显微镜(TEM)共同确定,其中透射电子显微镜能够得到样品的元素分布情况;催化剂的元素组成通过X射线光电子能谱仪(XPS)分析测定,该仪器以Mg K α 为激发源,所有结合能均以C 1s标准峰位置(284.8 eV)进行校准;催化剂的晶

体结构通过X射线衍射仪(XRD)进行测试,以Cu K α 作为射线,扫描速率为1.2 °/min;红外光谱数据来源于Nexus 470傅里叶变换红外光谱;利用紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)分析测定催化剂的吸光度,测定范围为200~800 nm;荧光光谱仪(PL)测试材料中的光生电子和空穴重组情况,测试时添加360 nm滤光片;催化剂光照下产生的活性物

种羟基自由基与超氧自由基由电子自旋共振波谱仪(EPR)探测.

1.4 光热催化性能测试

1.4.1 双功能强氧化性——光热协同催化降解抗生素和染料

通过降解抗生素TC测试材料的光热催化性能,具体步骤如下:在光反应器中加入50 mg催化剂和50 mL已配置好的浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的TC溶液,在遮光条件下搅拌2 h以达到吸附-脱附平衡.然后将光反应瓶置于210 W 氙灯下充分搅拌反应,设置光强强度为 $0.045 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,电流为9 A,光源与光反应瓶的距离为20 cm,每隔5 min取样3 mL,离心除去催化剂固体颗粒,取上层清液测其在357 nm处的吸光度.其他染料的降解步骤同上,吸收波长分别为MB:664 nm;MO:464 nm;RhB:554 nm.

1.4.2 双功能强还原性——光热协同还原重铬酸钾溶液

通过还原重铬酸钾溶液测试材料的光催化还原性能,具体步骤如下:量取5 mL丙酮、20 μL 硫酸和0.01 g二苯氨基脒,将上述药品混合并振荡使其混合均匀,配好后取4 mL混合液加入到锥形瓶中,再用量筒量取100 mL蒸馏水于锥形瓶中,得到显色剂.将已配置好的50 mL $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的重铬酸钾溶液倒入光反应瓶中,测其pH约为4.0,然后加入50 mg催化剂,将光反应瓶置于210 W 氙灯下充分搅拌反应,设置光强强度为 $0.045 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,电流为9 A,光源与光反应瓶的距离为20 cm,每隔2.5 min取样3 mL并离心,离心结束后吸取0.5 mL上层清液于另

一个离心管中,加入2.5 mL的显色剂摇匀后测其吸光度.

1.4.3 双功能强还原性——光热协同还原CO₂

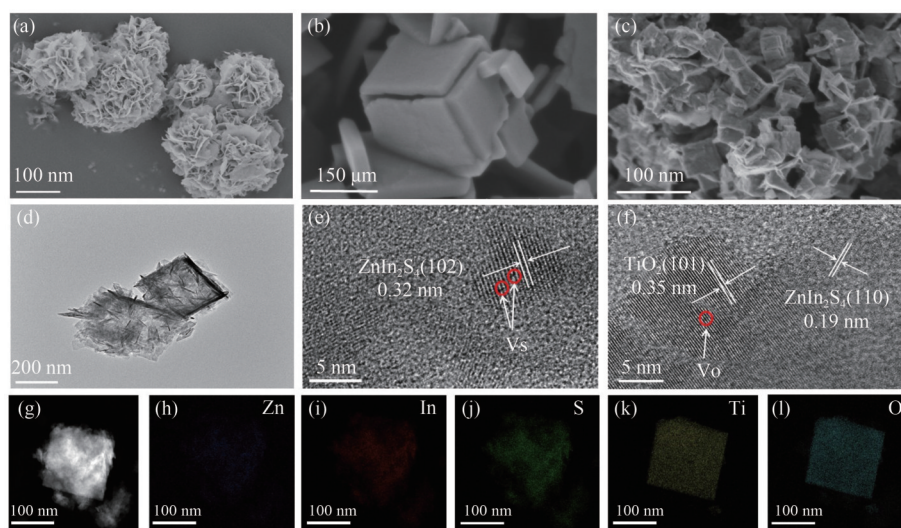
固定催化剂用量为20 mg,将其加入10 mL去离子水中,超声使其充分分散后抽滤,并在60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干.在密封反应器中加入5 mL去离子水,将带有催化剂的微孔滤膜置于反应瓶上,搭建好实验装置后进行气体置换.采用300 W 氙灯模拟可见光,以N₂为载气,进行光催化还原CO₂测试,反应持续4 h,并通过气相色谱自动分析CO和CH₄浓度.

2 结果与讨论

2.1 形貌结构与成分组成分析

采用SEM分析了Vo-TiO₂、Vs-ZIS和20-DV-ZTiO₂的微观结构.图2(a)为绣球状Vs-ZIS,由许多纳米片聚集组成.图2(b)是对前驱体TiOF₂进行溶剂热制备得到的Vo-TiO₂,观察到所有样品均为由六个面组成的空心纳米盒结构,利用超声溶剂热法成功得到了中空立方状Vo-TiO₂;中空立方体能够多次反射光线,提高光的吸收率.图2(c)为20-DV-ZTiO₂,从中可明显地观察到中空立方状TiO₂被ZIS镶嵌包围;在持续搅拌下进行合成能够防止ZIS出现团聚现象,使其更好地均匀分布于中空立方状TiO₂表面,证实了核壳复合光催化剂DV-ZTiO₂的制备.这种紧密接触有利于形成稳定的异质结结构,有助于光催化性能的提升.

图2(d)为样品20-DV-ZTiO₂的透射电镜图像,



(a) Vs-ZIS; (b) Vo-TiO₂; (c) 20-DV-ZTiO₂; (d) 20-DV-ZTiO₂的TEM图像; (e)、(f) 20-DV-ZTiO₂的高倍透射图像; (g)-(l) 样品20-DV-ZTiO₂的EDS图

图2 样品的SEM图

Fig. 2 SEM images of the samples

观察到绣球状 ZIS 因超声震碎成片状结构覆盖在 TiO_2 纳米中空立方的表面,同时覆盖量较大,几乎将整个中空立方状 TiO_2 包裹,结果与 SEM 图像相一致.从图 2(e)、(f) 20-DV-ZTiO₂ 的高倍透射图像中能够清晰地观察到样品的晶格条纹,其中 0.35 nm 源自 TiO_2 的 101 晶面,0.32 nm 和 0.19 nm 分别对应于 ZIS 的 102 晶面和 110 晶面^[22-24],证明 DV-ZTiO₂ 复合材料的成功制备.从红圈可以看出复合样中存在空

位,从图 2(g)-(1)中观察到大部分 Zn、In、S 位于外表面,而 Ti 和 O 位于内部,这一证据证实了材料具有核-壳结构的假设: TiO_2 和表面分布的 ZIS 紧密接触,有利于异质结的形成.此外,为了验证空位的存在,对样品进行了 EPR 测试,如图 3 所示,Vo-TiO₂ 和 Vs-ZIS 在 $g=2.013$ 处均显示出显著的信号,且复合样的信号增强,提供更多电子捕获位点,抑制光生电子和空穴复合.

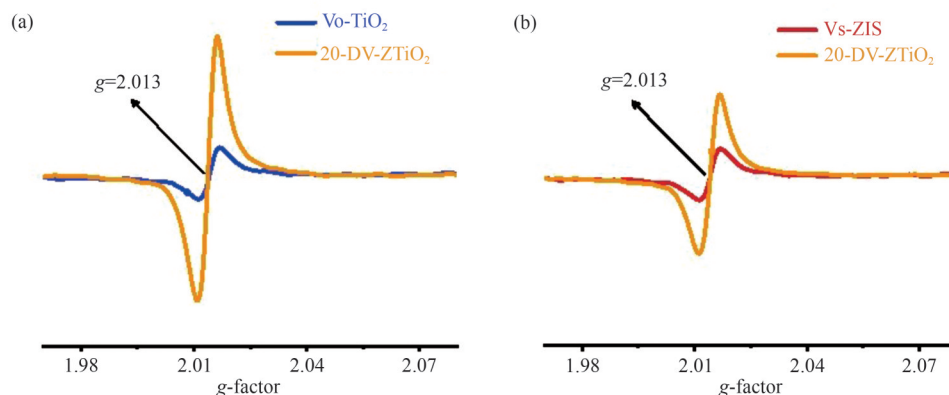


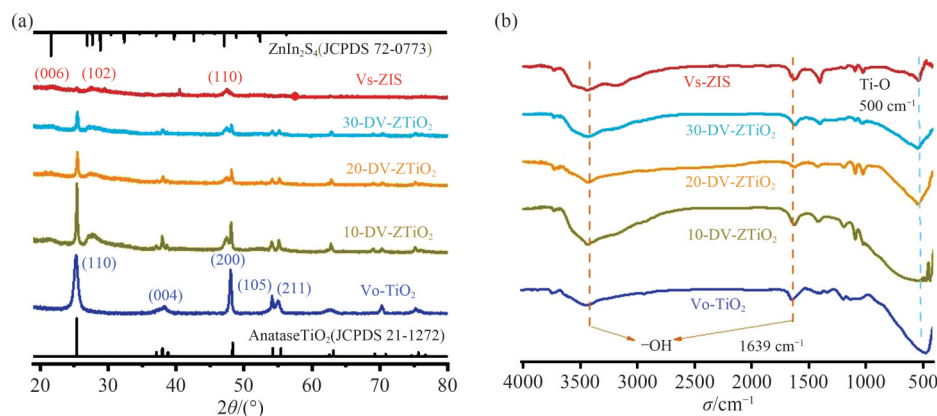
图 3 样品的 Vo-TiO₂、Vs-ZIS 和 20-DV-ZTiO₂ 的 EPR 光谱图

Fig. 3 EPR spectra of the samples Vo-TiO₂, Vs-ZIS, and 20-DV-ZTiO₂

图 4(a) 为 Vo-TiO₂、Vs-ZIS 和 10-DV-ZTiO₂、20-DV-ZTiO₂、30-DV-ZTiO₂ 的 XRD 图谱.由图可见,Vo-TiO₂ 样品在 2θ 值为 25.31° 、 38.27° 、 48.13° 、 54.10° 和 55.07° 处出现衍射峰,分别对应锐钛矿 TiO_2 的 (110)、(004)、(200)、(105) 和 (211) 晶面,与其标准卡片 (JCPDS 21-1272)^[25] 一致,未观察到其他特征峰,说明溶剂热法得到的中空立方状 TiO_2 为锐钛矿相.由于 Vs-ZIS 为绣球结构,衍射峰相较于 TiO_2 不明显,可观察到三个特征峰,其 2θ 值分别位于 21.79° 、 27.65° 和 47.55° ,对应于 ZnIn_2S_4 的 (006)、(102) 和 (110) 晶面,与其标准卡 (JCPDS 72-0773)^[26]

一致.对于复合材料 DV-ZTiO₂ 的 XRD 图谱,能够观察到分别对应于 TiO_2 和 ZnIn_2S_4 的衍射特征峰,衍射峰的位置相较于标准卡没有变化,表明二者成功复合.复合材料中较为明显的是 TiO_2 的 (101) 晶面与 ZnIn_2S_4 的 (110) 和 (102) 晶面,结果与高倍透射电镜得到的结论一致.随着 ZnIn_2S_4 比例的增加,中空立方状 TiO_2 被包裹,导致 30-DV-ZTiO₂ 出现 TiO_2 特征峰强度减弱的现象.XRD 结果表明复合材料 DV-ZTiO₂ 已成功制备.

为研究不同样品之间的官能团差异,进一步分析了样品的 FT-IR 图谱.如图 4(b) 所示,纯样品和复



(a) Vo-TiO₂、Vs-ZIS、10-DV-ZTiO₂、20-DV-ZTiO₂、30-DV-ZTiO₂ 的 XRD 图谱;(b) FT-IR 图谱

图 4 样品的 XRD 图谱和 FT-IR 图谱

Fig. 4 XRD and FT-IR spectra of the sample

合样品均在 1639 cm⁻¹ 和 3380~3582 cm⁻¹ 处的特征峰^[27],分别对应于催化剂表面的水分子 H—O—H 弯曲振动和 O—H 伸缩振动,500 cm⁻¹ 处的峰为 TiO₂ 中 Ti—O 键的伸缩振动吸收峰^[28],说明 ZnIn₂S₄ 与锐钛矿相 TiO₂ 成功复合。

利用 XPS 研究了样品的表面特征和化学状态。图 5(a) 中 20-DV-ZTiO₂ 样品的全谱显示了与 Zn、In、S、Ti 和 O 元素相对应的信号峰,证实了 Vo-TiO₂ 和 Vs-ZIS 的成功复合。O 1s 光谱(图 5(b))可以拟合为 529.7、530.8 和 531.7 eV 处的三个峰,分别归属 Ti—O 键、表面吸附羟基(—OH)和 O 空位^[29]。图 5(c) 中的 Ti 2p 光谱由四个峰组成:458.9 和 464.7 eV 的峰归因于 Ti⁴⁺,而 459.6 和 465.7 eV 的小肩峰则表明 Ti³⁺ 的存在^[30]。通常,氧空位(Vo)会导致局部电荷失衡,

Ti⁴⁺ 会捕获电子还原为 Ti³⁺ 以维持体系电荷中性;Ti³⁺ 的存在为 O 空位成功引入 Vo-TiO₂ 提供了有力证据^[31]。S 2p 光谱(图 5(d))可分为三个峰,分别位于 162.2、163.4 和 163.9 eV,归因于 S 2p_{3/2}、S 2p_{1/2} 和 S 空位^[32]。在 In 3d(图 5(e))和 Zn 2p 光谱(图 5(f))中分别检测到明显的双峰。与 Vo-TiO₂ 和 Vs-ZIS 相比,复合材料中 Zn、In 和 S 元素的电子云密度降低,结合能向高结合能方向移动,而 Ti 和 O 元素的电子云密度升高,峰向低结合能方向移动,表明电子从 ZIS 转移至 TiO₂,两种组分间诱导产生的界面相互作用有力佐证了 20-DV-ZTiO₂ 复合材料中 ZIS 与 TiO₂ 形成了紧密且稳定的接触界面,而该电子定向转移过程所构建的内置电场正是构筑 S 型异质结的核心前提。

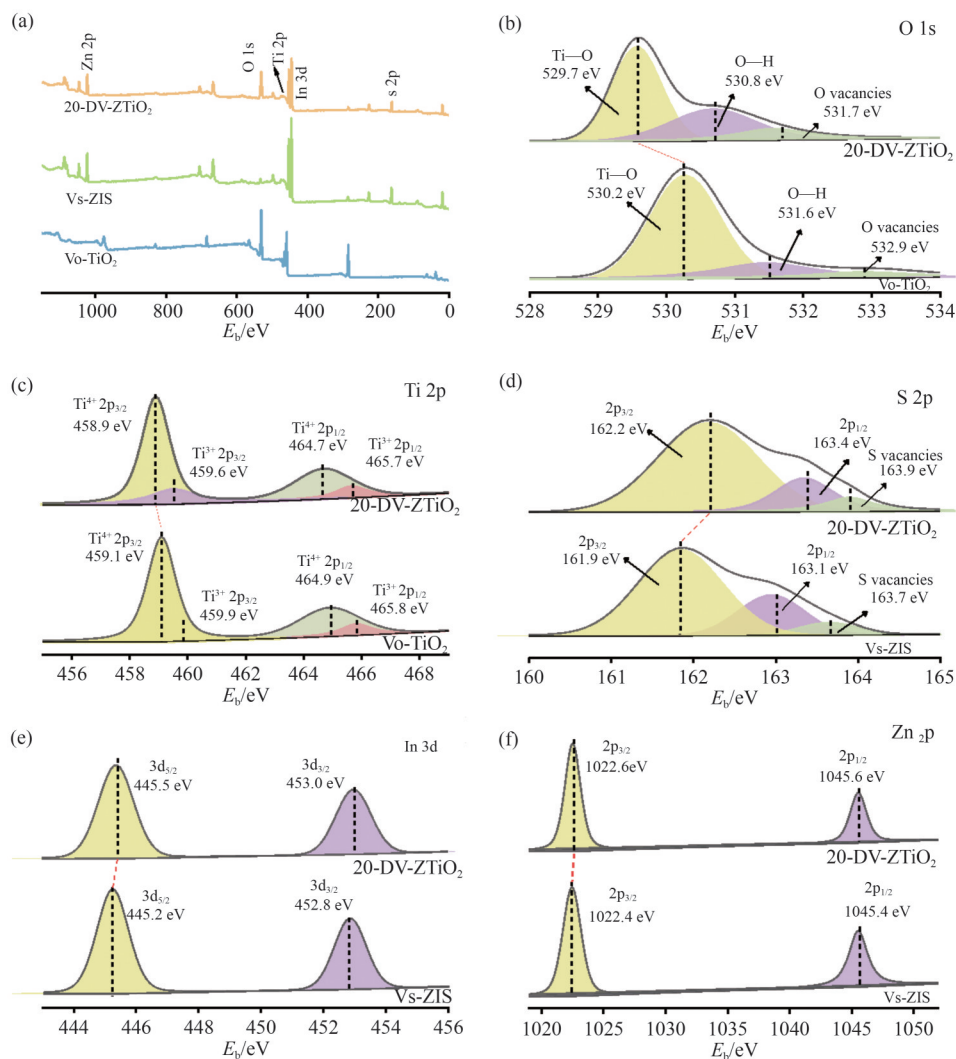


图5 样品 20-DV-ZTiO₂、Vs-ZIS 和 Vo-TiO₂ 的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of the samples 20-DV-ZTiO₂, Vs-ZIS, and Vo-TiO₂

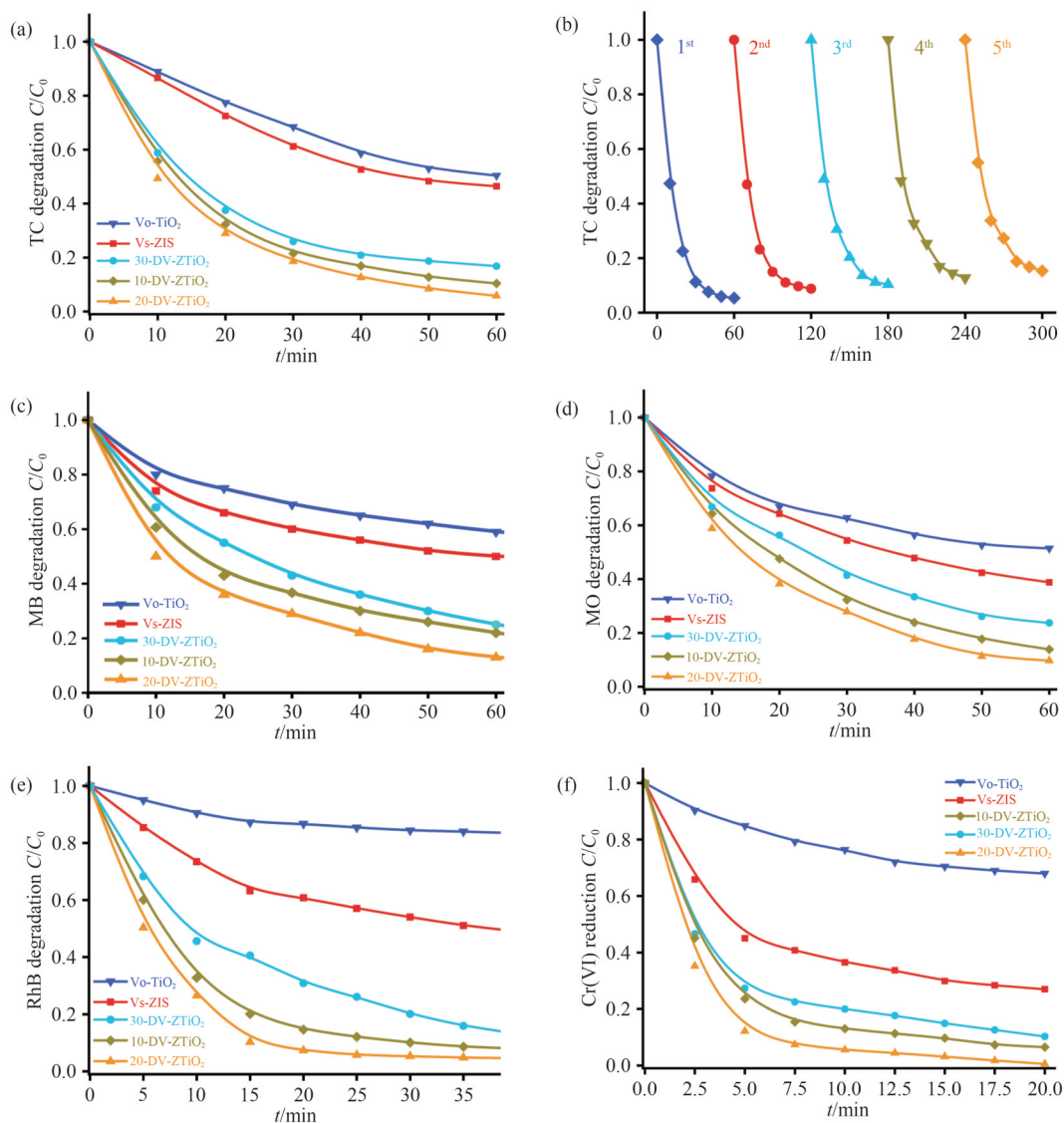
2.2 光催化性能分析

通过氙灯光源系统评估样品的光催化活性。如

图6所示,在模拟太阳光照射下,通过对四环素(a)、亚甲蓝(c)、甲基橙(d)、罗丹明 B(e) 和催化还原 Cr

(VI)(f)的光催化性能测试,系统考察了不同催化剂的降解/还原效率.结果表明:在所有污染物体系中,20-DV-ZTiO₂对TC可在60 min内达到95%的降解率,对Cr(VI)可在20 min内达到99%的还原率;复合样品的降解效率也显著高于V_s-ZIS、V_o-TiO₂及其他掺杂比例的复合催化剂.同时对MB、MO、RhB三种典型染料也实现了很高的降解率,分别为90%、90%和95%.这表明,由于双空位的缺陷工程和异质

结工程的协同效应,促进了光生电子-空穴对的分离与迁移,从而高效生成·OH、·O²⁻等活性氧物种,光催化性能得到了显著增强.将催化剂悬浊液离心分离,用去离子水与乙醇洗涤3次,60℃烘干后,保持催化剂用量、污染物浓度、光照强度等条件与首次测试一致,测定其循环稳定性(图6(b)).20-DV-ZTiO₂在5次循环后仍保持95%的TC降解性能,表明其具有优异的结构稳定性与重复使用性.



(a)光催化降解TC曲线;(b)降解TC循环稳定性测试;(c)光催化降解MB曲线;(d)光催化降解MO曲线;(e)光催化降解RhB曲线;
(f)光催化还原Cr(VI)曲线

图6 样品的光催化性能

Fig. 6 Photocatalytic performance of the sample

为了进一步评估样品的还原性能,进行了光催化还原CO₂测试.如图7所示,复合体系还原CO₂的性能显著优于单一组分:纯V_o-TiO₂因导带还原能力不足且载流子复合严重,表现出14 μmol·g⁻¹·h⁻¹的CO产率;单一V_s-ZIS虽还原能力更强,但仍受限于

较慢的载流子复合速率,仅获得25 μmol·g⁻¹·h⁻¹的CO产率和微量CH₄.而20-DV-ZTiO₂复合体系的CO和CH₄产率分别提升至80和12 μmol·g⁻¹·h⁻¹,总产率提升3倍以上.这一性能提升的核心原因在于S型异质结与双空位协同作用大幅提升了光生载流子利用

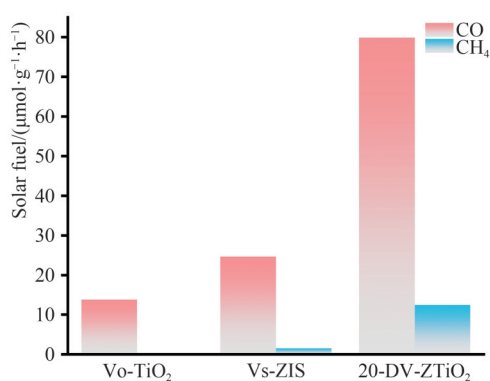
图7 Vo-TiO₂、Vs-ZIS和20-DV-ZTiO₂光催化CO₂还原产物产率对比图

Fig. 7 Comparison of photocatalytic CO₂ reduction product yields for Vo-TiO₂, Vs-ZIS and 20-DV-ZTiO₂

率:界面电荷定向迁移抑制了电子-空穴复合,同时保留了ZIS导带的高能还原电子与TiO₂价带的高能氧化空穴,双空位进一步提供了吸附与活化位点,最

终在光热协同催化下实现了高效CO₂还原.

2.3 光热性能分析

催化剂的光催化性能与温度呈正相关.20-DV-ZTiO₂的温度随照射时间的变化由红外相机记录,氙灯(300 W)垂直照射距离为20 cm.如图8所示,照射120 s后,原始Vo-TiO₂和Vs-ZIS的中心温度分别升高40.0 °C和50.9 °C.20-DV-ZTiO₂在没有光照的情况下的初始温度为33.1 °C,催化剂在40 s后迅速升温至43.9 °C.值得注意的是,在氙灯下暴露120 s后,20-DV-ZTiO₂的中心温度达到74.4 °C.这可能是由于包裹在Vo-TiO₂表面的Vs-ZIS纳米片促进了光吸收,中空结构可以提供光的多次反射.此外,20-DV-ZTiO₂中的异质结可以加速载流子的传输,并进一步将光能转化为热能,这在光催化反应中起着至关重要的作用.

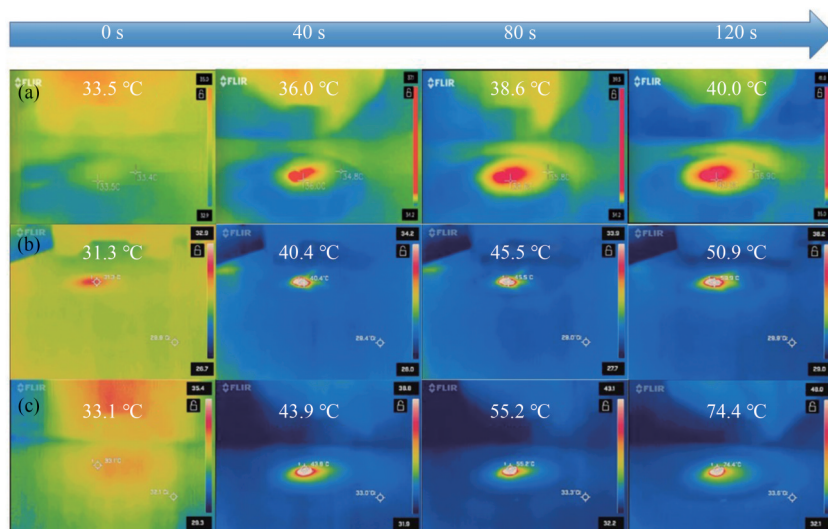
(a) Vo-TiO₂; (b) Vs-ZIS; (c) 20-DV-ZTiO₂的温度随光时间变化的红外图像

图8 样品的红外图像

Fig. 8 Infrared image of the sample

为了体现催化剂的光热性能,系统对比了不同催化剂在模拟可见光照射下对四环素(TC)的降解性能,如图9(a)所示.单组分催化剂中,Vo-TiO₂在通冷凝水(CW)控温条件下TC降解率为22.5%,不通冷凝水(w/o CW)时该值小幅升至23.8%,表明单组分TiO₂对温度变化的敏感性较低;而Vs-ZIS在通冷凝水时TC降解率为27.5%,不通冷凝水时显著升至30.1%,验证了ZIS材料对温度的敏感性高于TiO₂.相比之下,经双空位工程改性的20-DV-ZTiO₂复合材料展现出优异的催化性能:通冷凝水条件下TC降解率为76.5%,在不通冷凝水的升温环境中可实现91.6%的TC降解,其性能远优于单组分Vo-TiO₂与Vs-ZIS.这一结果充分证明,20-DV-ZTiO₂具有较

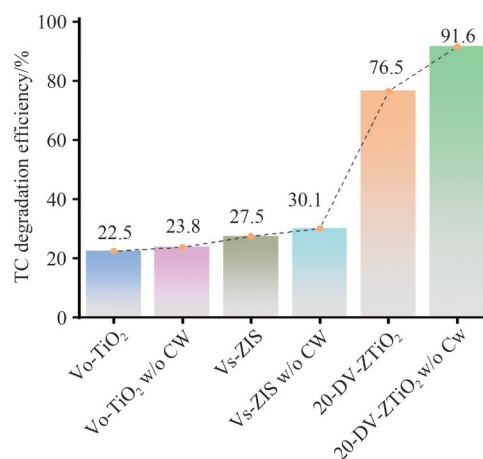


图9 不同催化剂对TC的光催化降解效率

Fig. 9 Photocatalytic degradation efficiency of TC by different catalysts

好的光热性能,短时间内可导致的体系升温,增强吸附性能,提高其催化活性.

2.4 光电性能分析

为研究所制备光催化剂的光响应性能,对样品进行固体紫外测试.结果如图 10(a)所示,纯中空立方状 Vo-TiO_2 的吸收带边缘在 400 nm 处,其光吸收活性仅局限于紫外光区域,在可见光区域则呈现近乎无吸收的特征,而 Vs-ZIS 表现出显著的可见光区光吸收特性.在中空立方状 Vo-TiO_2 表面原位生长 Vs-ZIS 后,其吸收边界出现红移,介于 Vs-ZIS 和 Vo-TiO_2 之间,与经典异质结复合材料的结构一致,这有效地改善了 TiO_2 仅对紫外光响应的缺陷. Vo-TiO_2 、 Vs-ZIS 和 20-DV-ZTiO₂ 相应的能带图谱如图 10(b)所示,利用 Kubelka-Munk 公式将紫外-可见漫反射数据进行处理得到图中的曲线数据,使用切线法做出与曲线相切的线,延长至与横坐标相交以获得截距,即估计的带隙宽度. Vo-TiO_2 、 Vs-ZIS 和 20-DV-ZTiO₂ 的带隙分别为 3.14、2.10 和 2.27 eV.

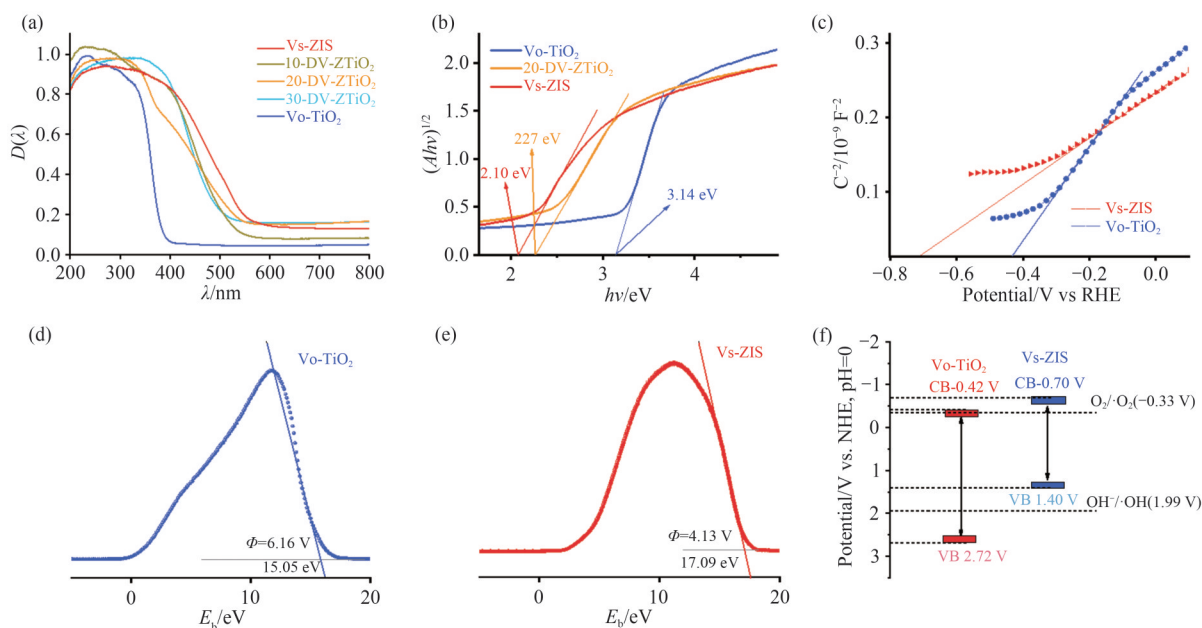
图 10(c)所示为 Vo-TiO_2 和 Vs-ZIS 的莫特-肖特基(M-S)曲线,分别对两种物质的 M-S 曲线作切线,得到的切线均为正斜率,表明 Vo-TiO_2 和 Vs-ZIS 都具有 n 型半导体的特征.切线与横坐标轴的交点即为计算得到的 Vo-TiO_2 和 Vs-ZIS 的平带电位位置,分别为 -0.42 和 -0.70 eV (相对于标准氢电极, pH=0),由于 n 型半导体的平带位置大致等于导带位置,因此

说明 Vo-TiO_2 和 Vs-ZIS 的 CB 位置分别为 -0.42 和 -0.70 eV.基于方程 $E_g = E_{\text{VB}} - E_{\text{CB}}$, Vo-TiO_2 和 Vs-ZIS 的 VB 位置被确定为 2.72 V 和 1.40 V.根据以上数据画出 Vo-TiO_2 和 Vs-ZIS 的能带图,如图 10(f)所示.

为了进一步测试费米能级和功函数以确定电荷转移机制,进行了 UPS 测试,如图 10(d)、(e)所示.将 Vo-TiO_2 和 Vs-ZIS 曲线的线性部分外推到基线,分别得到 15.05 eV 和 17.09 eV 的二次截止能量(E_{cutoff}),因此, Vo-TiO_2 的功函数(ϕ)为 6.16 eV, Vs-ZIS 的功函数为 4.13 eV, Vo-TiO_2 的较高功函数与较低的费米能级相关.当界面接触时,电子会自发地从费米能级较高的 Vs-ZIS 转移到费米势较低的 Vo-TiO_2 ,直到费米能级达到平衡,并在界面处形成内建电场,这与 XPS 数据的电子流向一致,也验证了 S 型异质结典型的电子转移动力学.

瞬态光电流响应曲线可以反映样品的电子传递与转移效率.由图 11(a)可知,不同样品的光电流强度不同:由于光诱导载流子的快速复合, Vo-TiO_2 的光电流强度最差;而 20-DV-ZTiO₂ 的光电流密度显著提高,因为引入的双空位可以用作电子陷阱,异质结表面的强 IEF 和电子陷阱可以协同促进光生电子-空穴对的转移和分离,从而提高了光生载流子的分离率.

为探究样品 Vo-TiO_2 、 Vs-ZIS 以及复合材料 20-DV-ZTiO₂ 的光生电子-空穴复合情况,进行光致发光



(a)样品的紫外-可见漫反射图谱;(b) Vo-TiO_2 、 Vs-ZIS 和 20-DV-ZTiO₂ 的带隙能谱图;(c) Vo-TiO_2 和 Vs-ZIS 的 M-S 曲线和 UPS 曲线;
(d) Vo-TiO_2 UPS 曲线;(e) Vs-ZIS UPS 曲线;(f) Vo-TiO_2 和 Vs-ZIS 的能带图

图 10 样品能带结构表征图谱

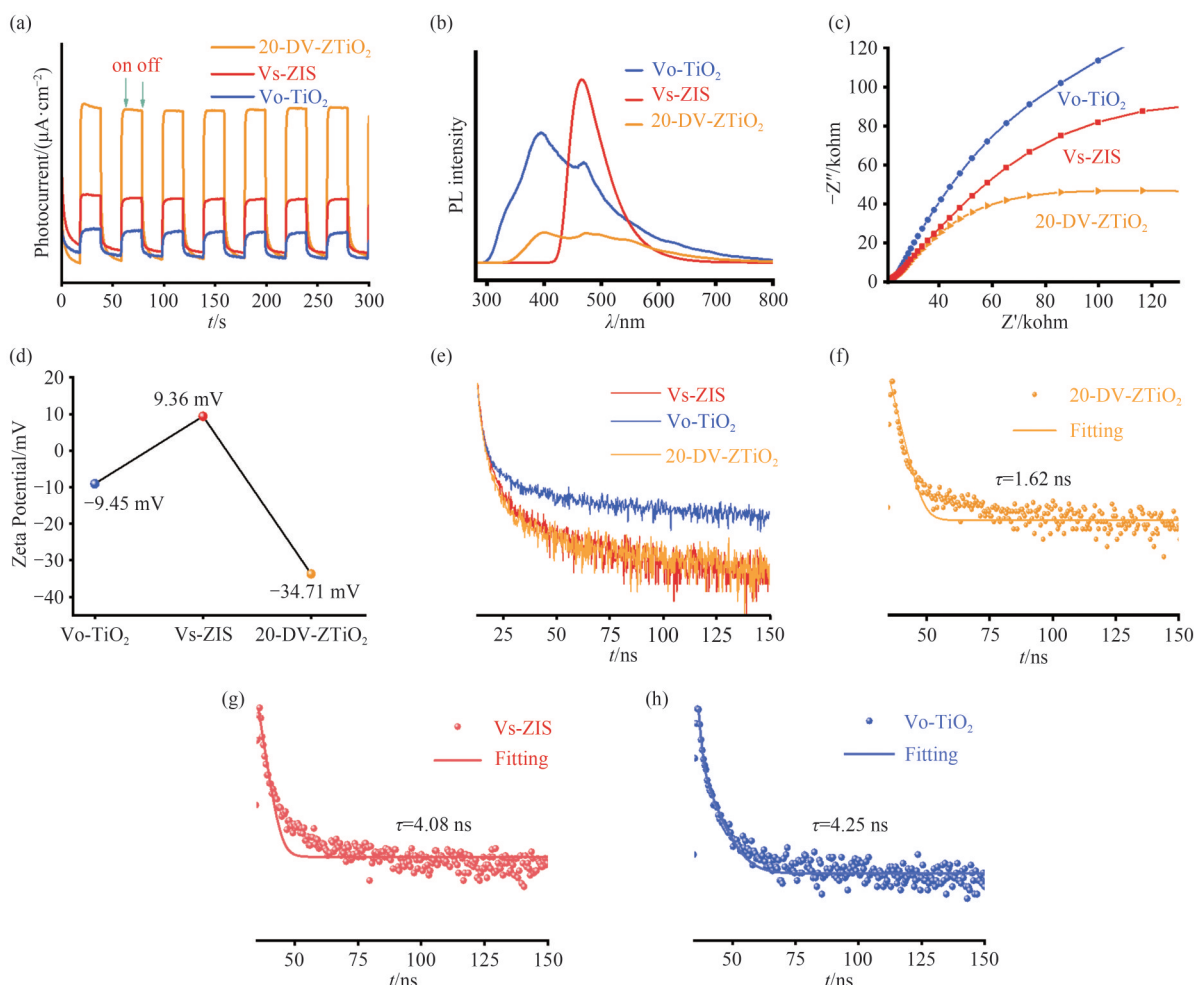
Fig. 10 Sample band structure characterization spectrum

测试.图11(b)为光致发光光谱,与纯样相比,复合样的光致发光峰强度显著降低,这表明将两种半导体进行复合后,在光照条件下载流子复合率降低,电荷分离效率提高,异质结结构有效地抑制电子与空穴的快速复合.

不同材料的电荷转移电阻的大小可以通过电化学阻抗谱分析对比.曲线的弯曲程度表示材料的电阻,由图11(c)可知,材料的电阻由大到小依次是:Vo-TiO₂>Vs-ZIS>20-DV-ZTiO₂.EIS阻抗测试验证了异质结和双空位的结构增强了材料的电导率,这最有利于光生载流子的分离和迁移.

ζ电位可以反映材料表面净电荷密度.图11(d)的ζ电位测量结果进一步表明,20-DV-ZTiO₂的绝对值远高于纯样品的绝对值;ζ电位越高,IEF中材料

迁移速率越快,材料表面净电荷密度升高,更易吸附污染物,提高其光催化降解性能,表明双空位提升了材料捕获电子的能力.此外,图11(e)-(h)显示了Vo-TiO₂、Vs-ZIS和20-DV-ZTiO₂的时间分辨光致发光光谱(TRPL)和双指数方程拟合数据.从拟合数据来看,Vo-TiO₂、Vs-ZIS和20-DV-ZTiO₂的平均荧光寿命(τ_{ave})分别为4.25、4.08和1.62 ns. 20-DV-ZTiO₂寿命显著缩短,表面提高了光生载流子迁移速率,载流子复合被有效抑制,因此20-DV-ZTiO₂的催化性能显著提升.20-DV-ZTiO₂表面形成的S型异质结显著增强了光生载流子分离效率,有效缩短了载流子平均荧光寿命,抑制了载流子复合,从而加速电荷传递与迁移.



(a) 瞬态光电流响应;(b) PL光谱图;(c) EIS曲线及(d) Zeta电位图;(e)-(h) 时间分辨光致发光光谱图

图11 样品的光电化学与载流子分离性能表征

Fig. 11 Characterization of photoelectrochemical and carrier separation performance of samples

2.5 光催化降解机理研究

四环素作为常用广谱抗生素,在环境中难降解、易残留,可通过食物链富集,危害生态系统稳定.

其长期存在会诱导细菌产生耐药性,威胁临床用药安全,同时对人体牙齿、骨骼、肝肾功能及肠道菌群均具有潜在损害.四环素(TC)的四环杂环骨架富

含羟基、酰胺基等活性位点,在TiO₂/ZIS异质结产生的·OH、·O₂⁻攻击下,遵循“初始官能团脱除→多路径开环降解→彻底矿化”的氧化规律^[33].如图12所示,初始阶段,TC通过脱酰胺基(TC→P1)和羟基化(TC→P7)两条路径生成关键中间体,其中P1是后续降解的核心分支点:一方面经苯环开环生成三环中间体P2,逐步断裂为单环羧酸P4;另一方面直

接氧化生成共轭中间体P5,再经双键断裂生成P6.同时,P7经羟基化后骨架稳定性降低,开环生成萘环衍生物P8,进一步简化为脂肪酸P10.多条降解路径的协同作用,使TC的复杂骨架逐步简化为小分子有机物,最终矿化为无机产物.这一机制印证了TiO₂/ZIS异质结能有效破坏TC结构并降低其毒性.

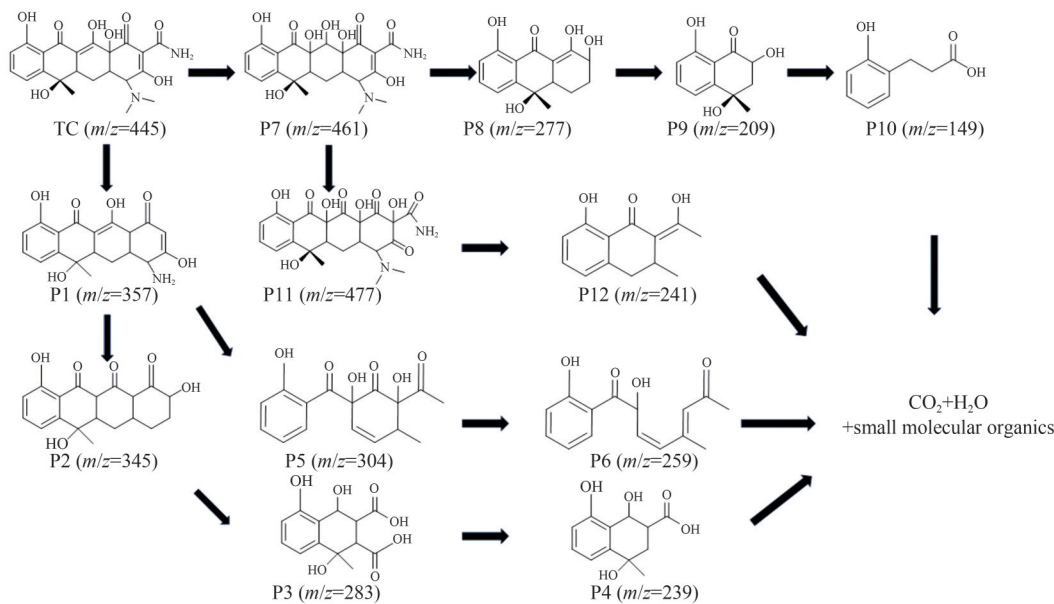
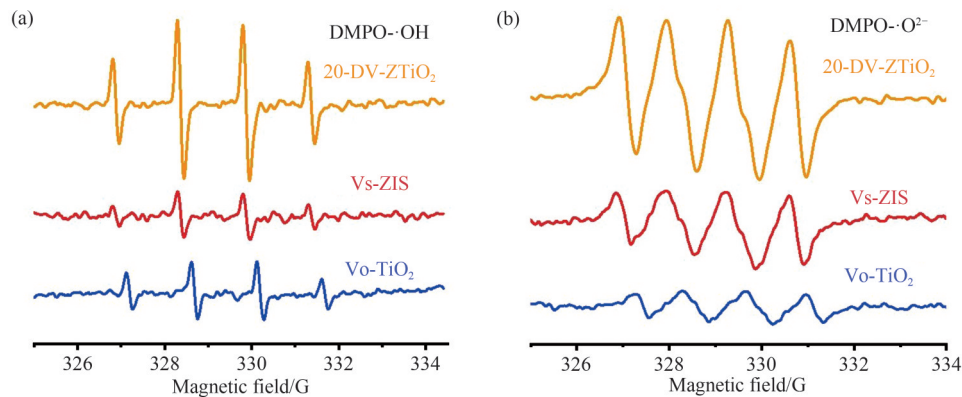


图 12 推测的TC降解机理

Fig. 12 Speculated TC degradation mechanism

为了阐明复合材料中光诱导的载流子转移机制,使用5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)记录了对应于羟基自由基(·OH)和超氧阴离子(·O₂⁻)的EPR信号.样品在水溶液中光照5 min的ESR光谱如图13所示:与Vo-TiO₂相比,Vs-ZIS中DMPO··O₂⁻信号的强度显著更强,表明Vs-ZIS具有优异的光生电子还原能力;相反,Vo-TiO₂的DMPO··OH信号的强度强于

Vs-ZIS,这表明Vo-TiO₂显示出更强的光生空穴氧化能力^[34].因此,Vo-TiO₂的光生电子迁移到Vs-ZIS的空穴上并与之复合,保留性能更优异的光生电子和空穴,与S型异质结的光催化机制一致^[35].20-DV-ZTiO₂产生的活性物质比Vo-TiO₂和Vs-ZIS更多,这可以归因于S型异质结的成功合成,从而更有效地转移和分离光生空穴和电子.



(a) DMPO··OH;(b) DMPO··O₂⁻

图 13 样品的自由基捕获图

Fig. 13 Free radical capture plot of the sample

图14(a)表明了Vo-TiO₂/Vs-ZIS S型异质结电荷迁移机理:功函数差驱动内建电场形成并使费米能级对齐,光照下电子在内建电场作用下迁移并与界面空穴复合,从而保留材料强氧化还原能力.图14(b)为通过一系列实验和表征所推测出的半导体复合材料20-DV-ZTiO₂的光催化机理.当模拟太阳光照射催化剂时,Vo-TiO₂和Vs-ZIS中的光生

电子被激发到导带上,其中Vo-TiO₂上的电子更倾向于与Vs-ZIS中的空穴复合,价带空穴被保留,同时Vs-ZIS导带上的电子也被保留,表现出更强的氧化还原能力,结果与ESR光谱一致.其中具有强氧化性的活性物种羟基自由基与超氧自由基能够将染料氧化为无机小分子,从而达到降解污染物的作用^[36].

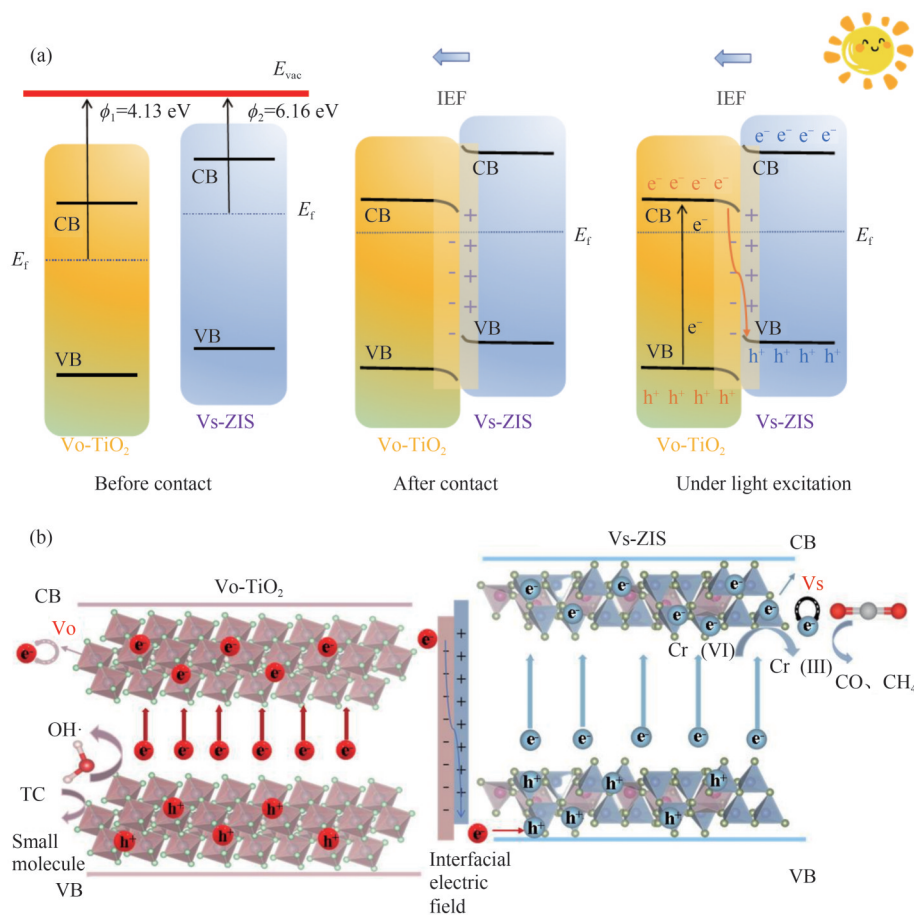


图14 光催化反应机理

Fig. 14 Photocatalytic reaction mechanism

3 结论

本文研究了Vo-TiO₂与Vs-ZIS及其复合材料DV-ZTiO₂的形貌、结构、组成成分、光热性能、光电性能和光催化性能,得出以下结论:

(1)以TiOF₂为前驱体,通过超声溶剂热法得到中空立方状Vo-TiO₂,在其表面化学沉积得到绣球状Vs-ZIS.通过扫描与透射电镜观察到绣球状Vs-ZIS成功复合在中空立方状Vo-TiO₂表面上,XRD,XPS和IR等表征说明Vs-ZIS与Vo-TiO₂之间存在相互作用,证明成功制备了DV-ZTiO₂复合材料.

(2)通过光电和光热性能分析,复合材料ZTiO₂

表现出更强的光电流强度和活性物种的峰强度、较高的 ζ 电位以及较低的光致发光曲线强度和电化学阻抗.DV-ZTiO₂表面形成的异质结增强了光生载流子分离,缩短了载流子的复合时间,更高效地促进电子传递与迁移,能够有效分离光生电子和空穴.

(3)在模拟太阳光照射下研究催化剂对各种染料和抗生素的降解能力以及对Cr(VI)的还原能力,其中ZTiO₂复合材料具有异质结结构,降解效果明显增强,60 min内有95%的TC被成功降解.从推测的TC降解机理证实了其已分解成毒性低的小分子;同时在还原Cr(VI)测试中,复合材料同样表现出明显增强的性能.

参 考 文 献

- [1] Dong S, Gong Y, Zeng Z, et al. Dissolved organic matter promotes photocatalytic degradation of refractory organic pollutants in water by forming hydrogen bonding with photocatalyst[J]. *Water Research*, 2023, 242: 120297.
- [2] Bekele T, Alamnie G. The photocatalytic degradation of organic pollutants-a comprehensive overview[J]. *Results in Chemistry*, 2025, 18: 102758.
- [3] Abdelhamid H N. Photocatalytic degradation of organic dyes using ZIF-67 [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2025, 73: 107580.
- [4] Cui Z, Yuan R, Chen H, et al. Application of polyaniline-based photocatalyst in photocatalytic degradation of micropollutants in water: A review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 59: 104900.
- [5] 常世鑫, 虞梦雪, 俞迨, 等. 石墨相氮化碳光催化还原 CO₂ 研究进展[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2023, 42(6): 721-732.
- [6] Liu J, Chen G, Sun J. Ag₂S-modified ZnIn₂S₄ nanosheets for photocatalytic H₂ generation [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(11): 11017-11024.
- [7] Yadav G, Ahmaruzzaman M. ZnIn₂S₄ and ZnIn₂S₄ based advanced hybrid materials: Structure, morphology and applications in environment and energy[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 138: 109288.
- [8] Li W Y, Liu J, Li Z R, et al. Probing the deactivation and regeneration of ZnIn₂S₄ in photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 694: 137700.
- [9] Kumar A, Sharma P, Dhiman P, et al. Sulfur vacancy modified S-scheme AgFeO₂/ZnIn₂S₄ heterojunction with dual functionality for photocatalytic degradation of tetracycline and hydrogen evolution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1046: 184855.
- [10] Xu M, Ruan X, Meng D, et al. Modulation of sulfur vacancies in ZnIn₂S₄/MXene Schottky heterojunction photocatalyst promotes hydrogen evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(37): 2402330.
- [11] Feng D, Zhang T, Wang J, et al. Capacitance effect of ZnIn₂S₄ with delicate morphology control on photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 361: 131283.
- [12] Gao J, Mu W, Chang C. Acid modification on ZnIn₂S₄ with sulfur vacancy for highly efficient photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 990: 174425.
- [13] Ahmad W, Shah R, Ali Khan J, et al. TiO₂ and non-metal doped TiO₂ nanoparticles: Synthesis and applications for green energy production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 149: 150024.
- [14] Zhang X, Hu K, Cao S, et al. Photothermal synergistic catalysis for enhancing hydrogen production activity[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2026, 84: 106-116.
- [15] Tong H, Zhou Y, Chang G, et al. Anatase TiO₂ single crystals with dominant {001} facets: Synthesis, shape-control mechanism and photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 444: 267-275.
- [16] Qiao J Y, Yang Z H, Zhang S, et al. Theoretical study on the synergistic effect of oxygen vacancies, metal single-atom doping and TiO₂ for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 140: 131-139.
- [17] Wang Q, Tian J, Wei T, et al. Enhanced hydrogen evolution over CuCoB modified TiO₂ S-scheme photocatalytic heterojunction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1035: 181500.
- [18] Wang C, Zhao Y, Cheng C, et al. S-scheme heterojunction photocatalysts: Mechanism, challenges and opportunities[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 521: 216177.
- [19] Wang Z, Yue X, Xiang Q. MOFs-based S-scheme heterojunction photocatalysts[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 504: 215674.
- [20] Zhang H, Cui M, Lv Y, et al. A short review on research progress of ZnIn₂S₄-based S-scheme heterojunction: Improvement strategies[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2025, 36(4): 110108.
- [21] Jia C, Zhang X, Yang P. Construction of anatase/rutile TiO₂ hollow boxes for highly efficient photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 457-465.
- [22] Bai X, Zhang H, Sun S, et al. Construction of defective ZnIn₂S₄ and immobilized TiO₂ heterostructures: Synergistic regulation of ZnIn₂S₄/TiO₂/MS-SiO₂ composite photocatalyst performance[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2024, 171: 108035.
- [23] Liang Y, Xiao Y, Lv X, et al. TiO₂/ZnIn₂S₄ solar absorber: A multi-functional material for enhanced water evaporation, dye degradation, Cr⁶⁺ reduction, and hydrogen evolution[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2024, 181: 108632.
- [24] Zou P, Wu Z, Ma S, et al. Crystal plane regulation and heterostructure construction of ZnIn₂S₄/h-BN for boosting photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 697: 163017.

- [25] Liao S, Wei X, Zhao X, et al. Lattice-matched controllable construction of nanometer scale CdS/TiO₂ hollow nanoboxes Z-scheme heterojunctions based on micrometer and sub-nanometer CdS for comparison of visible photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 968: 172061.
- [26] Liu H, Sun F, Shao H, et al. One-pot synthesis of ZnIn₂S₄ graphene aerogels with S vacancies for efficient photocatalytic reduction of Cr (VI) and hydrogen evolution[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 110181.
- [27] Shen S, Li X, Zhou Y, et al. Novel BiOBr/Bi₂S₃ high-low junction prepared by molten salt method for boosting photocatalytic degradation and H₂O₂ production[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 155: 148-159.
- [28] Zhao X, Du Y, Zhang C, et al. Enhanced visible photocatalytic activity of TiO₂ hollow boxes modified by methionine for RhB degradation and NO oxidation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(4): 736-746.
- [29] Ren L, Ye C, Gao Q, et al. Influence of oxygen vacancies on the TiO₂ catalyzed direct carboxylation reaction of fluorene and CO₂ [J]. Fuel, 2024, 375: 132557.
- [30] Pournemati K, Habibi-Yangjeh A, Khataee A. Incorporation of Cu₂FeS₄ QDs with abundant oxygen vacancy TiO₂ QDs/TiO₂ OVs: Double S-scheme photocatalysts for effectual N₂ conversion to NH₃ under simulated solar light [J]. Inorganic Chemistry, 2024, 63(15): 6957-6971.
- [31] Gan W, Guo J, Fu X, et al. Dual-defects modified ultrathin 2D/2D TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction for efficient removal of levofloxacin: Performance, degradation pathway, and mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306: 122578.
- [32] Li X, Fu H, Yang X, et al. Effect of active S of ZnIn₂S₄ on the photocatalytic H₂ production by water splitting under visible light irradiation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 51: 395-405.
- [33] Sun L, He X, Liu B, et al. Synergistic adsorption-photocatalytic degradation of tetracycline by S-scheme InVO₄/ZnIn₂S₄ heterojunction: Mechanism, toxicity assessment, and potential applications[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 353: 128515.
- [34] Xiao Y, Li M, Li H, et al. Multi-channel charge transfer in self-supporting B-g-C₃N_x/Bi₂S₃/CdS dual S-scheme heterojunction toward enhanced photothermal-photocatalytic performance[J]. Nano Energy, 2024, 120: 109164.
- [35] Jiang Z, Cheng B, Zhang Y, et al. S-scheme ZnO/WO₃ heterojunction photocatalyst for efficient H₂O₂ production [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 124: 193-201.
- [36] 刘杨,郭洪光,李伟,等.可见光下TiO₂协同过硫酸盐光催化降解罗丹明[J].中南民族大学学报(自然科学版), 2019, 38(1): 34-38.

(责编&校对 刘钊)