

2D/2D 耦合构建 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 异质结 及其增强的光催化还原 CO_2 性能

朱建华^{1,2}, 杨鑫¹, 茹凌杰¹

(安徽工业大学 1. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室; 2. 低碳冶金与固废资源化利用安徽省重点实验室, 马鞍山 243002)

摘要: 二氧化钛(TiO_2)作为一种典型的光催化材料, 因其优异的化学稳定性、无毒性和低成本等优势, 在环境治理和能源转换领域得到了广泛应用。然而, 较宽的带隙结构导致其只能吸收紫外光, 而且块体材料中光生电子-空穴对的严重复合制约了量子效率。本研究采用水热法构筑了一种新型 2D/2D 耦合的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{ZIS})/\text{TiO}_2$ 复合材料。该异质结构由超薄 TiO_2 纳米笼与 ZIS 纳米片复合而成, 具有独特的中空核壳形貌。复合 20 mg TiO_2 纳米笼的 ZIS-T20 催化剂在 400~720 nm 宽波长范围内展现出显著增强的光吸收能力。在内建电场的作用下, 光生电子无法从 ZIS 的导带(CB)向 TiO_2 的 CB 迁移, 而空穴从 ZIS 的价带(VB)转移至 TiO_2 的 VB 却不受阻碍, 这种空间分离效应使得 ZIS 中保留了具有较高还原电位的电子, 克服了传统 I 型异质结还原电势降低的固有缺陷。在光催化 CO_2 还原(PCR)性能测试中, ZIS/TiO_2 的催化性能得到显著提升, CO 和 CH_4 的生成速率分别达到 58.87 和 12.03 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 其中 CO 选择性高达 83.03%, CO 的生成速率较纯 ZIS 和 TiO_2 分别提高了 6.15 倍和 1.96 倍。该工作不仅为设计高效 2D/2D 异质结光催化剂提供了新思路, 也为深入理解界面电荷转移机制提供了重要参考。

关键词: 2D/2D 耦合; TiO_2 纳米片; 光催化 CO_2 还原; 异质结; ZnIn_2S_4

中图分类号: TQ426 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)02-0177-09

2D/2D Coupled $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ Heterojunction and Its Enhanced Photocatalytic Reduction of CO_2

ZHU Jianhua^{1,2}, YANG Xin¹, RU Lingjie¹

(1. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China; 2. Anhui Key Laboratory of Low Carbon Metallurgy and Solid Waste Resource Utilization, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: As a typical photocatalytic material, titanium dioxide (TiO_2) has been widely applied in environmental remediation and energy conversion due to its excellent chemical stability, non-toxicity and low cost. However, its wide bandgap structure restricts light absorption to ultraviolet wavelengths, and severe recombination of photogenerated electron-hole pairs in bulk materials limits quantum efficiency. Here, a hydrothermal method was used to construct a novel 2D/2D coupled ZnIn_2S_4 (ZIS)/ TiO_2 composite material. This heterojunction consists of ultrathin TiO_2 nanocages composited with ZIS nanosheets, exhibiting a unique hollow core-shell morphology. ZIS-T20 catalyst with

收稿日期: 2025-03-07; 收到修改稿日期: 2025-08-13; 网络出版日期: 2025-08-26

基金项目: 安徽省自然科学基金(2308085MB66); 安徽省重点研发项目(2022h11020028)

Natural Science Foundation of Anhui Province (2308085MB66); Key Research and Development Project of Anhui Province (2022h11020028)

作者简介: 朱建华(1978-), 男, 副教授. E-mail: zjianhua@ahut.edu.cn

ZHU Jianhua (1978-), male, associate professor. E-mail: zjianhua@ahut.edu.cn

composite 20 mg TiO_2 nanocages demonstrates significantly enhanced light absorption across a broad wavelength range of 400–720 nm. Under influence of the built-in electric field, photo-generated electrons cannot migrate from conduction band (CB) of ZIS to that of TiO_2 , whereas the transfer of holes from valence band (VB) of ZIS to that of TiO_2 proceeds unimpededly. This spatial separation effect preserves electrons with high reduction potential in ZIS, overcoming inherent drawback of reduced redox capability in conventional type-I heterojunctions. In photocatalytic CO_2 reduction (PCR) reaction, ZIS@TiO_2 exhibits improved performance, achieving CO and CH_4 production rates of 58.87 and 12.03 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, respectively, with CO selectivity as high as 83.03%. Compared to individual components, the CO yield is 6.15 and 1.96 times higher than that of pristine ZIS and TiO_2 , respectively. This work not only provides a new strategy for designing efficient 2D/2D heterojunction photocatalysts, but also offers valuable insights into understanding interfacial charge transfer mechanisms.

Key words: 2D/2D coupling; TiO_2 nanosheet; photocatalytic CO_2 reduction; heterojunction; ZnIn_2S_4

随着全球气候变化和环境污染等问题日益严重, 开发可持续的能源转换技术已成为当务之急^[1-2]。光催化还原 CO_2 是一种将温室气体转化为有用化学品和燃料的绿色技术, 受到了研究者的广泛关注^[3-5]。科研人员在光催化领域倾注了大量的精力, 致力于探索具有高催化效率的新型催化剂, 以期解决能源短缺和环境污染两大挑战^[6-7]。最近, 多种光催化剂被开发出来, 并应用于 PCR, 这些光催化剂包括金属氧化物^[8-9]、氮化物^[10-11]及硫化物^[12-13]等。

在众多种类的催化剂中, TiO_2 因其良好的化学稳定性和无毒性, 在清洁能源与污染治理技术领域脱颖而出, 成为研究热点^[14-15]。然而, 块体 TiO_2 的禁带宽度约为 3.2 eV, 这严重限制了其在可见光范围的应用^[16]。为了拓宽光谱响应范围, 提高光催化效率, 研究人员致力于开发新型复合光催化剂。 Zn_2InS_4 (ZIS)作为一种典型的三元硫化物, 具有宽的可见光响应范围和优异的光电性能^[17-18]。ZIS 具有强大的氧化还原能力、高效的电荷传输与分离能力, 成为解决能源需求与环境问题的理想选择^[19-20]。但是, 纯 ZIS 存在光生载流子快速复合的问题, 这限制了其作为光催化剂的直接应用^[21]。研究表明, 多种材料复合形成异质结构, 可以提升催化效果^[22], 同时在调节带隙、提升光响应、促进电荷分离方面也显示出积极作用^[23-24]。近年来, 二维(2D)材料因其独特的物理和化学性质, 在电子学、光电子学、能源转换和存储等领域展现出巨大的应用潜力^[25]。2D/2D 异质结则是通过将两种或多种不同的 2D 材料堆叠在一起形成的新型复合结构, 在光催化领域展现出巨大潜力^[25-26]。特别是 2D/2D 耦合结构通过增强界面相互作用, 可以显著促进电荷转移、提高分离效率, 提升光催化性能。

本工作采用 2D/2D 耦合的方法制备具有核壳结

构的 ZIS/ TiO_2 复合光催化剂, 以提升材料的 PCR 特性。通过调控材料的形貌、界面结构和相对含量, 能够显著提升催化剂的光响应能力和电荷分离效率, 从而提高 CO_2 还原的产率和选择性。该研究不仅有助于开发新型高效的光催化剂, 还为解决能源和环境问题提供了新的思路和技术手段。

1 实验方法

1.1 实验原料

钛酸四异丙酯(TPOT)、2-氨基对苯二甲酸($\text{NH}_2\text{-BDC}$)、*L*-酪氨酸(*L*-Tyr)、 ZnCl_2 、 $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、硫代乙酰胺(TAA)等购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。*N,N*-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、甘油等购自国药化学试剂有限公司。所有原料均为分析纯级别。

1.2 材料制备

1.2.1 TiO_2 纳米笼的制备

采用溶剂热法^[27]制备圆饼状 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 。随后, 将其与 *L*-Tyr 按 1 : 5 的质量比混合溶于甲醇, 在 200 $^\circ\text{C}$ 水热条件下反应 20 h。以转速 8000 r/min 离心 5 min, 得到黄色固体产物, 用甲醇清洗三次, 冷冻干燥后即可得到 TiO_2 纳米笼, 记为 125-Tyr。

1.2.2 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 的制备

将 10、20、30 和 40 mg 125-Tyr 分别分散于 0.8 mL 甘油和 3.2 mL 水的混合溶液中, 加入 5.5 mg $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 23.4 mg ZnCl_2 , 并充分搅拌 12 h。然后, 加入 24 mg TAA, 将混合物置于 80 $^\circ\text{C}$ 的油浴中反应 2 h, 以转速 8000 r/min 离心 5 min, 得到棕色固体产物, 用去离子水和乙醇分别清洗三次。最后, 冷冻干燥 6 h, 即可得到 ZIS/ TiO_2 。根据 125-Tyr 的添加量,

将产物分别标记为 ZIS-T x ($x=10$ 、20、30、40)。

1.3 材料表征

1.3.1 物化性能

采用日本理学株式会社的 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD, 辐射源 $\text{Cu K}\alpha$)检测材料的物相结构。采用日本日立公司的 Regulus-8100 型扫描电子显微镜(SEM)和 HT-7800 型透射电子显微镜(TEM)观察材料的微观形貌。采用麦克默瑞提克仪器有限公司的 ASAP 2020 plus 型物理吸附仪检测材料的吸附性能。采用美国赛默飞世尔科技公司的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)检测材料的元素价态和化学态。采用上海辰华仪器有限公司的 CHI66E 型电化学工作站检测材料的电化学性能。原位红外漫反射测试需使用 Harrick 公司生产的原位反应池装载样品, 通过液氮冷却的 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪实时检测反应过程中的光谱变化。采用英国爱丁堡公司的 FLS980 型稳态/瞬态荧光光谱仪研究材料的发光性质。采用日本岛津公司的 UV-2600 型紫外-可见(UV-Vis)分光光度计采集紫外数据。

1.3.2 光催化性能

取 3~10 mg 粉末状样品, 平铺在砂芯圆盘上。将砂芯圆盘固定于三角玻璃支架上, 再将支架置于含有少量去离子水的反应器中。将密封的反应器抽真空 10 min 后, 充入适量 Ar (99.9%), 混合 15 min 后再次抽真空。重复两次上述操作以清洗杂气, 然后加入适量的 CO_2 (99.999%), 混合 15 min。在 300 W 可控光强氙灯下进行反应, 采用北京镁瑞臣公司的 MC-SPB10 型光催化设备记录 1 h 光催化过程中的产物。

2 结果与讨论

2.1 产物形貌分析

以圆饼状 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 晶体为前驱物, $L\text{-Tyr}$ 为修饰剂, 在溶剂热条件下制备得到 125-Tyr。SEM 和 TEM 照片(图 1(a, b))显示其由超薄纳米片构筑成中空结构, 外观呈现纳米笼状。ZIS 呈现典型的球花状(图 1(c, d))。将 125-Tyr 与 ZIS 在 80°C 下进行复合, 可制备具有中空核壳结构的 ZIS-T20

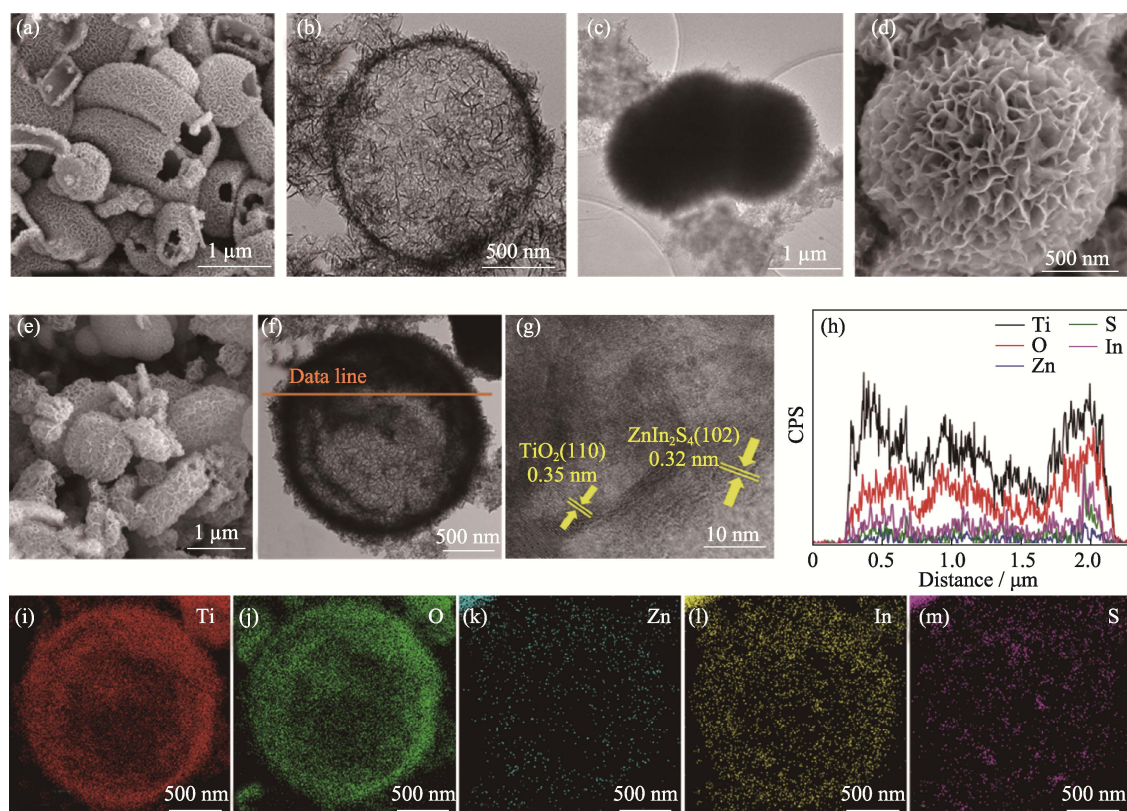


图1 材料的形貌结构

Fig. 1 Morphologies and microstructures of materials

(a) SEM and (b) TEM images of 125-Tyr; (c) SEM and (d) TEM images of ZIS; (e) SEM, (f) TEM and (g) HRTEM images of ZIS-T20; (h) Line scan of ZIS-T20; (i-m) Distributions of elements for ZIS-T20.

Colorful figures are available on website

复合材料。SEM 和 TEM 照片显示 ZIS-T20 保留了 125-Tyr 的笼状纳米结构, 外表呈现类似的片状结构(图 1(e, f))。其直径约为 2 μm , 纳米片层厚度约为 200 nm, 相较于 125-Tyr(图 1(b)), ZIS-T20 具有更加厚实的外壁(图 1(f))。产物所呈现的纳米片状结构可为 CO_2 提供附着位点, 有利于进行光催化过程。

高分辨率透射电镜(HRTEM)照片(图 1(g))显示出 0.35 和 0.32 nm 的晶格间距, 分别对应于 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相的(110)晶面和 ZIS 的(102)晶面, 进一步证明形成了异质结构。线扫描图谱(图 1(h))显示 ZIS-T20 两端元素含量较高, 对应于中空结构。ZIS-T20 的元素分布图(图 1(i-m))显示 Ti、O、Zn、In 和 S 等元素主要分布于球壳表面, 表明其具有中空结构, 与线扫描结果一致。

2.2 物化性能分析

XRD 图谱(图 2(a))显示, 位于 $2\theta=25.16^\circ$ 、 37.38° 和 47.78° 处的衍射峰分别归属于 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相的(110)、(112)和(020)晶面^[28], 这些特征峰证明了 TiO_2 存在于复合材料中; 且随着 125-Tyr 添加量的增加, $\text{TiO}_2(\text{B})$ 对应的衍射峰逐渐增强。对比纯 ZIS 的 XRD 图谱, 在 $2\theta=21.59^\circ$ 、 27.69° 、 30.45° 、 39.77° 和 47.18° 处的衍射峰分别对应于 ZIS 的(006)、(102)、(104)、(108)和(110)晶面^[29], 证实了存在 ZIS 相。

FT-IR 光谱图(图 2(b))中 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的宽带吸收峰表明 ZIS、125-Tyr 和 ZIS-T20 中存在 -OH 基团^[30]。对 ZIS-T20 和 125-Tyr 而言, 1626 cm^{-1} 处的峰归因于赖氨酸的酰胺基团(-NH-CO-)拉伸振动, 1449 、 1510 cm^{-1} 处的峰由羧基拉伸振动引起^[31]; 1257 cm^{-1} 处的峰由芳香胺中 C-N 伸缩振动引起^[32], 归因于 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 分解产生的 2-氨基对苯二甲酸($\text{NH}_2\text{-BDC}$); $450\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 对应的峰则代表 TiO_2 特征的宽带吸收^[33]。同时, ZIS 在 1621 cm^{-1} 处显示出 H_2O 特征峰, 在 1409 cm^{-1} 处显

示出 -OH 特征峰, 在 $450\sim 620\text{ cm}^{-1}$ 处显示出 Zn-S 和 In-S 的吸收峰^[34](图 2(b)插图)。

ZIS-T20、125-Tyr 和 ZIS 的氮气吸脱附等温线(图 3(a))均呈现典型的 H3 型, 即在高压区域存在大量吸附。计算可得, ZIS-T20、125-Tyr 和 ZIS 的比表面积分别为 264.67、351.43 和 $37.17\text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径分别为 3.6、3.5 和 3.2 nm。相比于纯 125-Tyr 和 ZIS, ZIS-T20 具有适度的比表面积和增大的孔径。

CO_2 吸附等温线(图 3(b))显示 ZIS-T20、125-Tyr 和 ZIS 的 CO_2 吸附容量分别为 11.19、7.92 和 $11.54\text{ cm}^3/\text{g}$ 。通常, CO_2 程序升温脱附($\text{CO}_2\text{-TPD}$)图谱中 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 范围内的吸附为物理吸附, 而高温峰与化学吸附相关^[35-36]。由图 3(c)可知, ZIS-T20 的化学吸附温度和物理吸附温度分别为 415 和 150°C 。与 125-Tyr 和 ZIS 相比, 更高的吸附温度和更强的吸附力是提高催化效率的重要因素。

UV-Vis 光谱图(图 3(d))表明, ZIS-T20 在整个波长范围内都显示出良好的光响应, 在大于 450 nm 区域其光响应远高于 ZIS, 但略小于 125-Tyr。对比文献报道的 $\text{TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结复合材料^[37], ZIS-T20 的光响应范围扩宽了 200 nm , 结合 FT-IR 光谱图可知, 这与其表面吸附了一定量的有机物有关。图 3(e, f)显示 ZIS 和 125-Tyr 的莫特-肖特基(M-S)谱线在不同频率下汇聚于一点, 通过该图可得 ZIS-T20、125-Tyr 和 ZIS 的带隙(图 3(d)插图)分别为 1.81、1.64 和 2.58 eV。结合 UV-Vis 与 M-S 数据可以计算出, 125-Tyr 和 ZIS 的平带电位分别为 -0.84 和 -0.99 eV, CB 电位分别为 -0.74 和 -0.89 eV, VB 电位分别为 0.90 和 1.69 eV。

2.3 元素化学状态

ZIS-T20、125-Tyr 和 ZIS 的 XPS 图谱揭示了存在 Ti、O、Zn、In 和 S 元素(图 4(a))。通常 XPS 图谱结合能正向偏移表示电子云密度降低, 而负向偏

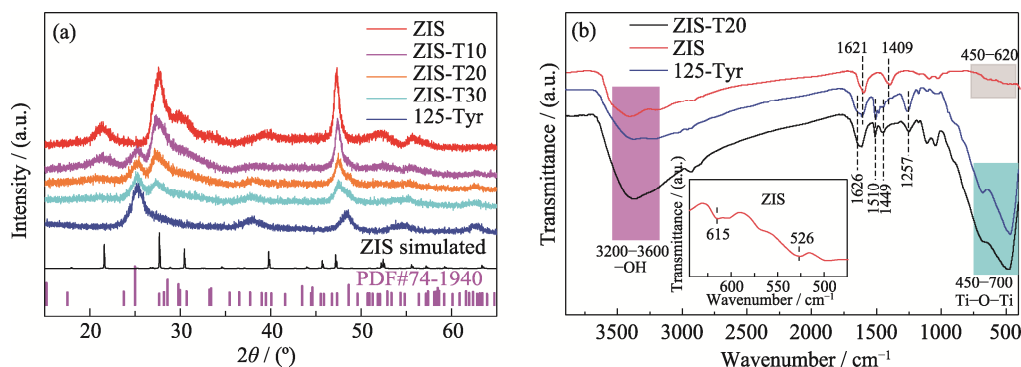


图 2 材料的 XRD 图谱(a)和 FT-IR 光谱图(b)

Fig. 2 (a) XRD patterns and (b) FT-IR spectra of materials

Inset in (b) indicates the local magnification of ZIS. Colorful figures are available on website

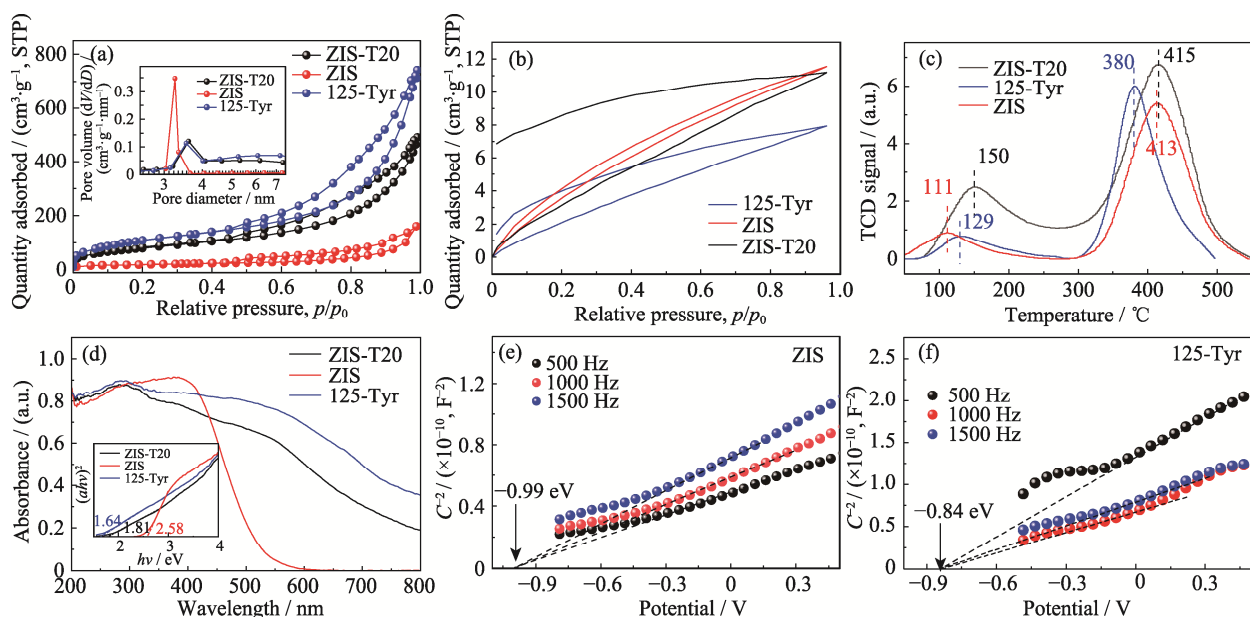


图 3 材料的物化性能

Fig. 3 Physical and chemical properties of materials

(a) N_2 adsorption-desorption curves with inset showing the corresponding pore size distributions; (b) CO_2 adsorption curves; (c) CO_2 -TPD profiles; (d) UV-Vis diffuse reflectance spectra with inset showing $(ah\nu)^2$ versus $h\nu$ plots; (e, f) Mott-Schottky spectra of (e) ZIS and (f) 125-Tyr. Colorful figures are available on website

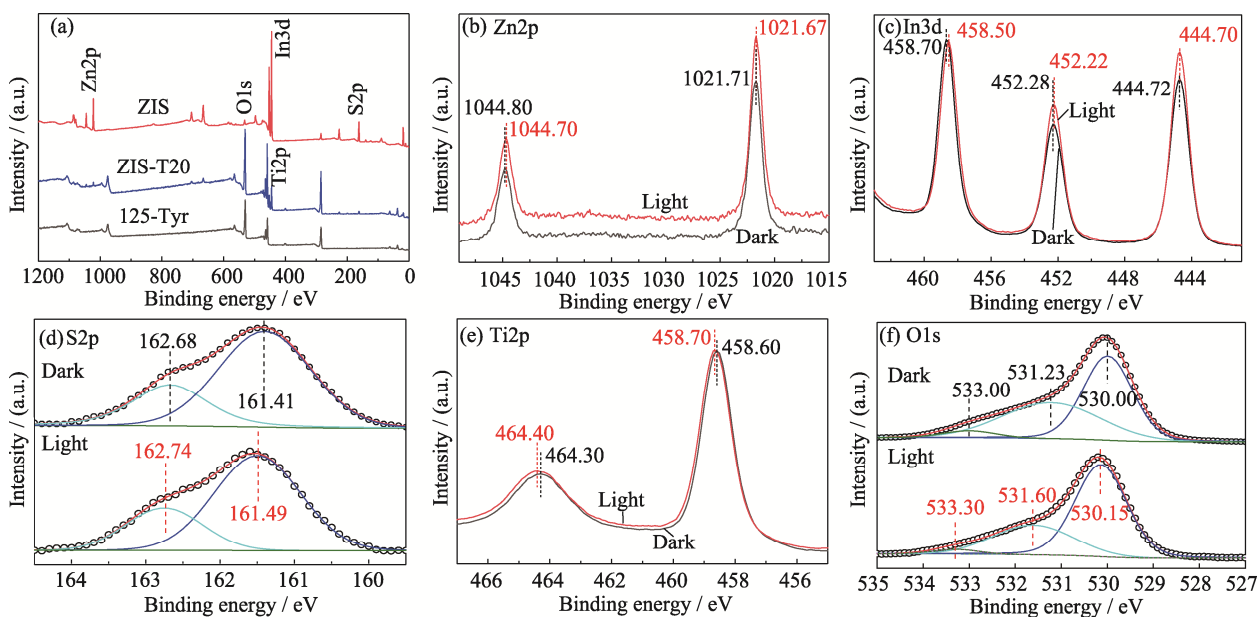


图 4 准原位 XPS 图谱

Fig. 4 Quasi-in situ XPS spectra

(a) Total spectra; (b) $\text{Zn}2p$, (c) $\text{In}3d$, (d) $\text{S}2p$, (e) $\text{Ti}2p$, and (f) $\text{O}1s$ XPS spectra of ZIS-T20 before and under light irradiation

移则表示电子云密度升高。相较于黑暗条件下, 准原位 XPS 图谱显示光照条件下 ZIS-T20 的 $\text{Zn}2p$ 和 $\text{In}3d$ 峰向较低结合能方向移动(图 4(b, c)), 表明 Zn 和 In 在光催化过程中电子云密度升高, 获得电子; 而 $\text{S}2p$ 、 $\text{Ti}2p$ 和 $\text{O}1s$ 稍微向较高结合能方向移动(图 4(d~f)), 表明 Ti 在光催化过程中电子云密度降低, 失去电子。上述结果表明, 在光照条件下 TiO_2 向 ZIS 发生了显著的电子转移^[38]。

2.4 光电化学分析

为了深入研究材料的电荷分离和转移能力, 进行了稳态荧光光谱(PL)、时间分辨荧光光谱(TRPL)、光电流和电化学阻抗谱(EIS)测试。PL 图谱中 ZIS-T20 表现出最弱的荧光发射强度(图 5(a)), 表明形成异质结构可有效抑制电荷载流子复合。TRPL 光谱(图 5(b))显示, ZIS-T20 的平均荧光寿命 τ_{avg} 为 2.82 ns, 长于 125-Tyr 的 1.93 ns 和 ZIS 的 2.35 ns, 这

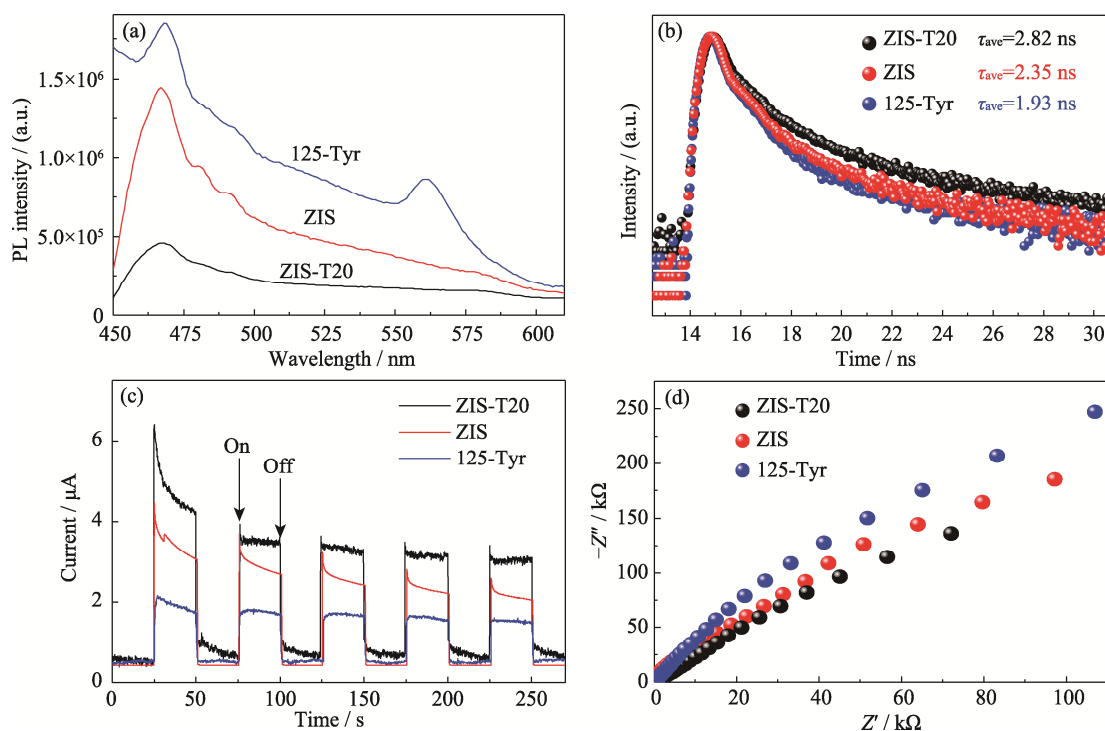


图 5 材料的光电性能测试

Fig. 5 Photoelectric performance tests of materials

(a) Steady-state PL spectra; (b) TRPL spectra; (c) Transient photocurrents; (d) EIS plots. Colorful figures are available on website

表明异质结构中存在较长寿命的电荷对。光电流测试显示 ZIS-T20 可产生 $3.5 \mu\text{A}$ 的光电流强度(图 5(c)), 高于 125-Tyr 和 ZIS, 而且大约是 125-Tyr 的两倍。EIS 图谱显示, ZIS-T20 表现出最小的 Nyquist 半径(图 5(d)), 表明异质结构材料的表面电阻最小, 最有利于电荷转移。更小的阻抗和更大的光电流强度将有利于提升光催化效率。

2.5 光催化性能分析

在 300 W 的氙灯光照下, 不添加任何协同催化剂和牺牲剂, 采用 ZIS-Tx、ZIS、125-Tyr 和 ZIS+TiO₂ 机械共混物催化还原 CO₂, 检测到产物仅为 CO 和 CH₄。其中 ZIS-T20 表现出最佳的催化效果, CO 生成速率为 $58.87 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, CH₄ 生成速率为 $12.03 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (图 6(a, b)); 其中 CO 选择性为 83.03%, CO 生成速度分别是 ZIS、125-Tyr 和机械共混物的 6.15 倍、1.96 倍和 3.69 倍。机械共混物的光催化效果介于两者之间, 证明了合成的 ZIS-Tx 与机械共混物有着根本的区别。相较于文献报道的纯 TiO₂(B)、纯 ZIS 和同类型异质结材料, ZIS-T20 催化产率比其它催化剂高出数倍(表 1)。

增加 125-Tyr 的比例可显著提高 CO 的选择性, 但会降低 CO 的产量。为了验证催化剂的稳定性, 对 ZIS-T20 进行了三次光催化循环实验。结果表明, 即使进行了 15 h 的反应, 与文献报道的同类型异质结

材料^[39]相比, ZIS-T20 仍保持较高的光催化活性和优异的稳定性(图 6(c))。¹³CO₂ 同位素标记实验显示在 $m/z=17$ 、18、29、40 和 45 位置出现信号, 分别对应于 ¹³CH₄、H₂O、¹³CO、Ar 和 ¹³CO₂(图 6(d)), 表明光催化产物中的 ¹³C 均来自外部注入的 ¹³CO₂。

2.6 原位红外漫反射测试

为了深入探索光催化剂表面的中间产物演变过程, 进行了原位红外漫反射(*In situ* DRIFTS)测试, 并研究中间产物的 PCR 性能。红外光谱信号记录了 2 h 内的催化过程(图 7), 底部 2 组数据为无光照条件, 其它 7 组为氙灯照射条件下的曲线。在无光照条件下, 吸收峰几乎没有变化, 表明催化剂在该阶段不活跃。在光照条件下, 红外光谱出现明显的吸收峰, 分别归属于碳酸氢根物种(HCO₃⁻, 1295 和 1381 cm⁻¹)、单齿碳酸盐(m-CO₃²⁻, 1422 和 1488 cm⁻¹)、双齿碳酸盐(b-CO₃²⁻, 1558、1647 和 1664 cm⁻¹)和甲酸盐(COO⁻, 1624 cm⁻¹)等, 这些中间体在 PCR 过程中起着重要作用。m-CO₃²⁻ 和 b-CO₃²⁻ 的存在表明催化剂表面发生了 CO₂ 分子的吸附; 碳酸氢盐 HCO₃⁻ 和中间体 COO⁻ 的存在, 表明碳酸氢盐向甲酸盐的转化遵循 *CO₃²⁻ → *HCO₃⁻ → *COOH 路线。

另外, 还检测到甲醛基(HCHO⁻, 1507 cm⁻¹)、醛基(CHO⁻, 1074 cm⁻¹)、甲酸盐(HCOO⁻, 1573 cm⁻¹)和甲氧基(CH₃O⁻, 1040 和 1702 cm⁻¹)等吸收峰, 这

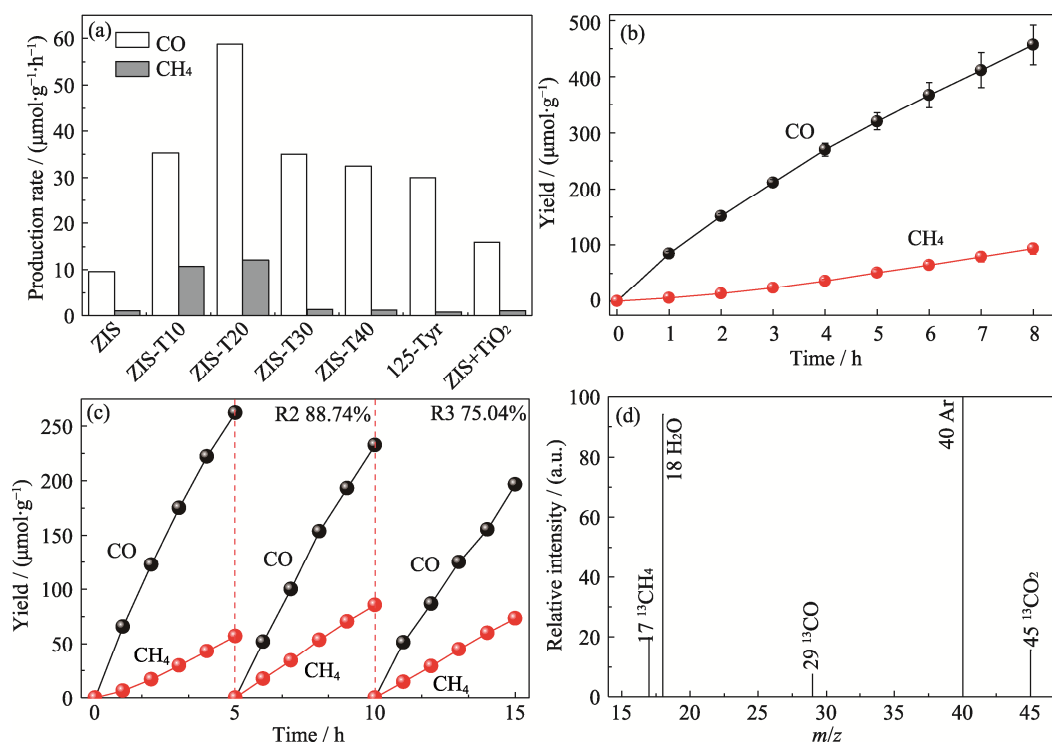


图 6 材料的光催化性能测试

Fig. 6 Photocatalytic performance tests of materials

(a) Photocatalytic CO_2 reduction rates of different samples; (b) Photocatalytic products of ZIS-T20 for 8 h;
(c) Photocatalytic cycle tests of ZIS-T20; (d) Isotope trace of photocatalytic products

表 1 相关文献报道的催化剂及其光催化效果

Table 1 Reported catalysts and their photocatalytic effects

Material	Photoreactor condition	Product	Production rate/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Ref.
Porous TiO_2 (B)	300 W Xe-lamp	CH_4 CH_3OH	0.23 0.08	[40]
TiO_2 anatase	90 mW/cm^2 solar simulator	CO	0.55	[41]
Pure ZnIn_2S_4	300 W Xe-lamp	CO CH_4	1.56 0.026	[42]
3D- $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$	300 W Xe-lamp	CH_4	1.135	[43]
2D/2D ZIS-T20	300 W Xe-lamp	CO CH_4	58.87 12.03	This work

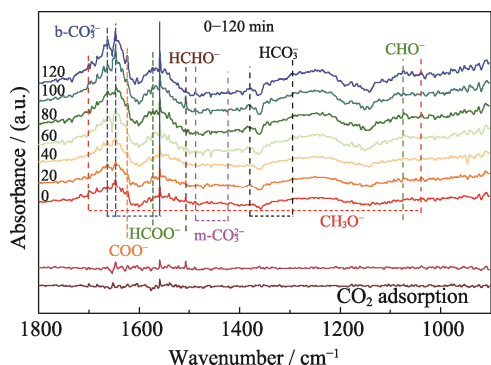


图 7 ZIS-T20 在 PCR 过程中的原位红外漫反射图谱

Fig. 7 *In situ* DRIFTS spectra of ZIS-T20 during PCR reaction

些基团通常被视为 PCR 合成 CH_4 的中间体^[37]。根据这些中间体可以得出 CH_4 的生成遵循 $^*\text{COOH} \rightarrow ^*\text{HCOOH} \rightarrow ^*\text{CHO} \rightarrow ^*\text{CH}_2\text{O} \rightarrow ^*\text{CH}_3\text{O}$ 路线。

在光照下, CO_2 在 ZIS@Tyr 表面被吸附与活化。最初, 光激发电子与 CO_2 相互作用, 生成 COO^- 中间体。一部分 COO^- 与质子结合生成 $\cdot\text{COOH}$, $\cdot\text{COOH}$ 与额外的质子和电子反应形成 H_2O 和 CO 。残留的 COO^- 可继续与质子作用形成 HCOO^- 中间体。然后, HCOO^- 接受更多质子和光生电子转化为 HCHO^- , HCHO^- 进一步经质子和光生电子作用转化为 CH_3O^- 中间体, 最终形成 CH_4 。

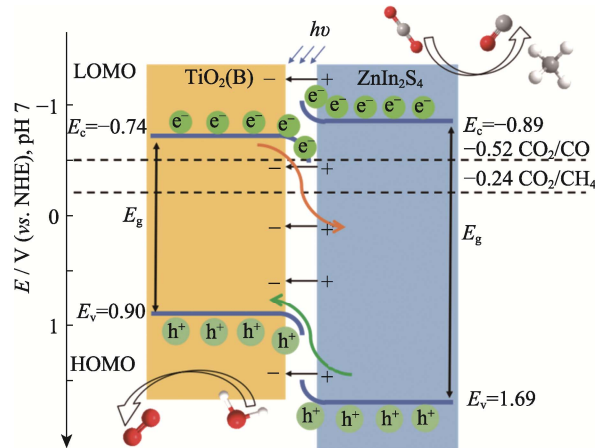


图 8 ZIS-T20 的 PCR 原理图

Fig. 8 Schematic diagram of ZIS-T20 for PCR

在催化过程中,能带弯曲对催化起着重要作用。结合 XPS 数据,125-Tyr 在复合界面处失去电子引起结合能升高,呈电正性,而 ZIS 在复合界面处得到电子引起结合能降低,呈电负性。因此,界面处 125-Tyr 一侧因失去电子而能带向上弯曲,ZIS 因得到电子而能带向下弯曲。但是 125-Tyr 能带向上弯曲会导致电子更容易由 ZIS 转移至 125-Tyr,使 125-Tyr 电子云密度升高,这与 XPS 数据相悖,所以存在一个内建电场使得能带向反方向弯曲。如图 8 所示,在内建电场的作用下,界面处的 p-TiO₂ 能带向下弯曲,ZIS 能带则向上弯曲^[38]。弯曲能带使 ZIS 的光生空穴更容易转移至 TiO₂ 更高的 VB 处,且其 VB 空穴与光生电子复合变得更加容易。另一方面,ZIS 的光生电子转移被能带弯曲的势垒阻止,难以向 TiO₂ 的 CB 处转移,形成载流子约束。这样,ZIS 的光生电子可保留在具有较高还原电势的 CB 中,从而促进 CO₂ 还原。TiO₂ 的 VB 处的光生电子与 ZIS 转移的光生空穴复合,使电子云密度降低,结合能增大。ZIS 转移光生空穴后,光生电子/空穴对的复合大大减少,电子云密度增加,结合能降低。这种电子云密度变化与 XPS 分析的 Ti2p 和 S2p 结合能变化趋势吻合。p-n I 型异质结实现了光生空穴和电子的有效分离,从而提高了光催化效率。

3 结论

本研究提供了一种 2D/2D 耦合的异质结制备方法,并探索了其光催化效率及催化机制,得到的主要结论如下。

(1) 采用水热法成功制备了用于 PCR 反应的异质结光催化剂,并合理调整了异质结材料中各成分的比例,其中 ZIS-T20 具有最高的催化效率。

(2) ZIS-T20 异质结光催化剂的最大 CO 生成速率为 $58.87 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, CH₄ 生成速率为 $12.03 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;与单独的 ZIS 和 125-Tyr 相比,其 CO 生成速率分别提高了 6.15 倍和 1.96 倍。

(3) 2D/2D 耦合构筑的异质结可有效促进光生电子和空穴分离,同时使 ZIS 中的电子保留在较高还原电位中,克服了 I 型异质结还原电势下降的缺点。

参考文献:

- [1] GHOSH S, MODAK A, SAMANTA A, *et al.* Recent progress in materials development for CO₂ conversion: issues and challenges. *Materials Advances*, 2021, **2**(10): 3161.
- [2] LIU W, LI H Q, OU P F, *et al.* Isolated Cu-Sn diatomic sites for enhanced electroreduction of CO₂ to CO. *Nano Research*, 2023, **16**(7): 8729.
- [3] GAO W, LI S, HE H C, *et al.* Vacancy-defect modulated pathway of photoreduction of CO₂ on single atomically thin AgInP₂S₆ sheets into olefiant gas. *Nature Communications*, 2021, **12**: 4747.
- [4] JIA X M, SUN H Y, LIN H L, *et al.* In-depth insight into the mechanism on photocatalytic selective CO₂ reduction coupled with tetracycline oxidation over BiO_{1-x}Br/g-C₃N₄. *Applied Surface Science*, 2023, **614**: 156017.
- [5] SAGARA N, KAMIMURA S, TSUBOTA T, *et al.* Photoelectrochemical CO₂ reduction by a p-type boron-doped g-C₃N₄ electrode under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **192**: 193.
- [6] FU Y J, XU Y R, MAO Y J, *et al.* Multi-functional Ag/Ag₃PO₄/AgPMo with S-scheme heterojunction for boosted photocatalytic performance. *Separation and Purification Technology*, 2023, **317**: 123922.
- [7] WANG G R, QUAN Y K, HAO X Q, *et al.* Strong redox-capable graphdiyne-based double S-scheme heterojunction 10%GC/Mo for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, **11**(1): 109119.
- [8] ALI S, NASIR J A, DARA R N, *et al.* Modification strategies of metal oxide photocatalysts for clean energy and environmental applications: a review. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, **145**: 110011.
- [9] MOURYA A K, SINGH R P, KUMAR T, *et al.* Tuning the morphologies of ZnO for enhanced photocatalytic activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, **154**: 110850.
- [10] LIU X B, ZHU C Y, LI M Y, *et al.* Confinement synthesis of atomic copper-anchored polymeric carbon nitride in crystalline UiO-66-NH₂ for high-performance CO₂-to-CH₃OH photocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(45): e202412408.
- [11] WANG M M, MA Y X, FO Y M, *et al.* Theoretical insights into the origin of highly efficient photocatalyst NiO/NaTaO₃ for overall water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(38): 19357.
- [12] PAN B, WU Y, RHIMI B, *et al.* Oxygen-doping of ZnIn₂S₄ nanosheets towards boosted photocatalytic CO₂ reduction. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **57**: 1.
- [13] WANG J, SUN S J, ZHOU R, *et al.* A review: synthesis, modification and photocatalytic applications of ZnIn₂S₄. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **78**: 1.
- [14] ANUCHA C B, ALTIN I, BACAKSIZ E, *et al.* Titanium dioxide (TiO₂)-based photocatalyst materials activity enhancement for contaminants of emerging concern (CECs) degradation: in the light of modification strategies. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, **10**: 100262.
- [15] ALWARD A I, SULAIMAN F A, RAAD H, *et al.* Ability of FeNi₃/SiO₂/TiO₂ nanocomposite to degrade amoxicillin in wastewater samples in solar light-driven processes. *South African Journal of Botany*, 2023, **153**: 195.
- [16] WANG J, WANG G H, CHENG B, *et al.* Sulfur-doped g-C₃N₄/TiO₂ S-scheme heterojunction photocatalyst for Congo red photodegradation. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, **42**(1): 56.
- [17] WU X H, CHEN G Q, LI L T, *et al.* ZnIn₂S₄-based S-scheme heterojunction photocatalyst. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, **167**: 184.
- [18] LI M Z, WANG L L, ZHANG X Y, *et al.* Recent status and future perspectives of ZnIn₂S₄ for energy conversion and environmental remediation. *Chinese Chemical Letters*, 2023, **34**(7): 107775.
- [19] SHI X W, DAI C, WANG X, *et al.* Protruding Pt single-sites on hexagonal ZnIn₂S₄ to accelerate photocatalytic hydrogen evolution. *Nature Communications*, 2022, **13**: 1287.

- [20] CHONG W K, NG B J, ER C C, *et al.* Insights from density functional theory calculations on heteroatom P-doped ZnIn₂S₄ bilayer nanosheets with atomic-level charge steering for photocatalytic water splitting. *Scientific Reports*, 2022, **12**: 1927.
- [21] LIU H, ZHANG J, AO D. Construction of heterostructured ZnIn₂S₄@NH₂-MIL-125(Ti) nanocomposites for visible-light-driven H₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **221**: 433.
- [22] GHALEHSEFID E S, JAHANI Z G, ALIABADI A, *et al.* TiO₂ nanotube/ZnIn₂S₄ nanoflower composite with step-scheme heterojunction for efficient photocatalytic H₂O₂ production and organic dye degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, **11**(3): 110160.
- [23] HE Z L, ZHANG J, LI X, *et al.* 1D/2D heterostructured photocatalysts: from design and unique properties to their environmental applications. *Small*, 2020, **16**(46): 2005051.
- [24] LIU G, WANG G H, HU Z H, *et al.* Ag₂O nanoparticles decorated TiO₂ nanofibers as a p-n heterojunction for enhanced photocatalytic decomposition of RhB under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 2019, **465**: 902.
- [25] DU H, LI N Y, YANG L X, *et al.* Plasmonic Ag modified Ag₃VO₄/AgPMo S-scheme heterojunction photocatalyst for boosted Cr(VI) reduction under visible light: performance and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 2023, **304**: 122204.
- [26] NING Y Q, LV D Q, TANG Q, *et al.* Novel 2D/2D/2D heterojunction of ZnIn₂S₄/g-C₃N₄/MoS₂ for enhanced photocatalytic hydrogen evolution reaction. *Ceramics International*, 2024, **50**(22): 48692.
- [27] GUO F, YANG M, LI R X, *et al.* Nanosheet-engineered NH₂-MIL-125 with highly active facets for enhanced solar CO₂ reduction. *ACS Catalysis*, 2022, **12**(15): 9486.
- [28] XIANG G L, LI T Y, ZHUANG J, *et al.* Large-scale synthesis of metastable TiO₂(B) nanosheets with atomic thickness and their photocatalytic properties. *Chemical Communications*, 2010, **46**(36): 6801.
- [29] ALMAJIDI Y Q, AL-DOLAIMY F, ALSAAB H O, *et al.* Build-in internal electric field in vacancy engineered CdS@ZnIn₂S₄ type-II heterostructure for boosting photocatalytic tetracycline degradation and *in situ* H₂O₂ generation. *Materials Research Bulletin*, 2024, **170**: 112570.
- [30] JALALI E, MAGHSOUDI S, NOROOZIAN E. A novel method for biosynthesis of different polymorphs of TiO₂ nanoparticles as a protector for *Bacillus thuringiensis* from ultra violet. *Scientific Reports*, 2020, **10**: 426.
- [31] FIAZ M, KASHIF M, MAJEED D S, *et al.* Facile fabrication of highly efficient photoelectrocatalysts M_xO_y@NH₂-MIL-125(Ti) for enhanced hydrogen evolution reaction. *ChemistrySelect*, 2019, **4**(23): 6996.
- [32] CHENG X M, DAO X Y, WANG S Q, *et al.* Enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity over NH₂-MIL-125(Ti) by facet regulation. *ACS Catalysis*, 2020, **11**(2): 650.
- [33] PRAVEEN P, VIRUTHAGIRI G, MUGUNDAN S, *et al.* Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles—synthesized via Sol–Gel route. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, **117**: 622.
- [34] GE Y, ZHANG C H, YU Z Z, *et al.* ZnIn₂S₄/TiO₂ photocatalyst for CO₂ photoreduction: advancing sustainable energy conversion to renewable solar fuels. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, **132**: 335.
- [35] NGUYEN N H, WU H Y, BAI H. Photocatalytic reduction of NO₂ and CO₂ using molybdenum-doped titania nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **269**: 60.
- [36] TANG Q J, SUN Z X, WANG P L, *et al.* Enhanced CO₂ photocatalytic reduction performance on alkali and alkaline earth metal ion-exchanged hydrogen titanate nanotubes. *Applied Surface Science*, 2019, **463**: 456.
- [37] WANG L B, CHENG B, ZHANG L Y, *et al.* *In situ* irradiated XPS investigation on S-scheme TiO₂@ZnIn₂S₄ photocatalyst for efficient photocatalytic CO₂ reduction. *Small*, 2021, **17**(41): 2103447.
- [38] JIA X F, LU Y, DU K R, *et al.* Interfacial mediation by Sn and S vacancies of p-SnS/n-ZnIn₂S₄ for enhancing photocatalytic hydrogen evolution with new scheme of type-I heterojunction. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(50): 2304072.
- [39] LI H, CHEN Z H, ZHAO L, *et al.* Synthesis of TiO₂@ZnIn₂S₄ hollow nanospheres with enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Rare Metals*, 2019, **38**(5): 420.
- [40] DI T M, ZHANG J F, CHENG B, *et al.* Hierarchically nano-structured porous TiO₂(B) with superior photocatalytic CO₂ reduction activity. *Science China Chemistry*, 2018, **61**(3): 344.
- [41] LIU L J, ZHAO H L, ANDINO J M, *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry. *ACS Catalysis*, 2012, **2**(8): 1817.
- [42] ZHOU F H, ZHANG Y L, WU J, *et al.* Utilizing Er-doped ZnIn₂S₄ for efficient photocatalytic CO₂ conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, **341**: 123347.
- [43] 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. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **219**: 611.