

茈萘亚胺/ZnIn₂S₄ S 型异质结光催化性能与反应机制唐 华^{1,2}, 刘 玥¹, 王乐乐¹, 刘芹芹¹

(1. 江苏大学材料与工程学院, 江苏 镇江 212013; 2. 青岛大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘 要: 构建较强氧化还原能力与较高电荷转移效率的阶梯型(S 型)异质结光催化剂是提高光催化性能的有效策略。通过溶剂热法在棒状茈萘亚胺(PDI)表面原位生长了 ZnIn₂S₄ 纳米片, 得益于良好的界面接触与匹配的能带结构, PDI/ZnIn₂S₄ 异质结展现出优异的光催化性能。此外, 在同步光催化产氢与苯甲醇氧化全反应体系中, 5% PDI/ZnIn₂S₄ 光催化剂表现出较高的产氢性能[21.66 mmol/(g·h)]与苯甲醛产率[1.02 mmol/(g·h)]分别是纯 ZnIn₂S₄ 的 2.12 倍和 3.00 倍。基于 X 射线光电子能谱、瞬态光致发光光谱和电子顺磁共振信号等分析, 证实了 PDI 与 ZnIn₂S₄ 之间内建电场的形成与 S 型电子转移路径。该电荷转移机制保留了复合催化剂较高的氧化还原电位, 促进了界面电荷分离与转移, 进而提升了光催化性能。该有机-无机 S 型异质结光催化剂的设计应用为新型双功能催化剂的开发提供了新思路。

关键词: 异质结; 茈萘亚胺; 光催化制氢; 苯甲醇氧化

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0014-09

网络出版时间: 2022-12-05

Photocatalytic Properties and Reaction Mechanism of PDI/ZnIn₂S₄ S-Scheme HeterojunctionTANG Hua^{1,2}, LIU Yue¹, WANG Lele¹, LIU Qinqin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266100, Shandong, China)

Abstract: The construction of step scheme (S-scheme) heterojunction with a great redox ability and a high charge transfer efficiency is an effective strategy to enhance the photocatalytic activity. ZnIn₂S₄ nanosheets were grown *in-situ* on the surface of perylenimide (PDI) rods via a solvothermal method. A PDI/ZnIn₂S₄ heterojunction exhibits an excellent photocatalytic performance due to its tight interfacial contact and matched band structures. Moreover, the 5% PDI/ZnIn₂S₄ affords high H₂/benzaldehyde production rates of 21.66 mmol/(g·h) and 1.02 mmol/(g·h), respectively, which is 2.12 and 3.00 folds of pristine ZnIn₂S₄, respectively when coupling the photocatalytic H₂ evolution and the benzyl alcohol oxidation in the reaction system. Based on the results by X-ray photoelectron spectroscopy, transient photoluminescence spectroscopy and electron paramagnetic resonance analysis, the formation of the built-in electric field at the interface of PDI/ZnIn₂S₄ and the S-scheme electron transfer path was confirmed. The enhanced photocatalytic performance and stability can be attributed to the close contact and rich active sites of PDI/ZnIn₂S₄, and the charge carrier migration and increased photoredox properties were improved by a S-scheme charge-transfer route. This organic-inorganic PDI/ZnIn₂S₄ S-scheme heterojunction photocatalyst can be used as a novel bifunctional photocatalyst in converting solar light into clean fuel and chemicals.

Keywords: scheme; perylenimide; H₂ production; benzyl alcohol oxidation

收稿日期: 2022-04-30。 修订日期: 2022-05-30。

基金项目: 光催化产氧磷酸银基 S 型可见光光催化剂的设计、制备及机理研究(21975110); 非金属等高激发/氮化碳耦合杂化体系的构建及全光谱响应的光催化制氢性能和机理研究(21972058); 自组装金属配合物纳米颗粒近红外光催化活性本质与乙酰化反应机理探究(22102064)。

第一作者: 唐 华(1979—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 刘芹芹(1981—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-04-30. Revised date: 2022-05-30.

First author: TANG Hua (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: huatang79@163.com

Correspondent author: LIU Qinqin (1981—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: qqliu@ujs.edu.cn

利用半导体光催化剂催化水分解制氢与同步多碳产物合成是解决环境污染和能源危机等全球性问题的有效方式^[1-2]。在各种半导体光催化剂中,三元硫化物 ZnIn₂S₄ 作为窄带隙的 n 型半导体,由于其良好的可见光响应性能、制备工艺简单、形貌和尺寸可控、毒性小、价格低廉等优势在光催化析氢反应中得到了广泛研究^[3-4]。与大多数单一光催化剂一样,单一金属硫化物较低的光催化效率与较差的光稳定限制了其实际应用。异质结的构建已被证实可以通过改善硫化物中载流子的分离和传输速率,抑制其光腐蚀,拓展其吸光范围等途径提高三元硫化物的性能^[5-7]。

目前应用较为广泛的异质结材料主要包括 Type I 型、Type II 型、Z 型和 S 型异质结。Type I 型异质结一般由宽带隙和窄带隙半导体组成。在光激发下,宽带隙半导体的电子和空穴都转移到窄带隙半导体的导带(CB)和价带(VB)上,导致电子和空穴在窄带隙半导体上的严重复合,同时降低了材料的氧化还原性。Type II 型异质结相对于 Type I 型可以有效实现电子和空穴的分离,但是同样牺牲了催化剂的氧化还原性。Z 型异质结虽然可以保留材料的最强氧化和还原性,但是 2 个组分之间没有形成内建电场,导致电荷在界面处的传输驱动力不足,因此往往不能达到良好的光催化性能。在此研究基础上,Xu 等^[8]所在的课题组提出了 S 型异质结的概念。在 S 型异质结中,当 2 个半导体紧密接触时,Fermi 能级的差异导致电子由一个半导体流向另一个,导致半导体能带弯曲与内建电场的形成。在光激发下,光生电子和空穴分别聚集在较强还原与氧化端,保留了最高氧化还原电位。总之,得益于内建电场、能带弯曲和 Coulombic 力的协同作用,加速了载流子的迁移速率,抑制了半导体的自氧化还原,提高了光催化性能^[9-11]。然而,构建 ZnIn₂S₄ 基 S 型异质结的关键是寻求具备与之匹配能带结构的半导体。

自组装超分子有机材料茈酰亚胺(PDI)是一种典型的 n 型有机半导体,因具有良好的光热稳定性、优异的电荷迁移率^[12-13]而成为一类极具潜力的光催化剂。此外,这类有机材料与传统无机材料相比,具有电子结构可调、元素资源丰富和结构多样性等优势而获得广泛关注。最重要的是,PDI 与 ZnIn₂S₄ 的导带和价带位置匹配,满足构建 S 型异质结的基本条件。因此,PDI/ZnIn₂S₄ S 型异质结的构建有望增强复合材料的光催化性能。在应用方面,目前的

光催化制氢研究主要是依赖牺牲剂如抗坏血酸(AA)、三乙醇胺(TEOA)等消耗空穴,导致了光生电子的浪费与昂贵牺牲剂的使用,为了充分利用光生电子和空穴并提高光生载流子的应用效率,同步空穴氧化与电子还原的全反应体系体现出巨大的应用潜力^[14]。研究表明,醇氧化生成醛是一类典型的氧化反应,又因为醛是有机合成和精细化工工业中重要的原料或中间体,被广泛用于糖果香精、制药等复杂合成中^[15],因此,向传统产氢体系中引入苯甲醇氧化过程,有望实现太阳能向氢能与化学能的高效转化。

本研究利用三乙胺诱导自组装的方法制备 π - π 堆叠-棒状 PDI,在 PDI 棒上原位生长超薄 ZnIn₂S₄ 纳米片,形成 PDI/ZnIn₂S₄ 复合材料。设计了同步苯甲醇氧化与水产氢的氧化还原反应体系,在 420 nm 光激发下获得了高效的苯甲醛生成速率[1.02 mmol/(g·h)]与产氢速率[21.66 mmol/(g·h)],这一性能分别是纯 ZnIn₂S₄ 的 3.00 倍和 2.12 倍。循环试验结果表明,复合材料具有卓越的光稳定性。该材料良好稳定性与较高催化性能归因于 PDI 和 ZnIn₂S₄ 之间内建电场的形成增大了电子传输的驱动力,加速了光生电子的分离与转移。此外,异质结的构建拓宽了样品的吸收光谱,增强了其氧化还原能力。

1 实验

1.1 试剂

3,4,9,10-四羧酸二酐(C₂₄H₈O₆,>98%)、甘油(C₃H₈O₃,>99%)、 β -氨基酸(NH₂CH₂CH₂COOH,>98%)、氯化锌(ZnCl₂,>98%)均来自于中国上海麦克林有限公司。咪唑(C₃H₄N₂,>99%)、盐酸(HCl,12 mol/L)、硫代乙酰胺(TAA,>99%)、四水合氯化铟(InCl₃·4H₂O,>99%)和乙醇(C₂H₆O,>78%)均购自中国国药化学试剂有限公司。

1.2 PDI 的制备

首先,将 3.5 mmol (1.4 g) 的 3,4,9,10-四羧酸二酐、28 mmol (2.495 g) 的 β -氨基酸和 18 g 的咪唑共混于 100 mL 的三颈烧瓶中,剧烈搅拌 20 min 直至完全溶解。通入氩气,在氩气氛围中 100 °C 加热 4 h。冷却到室温后加入 100 mL 乙醇和 300 mL 盐酸(2 mol/L),继续搅拌 12 h。用 0.45 mm 滤膜将溶液抽滤 6~8 次,水洗至中性,(暗红色溶液水洗至微粉色),70 °C 真空干燥 24 h,收集样品,得到前驱体 m-PDI。取 0.543 g m-PDI,200 mL 水和 800 μ L 的三乙胺分别加入 500 mL 的烧杯中,搅拌 30 min。

最后加入 35 mL 的盐酸(4 mol/L)搅拌 12 h。水洗至中性, 70 °C 真空干燥 12 h, 收集样品, 得到棒状 PDI^[16]。

1.3 PDI/ZnIn₂S₄ 的制备

将 5 mg 的 PDI 分散在 32 mL (PH=2)去离子水中, 超声 1 h, 然后将上述溶液转移到三颈烧瓶中。在溶液中加入 8 mL 甘油, 搅拌 20 min。随后, 在上述溶液中依次加入 0.272 g 四水合氯化铟、0.586 g 氯化锌和 0.3 g 硫代乙酰胺。搅拌 30 min 后, 放入 80 °C 油浴中连续搅拌 2 h, 反应完成后得到的粗产品分别用乙醇和去离子水洗涤 3 次, 70 °C 真空条件下干燥得到的产品 5PDI/ZnIn₂S₄ 命名为 5PDI/ZnIn₂S₄。其中 5%是指 PDI 的质量占 ZnIn₂S₄ 的 5%。在同样反应条件下分别添加不同量的 PDI (1 mg 或者 10 mg)合成 1PDI/ZnIn₂S₄ 和 10PDI/ZnIn₂S₄ 复合光催化剂。在不加 PDI 溶液的情况下, 合成纯相 ZnIn₂S₄。

1.4 表征与测试方式

采用 X 射线衍射(XRD, Bruker-AXS,衍射源为 Cu K_α)、Fourier 变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS50)、X 射线光电子能谱(XPS, AXIS-Ultra DLD 电子能谱仪)对其组成和结构进行了表征。用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7001F)和紫外可见分光光度计(UV2550)分别对其形貌和紫外可见光谱进行检测。采用电化学工作站(CHI660D)对其电化学性能进行表征。测试光致发光(PL)光谱、电子自旋共振(ESR)分析材料的电荷分离与反应活性物种。

1.5 光催化性能测试

用 100 mL 的平底三孔烧瓶作为反应器, 将 10 mg 样品加入苯甲醇水溶液(体积分数为 10%, 80 mL)中持续通入氮气, 排除反应器中的空气后用硅胶塞、止水夹进行密封。选取 80 W LED 灯($\lambda = 420$ nm)对样品持续照射。每光照 1 h, 使用 1 000 μ L 的气体微量进样器取 400 μ L 反应器中的气体进行测量。采用气相色谱仪(GC-2014)检测 H₂ 产量。3 h 光照结束后用台式离心机, 在 8 000 r/min 的旋转 3 min 离心, 取下层清液, 之后, 采用二氯甲烷进行萃取, 将萃取后的液相产物用气相色谱质谱(GC A91 plus, Panna)检测苯甲醛的产量。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

首先用 X 射线衍射仪(XRD)检测样品的晶体结构(图 1a)。纯 ZnIn₂S₄ 的 XRD 谱在 21.68°、27.78°、47.28°、52.48°和 55.68°有 5 个衍射峰, 分别对应于

(006)、(102)、(110)、(116)和(022)晶面^[17], 且与 JCPDS 65–2023 标准卡片完全匹配。PDI 在 13.62°、19.82°、23.14°和 27.12°处有 4 个典型的衍射峰, 其中 27.12°处的衍射峰可归因于 π - π 叠加结构^[18]。在 27.12°~13.62°范围内的峰强度比大于 1, 进一步说明 PDI 自组装后具有高度有序的 π - π 堆积结构^[19]。5PDI/ZnIn₂S₄ 的 XRD 谱峰与 ZnIn₂S₄ 和 PDI 相匹配, 说明复合样品的成功制备。为了进一步研究化学结构, 进行 Fourier 变换红外光谱仪测试(图 1b)。745、1 652 cm⁻¹和 1 688 cm⁻¹的峰值被认为是—O=C—N—, C=C 和 C=O 键中 C 的拉伸振动, 分别表明存在 1 个茱二亚胺骨架和 1 个羧基取代基^[20]。此外, 5PDI/ZnIn₂S₄ 的红外光谱表明, PDI 和 ZnIn₂S₄ 的化学结构在络合过程中没有发生变化。

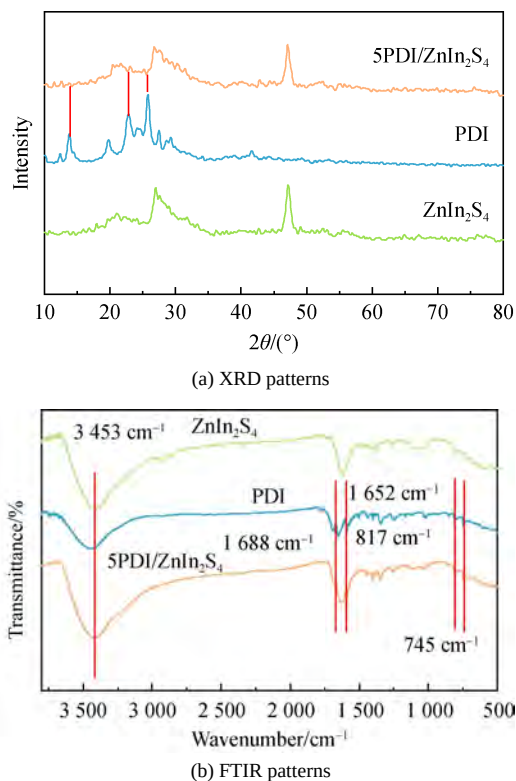


图 1 PDI、ZnIn₂S₄ 和 5PDI/ZnIn₂S₄ 复合材料的 XRD 谱和与 Fourier 变换红外数据光谱

Fig. 1 XRD and FTIR patterns of PDI, ZnIn₂S₄ and 5PDI/ZnIn₂S₄ composites

2.2 化学态分析

为了进一步证明 PDI/ZnIn₂S₄ 复合材料的成功制备, 选用 X 射线光电子能谱(XPS)对样品的表面性质和元素的化学状态进行研究。如图 2a 所示, 全谱显示复合材料由 Zn、In、S、N 和 C 元素组成, 这与 XRD 的测试结果一致。图 2b 为 Zn 2p 的高分辨 XPS 谱, 纯 ZnIn₂S₄ 在结合能为 1 021.1 eV 和

1044.2 eV 处出现了 2 个峰, 分别对应 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 轨道。同时, 图 2c 在 444.1 eV 和 451.7 eV 处出现了 2 个 In 信号的峰, 分别对应 In 3d_{3/2} 以及 In 3d_{5/2}。在 S 2p 的高分辨 XPS 谱上, ZnIn₂S₄ 在 161.1 eV 和 162.3 eV 结合能处出现了特征峰, 分别对应于 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}。由图 2c 和图 2d 可见, ZnIn₂S₄ 与 10PDI/ZnIn₂S₄ 复合材料的 In 3d 和 S 2p

XPS 谱峰相比, 10PDI/ZnIn₂S₄ 的 XPS 谱峰轻微向高结合能移动了 0.1 eV, 这一过程结合能的变化是因为 ZnIn₂S₄ 上电子向 PDI 转移, 表明 PDI 与 ZnIn₂S₄ 的界面接触形成了内建电场。此外, N 1s 和 C 1s 的高分辨率 XPS 谱(图 2e 和图 2f)在 10PDI/ZnIn₂S₄ 中存在—CONH—、—COOH 和 C—N 基团, 这与红外的测试结果一致^[21]。

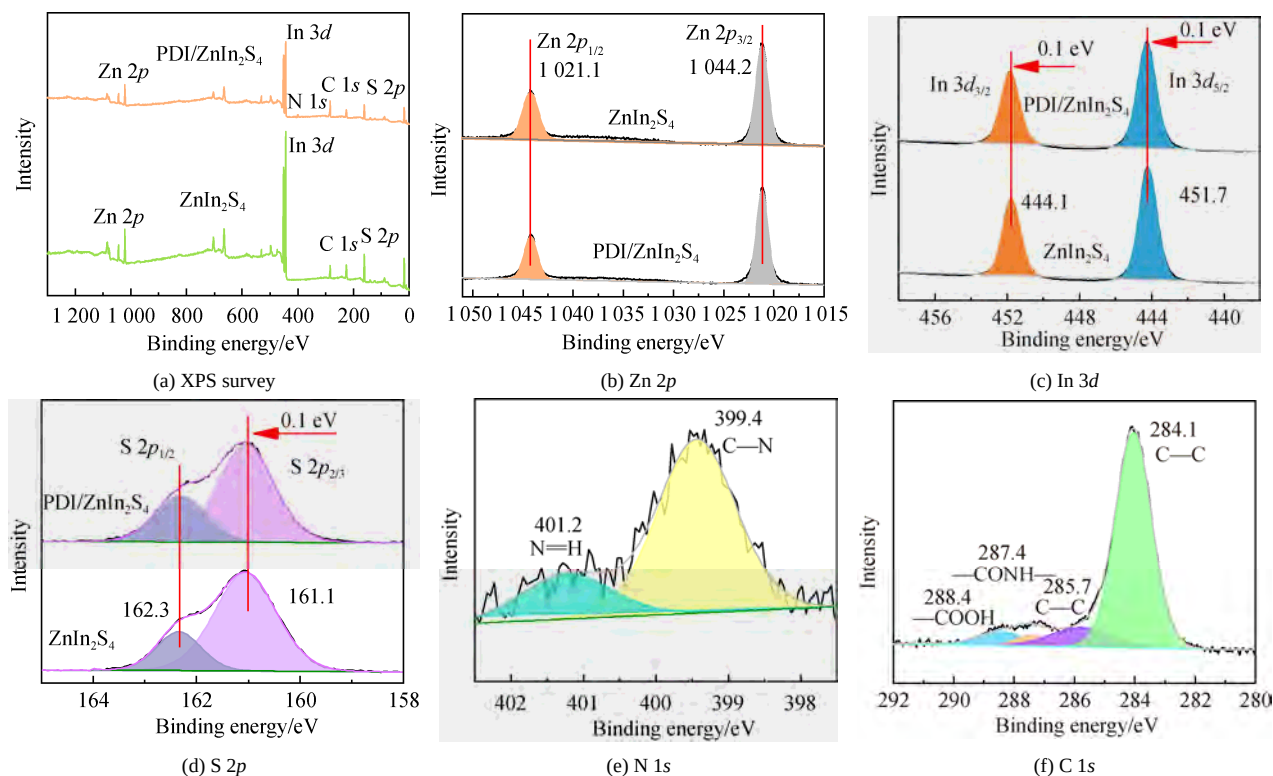


图 2 ZnIn₂S₄、PDI 和 10PDI/ZnIn₂S₄ 的 XPS 全谱(a)、Zn 2p (b)、In 3d (c)、S 2p (d)、N 1s (e)以及 C 1s (f)高分辨 XPS 谱
Fig. 2 XPS survey of of ZnIn₂S₄, PDI and PDI/ZnIn₂S₄, high-resolution XPS spectra of Zn 2p (b), In 3d (c), S 2p (d), N 1s (e) and C 1s (f)

2.3 形貌结构分析

采用场发射扫描电子显微镜(SEM)探究所制备材料的微观形貌。图 3a 清楚地表明, 所制备的 ZnIn₂S₄ 是由纳米片组装而成的微球。此外, 微球的直径约为 1 μm。图 3b 中 PDI 呈均匀的棒状结构。由图 3c 可见, ZnIn₂S₄ 纳米片均匀生长在了 PDI 棒表面, 表明 PDI 的引入抑制了 ZnIn₂S₄ 的团聚, 暴露出更多的活性位点, 有利于提高光催化性能。此外, 为了探究复合材料的元素组成和分布, 分析了 SEM 中 5PDI/ZnIn₂S₄ 复合材料的元素映射(图 3d~图 3h)。结果表明, C、N、Zn、In 和 S 元素在 5PDI/ZnIn₂S₄ 中的均匀分布, 证实了复合样的成功合成。

图 4 为 ZnIn₂S₄ 和 PDI/ZnIn₂S₄ 的 N₂ 吸附/解吸曲线。纯相 ZnIn₂S₄ 的比表面积为 14.140 m²/g,

PDI/ZnIn₂S₄ 复合样的比表面积(58.728 m²/g)远大于纯相 ZnIn₂S₄ 的比表面积, 这一结果表明, PDI 的引入可以显著提高 ZnIn₂S₄ 的比表面积, 理论上暴露出更多的活性位点, 从而提高其反应性能。

2.4 光催化性能分析

为了探究所制备的光催化剂的催化活性, 设计了同步光催化产氢与苯甲醇氧化的反应体系, 将 10 mg 样品超声分散在苯甲醇水溶液中, 用 LED-420 nm 单波光源连续照射 3 h, 检测光催化反应后的氢气量并收集离心油状产物分析苯甲醛产量, 结果如图 5a。纯 ZnIn₂S₄ 的氢气和苯甲醛产率为 10.200 mmol/(g·h)和 0.336 mmol/(g·h)。值得注意的是, 当 PDI 负载量为 5%时, 复合样表现出最佳的光催化活性, 氢气以及苯甲醛产率分别达到了 21.66 mmol/(g·h)和 1.02 mmol/(g·h), 是纯 ZnIn₂S₄

的 2.12 倍和 3.00 倍。电感耦合等离子体(ICP)结果显示, 当理论负载量为 5%时, 测得的 PDI 的实际负载量为 4.96%, 接近于理论值(表 1)。当 PDI 负载为 10%时, 性能明显下降, 其主要原因是过量的 PDI 会发生堆叠严重阻碍了 ZnIn_2S_4 在其表面的生长, 覆盖材料的活性位点。综上所述, $\text{PDI}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合结构能有效提高光催化活性。除了光催化剂优异的反应活性外, 光催化剂的稳定性也是决定光催化性

能的主要参数。为此, 对 $5\text{PDI}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合光催化剂长时间的性能稳定性做了进一步测试(图 5b), 可以看出, 3 个循环过后, 光催化活性没有明显降低。反应结束后, 回收液体内的粉末样品, 通过 XRD 谱以及 FTIR 对其进行结构分析 (图 5c 和图 5d)。光照前与光照后的样品相比, XRD 和 FTIR 并没有明显的差异。结果表明, 长时间的光照测试不会改变催化剂的结构, 说明了复合光催化剂的稳定性。

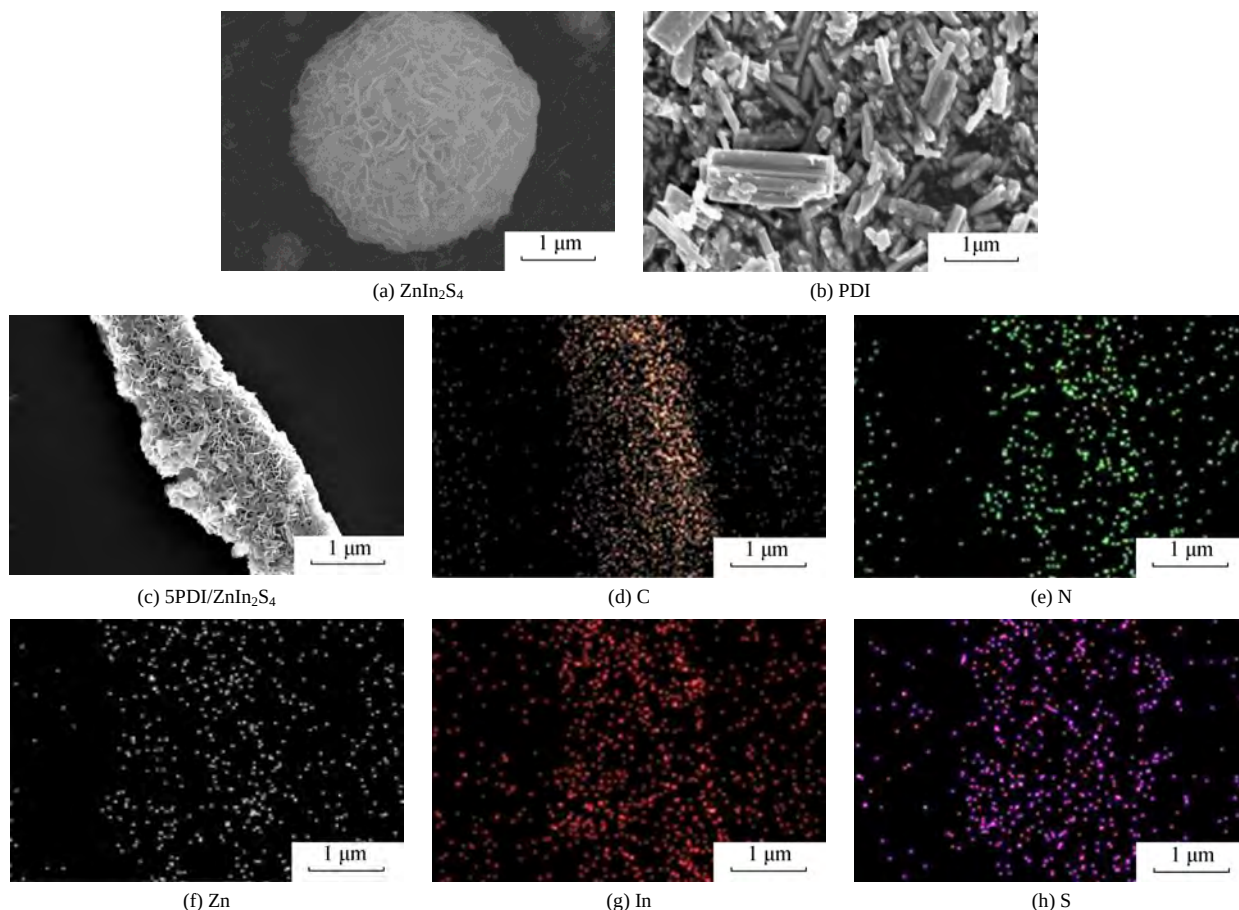


图 3 ZnIn_2S_4 (a)、PDI (b)和 $5\text{PDI}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ (c)样品的扫描电子显微镜照片以及 $5\text{PDI}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 样品的元素映射(d~h)
Fig. 3 SEM images of ZnIn_2S_4 (a), PDI (b) and $5\text{PDI}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ samples (c), elemental mapping (d~h) of $5\text{PDI}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ composites

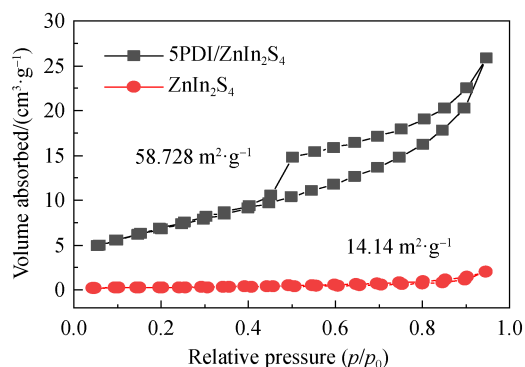


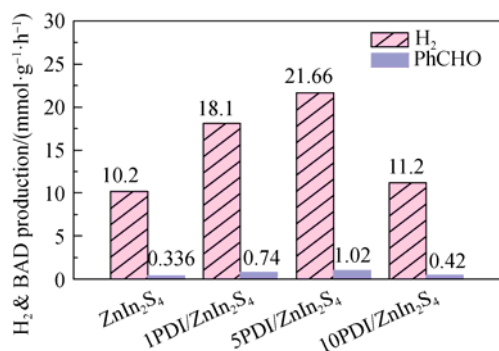
图 4 ZnIn_2S_4 和 $5\text{PDI}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 的氮吸附-脱附等温线
Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of ZnIn_2S_4 and $5\text{PDI}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ samples

2.5 光电化学性质分析

为了进一步证明异质结的构筑能够促进光生载流子的分离与迁移。对 ZnIn_2S_4 、PDI 和 $5\text{PDI}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 样品进行了光电化学测试。如图 6a 所示, $5\text{PDI}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 的光电响应更灵敏, 电流密度约为 ZnIn_2S_4 的 3 倍, 说明 $5\text{PDI}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料提高了光生载流子的分离速率。此外, 通过电化学阻抗谱(EIS)(图 6b)可以看出, $5\text{PDI}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 的阻抗半圆半径最小, 说明 PDI 与 ZnIn_2S_4 之间形成的紧密的界面增强了电导率, 加快了电子的转移速度^[22]。图 6c 为线性扫描伏安曲线, 可以明显看出 $5\text{PDI}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$

比纯 ZnIn₂S₄ 以及 PDI 具有更负的初始电位, 证明复合样有利于氧化还原反应的发生。在 FLS980 荧光分光光度计上绘制了时间分辨瞬态发光衰减曲线(图 6d)。根据发射衰减曲线, 采用双指数函数($I=A_1e^{-t/\tau_1}+A_2e^{-t/\tau_2}+A_3e^{-t/\tau_3}+A_4e^{-t/\tau_4}$, 其中: I 为某一时刻的 PL 强度; τ_1 、 τ_2 、 τ_3 和 τ_4 为不同的寿命常

数; A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 为对应的 PL 强度振幅。)拟合出强度-平均寿命(τ)。结果显示, ZnIn₂S₄、PDI 和 5PDI/ZnIn₂S₄ 的光生载流子的平均寿命分别为 1.016、0.620 ns 和 4.920 ns, 5PDI/ZnIn₂S₄ 复合材料的寿命更长, 这一结果显示, 异质结的构筑有效降低了光生电子空穴对的复合^[23-24]。



(a) Photocatalytic activities

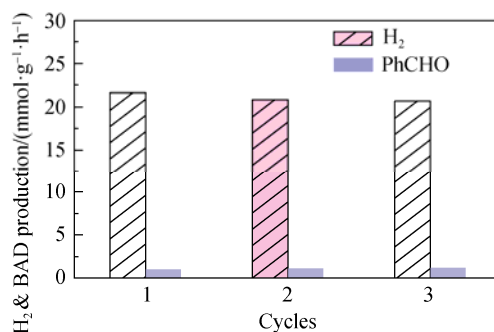
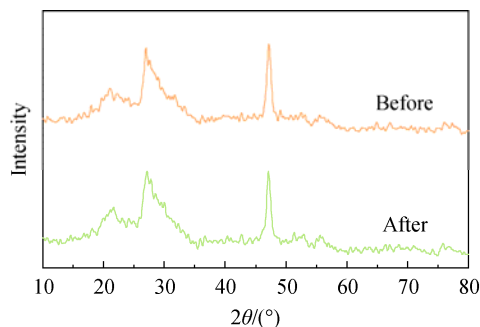
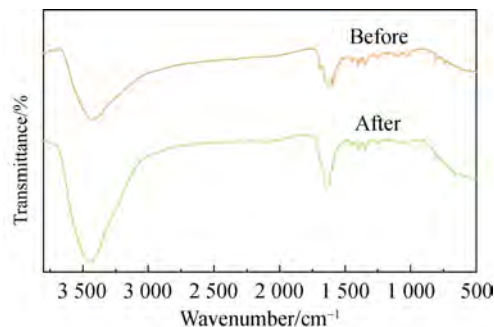
(b) Cycling stability for sample 5PDI/ZnIn₂S₄(c) XRD patterns of 5PDI/ZnIn₂S₄ before and after the stability test(d) FTIR patterns of 5PDI/ZnIn₂S₄ before and after the stability test

图 5 不同 PDI 含量的 PDI/ZnIn₂S₄ 样品的光催化产氢及苯甲醛产量(a); 5PDI/ZnIn₂S₄ 样品的稳定性测试(b); 5PDI/ZnIn₂S₄ 反应前后的 XRD 和红外图谱(c~d)

Fig. 5 Photocatalytic activities (a) for PDI/ZnIn₂S₄ composites with different contents of PDI; Cycling stability for 5PDI/ZnIn₂S₄ sample (b); XRD and FTIR patterns of 5PDI/ZnIn₂S₄ composites before and after the stability test (c~d)

表 1 5PDI/ZnIn₂S₄ 样品的电感耦合等离子体质谱数据

Table 1 ICP of 5PDI/ZnIn₂S₄ composites

Sample name	Sample quality/g	Test element	Instrument reading	Conversion content	Mass fraction%
5PDI/ZnIn ₂ S ₄	0.0529	Zn	6.2325	147270.8	14.727

Note: The constant volume is 25 mL, and the dilution coefficient is 50.

2.6 能带结构分析

为了分析半导体材料的能带结构, 通过紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)测试了催化剂的光吸收性能, 结果如图 7a 所示。1PDI/ZnIn₂S₄、5PDI/ZnIn₂S₄ 和 10PDI/ZnIn₂S₄ 样品的吸光度都高于纯相 ZnIn₂S₄, 表明 PDI 的引入拓宽了样品对可见光的吸收能力。如图 7b 和图 7c 所示, ZnIn₂S₄ 和 PDI 带隙分别为 2.44 eV 和 1.86 eV。利用 Mott-Schottky (M-S) 曲线测定半导体的平带电位, 进而确定材料的能带结构。由图 7b 和图 7c 可见, ZnIn₂S₄ 和 PDI

的平带电位(E_{fb})分别为 -0.98 V 和 -0.37 V (vs. Ag/AgCl, pH=6.8), 利用以下公式可计算标准氢电极下的导带位置:

$$E_{fb}(\text{vs. NHE, pH} = 0) = E_{fb}(\text{vs. Ag} / \text{AgCl}) + 0.059 \times \text{pH} + 0.179$$

在 n 型半导体中, 半导体的导带位置要比标准氢电极的平带电势负 0.3 V^[28]。根据公式($E_{VB}=E_{CB}+E_g$)计算出 ZnIn₂S₄ 和 PDI 价带(E_{VB})值分别为 1.79 V 和 1.76 V (图 7d 和图 7e)。ZnIn₂S₄ 和 PDI 的详细能带结构图如图 7f 所示。

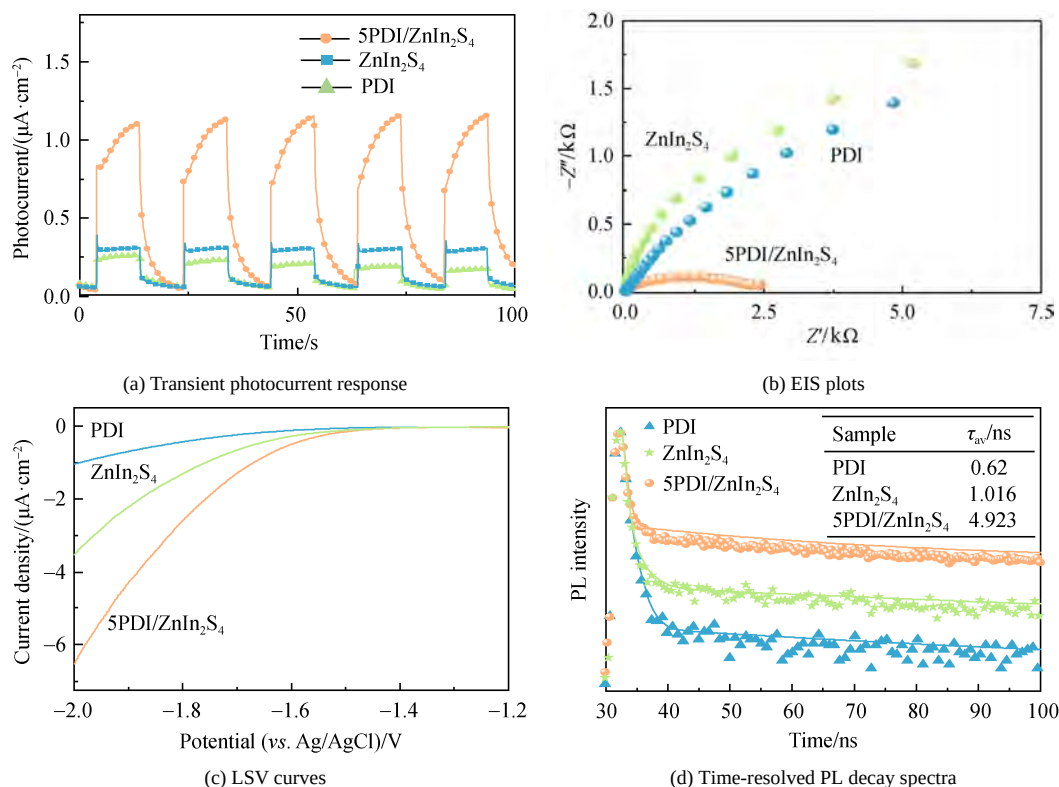


图 6 ZnIn₂S₄、PDI 和 5PDI/ZnIn₂S₄ 的稳态光电流响应(a), 阻抗(b)和线性扫描伏安曲线(c); ZnIn₂S₄、PDI 和 5PDI/ZnIn₂S₄ 时间分辨瞬态荧光谱(d)

Fig. 6 Transient photocurrent response (a), EIS plots (b) and LSV curves (c) of ZnIn₂S₄; PDI and 5PDI/ZnIn₂S₄; Time-resolved PL decay spectra of ZnIn₂S₄, PDI and 5PDI/ZnIn₂S₄ samples (d)

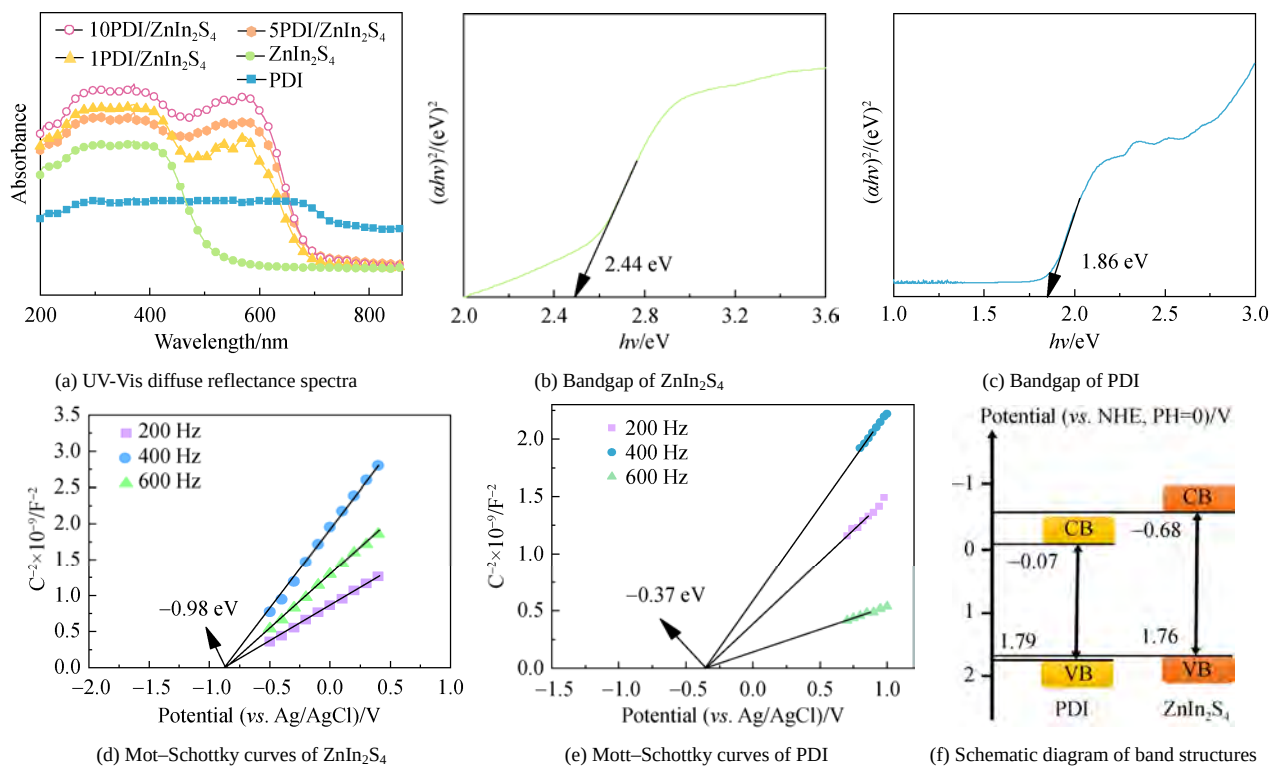
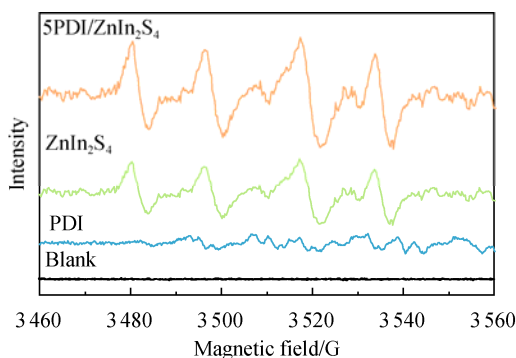


图 7 ZnIn₂S₄、PDI 和 PDI/ZnIn₂S₄ 的紫外可见漫反射谱(a); ZnIn₂S₄ 与 PDI 的禁带宽度(b~c); ZnIn₂S₄ 与 PDI 的 Mott-Schottky (M-S) 曲线(d~e); 能带结构示意图(f)

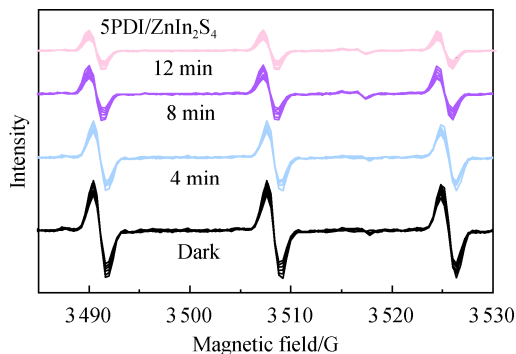
Fig. 7 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) of ZnIn₂S₄; PDI and PDI/ZnIn₂S₄; Bandgap of ZnIn₂S₄ and PDI (b~c); the Mott-Schottky curve of ZnIn₂S₄ and PDI (d~e); Schematic diagram of band structure (f)

2.7 电子自旋共振能谱分析

为了进一步验证光生电子的转移路径, 以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为自由基捕获剂和 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物(TEMPO)为电子捕获剂进行电子自旋共振(ESR)测试。 O_2/O_2^- 的还原电位为 -0.33 eV (vs. NHE)。导带位置比 -0.33 (vs. NHE) 更负的半导体可产生 $\cdot O_2^-$ 。从图 8a 可以看出, 在光照条件下, 特征峰强度比为 $1:1:1:1$ 且属于 DMPO- $\cdot O_2^-$ 信号可以被检测到。ZnIn₂S₄ 和 5PDI/ZnIn₂S₄ 复合样能够产生 $\cdot O_2^-$, 而 PDI 不能产生 $\cdot O_2^-$, 这是由于复合样中光生电子积累在 ZnIn₂S₄ 的导带。这一结果证实了 S 型异质结电子转移路径, 同时排除了 II 型异质结电子转移路径^[25]。为了进一步证实 S 型异质结中电荷分离与传输的优势, 检测了光照 12 min 后 TEMPO- e^- 的信号。由图 8b 可见, TEMPO 的信号随着时间的推移逐渐减少, 说明随着光照时间的延长, 光生电子数量逐渐增多, 证实了 S 型异质结可以加速电子-空穴的分离, 促进光催化性能的提升^[26]。



(a) EPR spectra of DMPO- $\cdot O_2^-$ in methanol dispersion in the presence of PDI, ZnIn₂S₄ nanosheets and 5PDI/ZnIn₂S₄



(b) EPR spectra of TEMPO- e^- with different light irradiation time

图 8 PDI、ZnIn₂S₄ 纳米片和 5PDI/ZnIn₂S₄ 的 DMPO- $\cdot O_2^-$ EPR 信号(a), 不同光照时间的 TEMPO- e^- EPR 信号(b)

Fig. 8 DMPO- $\cdot O_2^-$ signals of PDI, ZnIn₂S₄ nanosheets and 5PDI/ZnIn₂S₄ (a), EPR spectra of TEMPO- e^- with different light irradiation time (b)

2.8 光催化机理分析

基于上述表征和实验结果, 提出了 PDI/ZnIn₂S₄ 复合材料的反应机理, 如图 9 所示, 2 个半导体接触时, 由于 Fermi 能级的差异, 导致电子由 ZnIn₂S₄ 向 PDI 转移, 直到两者的 Fermi 能级趋于一致。电子的定向流动导致内建电场的形成, 方向由 ZnIn₂S₄ 指向 PDI。在光激发下, 半导体上的产生光生电子与空穴, 在内建电场的驱动下, PDI 导带上的光生电子与 ZnIn₂S₄ 价带上空穴发生复合猝灭, 从而保留了 PDI 价带上的空穴和 ZnIn₂S₄ 导带上的电子。内建电场的形成有效的促进了光生电荷的分离与转移, 且 S 型异质结的构筑有效增强了复合材料的氧化还原能力。随后, 价带上的空穴与溶液中的苯甲醇反应, 生成高附加值苯甲醛, 而 ZnIn₂S₄ 导带上的光生电子与吸附的 H₂O 反应产生 H₂。

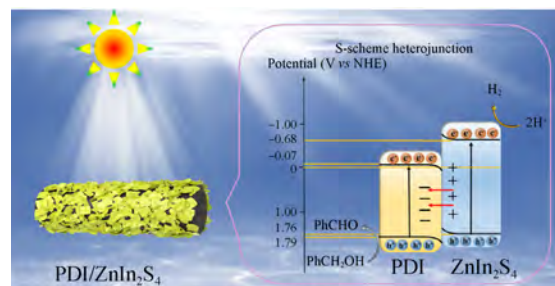


图 9 PDI/ZnIn₂S₄ 复合材料光催化同步产氢与苯甲醇氧化反应机理示意图

Fig. 9 Schematic illustration of the hydrogen generation and the benzyl alcohol oxidation over PDI/ZnIn₂S₄ photocatalyst

3 结论

通过溶剂热法制备了 PDI/ZnIn₂S₄ S 型异质结光催化剂。ZnIn₂S₄ 纳米片均匀地生长棒状 PDI 表面, 抑制了 ZnIn₂S₄ 纳米片在合成过程中的自发团聚, 从而使 ZnIn₂S₄ 暴露更多的活性位点。同时 ZnIn₂S₄ 与 PDI 之间建立了良好的界面接触, 使其界面电荷能够实现高效的转移。此外, 由于能带结构的匹配, 两者之间形成了内建电场, 增大了光生电荷分离的驱动力。复合样中 S 型电荷转移路径有效增强了复合样的氧化还原性, 同时抑制了 ZnIn₂S₄ 的光腐蚀。得益于以上优势, PDI/ZnIn₂S₄ S 型异质结催化剂在 $\lambda=420$ nm 的 LED 光照射下, 制展现出优异的光催化活性: 同步产生苯甲醛以及氢气的速率分别为 1.02 mmol/(g·h) 和 21.66 mmol/(g·h), 速率分别是 ZnIn₂S₄ 的 3.00 倍和 2.12 倍。该研究为同步利用光激发电子和空穴进行光氧化还原反应获得

清洁能源与高附加值化学品研究提供了一种新的设计思路。

参考文献:

- [1] LIN B, CHATURVEDI A, DI J, et al. Ferroelectric-field accelerated charge transfer in 2D CuInP_2S_6 heterostructure for enhanced photocatalytic H_2 evolution[J]. *Nano Energy*, 2020, 76: 104972.
- [2] DAI B Y, FANG J J, YU Y R, et al. Construction of infrared-light-responsive photoinduced carriers driver for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(12): 1906361.
- [3] SHEN S H, GUO P H, ZHAO L, et al. Insights into photoluminescence property and photocatalytic activity of cubic and rhombohedral ZnIn_2S_4 [J]. *J Solid State Chem*, 2011, 184(8): 2250–2256.
- [4] QIU J H, LI M, YANG L Y, et al. Facile construction of three-dimensional netted ZnIn_2S_4 by cellulose nanofibrils for efficiently photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *Chem Eng J*, 2019, 375: 1385–8947.
- [5] JIANG Y, CHEN H Y, LI J Y, et al. Z-scheme 2D/2D heterojunction of $\text{CsPbBr}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ for improved photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(50): 2004293.
- [6] WANG L B, CHENG B, ZHANG L Y, et al. *In situ* irradiated XPS investigation on S-scheme $\text{TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ photocatalyst for efficient photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Small*, 2021, 17(41): 2103447.
- [7] YANG H. A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms[J]. *Mater Res Bull*, 2021, 142: 111406.
- [8] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543–1559.
- [9] LI J M, WU C C, LI J, et al. 1D/2D $\text{TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ S-scheme heterojunction photocatalyst for efficient hydrogen evolution[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(2): 339–349.
- [10] ZHANG L Y, ZHANG J J, YU H G, et al. Emerging S-scheme photocatalyst[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(11): 2107668.
- [11] XU Q L, WAGEH S, AL-GHAMDI A A, et al. Design principle of S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 124: 171–173.
- [12] LI Y, ZHANG X L, LIU D. Recent developments of perylene diimide (PDI) supramolecular photocatalysts: A review[J]. *J Photoch Photobio C*, 2021, 48: 100436.
- [13] YANG J, JING J F, LI W L, et al. Electron donor–acceptor interface of TPPS/PDI boosting charge transfer for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(11): 2201134.
- [14] LEE S G, KANG M J, PARK M, et al. Selective photocatalytic conversion of benzyl alcohol to benzaldehyde or deoxybenzoin over ion-exchanged CdS [J]. *Appl Catal B Environ.*, 2022, 304: 120967.
- [15] LI H, QIN F, YANG Z P, et al. New reaction pathway induced by plasmon for selective benzyl alcohol oxidation on BiOCl possessing oxygen vacancies[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(9): 3513–3521.
- [16] LI Y Y, FANG Y, CAO Z L, et al. Construction of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PDI}@\text{MOF}$ heterojunctions for the highly efficient visible light-driven degradation of pharmaceutical and phenolic micropollutants[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 250: 150–162.
- [17] XIONG Z, HOU Y D, YUAN R S, et al. Hollow NiCo_2S_4 nanospheres as a cocatalyst to support ZnIn_2S_4 nanosheets for visible-light-driven hydrogen production[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2022, 38(7): 2111021.
- [18] GAO Q Z, XU J, WANG Z P, et al. Enhanced visible photocatalytic oxidation activity of perylene diimide/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ n-n heterojunction via π - π interaction and interfacial charge separation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 271: 118933.
- [19] WANG J, LIU D, ZHU Y F, et al. Supramolecular packing dominant photocatalytic oxidation and anticancer performance of PDI[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 231: 251–261.
- [20] SHAO Y Y, HU J D, YANG T Y, et al. Significantly enhanced photocatalytic *in-situ* H_2O_2 production and consumption activities for efficient sterilization by $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction[J]. *Carbon*, 2022, 190: 337–347.
- [21] CAI T, ZENG W G, LIU Y T, et al. A promising inorganic-organic Z-scheme photocatalyst $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{PDI}$ supermolecule with enhanced photoactivity and photostability for environmental remediation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 263: 118327.
- [22] PRASAD C, TANG H, LIU Q Q, et al. A latest overview on photocatalytic application of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ based nanostructured materials for hydrogen production[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(1): 337–379.
- [23] WANG R, SHEN J, ZHANG W J, et al. Build-in electric field induced step-scheme $\text{TiO}_2/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ heterojunction for enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(1): 23–30.
- [24] PENG J J, SHEN J, YU X H, et al. Construction of LSPR-enhanced 0D/2D $\text{CdS}/\text{MoO}_{3-x}$ S-scheme heterojunctions for visible-light-driven photocatalytic H_2 evolution[J]. *Chin J Catal*, 2021, 42(1): 87–96.
- [25] MKHALID I A, MOHAMED R M, ALHADDAD M, et al. S-scheme mesoporous $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions as efficient photocatalysts for the mineralization of trichloroethylene in aqueous media[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 614: 160–171.
- [26] MU F H, DAI B L, WU Y H, et al. 2D/3D S-scheme heterojunction of carbon nitride/iodine-deficient bismuth oxyiodide for photocatalytic hydrogen production and bisphenol A degradation[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 612: 722–736.
- [27] HONG X Y, YU X H, WANG L L, et al. Lattice-matched CoP/CoS_2 heterostructure cocatalyst to boost photocatalytic H_2 generation[J]. *Inorg Chem*, 2021, 60(16): 12506–12516.
- [28] SU H W, YU X H, WANG W K, et al. 2D bimetallic Ni-Co hydroxide monolayer cocatalyst for boosting photocatalytic H_2 evolution[J]. *Chem Commun*, 2022, 58: 6180–6183.