

文章编号 1672-6634(2024)05-0123-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024010012

0D/1D $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{VO}_2$ S 型异质结的构建 及其可见光催化析氢性能研究

苏 萍¹, 于佳慧¹, 邓培新², 渠德梁², 梁腾腾¹, 赵怀昊¹,
杨 楠¹, 张大凤¹, 葛 博¹, 蒲锡鹏¹

(1. 聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059; 2. 茌平裕田催化材料有限公司, 山东 聊城 252100)

摘 要 采用共沉淀法制备了零维/一维(0D/1D) $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{VO}_2$ (CZS/VO) S 型异质结光催化剂。采用 X 射线粉末衍射仪、X 射线光电子能谱仪、扫描和透射电子显微镜等, 表征了样品的物相结构、元素组成及微观形貌等, 测试了材料的可见光催化析氢性能。研究表明 CZS/VO 复合材料具有优异的可见光催化析氢活性。其中, 当 VO 的质量分数为 10% 时, CZS/VO 催化剂的析氢速率最高可达 $7.2 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 是单相 CZS 的 4.2 倍, 并且在四次循环试验中表现出良好的循环稳定性。这主要归因于其独特的 0D/1D 形貌和 S 型异质结的协同作用显著加速了光生载流子的界面迁移和分离, 同时使载流子具有更高的氧化还原能力。

关键词 光解水析氢; 零维/一维; S 型异质结; $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$; VO_2

中图分类号 TQ116.2; O643.36; O644.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Construction of 0D/1D $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{VO}_2$ S-Scheme Heterojunction for Visible Light Photocatalytic Hydrogen Generation via Water Splitting

SU Ping¹, YU Jiahui¹, DENG Peixin², QU Deliang², LIANG Tengpeng¹,
ZHAO Huaihao¹, YANG Nan¹, ZHANG Dafeng¹, GE Bo¹, PU Xipeng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China;

2. Chiping Yutian Catalytic Materials Co., LTD, Liaocheng, 252100, China)

Abstract A S-scheme heterojunction photocatalyst of 0D/1D $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{VO}_2$ was prepared using a co-precipitation method. X-ray powder diffractometer, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy were used to characterize the photocatalysts in terms of physical structure, elemental composition and microscopic morphology. Photocatalytic hydrogen generation properties of the

收稿日期: 2024-01-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(52305196); 山东省自然科学基金项目(ZR2022ME179); 山东省科技型中小企业创新能力提升工程项目(2023TSGC0373)资助

通信作者: 张大凤, 女, 汉族, 副教授, 研究方向: 新能源材料, E-mail: dafengzh@hotmail.com; 蒲锡鹏, 男, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 新能源材料, E-mail: puxipeng@lcu.edu.cn.

photocatalysts were studied under visible light irradiation, and the results showed that the optimized CZS/VO composites possessed excellent visible photocatalytic hydrogen generation activity. Especially, when the mass fraction of VO was 10%, the hydrogen generation rate of the CZS/VO photocatalyst was up to $7.2 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, which was 4.2 times higher than that of pristine CZS. Meanwhile, the photocatalyst exhibited good cycling stability in four cycling tests. This is mainly attributed to the synergistic effect of its unique 0D/1D morphology and the S-type heterojunction, which greatly accelerates the interfacial migration and segregation of photo-excited carriers and results in higher redox capacities of photo-induced charges.

Key words hydrogen generation via water splitting; 0D/1D; S-scheme heterojunction; $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$; VO_2

0 引言

随着当今工业化程度的普遍提高,环境污染与能源危机成了当今世界面临的两大难题^[1]。为此,寻求能够解决环境和能源问题的绿色且环保的技术显得尤为重要。光催化技术具有操作简单、反应条件温和和清洁无二次污染等优点,开发能够有效利用太阳能的可见光光催化剂已经成为材料、化学和环境等多领域的研究热点^[2,3]。半导体光催化剂是光催化技术的核心,如何降低光催化剂中载流子的复合率,提高可见光的利用率是提高光催化效率的关键^[4]。

固溶体硫化锌镉($\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$)作为一种双金属硫化物,与传统硫化物相比,具有可见光响应范围宽、资源丰富和还原能力强等特点,是有潜力的析氢光催化剂^[5,6]。此外,通过调整 Zn 原子固溶量,可以调控其带隙,增强其稳定性^[7]。然而,单相 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 面临着载流子复合严重以及光腐蚀等问题,严重影响了其光催化性能^[8]。为了进一步提高光催化析氢活性,构建阶梯型(S型)异质结是解决上述问题的有效途径。S型异质结可以通过内部电场实现光生电荷的有效分离,同时保持光生电子和光生空穴的强氧化还原能力^[9],因此,寻找另一种具有良好能带匹配的半导体与 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 形成 S型异质结是非常可取的。

二氧化钒(VO_2 , VO)作为一种可见光驱动半导体光催化剂,具有较窄的带隙和较宽的光响应范围,被广泛应用于催化、储能和光电开关等领域^[10]。然而,由于 VO 带隙小,光生电子的转移路径相对较短,使得 VO 中光生电子和空穴快速复合,导致单相的 VO 无法单独用于产氢^[11]。将 VO 与 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 结合构建 S型异质结,可以充分利用 S型异质结的优势,从而提高材料的光催化活性。

除了异质结的设计,微观形态也是影响光催化性能的关键因素^[12]。相关报道称,水热实验后的热处理步骤是决定 VO 粉体形貌的主要因素^[10]。考虑到 VO 的这一特征,可以通过特定的热处理方式合成一维结构(1D)的 VO,并将其与零维结构(0D)的 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ (CZS)复合,构建成 0D/1D CZS/VO S型异质结。这种独特的 0D/1D 形貌不仅有利于两者紧密而充分的接触,还有利于提高光子的利用效率,促进光生载流子的界面分离和迁移^[13]。因此,利用 S型异质结与 0D/1D 形貌的各自优势,有望获得性能优异的光催化材料。

基于以上分析,采用共沉淀法将 0D CZS 与 1D VO 复合,构建 0D/1D S型 CZS/VO 异质结,以实现高效光催化析氢。当 VO 的质量分数为 10%时,CZS/VO 催化剂的可见光析氢速率可达 $7.2 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,是单相 CZS 的 4.2 倍,并且在四次循环实验中表现出良好的循环稳定性。通过光电化学实验研究了其光催化析氢活性增强的机理,优异的光催化活性归因于其独特的 0D/1D 形貌和 S型异质结的协同作用。

1 实验部分

1.1 样品制备

所有试剂均为分析纯,购自上海麦克林公司。(1) CZS 的制备:将 0.800 g $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CHOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3 mmol)和 0.658 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CHOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3 mmol)依次溶解在 50 mL 的去离子水中,搅拌 20 min,

得到透明溶液。然后,用 NaOH 溶液(1 mol/L)调节 pH 值至 7.3,使澄清溶液变为悬浮液。然后将 10 mL Na₂S · 9H₂O (0.9 mol/L)溶液滴入上述混合溶液中,在室温下连续搅拌 18 h。最后,收集亮黄色 CZS 纳米颗粒,用去离子水和乙醇洗涤数次,在 80 °C 下干燥 12 h。(2) VO 的制备:将 1.08 g V₂O₅ 和 0.27 g H₂C₂O₄ 分散于 60 mL 去离子水中,连续搅拌 24 h,直至形成透明亮橙色溶液。然后,将其转移到 100 mL 水热釜中,在 210 °C 下反应 24 h。待冷却至室温后收集沉淀,用去离子水和乙醇洗涤数次,将沉淀分散到水和异丙醇的混合溶液中。最后,将收集到的产物在氩气气氛中于 500 °C 退火 2 h,冷却至室温,得到 VO 纳米纤维棒。(3) CZS/VO 复合材料的制备:将一定质量的 VO 粉末加入 50 mL 的去离子水中,超声处理 10 min,依次加入 0.800 g Cd(CH₃CHOO)₂ · 2H₂O 和 0.658 g Zn(CH₃CHOO)₂ · 2H₂O,搅拌 20 min。然后,用 NaOH 溶液(1 mol/L)调节 pH 值至 7.3 后,将 10 mL Na₂S · 9H₂O (0.9 mol/L)溶液滴入上述混合溶液中,在室温下连续搅拌 18 h。最后,收集沉淀,用去离子水和乙醇洗涤数次,在 80 °C 下干燥过夜,得到 CZS/VO 复合材料。通过改变 VO 的加入量,制备了一系列 CZS/VO 复合材料,标记为 CZS/VO-*x* (*x* 为 VO 的质量分数)。

1.2 样品物理表征

采用 D8 X 射线粉末衍射仪(XRD,德国布鲁克 AXS 公司)表征样品的物相组成。采用 Gemini 扫描电子显微镜(SEM,德国蔡司公司)和 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM,日本电子)表征样品的微观形貌。采用 ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国赛默飞世尔科技)表征样品的表面元素状态。采用 UV-3600 分光光度计(日本岛津公司)测试样品的固体漫反射吸收光谱(DRS)。采用 F-7000 荧光光谱仪(PL,日本日立公司)表征样品的发光性能。

1.3 光电化学测量

采用 CHI660E 电化学工作站(中国上海辰华公司)表征样品的电化学性能。首先,取 5 mg 样品,将其分散于含 0.9 mL 乙醇和 0.1 mL nafion 的混合溶液中。超声处理 25 min 后,取 30 μL 悬浮液滴于 0.5 cm × 0.5 cm 玻璃电极上,在室温下自然干燥 2 h。然后分别以饱和甘汞电极(SCE)和铂丝(Pt)作为参比电极和对电极,以 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液作为电解液,搭建标准三电极体系,测试样品的光电流响应(*i-t*)性能、电化学阻抗谱(EIS)和莫特肖特基(M-S)曲线。

1.4 光催化分解水实验

采用光催化在线活性评价系统(CEL-SPH2N-D9,中国北京中教光源有限公司)进行光催化析氢实验。将 40 mg 光催化剂分散到 100 mL 含 0.1 mmol Na₂SO₃ 和 0.025 mmol Na₂S 的混合溶液中,脱气 30 min。由配有 400 nm 截止滤光片的氙灯(300 W)提供光辐射,每隔 30 min 检测一次系统内的氢气含量。为了验证光催化剂的循环稳定性能,进行了循环光催化析氢测试。使用 40 mg 催化剂进行光催化实验,每完成一次催化实验,将催化剂回收洗涤,并配置新的牺牲剂进行下一次实验,共循环 4 次。

2 结果与讨论

2.1 物相和元素状态分析

图 1 为所制备样品的 XRD 图谱。可以得知,具有闪锌矿结构的 CZS 的特征峰与 ZnS (PDF # 05-0566)和 CdS (PDF # 65-2887)基本吻合,其中一半的 Cd 原子被 Zn 原子取代,形成均匀的固溶体^[7]。VO 在 27.8°有一个明显的特征峰,对应于(011)晶面,且其所有峰均与 PDF # 43-1051 卡片一致,没有出现偏移和杂峰^[14]。CZS/VO 复合材料的 XRD 衍射图谱与 CZS 类似,并观察到微弱的 VO 的特征峰,这表明复合材料被成功制备。

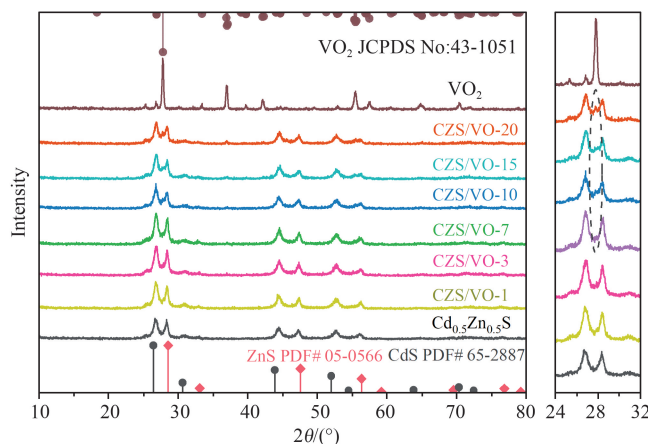


图 1 CZS、VO 和 CZS/VO 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CZS, VO and CZS/VO

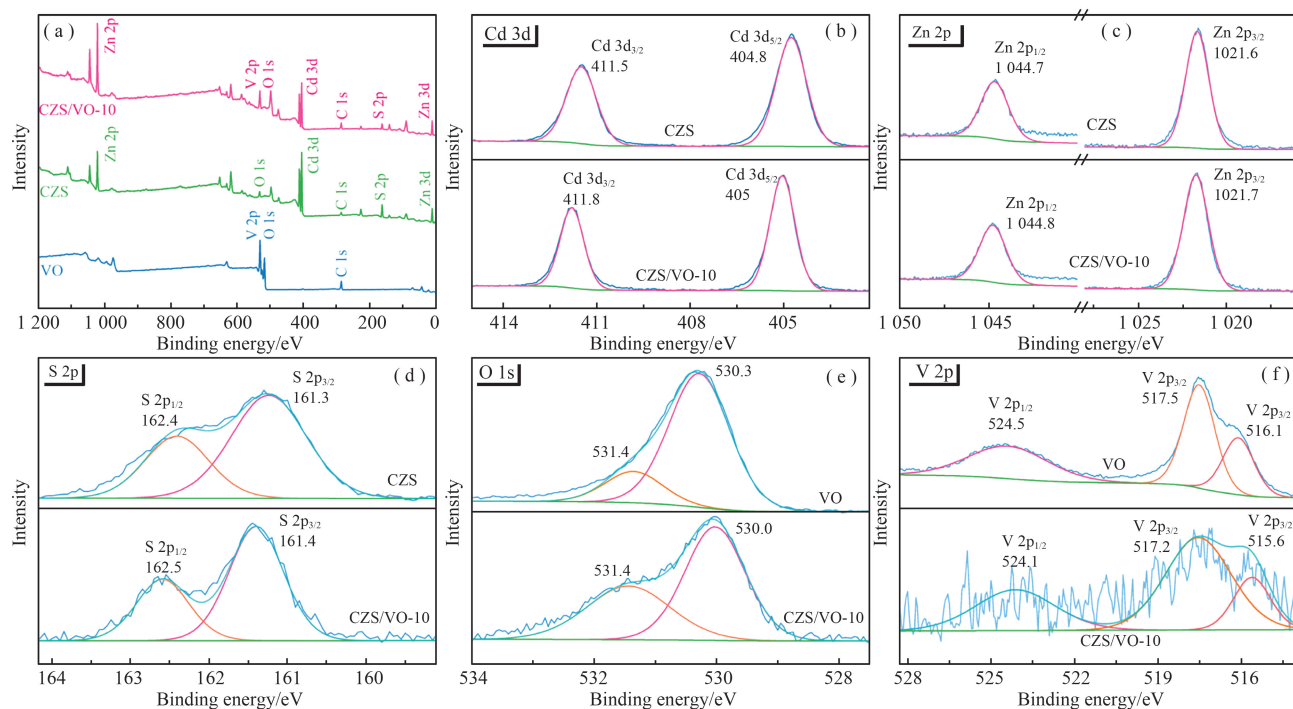


图 2 CZS、VO 和 CZS/VO 的(a) XPS 图谱和高分辨 XPS 图谱 (b) Cd 3d、(c) Zn 2p、(d) S 2p、(e) O 1s 和 (f) V 2p

Fig. 2 (a) Survey and high-resolution XPS spectra of (b) Cd 3d, (c) Zn 2p, (d) S 2p, (e) O 1s and (f) V 2p of CZS, VO and CZS/VO

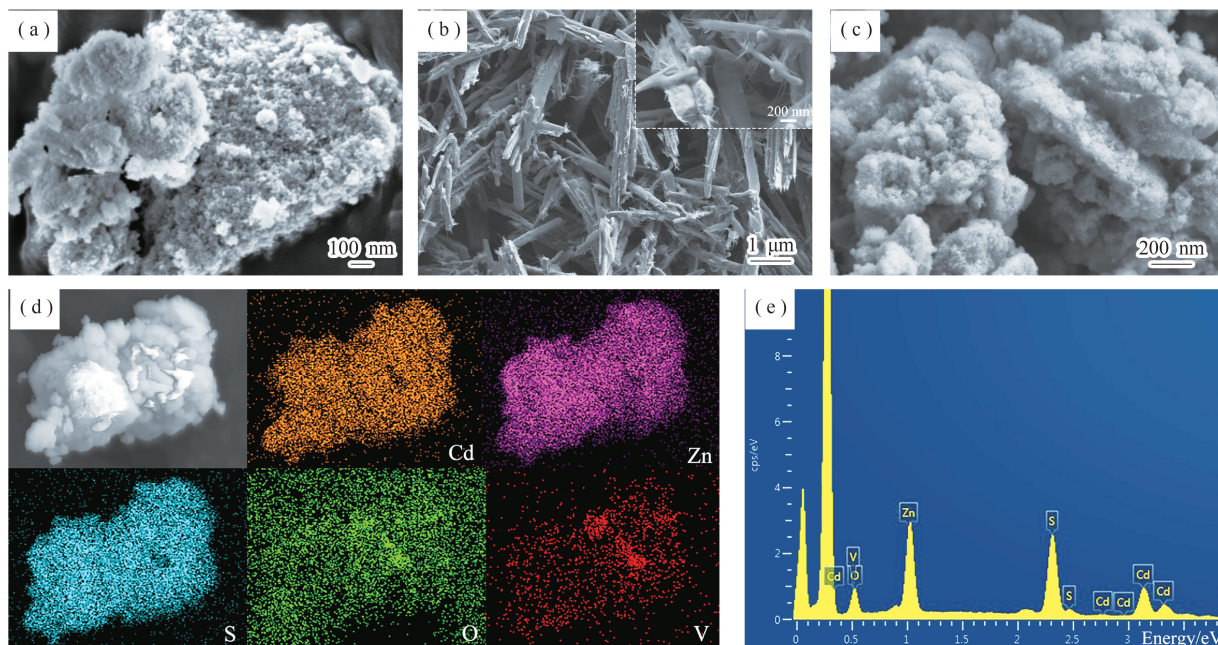


图 3 (a) CZS, (b) VO, (c) CZS/VO-10 的 SEM 图; CZS/VO-10 的(d) 元素分布图和(e) 能量色散 X 射线谱

Fig. 3 SEM images of (a) CZS, (b) VO and (c) CZS/VO-10; (d) elemental mapping images and (e) energy dispersive spectra of CZS/VO-10

采用 XPS 分析了光催化剂表面的元素组成及价态。图 2(a)的 XPS 全谱图显示, CZS/VO-10 存在 Cd、Zn、S、O 和 V 元素, 与预期一致。如图 2(b)所示, CZS 的 Cd 3d 高分辨 XPS 图谱分裂出两个峰, 分别位于 404.8 和 411.5 eV, 对应于 Cd 3d_{5/2} 和 Cd 3d_{3/2}^[15]。图 2(c)中 Zn 2p 的峰值位于 1021.6 和 1044.7 eV, 分别归属于 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2}^[16]。图 2(d)中 S 2p 的峰值位于 161.3 和 162.4 eV, 分别对应于 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}^[17]。值得注意的是, 与 CZS 相比, CZS/VO-10 中 Cd 3d、Zn 2p 和 S 2p 的特征峰出现 0.1~0.3 eV 的

正位移,表明电子从CZS向VO迁移^[1]。如图2(e)所示,VO的O 1s高分辨XPS图谱在530.3和531.4 eV处出现了两个特征峰,分别归因于VO的晶格氧和表面化学吸附的氧^[18]。图2(f)中V 2p的三个特征峰位于516.1、517.5和524.5 eV处,分别对应于V 2p_{3/2}、V 2p_{3/2}和V 2p_{1/2}。因为多个电子占据了钒原子的最外层轨道,钒元素在VO中呈+4价。这意味着VO同时还具有氧化和还原能力^[19]。与VO相比,CZS/VO-10中O 1s和V 2p的峰出现轻微负位移,这意味着复合材料中的VO得到了电子。这些结合能的变化证实了CZS/VO-10异质结的成功合成,电子在接触界面上从CZS向VO转移,从而产生了一个由CZS指向VO的内部电场,这为S型的电荷转移路线提供了强有力的证据^[9]。

2.2 微观形貌分析

采用SEM和TEM分析了光催化剂的微观形貌。从图3(a)可以看出纯CZS以0D纳米晶的团聚形式存在。图3(b)显示纯VO呈现细长的1D纤维棒状形貌。如图3(c)所示,对于CZS/VO-10复合样品,0D CZS纳米晶在1D VO纤维棒表面上生长致密。除此之外,元素分布图[图3(d)]和能量色散X射线光谱[图3(e)]的结果证实了CZS/VO-10中存在Zn、Cd、S、V和O元素,并且CZS很好地分散在VO上。TEM[图4(a)]和高分辨TEM[图4(b,c)]结果进一步证实了CZS与VO具有紧密而充分的接触。界面处0.32和0.34 nm的晶面间距分别来源于VO的(011)和CdS的(111)晶面^[20,21]。这一独特的0D/1D形貌使CZS/VO-10异质结具有紧密界面,有利于光生载流子在界面处的迁移和分离。

2.3 光吸收性能分析

采用UV-Vis DRS表征了光催化剂的光学性能。如图5(a)所示,VO因其较窄的带隙,在整个可见光区域内表现出较强的光吸收能力。CZS的光吸收带边在580 nm左右,表明其可以捕获可见光进行光催化反应。与CZS相比,CZS/VO-10的吸收带边出现红移,表明其具有更强的可见光吸收能力,这可归因于CZS和VO的协同吸收作用^[22]。这一增强的可见光吸收性能有助于提高材料的光催化活性。此外,根据Kubelka-Munk公式 $[(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)]$,其中 α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子的能量, A 为常数, E_g 为带隙^[23],确定了CZS和VO的带隙分别为2.28和1.90 eV[图5(b)]。

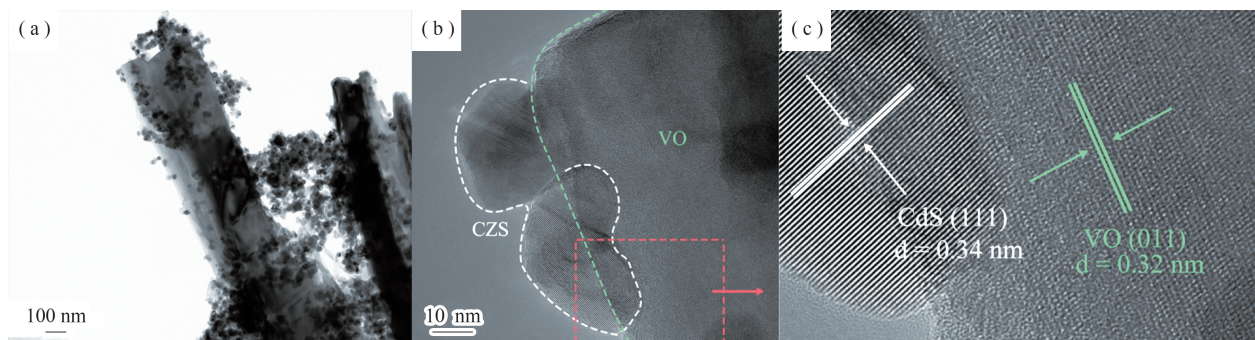


图4 CZS/VO-10的(a) TEM图、(b) 高分辨TEM图和(c) 相应的局部放大图

Fig. 4 (a) TEM image, (b) high-resolution TEM and (c) corresponding local enlarged images of CZS/VO-10

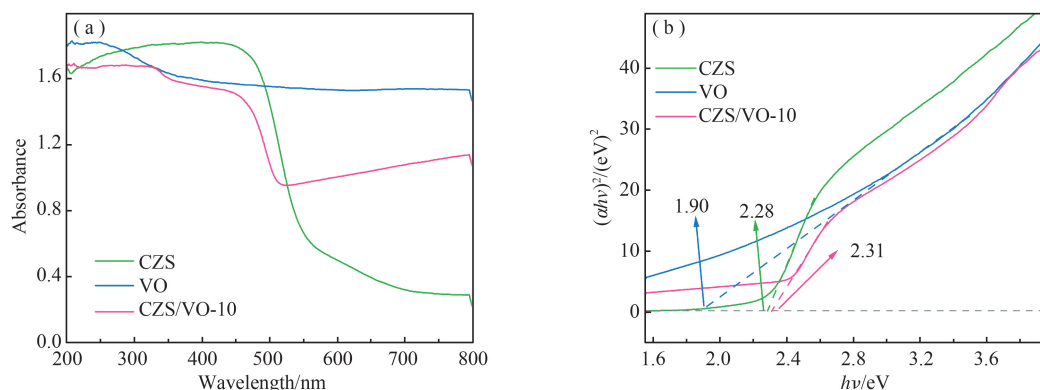


图5 CZS、VO和CZS/VO-10的(a) UV-Vis DRS图谱与对应的(b) $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线

Fig. 5 (a) UV-Vis DRS spectra and (b) corresponding plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of CZS, VO and CZS/VO-10

2.4 光电性能分析

采用 PL 光谱、EIS 和 $i-t$ 曲线分析了电子的传输效率。如图 6(a) 所示, CZS 在约 488.8 nm 处具有最高的发射强度, 说明光生载流子的迅速形成并复合^[24]。与纯 CZS 相比, CZS/VO-10 的峰值强度明显降低, 说明异质结的形成很大程度上抑制了电荷复合^[25], 而较低的电荷复合率可以提高电荷利用率和光催化活性^[16]。此外, EIS 和 $i-t$ 曲线反映了光生载流子的分离效率。如图 6(b) 所示, 与 CZS 和 VO 相比, CZS/VO 的圆弧半径明显减小, 说明 CZS 和 VO 的紧密接触加速了电荷迁移^[26]。在图 6(c) 中, 与纯 CZS 和 VO 相比, CZS/VO-10 的光电流密度显著增强, 进一步证明了异质结的形成有效促进了电荷的分离和迁移^[27]。此外, 光生电子和光催化剂/电介质界面上空穴的分离导致电流曲线出现尖峰^[28]。

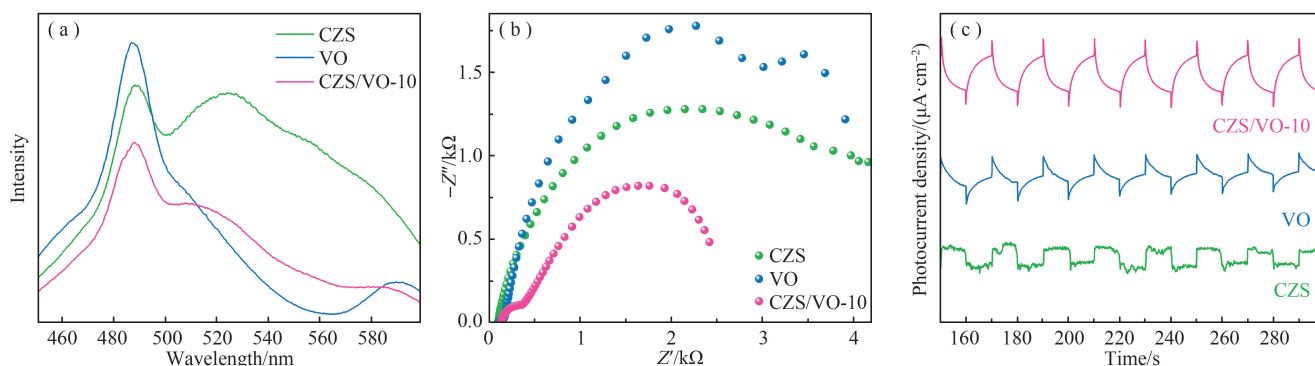


图 6 CZS、VO 和 CZS/VO-10 的 (a) PL 荧光光谱、(b) EIS 谱、(c) 光电流响应曲线

Fig. 6 (a) PL spectra, (b) EIS spectra and (c) instantaneous photocurrent curves of CZS, VO and CZS/VO-10

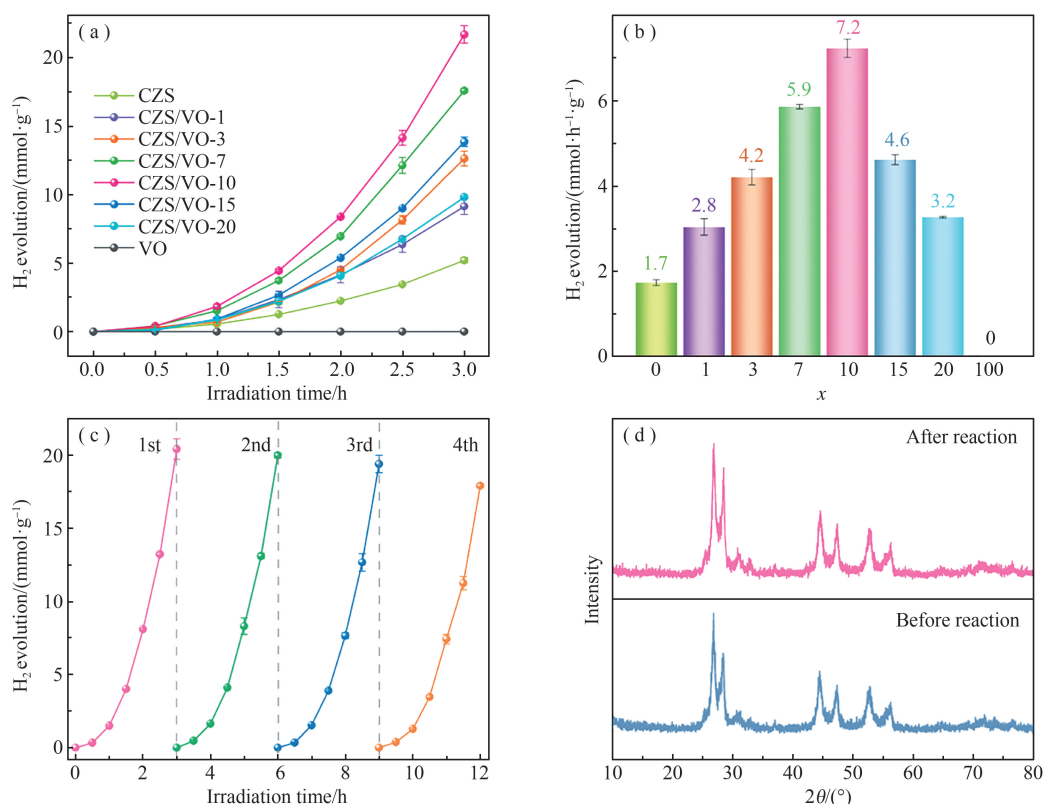


图 7 在可见光照射下 CZS、VO 和 CZS/VO 的 (a) 光解水析氢量和 (b) 析氢速率; CZS/VO-10 的 (c) 循环析氢曲线和 (d) 循环前后的 XRD 图谱。(误差棒由三次重复实验所得)

Fig. 7 (a) Photocatalytic H_2 evolution curves and (b) the corresponding H_2 evolution rates of the CZS, VO and CZS/VO under visible light irradiation; (c) the cycle photocatalytic H_2 generation curves and (d) XRD patterns of CZS/VO-10 before and after photocatalysis. (The error bars were calculated via repeating the tests for three times)

2.5 光解水产氢性能

以 Na₂SO₄/Na₂S 为牺牲剂,评价了样品的可见光催化析氢活性。如图 7(a, b)所示,在 3 h 光照下,纯 VO 没有氢气产生,表明 VO 不具有光催化析氢活性。纯 CZS 的析氢速率较低,为 1.7 mmol · h⁻¹ · g⁻¹,这是由于单相 CZS 中光生载流子的高复合率限制了其析氢活性。将 0D CZS 纳米晶加载到 1D VO 纤维棒的表面之后,复合材料的析氢速率大大提高。有趣的是,在 2.0 h 之前,氢气的析出有逐步增加的趋势,这可能是由于 CZS 和 VO 之间的激活和平衡过程^[29]。在 2.0 h 之后,随着反应时间的延长,CZS/VO 异质结的光催化活性几乎呈线性变化。当 VO 的质量分数为 10% 时,CZS/VO 催化剂的析氢速率高达 7.2 mmol · h⁻¹ · g⁻¹,是 CZS 的 4.2 倍,表明 CZS/VO 异质结的构建对提高光催化活性起着关键作用。另外,通过循环实验和样品反应前后的 XRD 谱图评价了 CZS/VO-10 的光稳定性。如图 7(c)所示,经过四次循环实验之后,CZS/VO-10 的氢气析出速率仍能达到 6.0 mmol · h⁻¹ · g⁻¹。而且,如图 7(d)所示,在反应前后,CZS/VO-10 的物相结构并没有发生明显的变化,表明 CZS/VO-10 具有良好的光稳定性。

2.6 光催化机理分析

为了阐明光催化活性增强的机理,采用 M-S 研究了 CZS 和 VO 的能带结构。如图 8(a, b)所示,CZS 和 VO 的 M-S 曲线呈正斜率,表明它们都是 n 型半导体^[1]。CZS 与 VO 的平带电位(E_{fb})分别是一 0.94 和 -0.09 V (vs. SCE)。根据能斯特方程($E_{NHE} = E_{SCE} + 0.244$)^[8],得到它们在标准氢电极(NHE)下的费米能级(E_f)分别为一 0.70 和 0.15 V。由于 n 型半导体的导带电位(E_{CB})比 E_f 负 0.2 V^[1],因此,CZS 和 VO 的 E_{CB} 分别为一 1.14 和 -0.05 V (vs. NHE)。根据公式 $E_{VB} = E_{CB} + E_g$ (E_{VB} 为价带电位)^[24],可以确定 CZS 和 VO 的 E_{VB} 分别为 1.14 和 1.85 V (vs. NHE)。图 8(c)为 CZS 与 VO 的能带示意图,可以看出 CZS 的 E_{CB} 和 E_f 均高于 VO,满足形成 S 型异质结的条件^[30]。

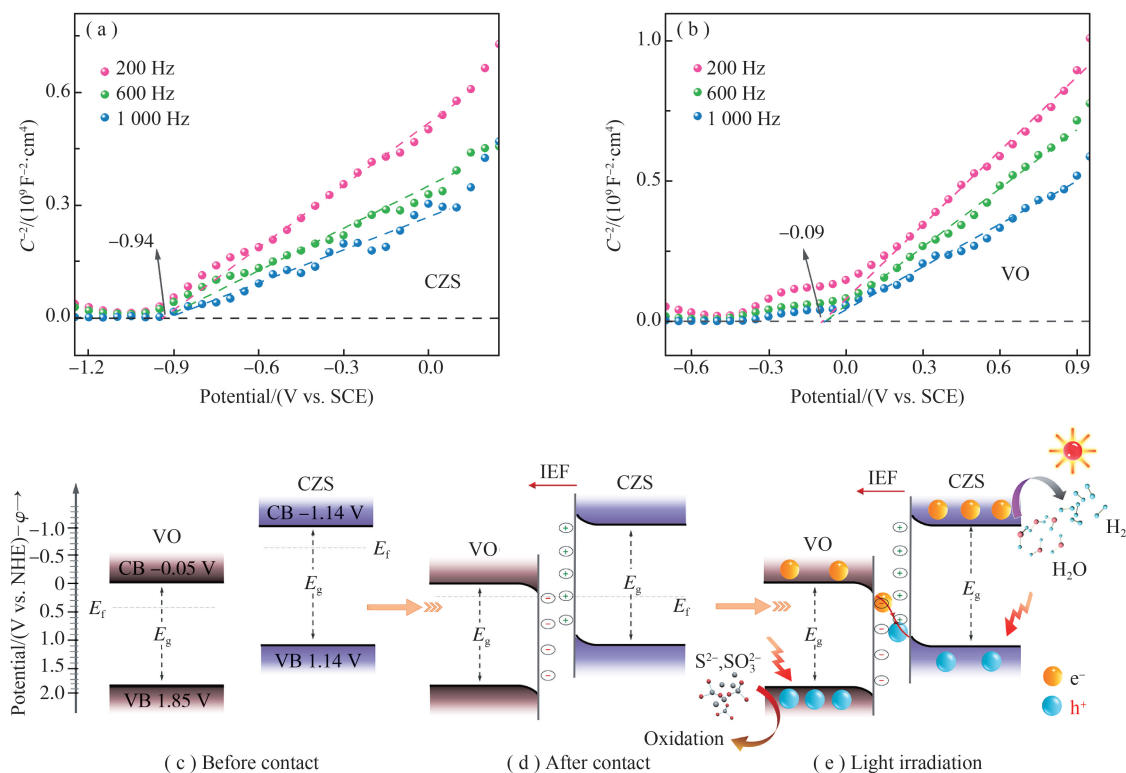


图 8 (a) CZS 和 (b) VO 的 M-S 曲线; (c~e) CZS/VO 的光催化析氢机理示意图

Fig. 8 M-S curves of (a) CZS and (b) VO; (c~e) mechanism diagram of photocatalytic H₂ evolution over CZS/VO heterojunction

基于以上分析,最终提出了 CZS/VO 异质结促进光催化析氢的机理,其电荷转移路径如图 8(d, e)所示。由于能带结构的差异,一旦 CZS 和 VO 在黑暗中紧密接触[图 5(b)],电子倾向于从 CZS 流向 VO,直到

在界面处 E_f 达到平衡。这种电子的持续迁移将导致能带的上下弯曲并在异质结的界面处产生由 CZS 指向 VO 的内部电场,从而有效调节光生载流子的迁移路径,这一结果与 XPS 数据一致。如图 8(e)所示,在光照下,CZS 和 VO 中的电子分别从其价带(VB)被激发到导带(CB)。然后,在内部电场和能带弯曲的共同作用下,VO CB 上的电子流向 CZS,与 CZS VB 上的空穴复合。由于库伦排斥和势垒,CZS CB 上的电子可以将氢离子还原成氢气,而 VO VB 上的空穴与牺牲剂反应,且被保留的电子和空穴在参与反应时具有更强的氧化还原能力。这种电子转移路径可以促进载流子的有效分离,并保持光生电子和光生空穴的强氧化还原能力,从而显著增强材料的光催化析氢活性。

3 结论

采用共沉法,成功构建了 0D/1D CZS/VO S 型异质结光催化剂。其独特的 0D/1D 形貌和 S 型异质结的协同作用显著加速了光激发载流子的界面迁移和分离,并保持了光生电子和空穴的强氧化还原能力。结果表明,当 VO 的质量分数为 10%时,CZS/VO 催化剂的可见光析氢速率高达 $7.2 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,是纯 CZS 的 4.2 倍,并且在四次循环试验中表现出良好的循环稳定性。这一优异性能主要归功于以下两点:(1)独特的 0D/1D 形貌使 CZS/VO 异质结具有紧密而充分的接触,有利于光生载流子的界面分离和迁移。(2)在 S 型电荷转移机制中,VO 在促进电子和空穴的分离方面起着关键作用。该研究为设计具有高电荷分离效率和优异光催化活性的双金属硫化物基光催化剂提供了一种新的思路。

参 考 文 献

- [1] SU P, KONG D Z, ZHAO H H, et al. $\text{SnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{PVDF}$ piezophotocatalyst with improved photocatalytic hydrogen production by synergetic effects of heterojunction and piezoelectricity[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, 12(9): 1685-1700.
- [2] YAO X T, JIANG X, ZHANG D F, et al. Achieving improved full-spectrum responsive 0D/3D $\text{CuWO}_4/\text{BiOBr}$: Yb^{3+} , Er^{3+} photocatalyst with synergetic effects of up-conversion, photothermal effect and direct Z-scheme heterojunction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 644: 95-106.
- [3] 赵宇鹏,贺勇,张敏,等. 新型二维 $\text{Zr}_2\text{CO}_2/\text{InS}$ 异质结可见光催化产氢性能的第一性原理研究[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(9): 993-998.
- [4] ZHANG D F, LIU X H, WANG S C, et al. Enhanced charges separation to improve hydrogen production efficiency by organic piezoelectric film polarization[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869: 159390.
- [5] CAI M J, LIU Y P, DONG K X, et al. A novel S-scheme heterojunction of $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{BiOCl}$ with oxygen defects for antibiotic norfloxacin photodegradation: Performance, mechanism, and intermediates toxicity evaluation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 276-286.
- [6] YANG Y, ZHOU C Y, WANG W J, et al. Recent advances in application of transition metal phosphides for photocatalytic hydrogen production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126547.
- [7] TAO J N, WANG M Y, LIU G W, et al. Efficient photocatalytic hydrogen evolution coupled with benzaldehyde production over 0D $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/2\text{D Ti}_3\text{C}_2$ Schottky heterojunction[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(7): 1117-1130.
- [8] ZHANG D D, ZHANG D, WANG S K, et al. Synthesize magnetic $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{C}/\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$ catalysts with S-scheme heterojunction to achieve extraordinary hydrogen production efficiency[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 657: 672-683.
- [9] LI T, TSUBAKI N, JIN Z L. S-scheme heterojunction in photocatalytic hydrogen production[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 169: 82-104.
- [10] SHEN T F R, LAI M, YANG T C K, et al. Photocatalytic production of hydrogen by vanadium oxides under visible light irradiation[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, 43(1): 95-101.
- [11] ZHOU W L, LI X J, LI X, et al. Crafting amorphous VO_2 crystalline NiS_2 heterostructures as bifunctional electrocatalysts for efficient water splitting: the different cocatalytic function of VO_2 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144146.
- [12] WANG S K, ZHANG D, ZHANG D F, et al. A novel hydrangea-like $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{FePO}_4$ S-scheme heterojunction via internal electric field for boosted photocatalytic H_2 evolution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 967: 171862.

- [13] 陈瀚翔,周敏,莫翌,等. CoN/g-C₃N₄ 0D/2D 复合结构及其光催化制氢性能研究[J]. 无机材料学报, 2022, 37(9): 1001-1010.
- [14] SAINI M, DEHIYA B S, UMAR A. VO₂(M)@CeO₂ core-shell nanospheres for thermochromic smart windows and photocatalytic applications[J]. Ceramics International, 2020, 46(1): 986-995.
- [15] GUO X, GUO P H, WANG C X, et al. Few-layer WSe₂ nanosheets as an efficient cocatalyst for improved photocatalytic hydrogen evolution over Zn_{0.1}Cd_{0.9}S nanorods[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123183.
- [16] WANG S, ZHU B C, LIU M J, et al. Direct Z-scheme ZnO/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ production activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 243: 19-26.
- [17] 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[J]. Small, 2021, 17(41): 2103447.
- [18] WU T, LIANG Q H, TANG L, et al. Construction of a novel S-scheme heterojunction piezoelectric photocatalyst V-BiOIO₃/FTCN and immobilization with floatability for tetracycline degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 443: 130251.
- [19] ZHAO X H, ZHAO H Q, ZHANG Y, et al. KW-GO, a graphene-like carbon extracted from kitchen waste (KW) advances the hydrogen production of V₂O₅[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(7): 4584-4593.
- [20] MA W Y, ZHENG D W, XIAO B H, et al. An efficient photocatalytic system under visible light: In-situ growth cocatalyst Ni₂P on the surface of CdS[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107822.
- [21] ZHAO J R, CHENG Y L, FANG C Q, et al. Template-free synthesis of hollow yolk shelled VO₂(M) microspheres and their application in effective removal of methylene blue[J]. Ceramics International, 2022, 48(4): 5655-5662.
- [22] WEI R, HUANG Z, GU G, et al. Dual-cocatalysts decorated rimous CdS spheres advancing highly-efficient visible-light photocatalytic hydrogen production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 231: 101-107.
- [23] DAI F X, WANG Y, ZHAO R Y, et al. ZnIn₂S₄ modified CaTiO₃ nanocubes with enhanced photocatalytic hydrogen performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(53): 28783-28791.
- [24] TANG Y X, ZHANG X, MA Y X, et al. One-dimensional core-shell Zn_{0.1}Cd_{0.9}S/SnIn₄S₈ heterojunction for enhanced visible light photocatalytic degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115896.
- [25] XIONG X, YAN A H, ZHANG X H, et al. ReS₂/ZnIn₂S₄ heterojunctions with enhanced visible-light-driven hydrogen evolution performance for water splitting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 873: 159850.
- [26] ZHAO C R, CAI L Y, WANG K Q, et al. Novel Bi₂WO₆/ZnSnO₃ heterojunction for the ultrasonic-vibration-driven piezocatalytic degradation of RhB[J]. Environmental Pollution, 2023, 319: 120982.
- [27] XU T T, NIU P, WANG S L, et al. High visible light photocatalytic activities obtained by integrating g-C₃N₄ with ferroelectric PbTiO₃ [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 74: 128-135.
- [28] XU M L, LU M, QIN G Y, et al. Piezo-photocatalytic synergy in BiFeO₃@COF Z-scheme heterostructures for high-efficiency overall water splitting[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 134(44): e202210700.
- [29] SHAO Z, ZENG T, HE Y, et al. A novel magnetically separable CoFe₂O₄/Cd_{0.9}Zn_{0.1}S photocatalyst with remarkably enhanced H₂ evolution activity under visible light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 485-495.
- [30] 马心全,李喜宝,陈智,等. S型异质结 BiOBr/ZnMoO₄ 的构建及光催化降解性能研究[J]. 无机材料学报, 2023, 38(1): 62-70.

(责任编辑:蒲锡鹏)