

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.05.007

ZnIn₂S₄ 微球/{001}晶面 TiO₂ 纳米片/g-C₃N₄ 三元光催化剂的制备及其性能

安会琴¹, 肖星^{1,2}, 赵莉芝³, 王琰珺¹, 洪婉玉¹, 王兵¹

(1. 天津工业大学 化学学院, 天津 300387; 2. 河南大学濮阳工学院 新材料与化学工程学院, 河南 濮阳 457000; 3. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为了提高 g-C₃N₄ 基光催化剂的光催化性能, 通过焙烧法制备 g-C₃N₄, 进而利用暴露{001}晶面 TiO₂ 纳米片和 ZnIn₂S₄ 微球对 g-C₃N₄ 进行修饰, 成功合成 ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 三元复合光催化剂。通过 TEM、XPS、XRD 和 UV-vis 等手段对所得产物的形貌、结构、组成及光学特性进行表征, 在此基础上, 分析 ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 的可见光催化机制。结果表明: 将 ZnIn₂S₄ 引入 g-C₃N₄ 体系中可扩大催化剂的可见光吸收范围; 经三元复合后, TiO₂、g-C₃N₄ 和 ZnIn₂S₄ 等 3 种复合组分之间接触紧密且存在强相互作用, 基于 TiO₂、g-C₃N₄ 和 ZnIn₂S₄ 等 3 种半导体能带位置的匹配性可实现光催化过程中光生电子和空穴的高效产生、分离和转移, 促进体系光催化效率的提升; 当 TiO₂ 和 ZnIn₂S₄ 的质量分数分别为 30% 和 60% 时, 可见光照射 100 min 后, ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 三元复合光催化剂的光催化活性最佳, 可将甲基橙约 100% 降解为无机小分子。

关键词: TiO₂ 纳米片; {001}晶面; ZnIn₂S₄ 微球; g-C₃N₄; 光催化性能

中图分类号: TQ426.8

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)05-0043-09

Preparation of ZnIn₂S₄ microsphere / {001} crystal surface TiO₂ nanosheet / g-C₃N₄ ternary photocatalyst and its properties

AN Huiqin¹, XIAO Xing^{1,2}, ZHAO Lizhi³, WANG Yanjun¹, HONG Wanyu¹, WANG Bing¹

(1. School of Chemistry, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of New Materials and Chemical Engineering, Puyang Institute of Technology, Henan University, Puyang 457000, Henan Province, China; 3. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to improve the photocatalytic performance of g-C₃N₄-based photocatalyst, g-C₃N₄ was prepared by baking method, and then g-C₃N₄ was modified with exposed {001} crystal surface TiO₂ nanosheets and ZnIn₂S₄ microspheres, and the ternary composite photocatalyst ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ was successfully synthesized. The morphology, structure, composition, and optical properties of the obtained products were characterized by means of TEM, XPS, XRD, and UV-Vis. On this basis, the visible light catalytic mechanism of ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ was analyzed. The results show that the absorption range of visible light can be expanded by introducing ZnIn₂S₄ into g-C₃N₄ system. After ternary composite, TiO₂, g-C₃N₄, and ZnIn₂S₄ have close contact and strong interactions. Based on the matching of the band positions of TiO₂, g-C₃N₄, and ZnIn₂S₄, photogenerated electrons and holes can be efficiently generated, separated, and transferred during photocatalysis to promote the photocatalytic efficiency of the system. When the mass fractions of TiO₂ and ZnIn₂S₄ are 30% and 60%, respectively, the photocatalytic activity of ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ ternary composite photocatalyst is the best after 100 min of visible light irradiation, and about 100% of methyl orange can be degraded into inorganic small molecules.

Key words: TiO₂ nanosheets; {001} lattice plane; ZnIn₂S₄ microsphere; g-C₃N₄; photocatalytic properties

能源短缺和环境污染问题严重限制了人类社会的可持续发展。近年来,以半导体材料为基础的光催

化技术提供了一条理想的能源利用和环境污染治理的新途径。半导体光催化技术可将低密度的太阳能有

收稿日期: 2023-07-12 基金项目: 国家自然科学基金项目(21501131, 21978216)

通信作者: 安会琴(1983—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为无机功能材料合成。E-mail: anhuiqinhebei@163.com

效转化为电能和化学能,还能将环境中的有机污染物及有毒重金属离子完全降解或还原成二氧化碳、水和其他无毒小分子,反应彻底且无二次污染,被认为是最具有应用前景的环境污染控制技术之一^[1]。在半导体光催化过程中,提高光催化反应综合性能的关键是光催化材料的设计和合成,制备具有高效的吸光率和优异的光生载流子产生、转移、分离特性的光催化材料是半导体光催化领域的核心科学问题。

氮化碳($g-C_3N_4$)是一种类石墨烯结构、由七嗪环构成的富 N 非金属聚合物^[2]。自从 2009 年 Wang 等^[3]首次提出利用 $g-C_3N_4$ 可见光还原水获取氢气以来, $g-C_3N_4$ 作为一种新型光催化剂以其优异的可见光吸收特性、高化学稳定性和热稳定性备受青睐,但其仍存在光生载流子复合率高、光量子产率低和比表面积小等缺陷。除 $g-C_3N_4$ 外, TiO_2 作为被长期普遍研究的光催化剂,在光催化领域具有广泛的应用^[4]。纯 $g-C_3N_4$ 和 TiO_2 的导带位置分别为 -1.13 和 -0.16 eV^[5-6],将 $g-C_3N_4$ 和 TiO_2 复合形成 $TiO_2/g-C_3N_4$,在能级差的驱动下, $g-C_3N_4$ 导带上的光生电子可转移至 TiO_2 导带,大大提高了光生载流子的分离率。Lei 等^[7]采用相对简便的方法成功制备出具有反蛋白石结构和异质结构的 $TiO_2/g-C_3N_4$ 复合光催化剂,在太阳光下具有较好的催化效果。Zhou 等^[8]采用尿素为 $g-C_3N_4$ 原材料和钛酸丁酯为钛源合成 $g-C_3N_4-N-TiO_2$,其在模拟太阳光下还原二氧化碳的速率是二氧化钛 P25 的 4 倍。近些年来,由于晶面工程的提出和多学科的交叉共融,越来越多的研究者致力于通过调控晶体不同晶面暴露程度来调节 TiO_2 基光催化材料的性能。对于锐钛矿 TiO_2 ,热力学优势生长通常暴露{101}晶面,而理论计算和实验表明其{001}晶面具有更高的光催化活性^[9],但{001}晶面的高表面能导致其易在生长过程中快速消失。因此,为提高 TiO_2 基光催化剂的光催化活性,合成暴露{001}晶面的 TiO_2 是极具应用前景的研究方向。2008 年, Yang 等^[10]采用水热法首次合成了暴露{001}晶面比例为 47%的微米级锐铁矿 TiO_2 ,该材料显示出比常规暴露{101}晶面 TiO_2 更高的光催化活性。受这一启发,随后 Zarattini 等^[11]通过改进反应条件合成了暴露高比例{001}晶面的 TiO_2 纳米片(单晶)。基于此,本文拟利用暴露{001}晶面 TiO_2 纳米片修饰 $g-C_3N_4$,以期实现其催化活性的提升。

与氧化物相比,硫化物的 S 3p 轨道具有较高的价带位置,因此具有较窄的禁带宽度和可见光催化活性。相比二元硫化物而言,三元金属硫化物 $ZnIn_2S_4$ 具有强的可见光吸收、无毒、稳定等特点以及随 Zn、In 和

S 的化学组成可调的带隙大小($2.2\sim 2.8$ eV)^[12],这些优势使其在光催化领域具有巨大的应用价值。Imran 等^[13]使用溶剂热法在低温条件下合成了 $ZnIn_2S_4$ 微球,该样品可降解孔雀石绿、甲基橙、直接红 80。Xu 等^[14]通过水热法合成了万寿菊状的 $ZnIn_2S_4$ 微球,基于其大比表面积的分层花状结构及增强的光折射和散射特性,使得 $ZnIn_2S_4$ 的光催化制氢活性进一步加强。 $ZnIn_2S_4$ 的导带位置为 -0.63 eV^[12],位于 TiO_2 的导带位置之上,若进一步将 $ZnIn_2S_4$ 与暴露{001}晶面 TiO_2 纳米片和 $g-C_3N_4$ 复合,得到 $ZnIn_2S_4$ 微球/{001}晶面 TiO_2 纳米片/ $g-C_3N_4$ 三元光催化剂,该催化剂可在通过 $ZnIn_2S_4$ 进一步扩大可见光响应范围的同时,进一步利用 TiO_2 和 $g-C_3N_4$ 及 $ZnIn_2S_4$ 导带位置的匹配性,实现 $g-C_3N_4$ 和 $ZnIn_2S_4$ 光生电子和空穴的高效分离,进而提升其光催化性能。

基于以上分析,本文首先通过焙烧法制备 $g-C_3N_4$,进而利用暴露{001}晶面 TiO_2 纳米片和花瓣状 $ZnIn_2S_4$ 微球共修饰 $g-C_3N_4$,成功合成 $ZnIn_2S_4/TiO_2$ NS/ $g-C_3N_4$ 三元复合光催化剂。对其相关物化结构进行表征,测试其性能,并在此基础上提出 $ZnIn_2S_4/TiO_2$ NS/ $g-C_3N_4$ 的可见光催化机制。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:钛酸四丁酯($Ti(OC_4H_9)_4$)、氢氟酸(HF)、异丙醇(C_3H_7OH)、三聚氰胺($C_3H_6N_6$)、氯化锌($ZnCl_2$)、三水合氯化铟($InCl_3\cdot 4H_2O$)、硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2),以上试剂均为分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;实验用水为普通蒸馏水。

仪器:H7650 型投射电镜(TEM),日本 Hitachi 公司;Tecnai G2F20 型透射电镜(HRTEM),美国 FEI 公司;K-Aepna 型 X 射线光电子能谱(XPS),美国 ThermoFisher 科技公司;D/Max-2500 型 X 射线衍射(XRD)、Cu K α 辐射源,日本理学公司;UV-2700 型紫外-可见吸收光谱(UV-vis),日本岛津公司;CHI760e 型电化学工作站,上海辰华公司。

1.2 $g-C_3N_4$ 的制备

通过焙烧法制备 $g-C_3N_4$ 。具体过程为:称取 10 g 三聚氰胺于马弗炉中,在 2.3 °C/min 的升温速率下升至 550 °C 焙烧 4 h;冷却至室温后,称取 2.4 g 焙烧后的样品于马弗炉中,在 3 °C/min 的升温速率下升至 520 °C 继续焙烧 5 h,得到 $g-C_3N_4$ 。

1.3 暴露{001}晶面 TiO_2 纳米片的制备

采用溶剂热法制备暴露{001}晶面 TiO_2 纳米片(标

记为TiO₂ NS)。具体过程为:向50 mL不锈钢反应釜内胆中加入10 mL异丙醇,在搅拌下,依次向其中加入3.9 mL钛酸四丁酯和0.56 mL氢氟酸溶液,继续搅拌20 min后将不锈钢反应釜转移至烘箱中,于180 °C反应12 h。待反应釜冷却至室温后,将所得产物离心,用去离子水反复洗涤,得到TiO₂ NS。

1.4 TiO₂ NS/g-C₃N₄的制备

将制备得到的TiO₂ NS和g-C₃N₄按不同比例置于研钵中充分研磨,之后转移至烧杯中,加入定量去离子水,经搅拌、超声后,离心干燥,得到TiO₂ NS/g-C₃N₄。TiO₂ NS的质量分数分别为20%、30%和40%,为方便起见,不同TiO₂ NS复合量的TiO₂ NS/g-C₃N₄用x-TiO₂ NS/g-C₃N₄表示,x代表TiO₂ NS的质量分数。

1.5 ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄的制备

通过溶剂热法制备ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄三元复合光催化剂。首先,量取等体积的无水乙醇和去离子水于反应釜中,向其中依次加入1 mmol ZnCl₂和2 mmol InCl₃·4H₂O;搅拌30 min后,向混合液中加入一定量的30-TiO₂ NS/g-C₃N₄;继续搅拌5 h,之后加入8 mmol硫代乙酸铵,保持搅拌30 min;将上述反应釜放入烘箱中,于180 °C反应6 h;冷却至室温后,将所得产物离心,用去离子水和无水乙醇反复洗涤;60 °C烘干,得到ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄。ZnIn₂S₄的质量分数分别为50%、60%和70%。为方便起见,不同ZnIn₂S₄复合量的ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄用γ-ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄表示,γ代表ZnIn₂S₄的质量分数。

1.6 结构表征

通过TEM、HRTEM、XRD、XPS、UV-vis对样品进行结构表征。TEM和HRTEM样品的制备过程为:取少量待测样品充分分散于足量乙醇中,取适量溶液逐滴滴于铜网,放在滤纸上待其晾干即可。测试时,TEM使用碳支持膜型铜网,HRTEM使用微栅膜型铜网。将一定量的样品涂覆在玻璃板上,放入样品池中进行XRD测试,测试条件:工作电压40 kV,工作电流200 mA,扫描范围10°~90°。将少量样品直接涂抹在导电胶上进行XPS分析。UV-vis测试过程为:取一定量的样品铺满样品池,扫描样品吸收光谱,扫描范围为200~800 nm。

1.7 光电流性能评价

样品的光电流性能测试由电化学工作站、三电极系统、光源和电脑控制器构成,通过测试时间和电流的变化情况来表征样品的光电化学性能。实验过程在三通的石英电解池当中进行,铂丝电极、饱和甘汞电

极和待测试样品分别为对电极、参比电极和工作电极,0.1 mol/L的硫酸钠溶液为电解质溶液。光源为500 W的氙灯可见光源。记录有光照和无光照时的电流密度,光照时间间隔为30 s。

1.8 光催化降解甲基橙溶液

光催化性能评价实验在定制光反应装置中进行。称取0.05 g样品分散于100 mL甲基橙水溶液中,在黑暗条件下搅拌30 min以使样品与染料溶液达到吸附-解吸平衡。开启300 W的高压氙灯进行光照,在规定的照射时间段移取定量混合液于离心管中。经离心、定容后,通过紫外-可见分光光度计测定各反应溶液的吸光度,作图得到甲基橙吸光度与时间的变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 微观结构和形貌

合成光催化材料的微观结构和形貌通过TEM和HRTEM来表征,其结果如图1所示。

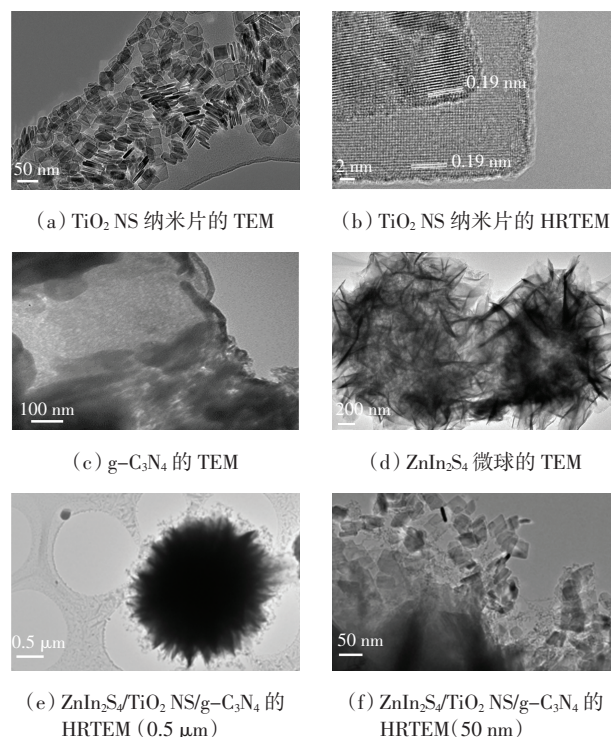


图1 合成光催化材料的电镜图

Fig.1 TEM and HRTEM images of synthetic photocatalytic materials

由图1可知,本文所制备的暴露{001}晶面的TiO₂纳米片为规则的矩形结构(图1(a)),长约30 nm,厚度约为6 nm;TiO₂纳米片的晶格间距为0.19 nm(图1(b)),与TiO₂{001}晶面的晶格间距吻合^[15],说明本文

通过溶剂热法成功制备了暴露{001}晶面的 TiO_2 纳米片;纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 以纳米片的形式存在(图 1(c));纯 ZnIn_2S_4 微球由大量 ZnIn_2S_4 片状结构自组装而成(图 1(d)),片与片之间相互交错相连,形成花瓣状微球结构。当 TiO_2 NS、 ZnIn_2S_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合形成三元复合体系时,所得复合光催化剂整体形貌与纯 ZnIn_2S_4 微球相似(图 1(e)、图 1(f)),大量 TiO_2 NS 穿插附着在 ZnIn_2S_4 微球间隙,与 ZnIn_2S_4 紧密接触。除此之外,在 ZnIn_2S_4 微球周围紧密包覆着一层半透明状的丝绸状褶皱物质,该物质为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。以上结果表明,本文成功合成了 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 三元复合光催化剂,且 3 种物质之间紧密接触。这种紧密接触有利于光催化过程中光生电子和空穴的分离和转移,对于提升催化剂的光催化性能具有重要意义。

2.1.2 晶型分析

合成产物的晶型通过 XRD 来表征,图 2 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图。

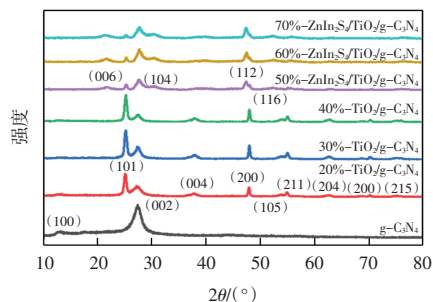


图 2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$, and $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$

由图 2 可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 2θ 为 12.9° 和 27.5° 出现了对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (100) 和 (002) 晶面的特征衍射峰,说明成功合成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[6]。当将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 TiO_2 NS 复合后,除 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 特征峰之外,出现了锐钛矿型 TiO_2 (JCPDS No.21-1272) 的特征衍射峰,且随着 TiO_2 NS 含量的增加,其对应衍射峰强增强。当进一步加入 ZnIn_2S_4 ,形成三元复合光催化剂时,除 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 TiO_2 NS 特征衍射峰之外,样品在 21.5° 、 30.2° 、 47.4° 和 52.0° 处出现了分别对应于六方相 ZnIn_2S_4 的 (006)、(104)、(112) 和 (116) 晶面的衍射峰 (JCPDS No.65-2023)^[15]。随着 ZnIn_2S_4 负载量的增加,其特征峰强度也在增强,说明成功合成 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂。此外,由图 2 还可以看出,经 ZnIn_2S_4 修饰后,在 12.9° 处的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (100) 晶面特征峰消失,结合其 HRTEM 图像分析推测,可能是由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 片状结构变薄所致。

2.1.3 光学特性分析

样品的光学特性通过固体紫外-可见光谱来表征。图 3 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 UV-Vis 吸收光谱和带隙图。

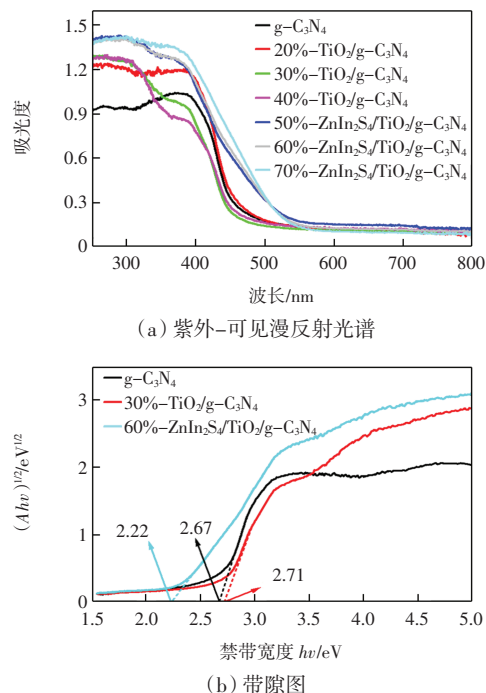


图 3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的紫外-可见漫反射光谱和带隙图

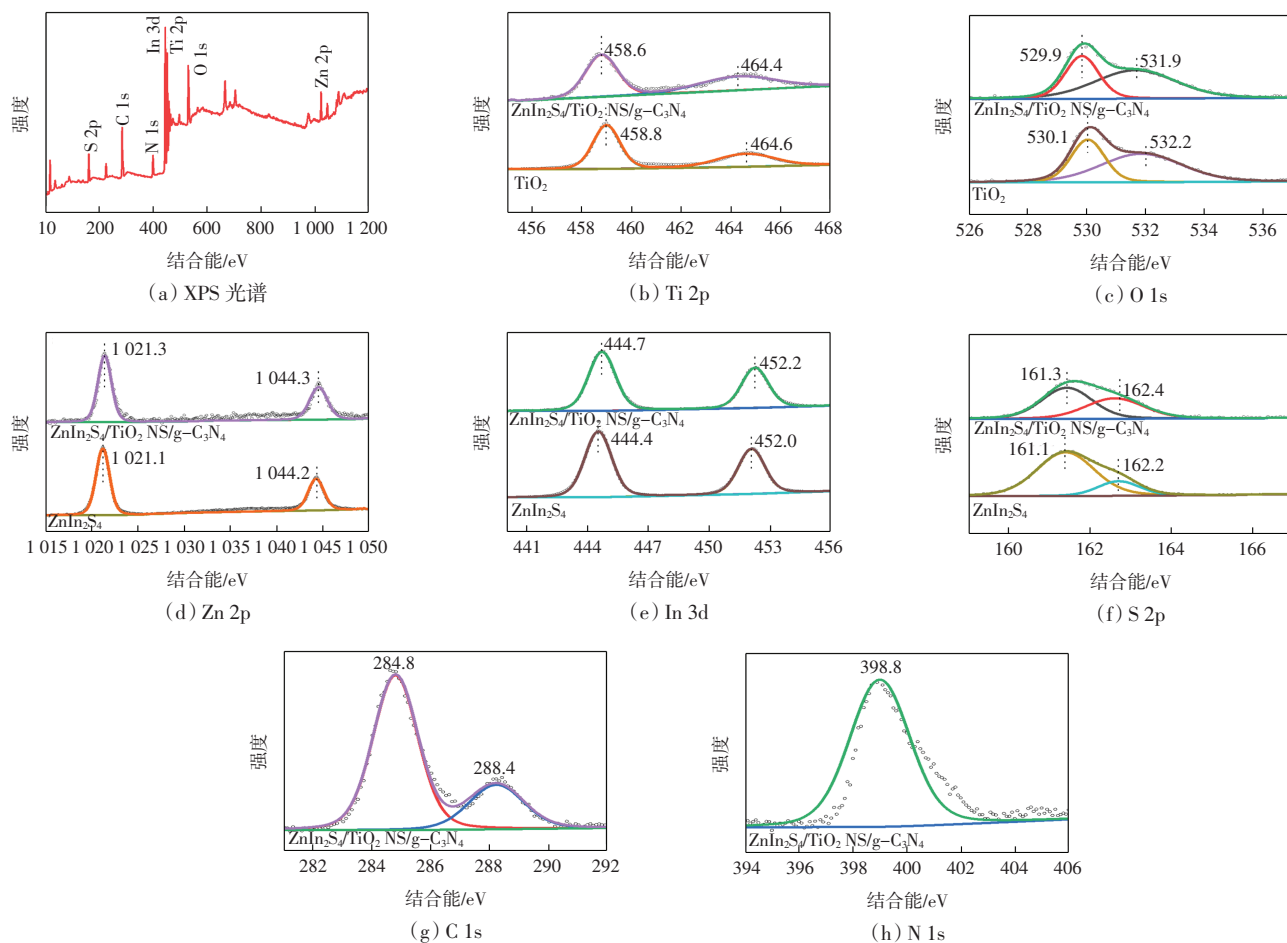
Fig.3 UV-visible diffuse reflectance spectra and bandgap maps of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$

由图 3(a)可知,纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收带边约为 480 nm ,位于紫外光区和可见光区的吸收范围。与 TiO_2 NS 复合后,样品在紫外光区域的吸收增强,这是由于 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV ,决定其只能吸收太阳光中的紫外光,进而使得 TiO_2 NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品在紫外光区域的吸收呈增强趋势。将 TiO_2 NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进一步与 ZnIn_2S_4 结合后,样品在紫外光和可见光区的光吸收范围进一步扩宽,其吸收带边延伸至 545 nm ,表明所得三元复合样品具有更强的可见光吸收能力。

图 3(b)为通过 Kubelka-Munk 法^[17]计算得到对应样品的带隙图。通过带隙图可以得知, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度分别为 2.67 、 2.71 和 2.22 eV 。对于 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 而言,窄的禁带宽度可有效拓展催化剂对可见光的吸收,有利于三元催化剂可见光催化活性的提升和优化。

2.1.4 XPS 分析

样品的组成、价态及元素间相互作用通过 XPS 来表征。图 4 为 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ NS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 XPS 谱图。

图4 ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 的XPS光谱及各分谱图Fig.4 XPS spectra of ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ and individual high-resolution spectra

由图4(a)XPS全谱图可知,样品出现了相应Ti 2p、O 1s、Zn 2p、In 3d、S 2p、C 1s和N 1s的特征峰,说明合成样品中TiO₂ NS、ZnIn₂S₄以及g-C₃N₄的存在。由图4(b)Ti 2p的高分辨谱图可知,Ti⁴⁺的Ti 2p_{3/2}和Ti 2p_{1/2}衍射峰的位置分别位于458.6和464.4 eV结合能处,与文献报道一致^[18]。由图4(c)可知,O 1s高分辨谱图拟合为2个衍射峰,分别位于529.9和531.9 eV,对应于TiO₂的晶格氧^[19]。由图4(d)Zn 2p的高分辨谱图可知,在1021.3和1044.3 eV处的2个峰分别对应于Zn 2p_{3/2}和Zn 2p_{1/2},与Zn²⁺的峰值一致^[20]。由图4(e)可知,位于444.7和452.2 eV的2个峰归属于In 3d_{5/2}和In 3d_{3/2},表明In³⁺价态的存在^[20]。由图4(f)S 2p的高分辨谱图可知,经拟合得到的161.3和162.4 eV处的峰分别归属于ZnIn₂S₄中S 2p_{3/2}和S 2p_{1/2}的S²⁻价态特征^[19]。由图4(d)~图4(f)可知,Zn、In和S分别以化学价态2⁺、3⁺和2⁻存在,证实了ZnIn₂S₄的形成。由图4(g)C 1s的高分辨谱图可知,图中284.8 eV处的结合能峰与C—C键对应,288.4 eV处的结合能峰与N=C—N键中C的sp²杂化对应^[21]。由图4(h)N 1s的高分辨谱图

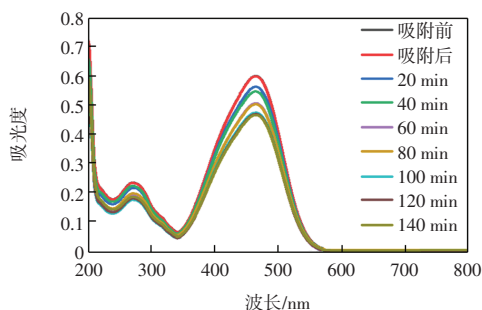
可知,398.8 eV处的峰对应C—(N)₃键。以上结果证实了g-C₃N₄的存在。此外,与单组分催化剂相比,三元复合光催化剂中Ti 2p和O 1s的峰出现了不同程度的蓝移,Zn 2p、In 3d和S 2p的峰均出现了不同程度的红移^[14],这一现象可能是由于3种复合组分之间存在强相互作用所致。这种强相互作用为光催化过程中光生电子的分离和转移提供了便捷的通道,对于催化剂光催化性能的提升具有重要意义。

2.2 合成催化材料的光催化性能

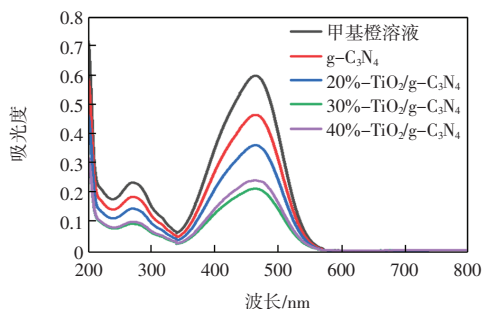
2.2.1 TiO₂ NS/g-C₃N₄ 催化剂的光催化性能

图5为纯g-C₃N₄和系列TiO₂ NS/g-C₃N₄催化剂的可见光催化降解甲基橙的紫外-可见吸收光谱图。图6为纯g-C₃N₄和不同含量TiO₂ NS复合g-C₃N₄催化剂的可见光催化降解活性曲线。由图5、图6可知,在463.8 nm处出现了甲基橙的特征吸收峰,可见光照后,甲基橙被降解转化为CO₂和水,使得特征吸收峰降低。以纯g-C₃N₄为催化剂对甲基橙进行可见光照140 min后,463.8 nm处的吸光度为0.465,表明g-C₃N₄对甲基橙的光催化降解效率只有22.4%。而复合

TiO₂ NS后, TiO₂ NS/g-C₃N₄的特征吸收峰均降低,表明其对甲基橙的光降解率均有显著的提高。当TiO₂质量分数为20%、30%和40%时,其降解效率分别为40.0%、63.8%和60.0%。由此可见,当TiO₂的质量分数为30%时,光催化降解甲基橙的效率最高。



(a) g-C₃N₄ 催化降解甲基橙的紫外-可见



(b) g-C₃N₄ 和 x-TiO₂ NS/g-C₃N₄ 催化降解甲基橙的紫外-可见吸收光谱

图5 g-C₃N₄ 和 x-TiO₂ NS/g-C₃N₄ 在可见光下催化降解甲基橙的紫外-可见吸收光谱

Fig.5 UV-visible absorption spectra of g-C₃N₄ and x-TiO₂ NS/g-C₃N₄ in catalytically degraded methyl orange under visible light

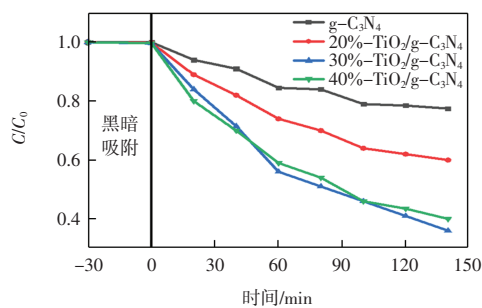


图6 g-C₃N₄ 和 x-TiO₂ NS/g-C₃N₄ 的可见光催化活性

Fig.6 Visible photocatalytic activity of g-C₃N₄ and x-TiO₂ NS/g-C₃N₄

在半导体光催化过程中,半导体价带电子经光激发跃迁至导带,并在价带产生相应的光生空穴,产生的光生电子和空穴可发生复合,也可经系列化学反应产生强氧化性的自由基($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}^2$ 等),这些强氧化性的自由基可将有机污染物完全氧化成无毒无害的无机小分子,进而达到净化环境的目的。由此可见,增强

光催化材料对光的高效吸收的同时,提高电子空穴对的分离率对于其性能的提升具有重要意义。对于TiO₂ NS/g-C₃N₄光催化材料而言,带隙能为2.67 eV的g-C₃N₄可由可见光照射被激发。具体来讲,g-C₃N₄价带上的电子经可见光照射被激发到导带,并在价带上形成空穴。由于g-C₃N₄的带隙能相对较窄,产生的光生电子和空穴容易发生复合进而失活。基于g-C₃N₄和TiO₂导带位置的匹配性^[5-6],将g-C₃N₄和TiO₂复合后,g-C₃N₄导带上的光生电子在能级差的驱动下可跃迁至TiO₂的导带,大大降低了电子和空穴的复合率,因此相对纯g-C₃N₄而言,TiO₂ NS/g-C₃N₄具有更高的光催化性能,具体机理如图7所示。当TiO₂的复合量为20%时,由于TiO₂量较少,g-C₃N₄的光生电子不能完全被TiO₂分离;而过多的TiO₂(40%)包覆在g-C₃N₄上则会影响g-C₃N₄对可见光的吸收,因此TiO₂的最佳复合量为30%。

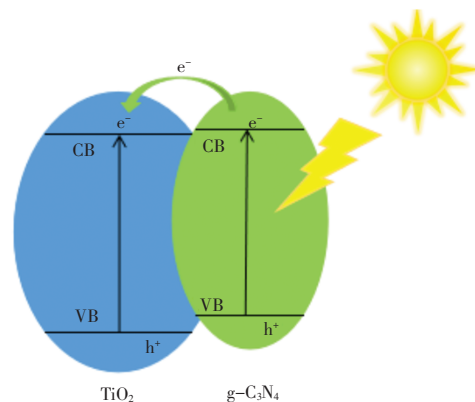


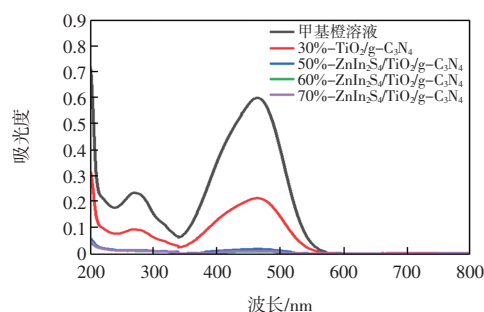
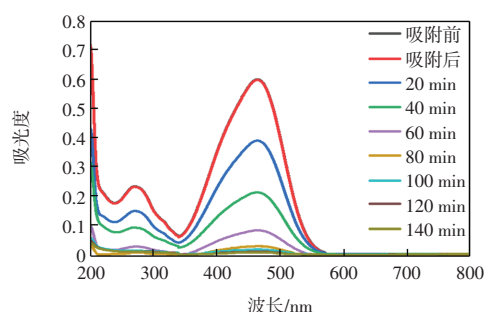
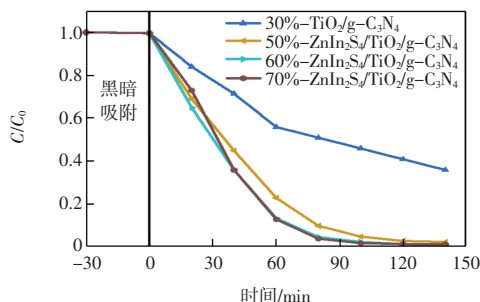
图7 TiO₂ NS/g-C₃N₄ 的光催化机制

Fig.7 Photocatalytic mechanism of TiO₂ NS/g-C₃N₄

2.2.2 ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 催化剂的光催化性能

图8为30%-TiO₂ NS/g-C₃N₄和系列ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄催化剂的可见光催化降解甲基橙的紫外-可见吸收光谱图。图9为30%-TiO₂ NS/g-C₃N₄和不同含量ZnIn₂S₄/TiO₂ NS复合g-C₃N₄催化剂的可见光催化降解活性曲线。由图8和图9可知,与30%-TiO₂ NS/g-C₃N₄相比,经ZnIn₂S₄进一步复合后,更多的甲基橙被降解转化为CO₂和水,以致甲基橙的特征吸收峰明显降低甚至消失,表明样品对甲基橙的光催化降解效率均有明显的提高。光照时间为100 min时,样品对甲基橙的光降解率约为100%。

如前所述,高效地吸收光进而实现电子-空穴对的有效分离是设计、合成光催化材料的关键。对于ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄三元复合催化剂而言,其可见光催化活性的提升主要有以下2个方面的原因。首先是材料对可见光吸收的增强。在ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-

(a) 30%-TiO₂/g-C₃N₄ 和 y-ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 催化降解甲基橙(b) 60%-ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 催化降解甲基橙不同时间图8 30%-TiO₂/g-C₃N₄ 和 y-ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 在可见光下催化降解甲基橙的紫外-可见吸收光谱Fig.8 UV-visible absorption spectrum of 30%-TiO₂/g-C₃N₄ and y-ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ under visible light图9 30%-TiO₂ NS/g-C₃N₄ 和 y-ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 的可见光催化活性Fig.9 Visible photocatalytic activity of 30%-TiO₂ NS/g-C₃N₄ and y-ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄

C₃N₄ 三元复合催化剂中,ZnIn₂S₄ 和 g-C₃N₄ 的带隙能分别为 2.2~2.8 eV^[12]和 2.67 eV^[5-6],二者均能吸收可见光,因此,与 TiO₂ NS/g-C₃N₄ 相比,ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 对可见光的吸收明显增强,图 3 中的固体紫外-可见光谱也证实了这一结论。其次,在可见光照射下,ZnIn₂S₄ 和 g-C₃N₄ 均能被可见光激发产生光生电子-空穴对。且由于 ZnIn₂S₄ 的加入,ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 产生的光生电子-空穴对比 TiO₂ NS/g-C₃N₄ 更多,因此更多的光生电子和空穴可参与到后续氧化反应中进而致使其光催化性能提升。更重要的是,基于 TiO₂ 和 g-C₃N₄ 及 ZnIn₂S₄ 导带位置的匹配性,g-C₃N₄ 和 ZnIn₂S₄ 导带

上的光生电子在能级差的驱动下都可跃迁至 TiO₂ 的导带,大大降低了其电子和空穴的复合率,从而使 ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 具有更高的光催化性能。

2.3 光电流分析

为了验证可见光照射下光生电子的产生,对 g-C₃N₄、TiO₂ NS/g-C₃N₄ 和 ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 样品在有光照和无光照循环条件下进行光电流测试,结果如图 10 所示。

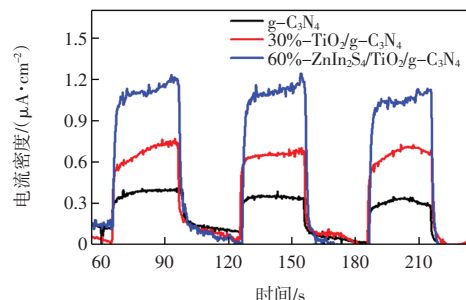


图10 光电流-时间曲线

Fig.10 Photocurrent-time plots

由图 10 可知,样品在测试过程中都表现出可再现的、稳定的光电流响应。所有样品的光电流值在给光的一瞬间迅速上升并在光照条件下保持稳定。然而,在无光照后,电流值突然骤降,恢复到初始值。3 种不同样品出现不同程度的光响应,纯 g-C₃N₄ 的光电流密度明显低于其他复合材料的光电流密度值,其顺序为 ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ > TiO₂ NS/g-C₃N₄ > g-C₃N₄。这一现象可以通过光生载流子的复合与分离来解释。纯 g-C₃N₄ 的带隙能较窄,产生的光生电子和空穴易复合,将 TiO₂ NS 与 g-C₃N₄ 复合后,基于 g-C₃N₄ 和 TiO₂ 导带位置的匹配性,g-C₃N₄ 导带上的光生电子在能级差的驱动下可跃迁至 TiO₂ 的导带,大大降低了电子和空穴的复合率,因此 TiO₂ NS/g-C₃N₄ 具有较高的光电流密度。将 ZnIn₂S₄ 进一步与 TiO₂ NS/g-C₃N₄ 复合后,ZnIn₂S₄ 和 g-C₃N₄ 均可被可见光激发产生光生电子,二者产生的光生电子在能级差的驱动下都可跃迁至 TiO₂ 的价带,大大降低了其电子和空穴的复合率,从而使 ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 具有更高的光电流密度。

2.4 ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 的可见光催化机制

基于以上性能测试和物化表征结构,本文提出了 ZnIn₂S₄/TiO₂ NS/g-C₃N₄ 的可见光催化机制,如图 11 所示。ZnIn₂S₄ 和 g-C₃N₄ 在可见光照射下产生光生电子-空穴对。基于 TiO₂ 和 g-C₃N₄ 及 ZnIn₂S₄ 导带位置的匹配性,g-C₃N₄ 和 ZnIn₂S₄ 导带上的光生电子在能级差的驱动下跃迁至 TiO₂ 的导带,大大减少了光生电子和空穴的复合。分离的光生电子和空穴分别与吸附于催化

剂表面的氧气和水反应生成强氧化性的自由基,这些自由基可将有机污染物完全氧化成水、二氧化碳和无机的小分子。

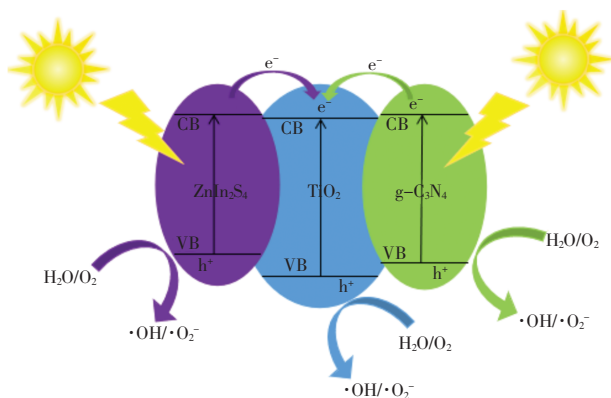


图 11 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2 \text{ NS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化机制

Fig.11 Photocatalytic mechanism of $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2 \text{ NS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$

3 结 论

本文首先通过焙烧法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 进而利用暴露 {001} 晶面 TiO_2 纳米片和花瓣状 ZnIn_2S_4 微球对其进一步修饰, 成功合成 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2 \text{ NS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 三元复合光催化剂。结构表征和性能测试结果表明:

(1) TiO_2 NS 附着在 ZnIn_2S_4 微球间隙, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 紧密包覆在 ZnIn_2S_4 微球周围, 3 种物质之间紧密接触。三元复合催化剂 XPS 证明 3 种复合组分之间存在强相互作用, 这种强相互作用为光催化过程中光生载流子的分离和转移提供了便捷的通道。

(2) 当 TiO_2 和 ZnIn_2S_4 的质量分数分别为 30% 和 60% 时, $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2 \text{ NS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 三元复合光催化剂的催化活性最佳, 可见光照射 100 min 后, 甲基橙约可 100% 降解为无机小分子。

(3) $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2 \text{ NS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 三元复合光催化剂具有明显的可见光吸收特性和较高的高电流密度。这是由于基于 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 ZnIn_2S_4 导带位置的匹配性, ZnIn_2S_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光照射下产生的光生电子可跃迁至 TiO_2 的导带, 大大抑制了光生载流子的复合, 从而致使催化剂具有较高的光催化性能。

参考文献:

[1] YANG H. A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms [J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 142: 111406.
[2] ZHANG G G, LAN Z A, WANG X C. Surface engineering of graphitic carbon nitride polymers with cocatalysts for photocatalytic overall water splitting[J]. *Chemical Science*, 2017, 8

(8): 5261-5274.

- [3] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
[4] 安会琴, 于育才, 闫琳, 等. 赖氨酸辅助高分散金粒子修饰氮掺杂 TiO_2 纳米管催化剂的合成及光催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(11): 2034-2042.
AN H Q, YU Y C, YAN L, et al. Synthesis of highly dispersed Au nanoparticles modified N-doped TiO_2 nanotubes by the assist of lysine and their photocatalytic activity[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(11): 2034-2042 (in Chinese).
[5] SUNDARAM I M, KALIMUTHU S, PRIYA G P, et al. Hierarchical TiO_2 spheroids decorated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite for solar driven hydrogen production and water depollution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(6): 3709-3721.
[6] LI H, CUI X Q, SONG W Z, et al. Direct Z-scheme $\text{MgIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction for enhanced photocathodic protection of metals under visible light[J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(16): 165703.
[7] LEI J Y, CHEN B, LYU W J, et al. An inverse opal $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite with a heterojunction for enhanced visible light-driven photocatalytic activity[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(10): 3486-3495.
[8] ZHOU S, LIU Y, LI J M, et al. Facile in situ synthesis of graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-N- TiO_2 heterojunction as an efficient photocatalyst for the selective photoreduction of CO_2 to CO[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 158: 20-29.
[9] SANTALUCIA R, NEGRO P, VACCA T, et al. In situ assembly of well-defined MoS_2 slabs on shape-tailored anatase TiO_2 nanostructures: Heterojunctions role in phenol photodegradation[J]. *Catalysts*, 2022, 12(11): 1414.
[10] YANG H G, SUN C H, QIAO S Z, et al. Anatase TiO_2 single crystals with a large percentage of reactive facets[J]. *Nature*, 2008, 453(7195): 638-641.
[11] ZARATTINI M, DUN C C, ISHERWOOD L H, et al. Synthesis of 2D anatase TiO_2 with highly reactive facets by fluorine-free topochemical conversion of 1T- TiS_2 nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(26): 13884-13894.
[12] AN H Q, LYU L, YU Z T, ZHANG K, et al. Plasmonic coupling enhancement of core-shell Au@Pt assemblies on ZnIn_2S_4 nano-sheets towards photocatalytic H_2 production[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 536: 147934.
[13] IMRAN M, ASHRAF W, HAFIZ A K, et al. Synthesis and performance analysis of photocatalytic activity of ZnIn_2S_4 mi-

- crosspheres synthesized using a low-temperature method[J]. ACS Omega, 2022, 7(27): 22987-22996.
- [14] XU Z D, LI Y X, PENG S Q, et al. Composition, morphology and photocatalytic activity of Zn-In-S composite synthesized by a NaCl-assisted hydrothermal method[J]. CrystEngComm, 2011, 13(14): 4770-4776.
- [15] AN H Q, WANG H Z, HUANG J Y, et al. TiO₂ nanosheets with exposed{001} facets co-modified by Ag_xAu_{1-x} NPs and 3D ZnIn₂S₄ microsphere for enhanced visible light absorption and photocatalytic H₂ production[J]. Applied Surface Science, 2019, 484: 1168-1175.
- [16] WANG M, JU P, ZHAO Y, et al. In situ ion exchange synthesis of MoS₂/g-C₃N₄ heterojunctions for highly efficient hydrogen production[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(2): 910-917.
- [17] ZHANG Y D, WANG Q Y, YANG S K, et al. Tuning the interaction between ruthenium single atoms and the second coordination sphere for efficient nitrogen photofixation[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(12): 2270074.
- [18] AN H Q, YAN L, WANG H Z, et al. TiO₂ nanotubes co-modified by Ag/AgCl plasmonic photocatalyst and graphene and a comparison of their enhanced photocatalytic performance under ultraviolet and visible light[J]. Materials Research Express, 2018, 5(8): 085028.
- [19] WANG X, MAHMOOD A, LU G H, et al. Synergistic photocatalytic treatment of aromatic hydrocarbons/NO_x mixtures over TiO₂: The activation and replenishment of lattice oxygen[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138168.
- [20] YANG G, CHEN D M, DING H, et al. Well-designed 3D ZnIn₂S₄ nanosheets/TiO₂ nanobelts as direct Z-scheme photocatalysts for CO₂ photoreduction into renewable hydrocarbon fuel with high efficiency[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 219: 611-618.
- [21] YU W W, ZHANG T, ZHAO Z K. Garland-like intercalated carbon nitride prepared by an oxalic acid-mediated assembly strategy for highly-efficient visible-light-driven photoredox catalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 278: 119342.

本文引文格式:

安会琴,肖星,赵莉芝,等. ZnIn₂S₄ 微球/{001}晶面 TiO₂ 纳米片/g-C₃N₄ 三元光催化剂的制备及其性能[J]. 天津工业大学学报, 2025, 44(5): 43-51.

AN H Q, XIAO X, ZHAO L Z, et al. Preparation of ZnIn₂S₄ microsphere/{001} crystal surface TiO₂ nanosheet/g-C₃N₄ ternary photocatalyst and its properties[J]. Journal of Tiangong University, 2025, 44(5): 43-51 (in Chinese).

(责任编辑:程晓英)

(上接第 42 页)

- ative investigation on the removal of methyl orange from aqueous solution using three different advanced oxidation processes[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2021, 19(6): 597-604.
- [25] YAN Y J, WANG R H, MAIMAITITUERSUN M, et al. Built-in electric field enhanced BiFeO₃ photo-Fenton degradation Rhodamine B solution[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(13): 6900-6913.
- [26] OMI F R, RASTGAR M, SADRZADEH M. Synergistic effect of thermal dehydrating on the emerging contaminants removal via Electro-Fenton[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 356: 131880.
- [27] WU D, CHU M H, XU Y S, et al. Facilely achieved enhancement of Fenton-like reactions by constructing electric micro-fields[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 633: 967-978.
- [28] CHEN X P, WANG H, YANG Y, et al. The surface modification of coal-based carbon membranes by different acids[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51(28/29/30): 5855-5862.
- [29] CHEN X F, CUI D, WANG X J, et al. Porous carbon with defined pore size as anode of microbial fuel cell[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, 69: 135-141.
- [30] WANG H, GUAN Q Q, LI J X, et al. Phenolic wastewater treatment by an electrocatalytic membrane reactor[J]. Catalysis Today, 2014, 236: 121-126.
- [31] LI X Q, XIAO B, WU M, et al. In-situ generation of multi-homogeneous/heterogeneous Fe-based Fenton catalysts toward rapid degradation of organic pollutants at near neutral pH[J]. Chemosphere, 2020, 245: 125663.

本文引文格式:

赵斌,蔡行知,杨鑫,等. 基于炭膜阴极的电芬顿系统对于甲基橙的降解[J]. 天津工业大学学报, 2025, 44(5): 36-42, 51.

ZHAO B, CAI X Z, YANG X, et al. Degradation of methyl orange by electro-Fenton system based on carbon membrane cathode[J]. Journal of Tiangong University, 2025, 44(5): 36-42, 51 (in Chinese).

(责任编辑:孙广宇)