

分类号: TB33

密 级: 公开

学校代码: 10363

学 号: 2220210104



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目

《CuIn₅S₈基复合材料的制备及其

光催化CO₂还原性能研究》

论 文 作 者

王立鹏

指 导 教 师

刘琪

学 科 (专 业)

材料科学与工程

研 究 方 向

能量转换与存储材料

论文提交日期: 2025 年 5 月 15 日

分类号：TB33

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220210104

CuIn₅S₈基复合材料的制备及其光催化 CO₂ 还原性能研究

Preparation and photocatalytic CO₂ reduction performance of
CuIn₅S₈-based composites Materials

学生姓名： 王立鹏

指导教师： 刘琪

专 业： 材料科学与工程

研究方向： 能量转换与存储材料

论文答辩日期： 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：王立鹏

日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：王立鹏

指导教师签名：刘洪

日期：2025 年 5 月 10 日

日期：2025 年 5 月 10 日

CuIn₅S₈ 基复合材料的制备及其光催化 CO₂ 还原性能研究

摘 要

随着世界工业化的不断发展,人类文明取得了卓越的成就。然而,过快的发展使得化石能源被过度开发,能源短缺问题随之凸显。化石燃料在应用过程中伴生的CO₂排放加剧了温室效应,形成能源开发与环境恶化的恶性循环。太阳能作为取之不竭的清洁能源,为实现CO₂资源化转化提供了理想途径。通过光催化技术将CO₂转化为可储存的含碳燃料,不仅能够缓解温室效应,还可实现能源的循环利用,具有显著的环境效益与能源价值。现有催化材料存在可见光响应范围窄、载流子复合率高、结构易失活等问题。设计兼具宽谱响应、高效电荷分离、稳定表面活性位点的新型催化体系,已成为突破当前技术困境的关键方向。

本文通过简单的水热反应制备了CuIn₅S₈光催化剂,旨在探寻借助构建缺陷工程、异质结工程等途径,研发出具备高可见光吸收能力、拥有优良催化性能且成本低廉的CO₂还原光催化剂。针对材料的组分结构组成、微观形貌以及物理化学特性展开深入分析,测定一系列制备得到的光催化剂在催化CO₂还原领域的性能,并深入探究制备与改性手段对性能所产生的影响。内容包括以下三个方面:

- (1) 通过水热法,成功制备出具有纳米片结构的CuIn₅S₈。采用

H_2O_2 溶液，调整与 CuIn_5S_8 的反应时间来调控 CuIn_5S_8 中S空位浓度，获得具有S空位的 CuIn_5S_8 (Vs- CuIn_5S_8)样品。光催化 CO_2 还原测试显示，反应10 s条件下获得的Vs- CuIn_5S_8 的 CH_4 产量最高，达 $59.72 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，CO生成量提升至 $8.36 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，显著优于 CuIn_5S_8 及其它对比组。催化性能与还原时间呈非线性关系，当反应时间处于特定区间时，载流子分离效率及表面反应动力学可以实现协同优化。

(2) 利用模板法在 Cu_2O 立方体上原位硫化生成 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{CuS}$ 核壳立方体颗粒，再通过盐酸快速刻蚀，获得 Cu_{2-x}S 空心立方体颗粒。最后通过水热法在颗粒成功表面生长 CuIn_5S_8 ，得到 $\text{CuS}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料。光催化 CO_2 还原实验结果表明，相较于 CuIn_5S_8 与 Cu_{2-x}S ，复合材料极大的提升了产物的含量并改善了材料对于 CH_4 的选择性。其中 $\text{CuS}@\text{CIS-30}$ 样品表现出最高的光催化 CO_2 还原活性， CH_4 生成速率约为 $129.85 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，是 CuIn_5S_8 的 3.97 倍，CO 生成速率仅有 $7.05 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ， CH_4 的产物选择性达到 96.1%。 Cu_{2-x}S 与 CuIn_5S_8 之间形成的异质结界面提供了更多的催化活性位点、更高的可见光吸收能力和更宽的光吸收波长范围，直接的提高了光催化剂的 CO_2 还原活性。

(3) 利用溶剂热法合成了 MoO_{3-x} 纳米棒，再通过水热法在纳米棒表面生长 CuIn_5S_8 ，获得 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 纳米复合材料。研究了不同比例的 MoO_{3-x} 对 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合结构的光催化性能影响，光催化 CO_2 还原实验结果表明，复合样品的 CH_4 产量最高达 $311.1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，CO 产量最高达 $26.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，相较于 CuIn_5S_8 分别提升了

10 倍和 2 倍。复合样品各项表征测试结果表明, MoO_{3-x} 与 CuIn_5S_8 之间形成的 Z 型异质结, 优化了电子传输方式, 抑制了光生载流子的复合, 提升了光催化 CO_2 还原活性。

关键词: CuIn_5S_8 , 缺陷态, 异质结, 光催化, CO_2 还原

PREPARATION AND PHOTOCATALYTIC CO₂ REDUCTION PERFORMANCE OF CuIn₅S₈-BASED COMPOSITES MATERIALS

ABSTRACT

The continuous advancement of the world's industrialization process has promoted the leapfrog development of human civilization. However, the over-exploitation of fossil fuels has led to an increasingly serious problem of energy shortage. The carbon dioxide emissions associated with fuel combustion have exacerbated the greenhouse effect, creating a vicious circle between energy development and environmental damage. As an inexhaustible source of clean energy, solar energy provides an ideal path to realize the conversion of carbon dioxide resources: through photocatalytic technology, carbon dioxide can be converted into carbonaceous fuels that can be stored, which can effectively mitigate the greenhouse effect and realize energy recycling, combining both environmental benefits and energy value. The current catalysts generally have narrow visible light response range, high carrier recombination rate and easy deactivation, etc.

The construction of a new catalytic system with broad-spectrum response, efficient charge separation and stable surface active sites has become a key breakthrough to break through the technological bottleneck.

In this paper, CuIn_5S_8 has been successfully prepared by a hydrothermal method. The photocatalyst exhibits remarkable visible light absorption, excellent catalytic performance, and good economics through the synergistic effect of defect engineering and heterojunction engineering. Based on the group's previous research accumulation in the field of heterojunction materials, the microstructure of the resulting photocatalyst was systematically designed and optimized. The structural composition, microscopic morphology and physicochemical properties of the materials were investigated in depth by using a variety of advanced testing and characterization methods. The performance of the series of photocatalysts was evaluated by setting up a specialized photocatalytic efficiency test device, and the influence of different preparation and modification processes on their overall performance was comprehensively investigated. The study in this paper is structured around three main components as follows:

(1) CuIn_5S_8 nanosheets were synthesized effectively via a hydrothermal approach. Hydrogen peroxide solution was employed to modulate the reaction duration of CuIn_5S_8 so as to control the S vacancy concentration in CuIn_5S_8 and obtain a sample of CuIn_5S_8 with S vacancies

(Vs-CuIn₅S₈). Photocatalytic CO₂ reduction test results reveal that Vs-CuIn₅S₈ prepared under the 10 s reaction condition possesses an excellent CH₄ yield of up to 59.72 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, and the CO production increased to 8.36 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, significantly outperforming CuIn₅S₈ and other comparison groups. The catalytic performance showed a non-linear relationship with the reduction time. When the reaction time was within a specific range, the carrier separation efficiency and surface reaction kinetics could be synergistically optimized.

(2) The template technique used to vulcanize Cu₂O cubes in situ produces Cu₂O@CuS core-shell particles, which are then rapidly converted into hollow Cu_{2-x}S structures through hydrochloric acid etching. The hydrothermal method finally gave rise to the CuS@CuIn₅S₈ composite. The results of the photocatalytic CO₂ reduction experiment showed that, the composite has a much higher product content and better CH₄ selectivity than CuIn₅S₈ and Cu_{2-x}S. Among them, the photocatalytic CO₂ reduction activity of CuS@CIS-30 is the most impressive: the generation rate of CH₄ is about 129.85 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, which is 3.97 times higher than that of CuIn₅S₈, and the generation rate of CO is only 7.05 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, and the product selectivity of CH₄ is as high as 96.1%. The heterojunction interface between Cu_{2-x}S and CuIn₅S₈ not only provides a considerable number of catalytic sites, but also improves the visible light absorption ability and broadens the wavelength range of light absorption, which directly enhances

the reduction activity of the photocatalyst.

(3) The MoO_{3-x} nanorods were prepared by solvothermal method, and then CuIn_5S_8 was grown on the surface of the nanorods through the hydrothermal method to obtain the $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ nanocomposite. The influence of different ratios of MoO_{3-x} on the photocatalytic performance of the $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ composite structure was studied. The results of the photocatalytic CO_2 reduction experiment showed that the highest CH_4 yield of the composite sample reached $311.1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, and the highest CO yield reached $26.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, which were 10 times and 2 times higher than CuIn_5S_8 respectively. The results of various characterization tests of the composite sample indicated that the Z-scheme heterojunction formed between MoO_{3-x} and CuIn_5S_8 optimized the electron transport mode, inhibited the recombination of photogenerated carriers, and enhanced the photocatalytic CO_2 reduction activity.

KEY WORDS: CuIn_5S_8 , defect state, heterojunction, photocatalysis, CO_2 reduction

目录

摘 要.....	III
ABSTRACT.....	VI
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 双金属硫化物光催化 CO ₂ 还原研究现状.....	2
1.2.1 光催化 CO ₂ 还原基本原理.....	3
1.2.2 过渡金属基硫化物.....	5
1.3 Cu 基双金属硫化物光催化材料.....	7
1.3.1 Cu 基双金属硫化物.....	8
1.3.2 双金属硫化物光催化性能改进策略.....	9
1.4 CuIn ₅ S ₈ 基光催化材料.....	14
1.4.1 CuInS ₂ 和 CuIn ₅ S ₈ 的基本性质.....	14
1.4.2 CuIn ₅ S ₈ 基复合材料.....	15
1.5 论文研究意义及研究内容.....	17
第 2 章 实验材料及表征测试方法.....	18
2.1 实验材料和设备.....	18
2.1.1 实验试剂.....	18
2.1.2 实验仪器及设备.....	19
2.2 样品表征方法.....	19
2.3 光催化 CO ₂ 还原性能测试.....	20
2.4 光催化 CO ₂ 还原产物选择性计算.....	20
第 3 章 Vs-CuIn ₅ S ₈ 的制备及其光催化 CO ₂ 还原性能研究.....	22
3.1 引言.....	22
3.2 实验部分.....	23
3.2.1 CuIn ₅ S ₈ 纳米片的制备.....	23
3.2.2 Vs-CuIn ₅ S ₈ 纳米片的制备.....	23

3.3 结果与讨论.....	24
3.3.1 CuIn ₅ S ₈ 和 Vs-CuIn ₅ S ₈ 纳米片的结构与形貌表征.....	24
3.3.2 CuIn ₅ S ₈ 和 Vs-CuIn ₅ S ₈ 纳米片光催化 CO ₂ 还原性能表征	30
3.3.3 Vs-CuIn ₅ S ₈ 内部电荷转移机理研究	31
3.4 本章小结.....	32
第 4 章 CuS@CuIn ₅ S ₈ 复合材料制备及其光催化 CO ₂ 还原性能研究.....	33
4.1 引言.....	33
4.2 实验部分.....	34
4.2.1 Cu _{2-x} S 空心立方体的制备	34
4.2.2 CuS@CuIn ₅ S ₈ 核壳复合材料的制备	34
4.3 结果与讨论.....	35
4.3.1 CuS@CuIn ₅ S ₈ 复合材料的结构与形貌表征	35
4.3.2 复合材料光催化 CO ₂ 还原性能表征	42
4.3.3 复合材料内部电荷转移机理研究.....	44
4.4 本章小结.....	45
第 5 章 MoO _{3-x} @CuIn ₅ S ₈ 复合材料制备及其光催化 CO ₂ 还原性能研究.....	46
5.1 引言.....	46
5.2 实验部分.....	47
5.2.1 MoO _{3-x} 纳米棒的制备	47
5.2.2 MoO _{3-x} @CuIn ₅ S ₈ 复合材料的制备	48
5.3 结果与讨论.....	48
5.3.1 复合材料的结构与形貌表征.....	48
5.3.2 复合材料光催化 CO ₂ 还原性能表征	56
5.3.3 复合材料内部电荷转移机理研究.....	57
5.4 本章小结.....	58
第 6 章 结论与展望.....	59
6.1 主要结论.....	59
6.2 展望.....	60
参考文献.....	61

攻读硕士学位期间的科研成果.....	78
致谢.....	79

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着世界工业化的不断发展，人类文明取得了卓越的成就。然而，高速发展使得化石能源被过度开发，进而导致能源短缺。根据能源研究所 2022 年发布的《全球年度能源统计评论》报告显示，世界一次能源消耗总量的近 82% 来自于化石燃料。近年，全球气候发生剧烈变化，温室气体猛增导致温室效应加剧以及生态环境恶化，大气中二氧化碳（CO₂）的含量已从 19 世纪初的大约 280 ppm 显著增加到 427 ppm^[1,2]。冰川融化、海平面上升、土地干旱和大规模珊瑚礁白化等正在发生，严重威胁人类的生存和发展^[3]。全球各个国家都在探寻多样化途径来削减温室气体的排放，在此背景下，我国制定了“碳达峰”与“碳中和”的目标。在这一背景下，探索有效的 CO₂ 资源化利用技术成为当前研究的热点。然而，CO₂ 的捕获与地质封存过程会耗费巨量能源，人们急切期望借助一系列反应，将 CO₂ 转化为 CO、HCOOH、HCHO、CH₃OH、CH₄ 以及 C₂H₄、C₂H₆ 等化合物^[4]。这些产品具有高附加值，广泛应用于化工生产、清洁燃料、冶金、溶剂化、消毒、漂白、食品和饮料、皮革和纺织工业以及低温制冷系统等方面^[5]。

CO₂ 转化技术领域的研究者开发了热催化、电催化及光催化等多元化路径。热催化体系展现出可观的还原性能，依赖高温高压条件的特点却导致能源消耗与安全风险成为制约因素^[6]。电催化体系在外加电场驱动下运行，过电位过高导致催化活性与产物选择性难以兼得^[7]。相比之下，通过植物光合作用将 CO₂ 还原为有机物的自然机理，利用半导体光催化技术模拟了这一生物化学过程，实现了在人工条件下对 CO₂ 分子的定向转化与资源化利用。该技术利用太阳光能驱动 CO₂ 还原反应，生成具有能源价值的碳基燃料，这一过程在学术界通常被定义为人工光合作用^[8]。太阳能具备取之不尽、分布广泛且环保的特性，被认作是最好的可再生能源^[9]。所以高效利用太阳能来满足全球能源需求被认为是实现“碳中和”的关键一步。

自 1978 年, Halmann^[10]首次在 GaP 电极上施加光照将 CO_2 转变成 CH_3OH 以来, 已经有许多的研究团队致力于开发不同类型的光催化剂用于光催化 CO_2 还原成碳氢燃料, 包括: 金属氧化物^[11]、金属硫化物^[12]、碳氮化合物^[13]、金属有机框架 (MOF)^[14]和氮化物^[15]等。实现光催化 CO_2 还原的高选择性和高转化率是目前光催化研究领域的迫切需要。但在光催化 CO_2 还原过程中, 反应进程涵盖多个质子耦合电子转移, 导致高效率光催化 CO_2 还原依旧非常具有挑战性^[16]。此外, 转化过程中产物选择性的调控仍然是一个巨大的挑战。因此, 寻找高效、可持续的先进光催化剂对于太阳能驱动的选择性 CO_2 还原尤为重要。

1.2 双金属硫化物光催化 CO_2 还原研究现状

TiO_2 作为最传统、最典型的半导体受到了广泛的关注, 人们在促进光催化 CO_2 还原活性方面做了大量的努力, 如表面缺陷的生成机制、晶面的精确调控、贵金属修饰等^[17]。除此以外, 针对 Co_3O_4 、 In_2O_3 、 SrNb_2O_6 等其它金属氧化物在光催化 CO_2 还原方面, 也开展了一些显著的工作^[18-20]。然而, 价带 (VB) 内被占据的 O 2p 轨道, 使得金属氧化物呈现出更宽阔的带隙。在此情形下, 金属氧化物仅能对紫外光产生响应, 这对于催化反应过程中入射光子能量的吸收与利用, 会造成负面效应^[21]。此外, 金属氧化物中空穴具备较大的有效质量, 这种特性对电荷的分离与转移进程形成阻碍。与之不同的是, 金属硫化物因自身具有较窄的带隙, 在太阳光高效利用方面更具潜力 (图 1-1)^[22]。

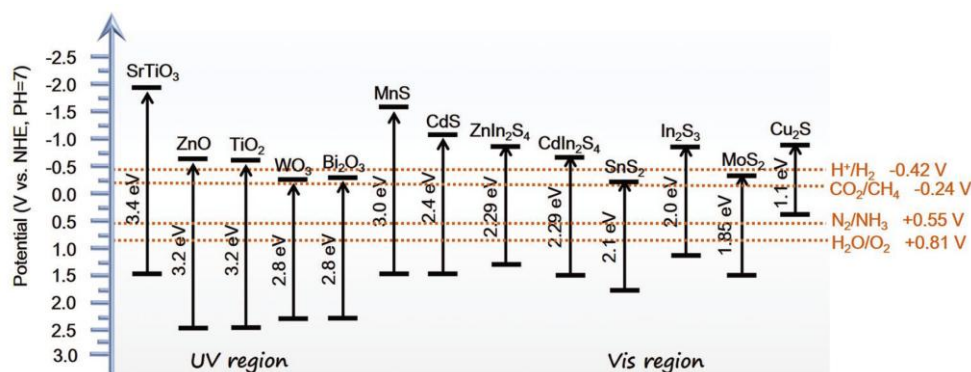


图 1-1 广泛研究的金属化合物的能带^[22]

金属硫化物由 S 元素与一种或若干种金属元素构成, 图 1-2 中展示了目前用于制备金属硫化物的金属元素^[23]。相关研究显示在价带之中, S 元素的 3p 轨道展现出相对较低的电荷密度, 导致有效载流子浓度降低, 这一特性使金属硫化物

具备理想的能带结构、宽光谱响应特性以及优异的载流子迁移性能^[24]，从而显著提升了 CO₂ 光催化转化为高附加值化学产品的转化效率。

H	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He	
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII B				IB	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

图 1-2 用于构建金属硫化物光催化剂的金属元素^[23]

1.2.1 光催化 CO₂ 还原基本原理

光催化反应可以分为光诱导还原半反应和光诱导氧化半反应^[25]。当处于光照条件时，半导体中价带（VB）上的电子被激发跃迁至导带（CB），进而产生光激发电子与空穴，这些光激发产物会投身于太阳能燃料合成的还原半反应进程之中，将 CO₂ 转化为其他产物^[26]。在典型的光催化 CO₂ 还原反应中，如图 1-3（a）所示，光催化还原 CO₂ 的反应机制主要包含以下三个过程：1. 当光照作用于半导体催化材料时，会激发电子向导带迁移；2. 光生载流子经历分离与迁移过程，最终到达催化剂表面活性位点；3. 经光激发产生的电子使表面吸附的 CO₂ 分子获得电子而被还原，与此同时，光生空穴将吸附的还原剂氧化。从理论层面分析，CO₂ 还原反应通常与水氧化或其他氧化反应构成协同反应体系。^[27]此外，该过程需契合两项热力学条件。其一，还原半反应的还原电位需高于导带最小值（CBM）；其二，氧化半反应的氧化电位要高于价带最大值（VBM）。并且从反应动力学的角度来看，必须有发生 CO₂ 活化的催化位点^[28]。

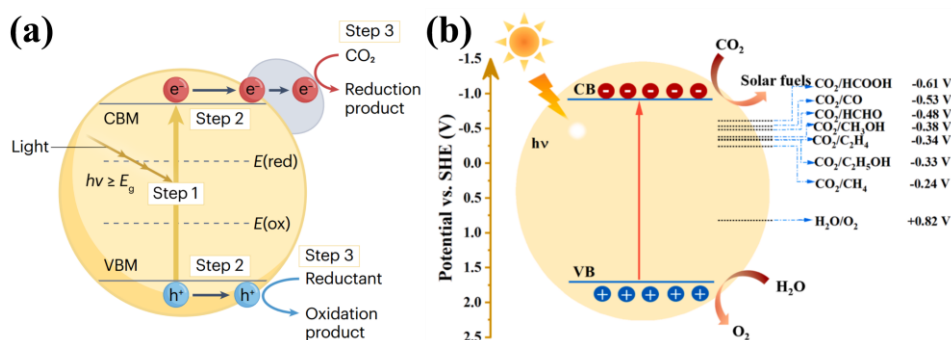
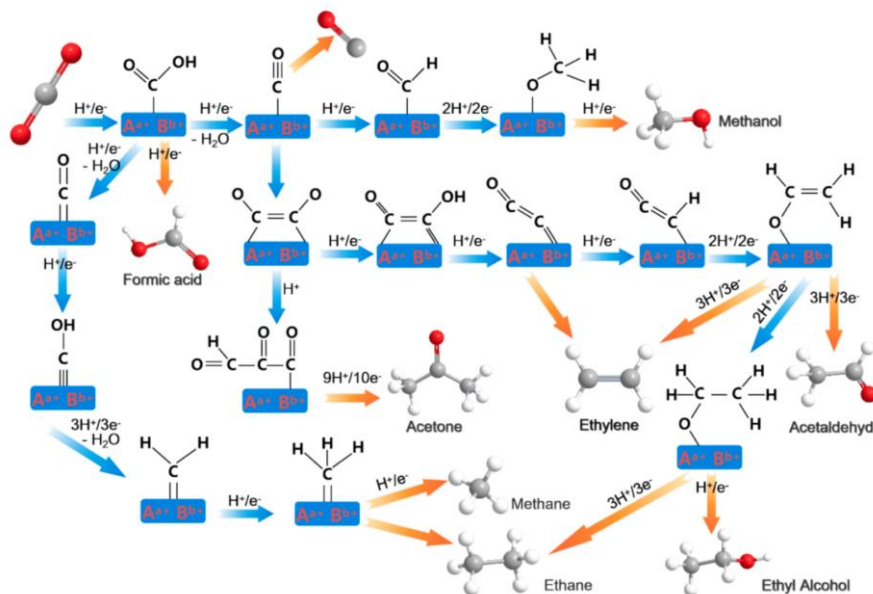


图 1-3 光催化 CO₂ 的（a）还原过程图^[28]，（b）氧化还原电位图^[29]

光催化 CO_2 还原的电位图如图 1-3 (b) 所示。光催化 CO_2 还原生成的各种还原产物需要不同的还原电位 ($\text{CO} = -0.53 \text{ eV}$, $\text{HCOOH} = -0.61 \text{ eV}$, $\text{CH}_3\text{OH} = -0.38 \text{ eV}$, $\text{CH}_4 = -0.24 \text{ eV}$, $\text{HCHO} = -0.48 \text{ eV}$, $\text{C}_2\text{H}_4 = -0.34 \text{ eV}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = -0.33 \text{ eV}$)^[30]。 CO_2 还原的催化过程主要利用导带上的光生电子。分离后, 相应的光生空穴被析氧反应 (OER) 或在催化循环中作为牺牲剂的附加电子供体消耗。光催化剂的导带应具有低于 CO_2 还原电位的电位。相反, 价带电位应高于 H_2O 的氧化电位。这使得它可以启动光催化 CO_2 还原。理想的 CO_2 还原光催化剂至少应具有以下特征: 1. 光生电子与空穴可以有效分离和输运; 2. 具有适合光子吸收的带隙结构; 3. 包含大量的活性位点和活性吸附以促进光催化过程。

CO_2 还原的路径如图 1-4 所示, CO_2 参与光催化还原反应时, 在各种催化剂的催化下生成各种产物, 如 CO 、 CH_4 和其他化学物质。对于 CO , 其还原过程只涉及双电子, 这意味着它具有相对较小的动力学势垒。该过程分为两个步骤: 1. 在质子耦合电子转移机制作用下, CO_2 分子经历还原反应后发生氢化作用, 产生表面吸附的 $^*\text{COOH}$ 中间体。2. 该中间产物通过二次电子转移过程转化为 $^*\text{CO}$ 中间体^[31]。生成 HCOOH 、 CH_3OH 和 CH_4 则需要传输更多的电子, 它们必须跨越更大的动力学势垒。产物生成的选择取决于在光催化剂表面的结合, 强结合可能导致进一步的氢化脱氧形成 CH_4 。除了这种转化之外, CO_2 还可能经历脱氧后加氢的过程, 产物的选择也取决于 CO 在催化剂表面的结合方式。除了这些 C_1 产物外, 不同催化剂光催化 CO_2 还原还生成了一些 C_{2+} 产物 (C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等)^[32]。这些 C_{2+} 产物是通过 C-C 偶联反应产生的, 既保持了 C_1 自由基和中间体的稳定性, 又使它们能够继续参与 C-C 连接, 这对于 C_{2+} 产物的产生至关重要^[33]。

图 1-4 光催化 CO_2 还原路径^[29]

相较于单金属硫化物,双金属硫化物展现出导电性增强、活性位点数量增加、电荷容量提升等综合优势。两种金属间的协同效应能够显著优化材料性能,调控金属原子的电子排布可针对性改善电荷传输效率,进而增强催化活性。这种原子层面的电子结构调控不仅改变材料表面电荷分布状态,更通过金属间轨道杂化作用实现催化位点本征活性的定向强化^[34, 35]。此外,将不同金属组合成双金属硫化物可以调节 CO₂ 转化反应中中间体的能带结构、催化活化位点和吸附能力,从而提高目标产物的选择性^[36]。双金属催化剂还可以与其他材料配对,通过增加其比表面积和修饰能带结构来提高光催化还原 CO₂ 的性能^[37]。对于多元金属硫化物的研究相较于单金属硫化物仍旧较少,主要因为制备、结构和组成的复杂性,使得其在光催化 CO₂ 还原领域中应用收到限制。

1.2.2 过渡金属基硫化物

目前,已有多种催化剂用于光催化领域。其中大多数集中在贵金属基催化剂上。例如 Pt^[38]、Au^[39]和 Ag^[40]等纯贵金属与贵金属衍生的催化剂(包括贵金属硫化物、贵金属磷化物)。但以这些贵金属为基础的催化剂成本过高,故而许多无贵金属催化剂,如过渡金属基化合物材料、纳米碳基物质等被选为候选材料。其中,过渡金属基硫化物催化剂因具有价格低廉、结构可调和种类繁多等优势,被认为是替代贵金属基催化剂的最佳选择。过渡金属基硫化物由 Ni、Zn 等过渡金属元素与 S 元素结合而成。这类催化剂既可吸收光形成光生电子/空穴对,又可

分离光生载流子形成自由电荷，在光催化过程中展现出良好的催化活性及稳定性。

其中，由两种过渡金属（如 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 等）与硫结合所形成的双过渡金属硫化物富含氧化还原活性中心并具备电子结构可调特性。例如，Zeng^[41]等人探索了一种通用的 Cu_{2-x}S 纳米立方模板辅助和反向阳离子交换介导的生长策略，制造空心多金属硫化物。各种空心多金属硫化物（包括 CuInS_2 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 等）立方纳米结构被证明成功合成。同时也报告了通过锚定 Co 原子在多壳 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 上的方法来提高的活性位点数，进而大大提高 CO_2 还原活性^[42]。材料表征结果证实过渡金属的引入可以有效调节材料的能带结构，改善光生电荷迁移效率，增加比表面积，提供更多表面催化反应活性位点。理论计算进一步表明，高密度的过渡金属原子位点通过与 S 位点相互作用促进了电子的迁移，提高了光催化 CO_2 还原效率。

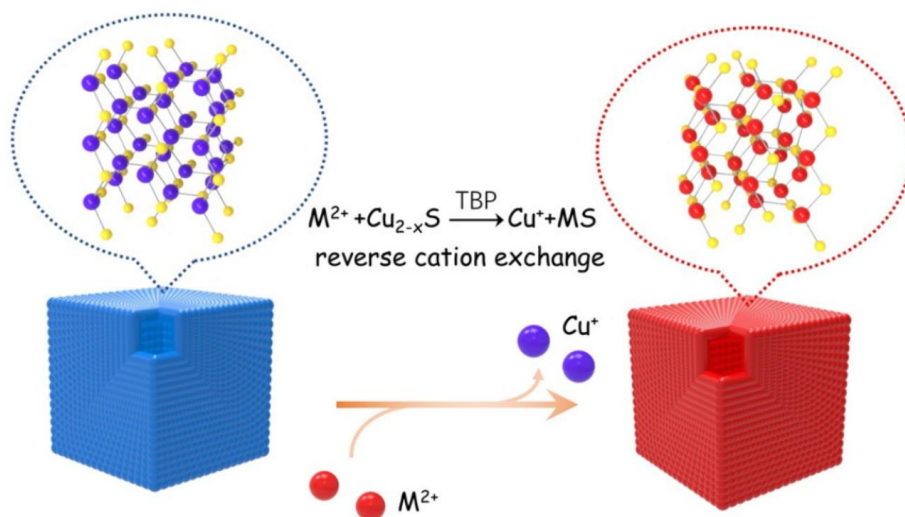


图 1-5 以中空 Cu_{2-x}S 为模板的多种中空硫系半导体的逆向阳离子交换反应合成过程^[41]

过渡金属具有良好的导电性和稳定性，广泛应用于光化学和电化学领域。但由于部分元素，如镉或铅等元素具有毒性，会对环境造成危害。部分元素的加入会导致材料的性能下降等问题。这些情况限制了过渡元素在双金属硫化物中的应用。所以，由过渡金属、主族金属（In、Ga、Sn 等元素）和硫元素结合所构成的双金属硫化物以其催化活性高、环境友好等特点受到了广泛关注。主族金属的引入使得双金属硫化物的结构得到了进一步扩展，提升了带隙的可调控性。比如， ZnIn_2S_4 （ZIS）在光催化领域受到了广泛的关注。在常规反应环境中，ZIS 倾向于形成热力学稳定的六方晶相，而立方与菱方两种晶型则需在高温条件下才能获得^[43]（图 1-6）。六方 ZIS 因其具备 $P6_3mc$ 空间群特征，凭借优异的光电性能与

显著的光催化效率，成为研究领域的重点目标^[44]。在其晶体结构上，S-Zn-S-In-S-In-S-In-S沿c轴方向的堆积源于S与In形成的八面体和Zn、In与S原子配位形成的四面体^[45]。六方ZIS普遍呈现出纳米片垂直堆叠形成的花球状微观形貌，这一特征源于其规则的各向异性生长机制^[46]。基于ZIS材料体系独特的物化特性，包括优异的光稳定性、可调控的带隙宽度使其在各种光催化领域展现出高应用价值，如光催化制H₂^[47]、污染物降解^[48]和CO₂还原^[49]等。

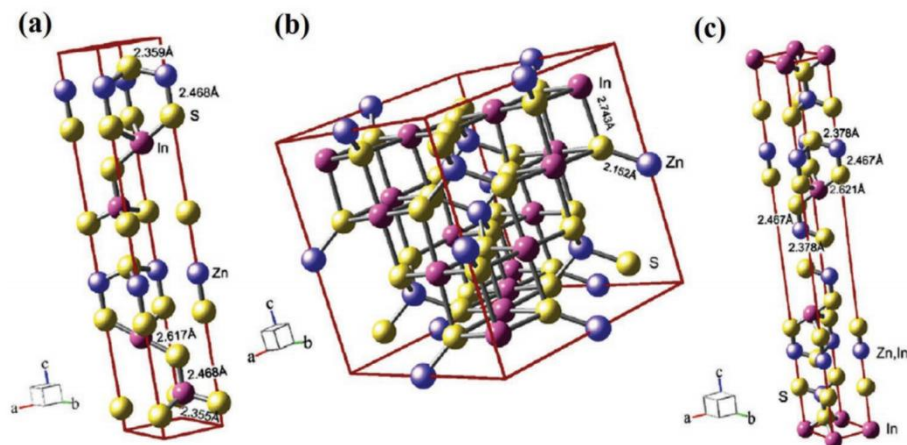


图 1-6 (a) 六方，(b) 立方和 (c) 菱方晶系的 ZnIn₂S₄^[43]

1.3 Cu 基双金属硫化物光催化材料

铜作为一种过渡金属，具有多种价态，这意味着铜基半导体的种类非常丰富，包括：CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂、Cu₃N、Cu_xS (1 < x < 2)、Cu₂S、CuS、Cu₉S₅、Cu₇S₄、CuSe、Cu_{2-x}Se、Cu₂Se 等^[50]。通常，不同的化合物由于性质不同，可以参与多种反应。除了光催化领域，铜基半导体纳米材料在电、磁等领域同样也得到了广泛的应用和研究^[51]。

大量报道证实了半导体纳米材料的活性受到其形态、结构、尺寸、结晶度等因素的影响^[52-54]，而这些因素与合成方法密切相关。铜基半导体纳米材料的各种合成方法如图 1-7 所示，可归纳为“由上至下”与“由下至上”两种模式。受合成条件和样品结晶度的限制，“自下而上”的方法更为常见。铜基半导体纳米材料的铜源一般为四大铜盐或金属铜，且大部分合成条件都离不开液相体系，这就决定了其反应类型主要涉及水解和氧化。Cu 基双金属硫化物因其优异的导电性、可调节的能带结构以及大量光催化活性位点，在光催化领域内获得了普遍关注。近年来，研究者通过材料设计、结构调控和性能优化，显著提升了 Cu 基双金属

硫化物的光催化性能。

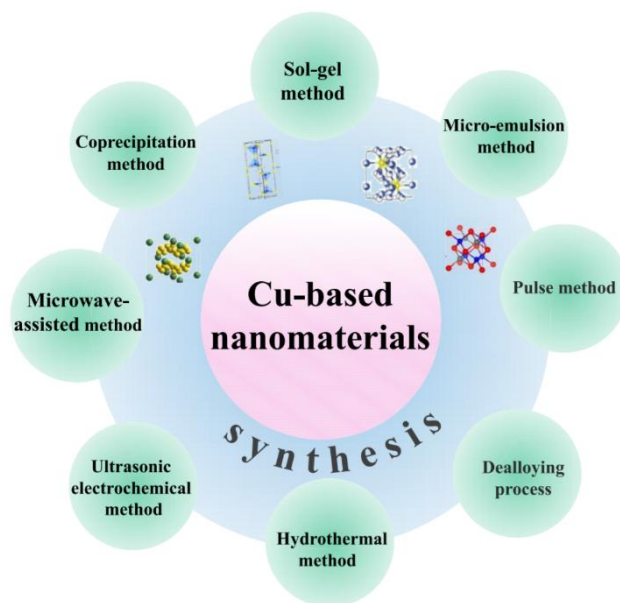


图 1-7 铜基半导体纳米材料的合成方法^[55]

1.3.1 Cu 基双金属硫化物

基于导电性能优化、能带结构可调及丰富活性位点等特性，Cu 基双金属硫化物在能源转化领域展现出显著应用潜力。此类材料体系可按协同金属种类划分为三种典型类别：（1）过渡金属协同型包含 Fe/Co/Ni/Mo 等元素组合体，如 CuFeS_2 与 CuCo_2S_4 晶体；（2）主族金属复合型涵盖 In/Sn/Ga 等配对体系，包括 CuInS_2 与 Cu_2SnS_3 等结构；（3）稀土金属杂化型涉及 La/Ce/Nd 等组合形态，典型代表为 CuLaS_2 与 CuCeS_3 化合物。过渡金属协同体系常呈现优异电导率与灵活能带调控能力，其多孔表面结构有利于催化位点的暴露，宽光谱吸收特性与载流子迁移优势主要源自金属间电子轨道杂化效应。该类材料在持续催化过程中易发生晶格畸变，过渡金属阳离子的价态波动可能引发活性组分溶出，过高的载流子迁移速率反而会导致界面电荷复合概率上升，制约光能转化效率。

针对上述问题，研究者引入主族金属来构筑 Cu 基双金属硫化物。实验表明所得材料禁带宽度较窄，有效拓展了光响应范围。主族元素的引入可以进一步优化晶体结构稳定性，抑制化学腐蚀现象的发生。例如：Li^[56]等人首次使用油酸和液体石蜡作为反应介质，在热注入系统中获得了包括闪锌矿/纤锌矿和黄铜矿/纤锌矿类型的多型 CuInS_2 （CIS）纳米片，其能带结构如图 1-8 所示。得到的多种类型 CIS 纳米薄片展现出大幅提升的光吸收本领以及在可见光驱动下的光催化

特性，有力地遏制了光生载流子的复合现象。基于稀土金属元素特殊的 4f 电子层构型及其多元化的氧化还原性质，当其与铜元素协同构筑双金属硫化物复合体系时，在光催化反应过程中呈现出显著的结构特性与性能优势。但稀土金属元素本身的高成本与稀缺性、合成复杂性以及最终产物的选择性极大的限制了其在光催化领域的应用。

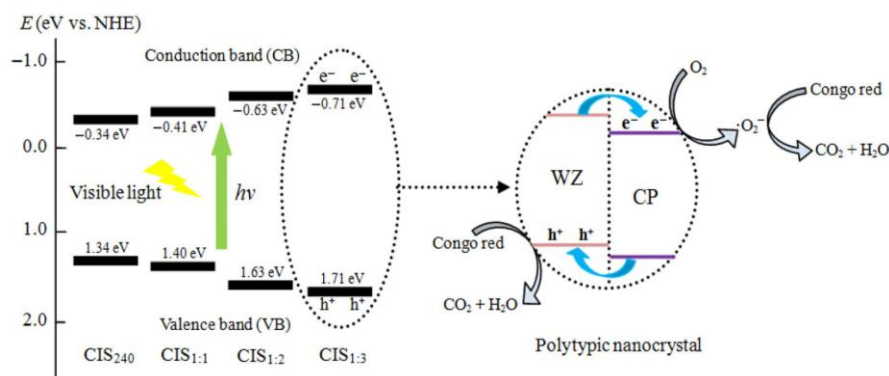


图 1-8 CIS 的能带结构和载流子转移示意图^[56]

1.3.2 双金属硫化物光催化性能改进策略

虽然 Cu 基双金属硫化物具有诸多优点，但合成高催化活性、高选择性、光稳定性好、成本低的 Cu 基双金属硫化物仍然是一个挑战。Cu 基双金属硫化物在光催化体系中的应用主要受到以下几个方面的限制：（1）易发生光腐蚀；（2）光生载流子分离效率低；（3）可见光的利用与氧化还原能力相矛盾^[57]。为提高 Cu 基双金属硫化物的光催化性能，改善光催化过程稳定性，研究者们提出了多种优化策略：

（1）元素掺杂

通过引入其他元素，能够显著调控半导体物质的能带分布，从而改变电子的运动特性，在半导体改性中得到广泛的应用。目前，金属掺杂的双金属硫化物，如 Ca 掺杂的 ZnIn_2S_4 ^[58]、Cu 掺杂的 CdIn_2S_4 ^[59]和 Mn 掺杂的 ZnIn_2S_4 ^[60]等，主要应用于光催化水分解产氢。由于光催化 CO_2 还原兴起相对较晚，该领域的应用相对少见。

由于块体材料的元素掺杂会导致载流子复合率提升，因此具有二维纳米片结构的半导体材料成为最受欢迎和最合适的掺杂对象。Wang^[61]等人在水热过程中添加 NaH_2PO_4 前驱体，设计了一种 P 掺杂的 ZnIn_2S_4 ，改变了 ZnIn_2S_4 原有的晶体结构和局部元素配位。鉴于此，引入 P 调整了 ZnIn_2S_4 的能带，从而提高了催

化反应效率，其机理如图 1-9（a）所示。P-ZnIn₂S₄ 因其自身更低的电子-空穴复合率表现出优于微球 ZnIn₂S₄ 的性能，每 30 min 产生 18 μmol 的 CO。在另一项工作中，晶格氧掺杂的 ZnIn₂S₄ 显示出的 CO 产率达 1680 μmol·h⁻¹·g⁻¹，是纯 ZnIn₂S₄ 的 7 倍，其机理如图 1-9（b）所示^[62]。理论计算和实验结果均证实，O 原子与金属间的化学键合直接诱导了带隙整体上移，能带结构的优化调整协同二维材料特有的量子限域效应，显著提升了催化活性。元素掺杂作为能级工程的核心策略，其电子轨道杂化特性有效抑制了催化反应中光生电子-空穴对的复合过程，为解决载流子迁移效率低这一关键问题开辟了新途径。

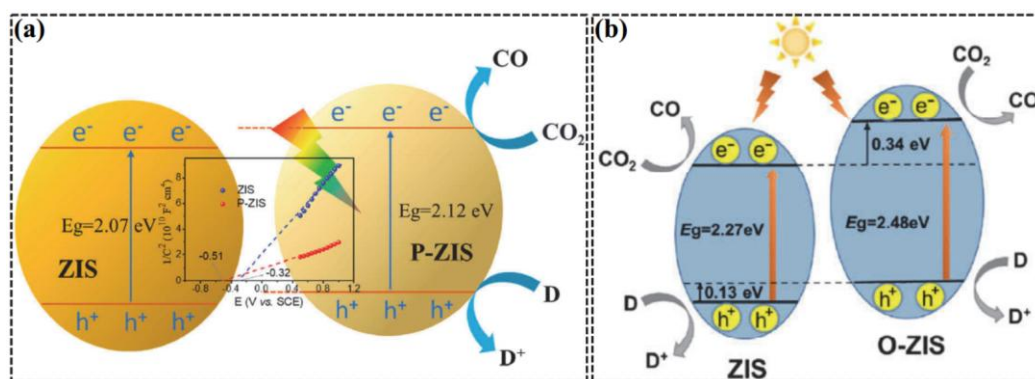


图 1-9 （a）磷掺杂的 ZnIn₂S₄（P-ZIS）光催化 CO₂ 还原的机理示意图^[61]，（b）可见光下氧掺杂的 ZnIn₂S₄（O-ZIS）光催化 CO₂ 还原的机理示意图^[62]

（2）助催化剂负载

助催化剂负载策略是通过构建肖特基势垒来有效促进电子转移的理想手段。理想的助催化剂包括金属元素^[63]、碳材料^[64]和金属氧化/硫化物^[65]。助催化剂的主要作用机理如图 1-10 所示。首先，在光的驱动下，光生电子从主催化剂的 VB 迁移到 CB。基于费米能级理论分析，光生电子的定向迁移受助催化剂与主催化剂能级匹配特性调控，当助催化剂的费米能级相较于主催化剂的 CB 底呈现更正电位时，该能级偏移形成的内建电场为电荷分离构建有效驱动源。在 CO₂ 还原反应体系中，助催化剂表面介导的电子快速传递过程直接关联碳基产物的生成效率，其本质在于通过调控电荷转移动力学参数缩短反应路径。机理研究表明，这类材料除作为电子传输介质外，更通过降低界面阻抗、重构活性位点电子结构等协同效应提升体系整体催化活性。

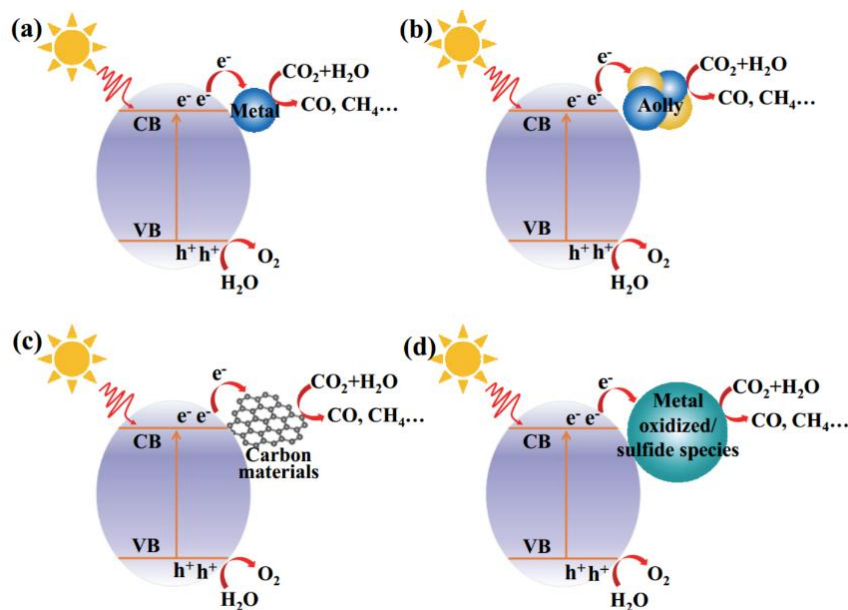


图 1-10 不同类型助催化剂的作用机理：（a）金属，（b）合金，（c）碳材料和（d）金属氧化/硫化物^[66]

到目前为止,该策略在促进双金属硫化物 CO_2 还原中的应用还不是很广泛。Hu^[67]等设计了一种 $\text{CuInS}_2/\text{C}/\text{TiO}_2$ 分级串联异质结构,如图 1-11 所示,诠释了助催化剂在催化过程中的重要作用,原位表征与 DFT 模拟表明,C 量子点不仅作为助催化剂,而且作为 TiO_2 和 CuInS_2 之间的桥梁,进一步促进光生电子空穴对的有效分离与富集,同时有效避免其复合。最佳 $\text{CuInS}_2/\text{C}/\text{TiO}_2$ 的 CO_2 还原性能高达 $7.73 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 约为 TiO_2/C 的 3.16 倍。

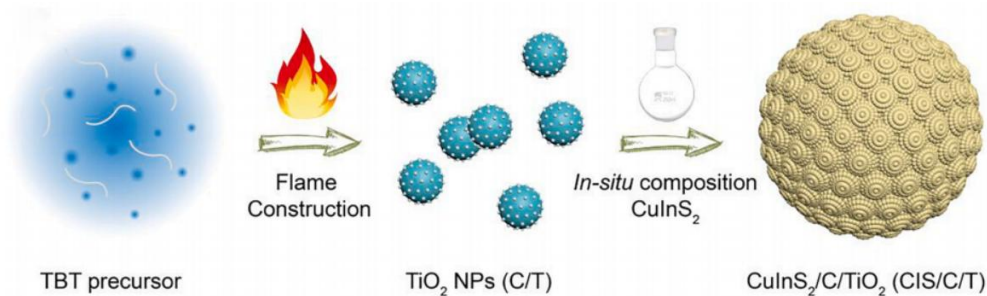


图 1-11 $\text{CuInS}_2/\text{C}/\text{TiO}_2$ 分级串联异质结构材料制备过程示意图^[67]

（3）缺陷工程

由于 CO_2 分子中 $\text{C}=\text{O}$ 的解离能较高,导致 CO_2 还原反应具有较高的反应能垒,这一问题已经被证实可以通过有效调节催化剂的微观结构,优化催化剂与 CO_2 分子的结合方式来解决。缺陷工程是调控催化剂分子结构最有效的手段之一,该技术也被应用于双金属硫化物中,以提高光催化 CO_2 还原的性能,主要包括金

属空位和非金属 S 空位。空位机制在催化剂改性应用中已有几十年的历史，在空位的形成机理和定性分析方面取得了显著的成果^[68]，但寻找合适的空位浓度定量分析方法相对困难。Xie^[69]等人在 2017 年取得了突破性进展，为光催化 CO_2 还原领域的缺陷研究提供了新思路。其采用水热法合成单晶层 ZnIn_2S_4 ，改变水热反应温度后在其表面引入 Zn 空位 (V_{Zn})。球差电子显微镜和电子顺磁共振(EPR)光谱验证了 V_{Zn} 的成功引入。富含 V_{Zn} 的单晶层 ZnIn_2S_4 表现出更高的稳定性和活性。此外，通过比较超快瞬态吸收 (TA) 光谱中的载流子寿命揭示了光催化性能的提升机制。双金属硫化物中空位的产生导致电荷重新排列。周边配位未达饱和状态的 S 原子，其电子密度提升，有利于电子在空位部位积聚，因此与金属活性位点相比，空位由于其较强的捕获电子的能力而成为更有效的催化反应活性位点。

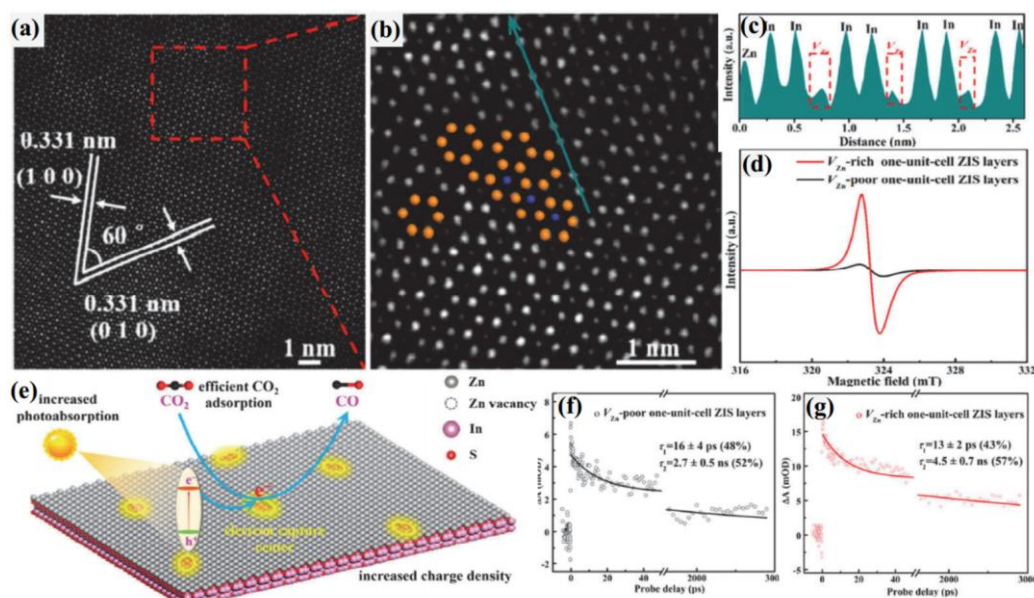


图 1-12 (a-b) 富含 V_{Zn} 的单晶胞 ZnIn_2S_4 的 HAADF-STEM 图像，(c) 对应于 (b) 中深青色箭头的强度分布，(d) 富含 V_{Zn} 的单晶胞 ZIS 和缺乏 V_{Zn} 的单晶胞 ZIS 的 EPR 光谱，(e) 富含 V_{Zn} 的单晶胞 ZIS 层表面光催化 CO_2 还原反应过程示意图，(f) 无 V_{Zn} 的单晶胞 ZIS 和 (g) 富含 V_{Zn} 的单晶胞 ZIS 的超快 TA 光谱^[69]

(4) 异质构建

双金属硫化物光催化 CO_2 还原中，光生载流子易复合的问题亟待解决。复合材料制备策略是应用最为广泛的方法，可以充分发挥两种组分的优势^[70]。此外，两种组分相互结合所形成的接触界面以及电位梯度，对提升活性具有积极作用。

尤为关键的是, 这些独具特色结构的存在, 彰显出了广阔的发展空间与宽泛的调节范围。目前, 与双金属硫化物进行复合的主要有金属氧化物^[71]、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[72]和 MOF 材料^[73]等。两相之间的复合形式多为异质结, 保证与另一半导体紧密结合。异质结的类型主要有 I 型、II 型、Z 型、S 型和肖特基结, 其结构如图 1-13 所示。

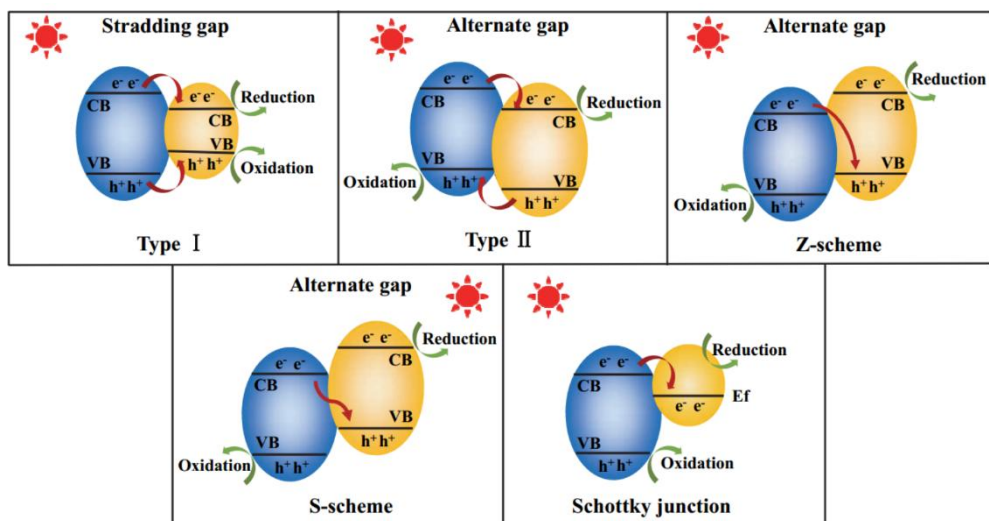


图 1-13 I 型、II 型、Z 型、S 型和肖特基结异质结的示意图^[66]

异质结的优化构筑需要同时满足能带匹配与晶格匹配两个关键条件, 通过调控异质界面来优化载流子传输行为, 是增强催化剂活性的关键策略。Xu^[74]等人通过静电纺丝法制备出新型 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 纳米纤维, 理论计算证实了材料中 Z 型异质结的成功构建, 如图 1-14 所示。这种异质结能显著促进光激发下的电荷分离和迁移。材料比表面积的大幅增大、光吸收的增强以及 TiO_2 与 CuInS_2 间形成的异质结结构, 让纳米纤维在光照条件下展现出极高的光催化还原活性, 提升了 CO_2 还原的碳氢化合物产量。

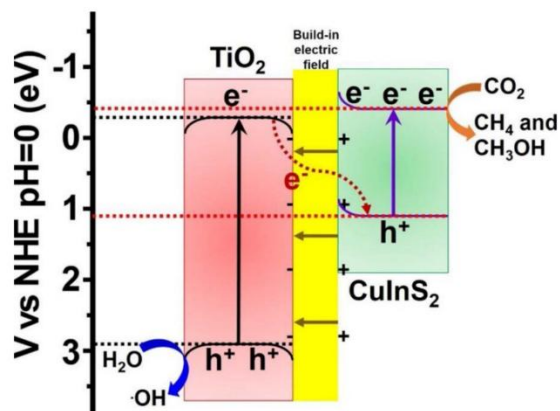


图 1-14 模拟太阳光照射下 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 复合材料中电荷转移和分离示意图^[74]

1.4 CuIn₅S₈ 基光催化材料

三元硫族半导体，特别是I-III-IV族，由于其多用途的光学和电学特性，已成为光电器件中一类非常优秀的吸光材料^[75]。通常，I-III-IV族化合物可以表示为通式：I-III_{2n+1}-IV_{3n+2}，而I-III-IV₂和I-III₅-IV₈是最常见的两种形式。其中，Cu-In-S因具备合适的带隙、良好的光稳定性和强的抗辐射能力而被广泛研究，被认为是光化学和光电化学应用中有前途的候选者^[76]。

1.4.1 CuInS₂ 和 CuIn₅S₈ 的基本性质

CuInS₂ 作为I-III-IV₂三元体系中的一员，具有三种多晶形态，包括黄铜矿、立方闪锌矿和六方纤锌矿结构。研究表明，当温度低于 1253 K 时，黄铜矿型 CuInS₂ 晶相更易形成；与之相比，其他两种晶相则是在高温条件下通过黄铜矿相发生相变所产生的高能亚稳态结构。在黄铜矿 CuInS₂ 结构中，Cu 和 In 原子在铜和铁晶格的等效位置有序排列，而其他两相 CuInS₂ 中的 Cu 和 In 原子则随机排列在闪锌矿和纤锌矿中的 Zn 晶格位置（图 1-15（a、b））^[77-79]。由于窄带隙（~1.5 eV）和良好的光吸收，CuInS₂ 被认为是一种极具潜力和可持续发展的光催化剂，可用于 CO₂ 还原等领域^[80]。

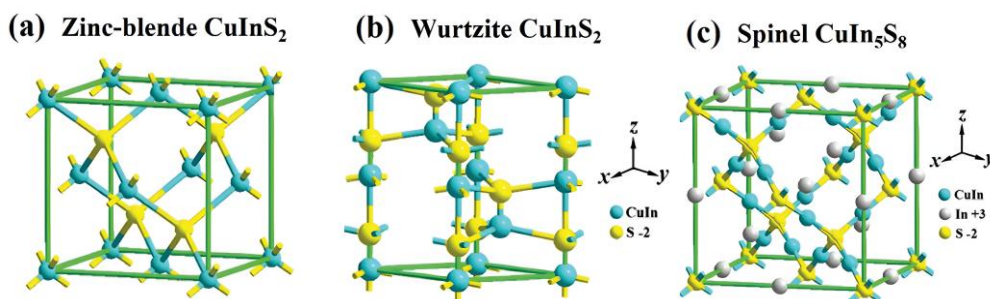


图 1-15 (a) 闪锌矿 CuInS₂，(b) 纤锌矿 CuInS₂ 和 (c) 尖晶石 CuIn₅S₈ 的晶体结构^[81]

作为另外一种重要I-III₅-IV₈系纳米材料，CuIn₅S₈是一种富 In 化合物，为典型的直接跃迁 n 型半导体，具有与 CuInS₂ 相似的带隙（~1.5 eV），其晶体结构如图 1-15（c）所示^[82]。基于其特有的物性特征，CuIn₅S₈在半导体器件、光电器件领域展现出潜在应用价值，诸如光伏太阳能电池、光化学电池、发光二极管以及非线性光学器件等方面^[83]。CuIn₅S₈具有相对较窄的带隙，而光催化 CO₂ 还原过程的反应机制极为复杂，通常反应产物不是唯一的，因此其能带位置变得极为重要。材料的能带结构可以用自身的态密度来解释。CuIn₅S₈ 的 VB 主要是由 Cu

的态密度决定，而其 CB 中，In 与 S 的态密度共同产生影响^[84]。

1.4.2 CuIn₅S₈ 基复合材料

目前几乎所有报道的 CuIn₅S₈ 的合成方法都主要集中在薄膜样品上，如热蒸发法^[85]、沉积法^[86]、改进 Bridgman 法^[87]等，关于 CuIn₅S₈ 纳米材料制备的文献报道很少。因此，n 型 CuIn₅S₈ 纳米晶体的合成仍然是一个很大的挑战。

Li^[88]等人构建原子级厚度双金属活性位点模型为 CO₂ 光催化还原选择性调控提供了新途径。稳定 M-C-O-M 中间体构型直接决定了催化体系性能表现（图 1-16）。理论计算揭示 S 空位诱导邻近 Cu-In 低配位原子对发生电荷密度重排，在空间层面形成明显的局域电荷富集区域。材料表征结果表明，S 空位使材料可见光吸收红移，同时促进光生载流子分离效率提升。含 S 空位的 CuIn₅S₈ 可见光驱动 CO₂ 还原为 CH₄ 的产物选择性接近 100%，还原速率为 8.7 μmol·h⁻¹·g⁻¹。该研究证实，在原子级薄层结构中构建双金属活性中心能够调控光催化反应路径，显著提升 CO₂ 光催化还原的选择性与效率。

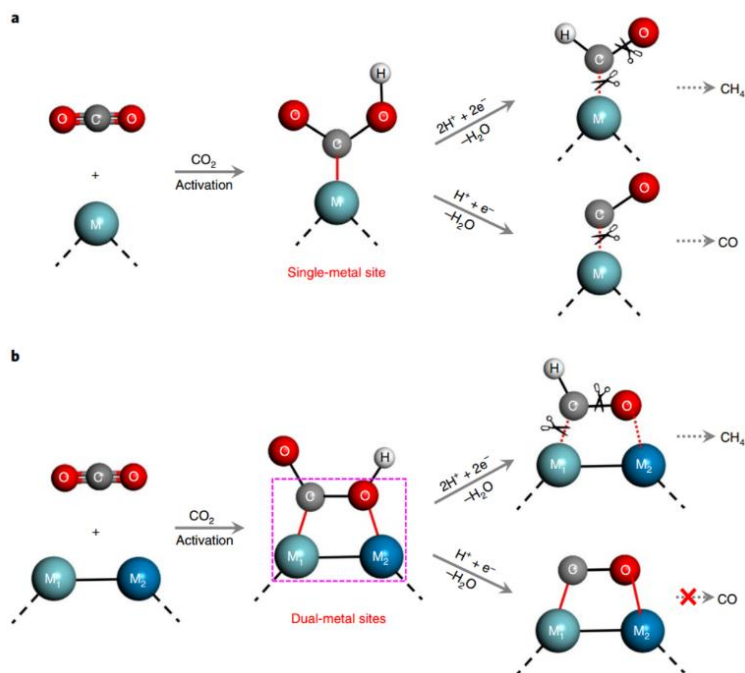


图 1-16 (a) 单金属和 (b) 双金属位点光催化 CO₂ 还原成燃料的示意图^[88]

纯 CuIn₅S₈ 纳米晶体目前仍存在载流子复合率高、制备工艺复杂以及光腐蚀等问题。但 CuIn₅S₈ 自身具有宽光谱吸收、高载流子迁移率、环境友好以及能带结构可调等特性使得其可以与其他材料之间形成异质结结构，进一步探索其在各个领域里的应用。Chen^[89]等人设计了一种具有 S 空位 CuIn₅S₈@MoSe₂ 空心结构

的新型光催化剂（图 1-17）。MoSe₂ 的层间膨胀效应显著增强了其对反应中间体的吸附能力，其独特的中空结构不仅优化了光能利用效率，同时促进了电子-空穴对的分离效率。因此，限制在 MoSe₂ 中具有层间膨胀中空异质结构的 CuIn₅S₈ 表现出超强的光催化 CO₂ 还原性能。光反应 8 h 后，含有 S 空位的 CuIn₅S₈@MoSe₂ 样品的 CO 和 CH₄ 的产量分别为 30.4 和 14.7 μmol·g⁻¹。最后利用原位 FTIR 对其催化机理进行了详细的研究。

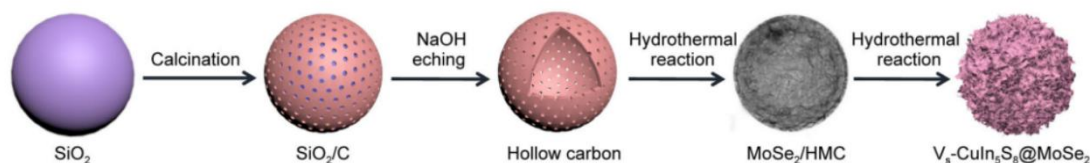


图 1-17 含 S 空位的 CuIn₅S₈@MoSe₂ 复合材料的组成示意图^[89]

Liu^[90]等人开发了一种新型吸附剂，用于高效去除燃煤烟气中的 Hg⁰。该吸附剂由 CuIn₅S₈ 和 g-C₃N₄ 组成，其多个活性硫位点结合在 g-C₃N₄ 中，如图 1-18 所示。得到的 CuIn₅S₈/g-C₃N₄ 复合材料在 80℃ 和 120℃ 下的吸附效率均达到 99% 以上。即使连续吸附 10 h 以上，吸附效率仍保持在 89% 左右。在 160℃ 和 200℃ 的高温下，效率分别为 97.56% 和 89.11%。重要的是，烟气中 SO₂ 和 NO 对复合材料吸附 Hg⁰ 效率的抑制作用很小，其在吸附平衡时的吸附量为 15.088 mg/g，是商用活性炭吸附剂的 14.2 倍。利用密度泛函理论（DFT）研究了 In-S-Hg 六配位八面体结构在 CuIn₅S₈（0 0 1）表面的吸附机理，揭示了其结构稳定性。

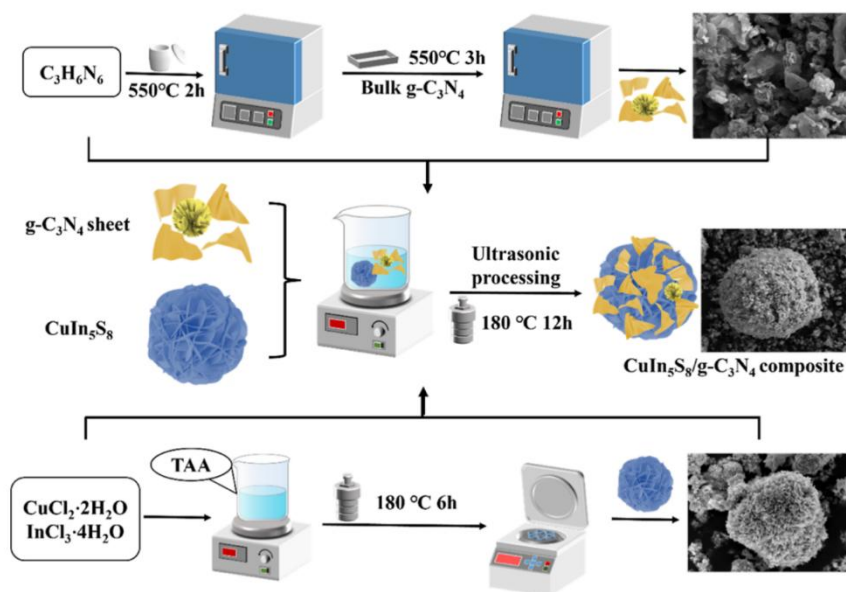


图 1-18 CuIn₅S₈/g-C₃N₄ 复合材料的合成示意图^[90]

1.5 论文研究意义及研究内容

随着 CO_2 气体排放所导致的环境问题与能源问题不断加深, 人们发现仅通过减少 CO_2 排放无法解决根本问题。故而, 研究者将目光转向将 CO_2 转化为可再生能源。他们发现通过光催化作用将 CO_2 转化为高附加值化工产品及能源, 是借助太阳能实现可持续发展的创新途径。近年来, 在催化剂开发、工艺优化和机理探索等方面取得了许多高效的进展, 但光催化 CO_2 还原技术仍远未得到实际应用, 主要原因是其活性和选择性不具有竞争性。因此, 获得效率高、选择性好、稳定性好、成本低、环境友好的催化剂成为了目前最主要的问题。 CuIn_5S_8 由于其自身合适的导带位置以及无毒性等特点, 在光催化 CO_2 还原领域具有极大的潜力。但其自身依旧存在光腐蚀、光生电子/空穴易复合等缺点。缺陷工程和异质结工程因具有可以改善光吸收范围、促进光催化剂的界面分离、提高结构稳定性等特点被广泛关注。因此, 通过引入其他材料或者空位进而设计出具有合适尺寸、性能优异的 CuIn_5S_8 基复合材料, 进而提升光催化效率。本文的研究内容如下:

(1) 利用水热法制备纳米片结构的 CuIn_5S_8 , 并通过 H_2O_2 溶液对 CuIn_5S_8 进行处理, 得到合适浓度 S 空位的 $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ 。通过 XRD、SEM 和 TEM 等形貌表征对纯 CuIn_5S_8 以及 $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ 进行研究。通过对不同还原时间的 $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ 进行光催化 CO_2 还原性能测试, 寻求合适还原时间的 $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ 。最后阐述中 CuIn_5S_8 载流子分离机理, 推测缺陷工程对于 $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ 的影响。

(2) 利用模板法在 Cu_2O 立方体上原位硫化刻蚀生成 Cu_{2-x}S 空心立方体。然后通过水热反应制备 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料。探究改变 Cu_{2-x}S 的添加量, 调控生成不同比例的复合材料。首先通过各项表征探究 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料的基本结构, 然后对 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料进行光催化 CO_2 还原测试, 比较复合材料的性能差异。最后通过光电化学的手段阐述 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料中的电荷传输机理。

(3) 利用溶剂热法合成 MoO_{3-x} 纳米棒, 再通过水热反应合成 $\text{MoO}_{3-x}\text{@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料。探究不同比例的 MoO_{3-x} 对于 $\text{MoO}_{3-x}\text{@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合结构的光催化性能影响。通过不同的形貌表征、光催化 CO_2 还原性能测试以及光电化学分析比较 CuIn_5S_8 、 MoO_{3-x} 和 $\text{MoO}_{3-x}\text{@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料, 进而进一步阐述 $\text{MoO}_{3-x}\text{@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料内部的电荷传输机理。

第 2 章 实验材料及表征测试方法

2.1 实验材料和设备

2.1.1 实验试剂

实验中使用的试剂及药品如表 2-1 所示。

表 2-1 实验试剂及药品

药品名称	纯度	生产厂家
超纯水 (H_2O)	18.25 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$	自制
四水合氯化铟 ($\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	99.9%	阿拉丁
二水合氯化铜 ($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	AR	麦克林
五水合硫酸铜 ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	AR	阿拉丁
过氧化氢 (H_2O_2)	AR	沪试
九水合硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	99.9%	阿拉丁
柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$)	98%	阿拉丁
氢氧化钠 (NaOH)	97%	麦克林
抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)	AR	阿拉丁
硫代乙酰胺 (TAA)	98%	阿拉丁
盐酸 (HCl)	AR	沪试
甲醇 (CH_3OH)	AR	阿拉丁
硝酸 (HNO_3)	GR	沪试
无水硫酸钠 (Na_2SO_4)	AR	阿拉丁
无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	AR	麦克林
丙酮 (CH_3COCH_3)	AR	国药
四水合钼酸铵 ($\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	99.9%	阿拉丁

2.1.2 实验仪器及设备

实验中使用的仪器设备及其型号如表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器及设备型号

仪器名称	仪器型号	生产厂家
去离子水机	VE-10CH-A	深圳市宏森环保科技有限公司
磁力搅拌器	ZGCJ-3	上海梓桂仪器有限公司
烘箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
氙灯光源	PLS-XSE300E	北京泊菲莱科技有限公司
电化学工作站	CHI-760E	上海辰华仪器有限公司
X 射线衍射仪 (XRD)	D8	德国 Bruker 公司
扫描电子显微镜 (SEM)	Su-8600	日本日立公司
X 射线光电子能谱 (XPS)	K-Alpha	赛默飞世尔科技公司
紫外可见分光光度计 (UV-vis)	UV-2700i	日本岛津公司
比表面积和孔径分析 (BET)	ASAP2020	美国麦克仪器公司
气相色谱仪	GC9790 II	浙江福立分析仪器 股份有限公司
全玻璃自动在线微量气体 分析系统	Labsolar-6A	北京泊菲莱科技有限公司

2.2 样品表征方法

- (1) XRD 对样品进行物相分析, 铜靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), 扫描范围为 $5\sim 80^\circ$, 步进角 0.02° , 管电压为 40 KV, 管电流为 40 mA;
- (2) SEM 对样品进行微观形貌分析, 其中场发射电子束加速电压参数为 5 KV, 电流参数为 $10 \mu\text{A}$;
- (3) TEM 进一步测试样品的微观形貌以及晶格间距, 同时对样品进行 Mapping 测试, 分析样品表面元素分布;
- (4) EPR 对样品表面产生的缺陷空位进行分析;
- (5) 用 XPS 对样品进行化学元素以及其价态分析, 同时测试各组分的价带

谱以确定价带位置，其中激发 X-射线的光源为 Al K α 射线；

- (6) 用 UV-vis 对样品在 200-800 nm 的吸光度进行分析，同时通过 Kubelka-Munk 方程计算样品的带隙；
- (7) 用 BET 对样品的表面进行吸附性能研究，在 120℃下对样品进行 8h 的脱气处理，在-196℃的温度下测试样品对 N₂ 的吸附-脱附等温曲线，以得到材料的比表面积和孔径分布；
- (8) 用 PL 对样品在 330 nm 处测试发光性质，以确定样品载流子与空穴的高效分离。

2.3 光催化 CO₂ 还原性能测试

光催化 CO₂ 还原反应过程在处于气-固相下进行。通常，将 20 mg 样品均匀分散在面积为 8 cm² 的石英滤膜上。将 0.4 mL 去离子水注入反应体系。以高纯 CO₂ 作为载气，将反应体系里的压力充至 80 KPa 左右，容器外接循环水，使得反应温度保持在 5℃，自制反应器下固定磁性搅拌器，反应过程中进行磁力搅拌使气体在整个密闭装置内充分混合。反应前在 CO₂/H₂O 气氛中平衡一段时间。光照过程中气相色谱每隔 1 h 分析一次。最后将气相色谱仪中的数据与标准曲线进行对比，即可获得还原产物中的气体的种类和产量。

2.4 光催化 CO₂ 还原产物选择性计算

光催化 CO₂ 还原反应过程中，因反应所需电子数量差异，导致生成多种不同类型的产物。因此光催化 CO₂ 还原反应中不同产率的计算方法与反应过程中转移的电子数息息相关。整理出了光催化 CO₂ 还原反应中不同产物及其对应转移电子数，如表 2-3 所示。

表 2-3 光催化 CO₂ 还原为各种产物及相应电极反应式

产物	转移电子数	电极反应式
CO	2	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
CH ₄	8	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
HCOOH	2	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$
CH ₃ OH	6	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

HCHO	4	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$
H_2	2	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
C_2H_4	12	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
C_2H_6	14	$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$
CH_3COOH	8	$2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$

为了评价光催化 CO_2 还原反应涉及的活性，采用以下方程进行计算：

(1) 目标产物反应速率 ($R_{\text{产物}}$)：计算单位时间内，单位质量催化剂产生的目标产物的物质的量。利用公式 2-1 计算样品的 $R_{\text{产物}}$ 值：

$$R_{\text{产物}} = \frac{n_{\text{产物}}}{mt} = \frac{V_{\text{产物}}}{V_m mt} \quad (2-1)$$

式中 $R_{\text{产物}}$ 为目标产物的反应速率，单位为 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ； $n_{\text{产物}}$ 为所获得产物的物质的量，单位为 μmol ； $V_{\text{产物}}$ 为所获得的产物的体积，单位为 μL ； V_m 为标准状况下气体的体积，为 $22.4 \mu\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ ； m 为催化剂样品的质量，单位为 g ； t 为光催化 CO_2 还原反应时间，单位为 h 。

(2) 产物选择性 ($S_{\text{产物}}$)：计算目标产物的量占产物总量的百分比。利用公式 2-2 计算样品的 $S_{\text{产物}}$ 值：

$$S_{\text{产物}1} = \frac{R_{\text{产物}1}}{R_{\text{产物}}} = \frac{R_{\text{产物}1}}{R_{\text{产物}1} + R_{\text{产物}2} + R_{\text{产物}3} + \dots} \times 100\% \quad (2-2)$$

式中 $R_{\text{产物}1}$ 为产物 1 的反应速率，单位为 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ； $R_{\text{产物}}$ 为参与反应的所有产物的反应速率，单位为 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 电子选择性 ($E_{\text{产物}}$)：计算目标产物的量占产物总量的百分比。利用公式 2-3 计算样品的 $E_{\text{产物}}$ 值：

$$E_{\text{产物}1} = \frac{R_{\text{产物}1} K_1}{R_{\text{电子}}} = \frac{R_{\text{产物}1} K_1}{R_{\text{产物}1} K_1 + R_{\text{产物}2} K_2 + R_{\text{产物}3} K_3 + \dots} \times 100\% \quad (2-3)$$

式中 $R_{\text{产物}1}$ 为产物 1 的反应速率，单位为 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ； $R_{\text{电子}}$ 为参与反应的有效光生电子消耗速率，单位为 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ； K_1 、 K_2 、 K_3 为不同产物对应的转移电子数，参见表 2-3。

第 3 章 $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ 的制备及其光催化 CO_2 还原性能研究

3.1 引言

进入 21 世纪以来,工业化进程的持续深入使得化石能源的过度开发利用,尤其是煤炭、石油这类传统能源的大规模耗用,造成了全球范围内 CO_2 排放量的急剧上升,进而引发了一系列环境问题。因此,充分利用环保可替代能源来处理排放的 CO_2 具有十分重要的意义。通过光催化将 CO_2 还原被认为是解决能源短缺和 CO_2 过量排放问题最有效的策略之一^[91]。但是,由于 C=O 双键的断裂能很高 ($\sim 750 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),光催化 CO_2 还原反应效率不高,距离实际应用还很遥远。因此,研制具备高稳定性、高效能且经济实惠的可见光响应光催化剂,是实现绿色可持续发展目标的关键所在。最近,二维 (2D) 半导体材料,如 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[92]、 ZnIn_2S_4 ^[93]、 CuIn_5S_8 ^[88]等,凭借优异的载流子分离效率以及充足的表面活性中心,为光催化 CO_2 还原材料的设计提供了新的思路^[94]。在众多的光催化剂中, CuIn_5S_8 凭借特殊的电子能带构型、可见光谱响应等属性引发广泛研究兴趣^[90]。然而,该体系在光催化实际应用中面临两大关键难题:光生载流子寿命过短导致能量损耗加剧;晶体结构在持续光照下易发生不可逆破坏^[95]。上述缺陷造成光催化反应动力学迟滞,极大限制了其大规模产业化进程,设计兼顾稳定性与活性的新型改性方案成为突破现有技术壁垒的核心路径。

根据已有的报道,半导体光催化材料中晶格缺陷的存在对光子吸收效率及光生载流子输运特性具有显著调控作用,通过缺陷工程的调节可有效捕获光生电子,并显著降低光生电子空穴的复合率^[96]。例如, ZnS 中的 S 空位可以用来拓宽光吸收范围、减小带隙^[97]。极薄的 In_2O_3 纳米片里的氧空位能够捕捉光生电子,抑制光生载流子的复合,进而增强其光电化学产氢的活性^[98]。类似的现象也在含有空位的 BiOBr ^[99]、 ZnIn_2S_4 ^[100]、 NiCo_2S_4 ^[101]、 WO_3 ^[102]等材料中得到证实。因此,对半导体基光催化剂进行缺陷调控工程被认为是提高其光催化 CO_2 还原活性的有效策略^[69]。由于晶格中 S 的错位,在二维纳米片表面会形成大量带正电的 S 空

位^[103], 这些 S 空位不仅可以吸附水分子中的 O 原子进入 S 空位中发生裂解反应, 还可以促进可见光吸收并捕获电子^[104]。因此, 已有一些针对含有 S 空位的 CuIn_5S_8 在光催化 CO_2 方面的研究报道。例如, Liu^[105]等人通过一种简便的方法合成了富含 S 空位的 $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 光催化剂。其特定的空心纳米球结构可以使材料内部的光发生多次散射, 缩短电荷载流子的距离, 表现出优异的 CO_2 还原能力。Chen^[89]等设计了一种具有 S 缺陷的光催化剂 $\text{CuIn}_5\text{S}_8@\text{MoSe}_2$, 展现出了高效的光催化性能和稳定性。然而, 合成上述含有硫空位缺陷的 CuIn_5S_8 需要对制备的微纳米结构进行复杂的二次处理。因此, 需要寻求简便的方法来引入 S 空位, 无需复杂的二次处理, 同时确保更高的光催化 CO_2 还原能力。

基于上述问题的思考, 本章通过水热法合成了 CuIn_5S_8 纳米片, 并利用 H_2O_2 溶液对纳米片进行快速还原。由于 H_2O_2 浓度较低, 不会对纳米片结构造成破坏, 相较于目前主流的高温 Ar/H_2 气体还原法, 极大的降低了反应所需的成本。与纯 CuIn_5S_8 相比, $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ 呈现出更优异的光吸收特性、有效的电子-空穴对分离效果以及更高的产物选择性。这项作为 S 空位缺陷工程设计催化剂提供了新的思路, 以实现高效的太阳能化学能转换。

3.2 实验部分

3.2.1 CuIn_5S_8 纳米片的制备

通过水热法在 100 mL 反应釜中制备 CuIn_5S_8 纳米片材料。首先量取 50 mL 去离子水倒入烧杯中, 称量 34.1 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 117.3 mg $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到烧杯中剧烈搅拌 30 min。然后称量 120.2 mg $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 加入到混合溶液中搅拌 30 min。搅拌结束后将溶液倒入装有 Teflon 内衬的不锈钢反应釜中, 在 180°C 恒温条件下反应 360 min。待反应体系自然冷却至室温后取出样品, 用去离子水和乙醇分别离心洗涤三次, 最后置于 60°C 恒温干燥箱中处理 12 小时。

3.2.2 $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ 纳米片的制备

采用快速还原法在 CuIn_5S_8 (CIS) 纳米片上引入 S 空位, 制备 $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ (VCIS)。根据经典的操作^[106], 将烘干后的 CIS 样品浸入 0.1 M 的 H_2O_2 溶液中, 在 25°C 下反应 5 s、10 s、15 s, 分别标记为 VCIS-5、VCIS-10、VCIS-15。快速反应过后迅速用去离子水和乙醇离心洗涤多次, 并在 60°C 下烘干过夜。VCIS 材

料的合成过程如图 3-1 所示。

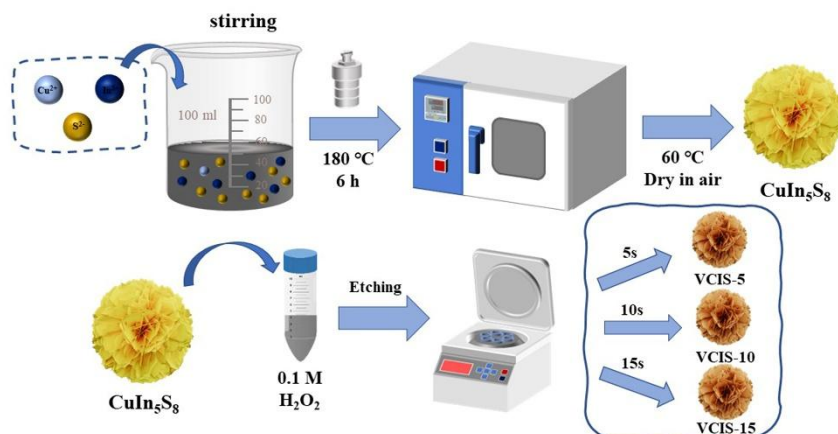


图 3-1 CIS 及 VCIS 制备工艺流程图

3.3 结果与讨论

3.3.1 CuIn_5S_8 和 $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ 纳米片的结构与形貌表征

为了确认样品的结晶度和物相等信息，测试了各粉末样品的 XRD，其结果如图 3-2 所示。图中展示出了各样品在 $10-80^\circ$ 内的 XRD 图谱，从图谱中可以清晰的观察到各样品的特征峰明显，证明在去离子水溶剂环境中进行水热反应生成的 CuIn_5S_8 纳米片结晶良好。 CuIn_5S_8 图谱中在 14.3° 、 23.5° 、 27.7° 、 33.5° 、 44.0° 、 48.1° 出现的衍射峰均与 CuIn_5S_8 标准 PDF 卡片 (JCPDS No.72-0956) 中 (111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面的衍射峰相对应，证明成功合成了 CuIn_5S_8 光催化剂^[90]。而不同时间处理的 VCIS 图谱与 CIS 图谱对比，可以观察到相似的衍射特征峰，反映了这些光催化剂具有相似的组成和结晶度。同时也证明了低浓度 H_2O_2 的快速还原并不会影响 CuIn_5S_8 的晶体结构^[106]。

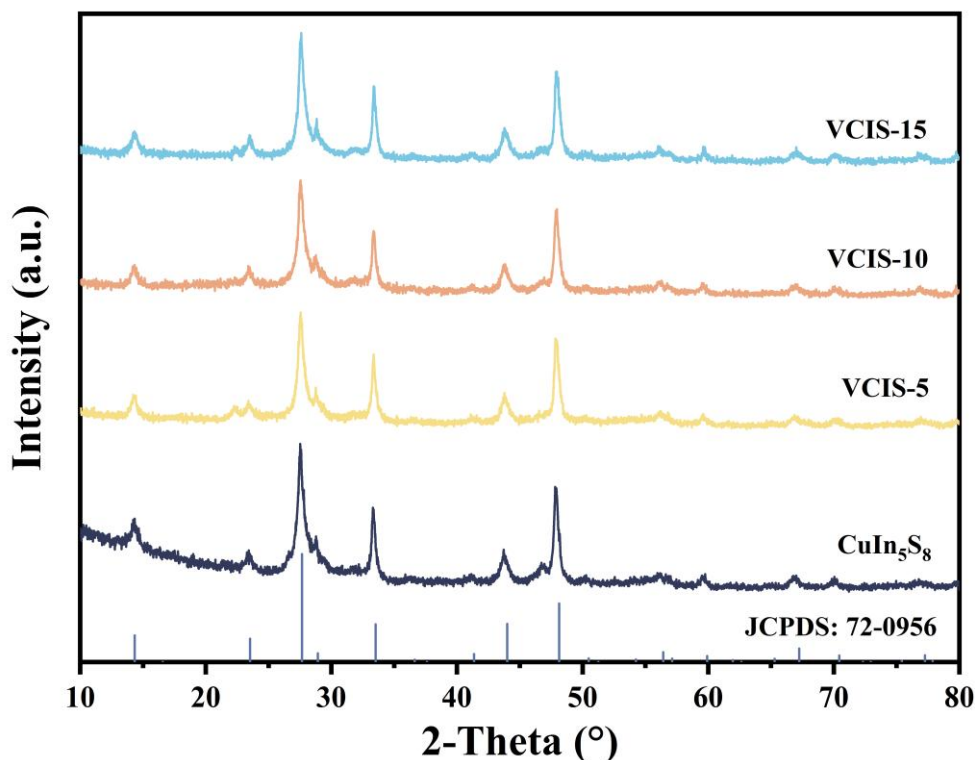


图 3-2 CIS 及不同处理时间下的 VCIS 的 X 射线衍射图

各样品的 SEM 图像如图 3-3 所示。在图 3-3 (a) 中可以观察到 CIS 呈纳米片状均匀分布。图 3-3 (b) 中显示纳米片的平均大小约为 100 nm，纳米片表面光滑，尺寸均一。通过 H₂O₂ 快速处理后的 CIS 依旧保持纳米片状结构，形貌并没有发生明显的变化，如图 3-3 (c-h) 所示。这一结果反应了低浓度的 H₂O₂ 并不会破坏 CIS 的基本形貌，与 XRD 相符。图 3-4 中采用 TEM 表征进一步观察 CIS 纳米片的微观结构。从图中可以观察到 CIS 纳米片呈薄片状，随机的堆叠在一起，与 SEM 中的信息一致。图 3-4 (c) 为 VCIS-10 样品的 HRTEM 图像，放大的图像中可以观察到均匀排布的晶格条纹，该晶格条纹的间距约为 0.32 nm，对应为 CIS 的 (3 1 1) 晶面，并且无其他晶格条纹，表明材料成功合成。为了获得 CIS 表面的元素分布信息，对 VCIS-10 拍摄了元素分布图。从图 3-4 (e-g) 中可以看出，Cu、In、S 元素均匀分散在 CIS 表面。TEM 与 Mapping 图像同样证明了 CIS 的合成。

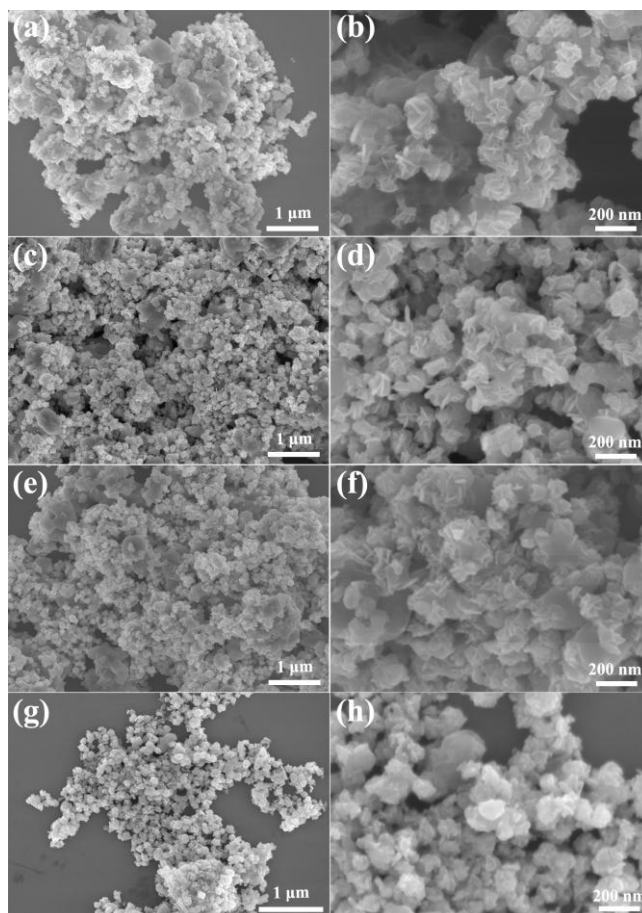


图 3-3 CIS 及不同处理时间 VCIS 的 SEM 图：(a-b) CIS，(c-d) VCIS-5，
(e-f) VCIS-10，(g-h) VCIS-15

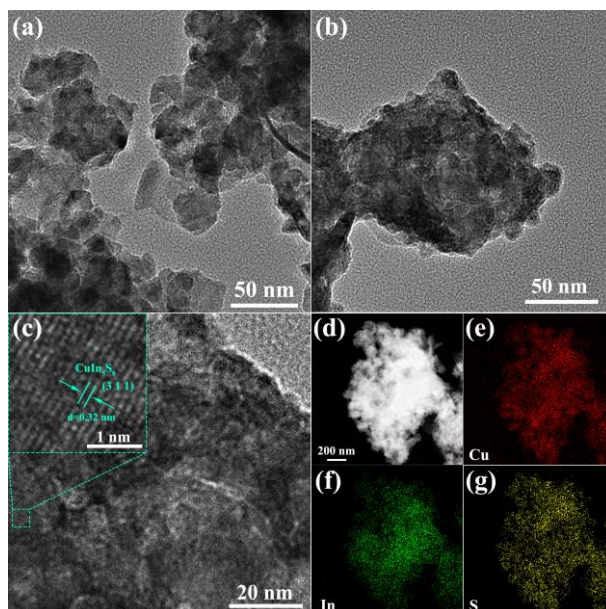


图 3-4 (a) CIS 的 TEM 图，(b) VCIS-10 的 TEM 图，
(c) HRTEM 图，(d-g) 元素分布图

通过 XPS 对 CIS 与 VCIS 中各元素的元素价态进一步分析。图 3-5 (a) 中

的 XPS 样品显示两个样品中均含有 C、Cu、In、S 元素。通过观察两个样品的 XPS 全谱可以发现,还原处理前后的 CIS 样品的组分并没有发生明显的变化,进一步说明低浓度的 H_2O_2 并不会破坏 CIS 的成分。在图 3-5 (b) 中可以观察到两个样品中 Cu 2p 均存在 2 个特征峰,位于结合能 951.7 和 931.8 eV 处的特征峰分别对应于 $\text{Cu}^+ 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu}^+ 2p_{1/2}$,证明 Cu 处于+1 价态。对于元素 In,在图 3-5 (c) 中可以观察到位于 452.3 和 444.7 eV 处的两个特征峰,分别对应于 $\text{In}^{3+} 3d_{5/2}$ 和 $\text{In}^{3+} 3d_{3/2}$ 。然而,通过对比图 3-5 (d) 中 CIS 与 VCIS-10 的 S 2p 特征峰结合能位置发现,VCIS-10 的 S 2p 峰发生了约 0.1 eV 的正位移,这一结果表明了 S 空位的引入^[89]。为了进一步证明 S 空位存在,在室温下对 CIS 和 VCIS-10 进行了 EPR 分析。如图 3-6 所示,EPR 检测到 CIS 在还原前存在一个信号峰,对应 g 值为 2.004,这表明了空位的存在。这说明了水热法制备的 CIS 制备过程中就已经在材料表面形成了部分缺陷。而在 H_2O_2 还原过后信号峰变强,说明在经过还原处理后,材料表面引入更多的 S 空位。这一结果与上述 XPS 数据结果十分吻合。空位结构的存在可以降低光生电子和光生空穴的复合速率,增加 CIS 的光吸收能力^[107]。

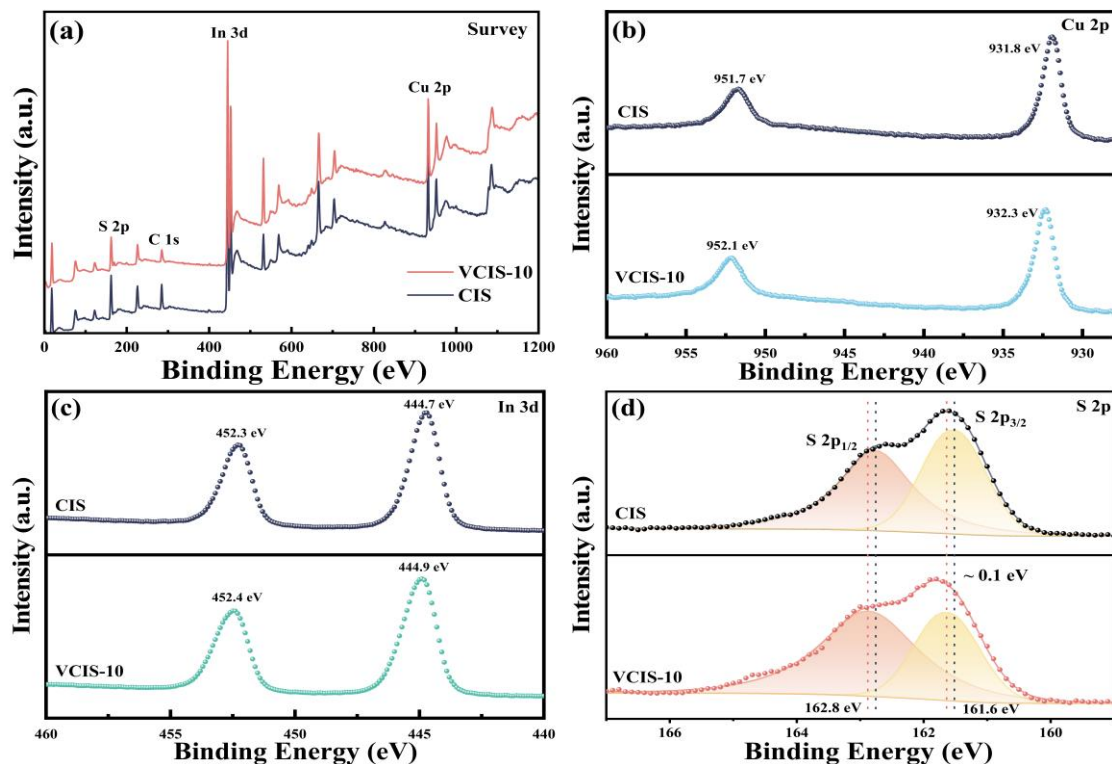


图 3-5 CIS 及 VCIS-10 的 XPS 光谱: (a) 全谱, (b) Cu 2p, (c) In 3d, (d) S 2p

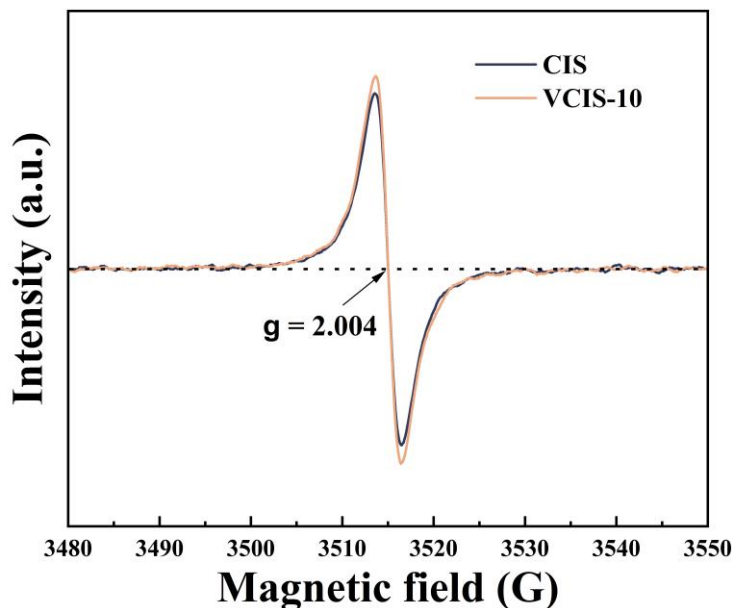


图 3-6 CIS 和 VCIS-10 的 EPR 图

采用紫外可见光谱法研究了 CIS 以及各 VCIS 光催化剂的光吸收能力变化 (图 3-7)。CIS 的 UV-vis 图表明其吸收边约为 600 nm, 带隙值为 1.83 eV。经 H_2O_2 还原后, VCIS 的吸光边发生红移, 吸光边从 600 nm 移动到 750 nm。通过对比图 3-7 (a) 各样品的曲线可以清晰的发现, VCIS 整体的光吸收能力得到改善, 且对 550-750 nm 波长范围的光利用率更高。经过 H_2O_2 溶液还原 10 s 后的 VCIS 的带隙变窄, 带隙值为 1.77 eV, 因此 VCIS 的光催化活性相较于 CIS 得到提升。

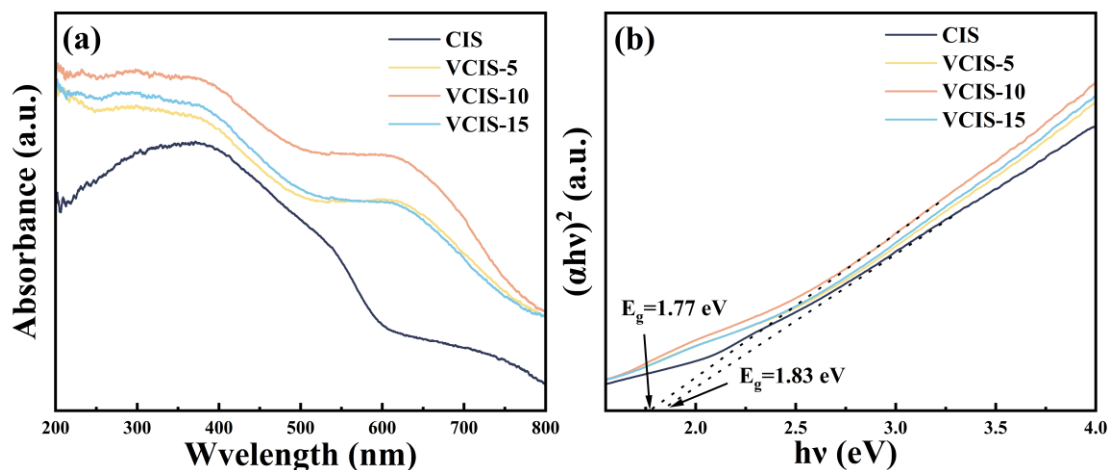


图 3-7 不同样品的 (a) UV-vis 光谱, (b) Kubelka-Munk 曲线

为分析材料在还原处理前后的孔隙特征, 采用 BET 测定其比表面积与孔隙结构参数。图 3-8 (a-b) 中显示样品具有典型的 IV 型特征, 并带有 H3 滞后线^[108]。

从图 3-8 (c-d) 中孔径分布图来看, 样品的孔径为 27.84 和 18.76 nm, 证实了中孔的存在。如表 3-1 所示, CIS 和 VCIS-10 的 BET 比表面积分别为 17.86 和 26.12 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着 H_2O_2 在 CIS 样品上还原, CuIn_5S_8 纳米片结构中引入了更多的缺陷, VCIS-10 材料的孔径尺寸减小, 进而比表面积得到提高。

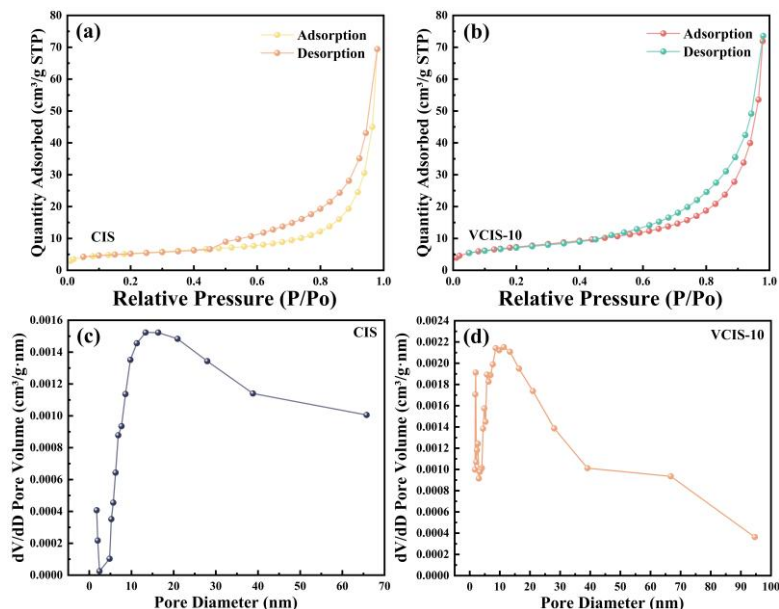


图 3-8 CIS 和 VCIS-10 的 (a-b) N_2 吸附和脱附曲线, (c-d) 孔径分布图

表 3-1 CIS 与 VCIS-10 样品表面参数的比较

样品	BET 比表面积 ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径 (nm)	孔体积 ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
CIS	17.86	27.84	0.106
VCIS-10	26.12	18.76	0.113

采用光致发光光谱 (PL) 对 CIS 材料合成前后的光电特性进行表征。实验发现材料受激发射特征光子能量与其载流子复合行为存在显著关联, 该现象本质来源于光生电子-空穴对的非辐射跃迁过程。定量测定光致发光强度为评估光生载流子复合效率提供了直接手段, 这对建立光催化剂活性评价体系具有关键意义。图 3-9 显示还原处理前后催化剂的 PL 光谱发射峰位于 400-700 nm, 该波长区间内的荧光信号强度变化直观揭示了光激发状态下材料内部发生的载流子重组率降低。经过 H_2O_2 还原后的 CIS 强度减弱, 表明 S 空位的引入增强了光生载流子的分离效率, 改善了光催化性能。

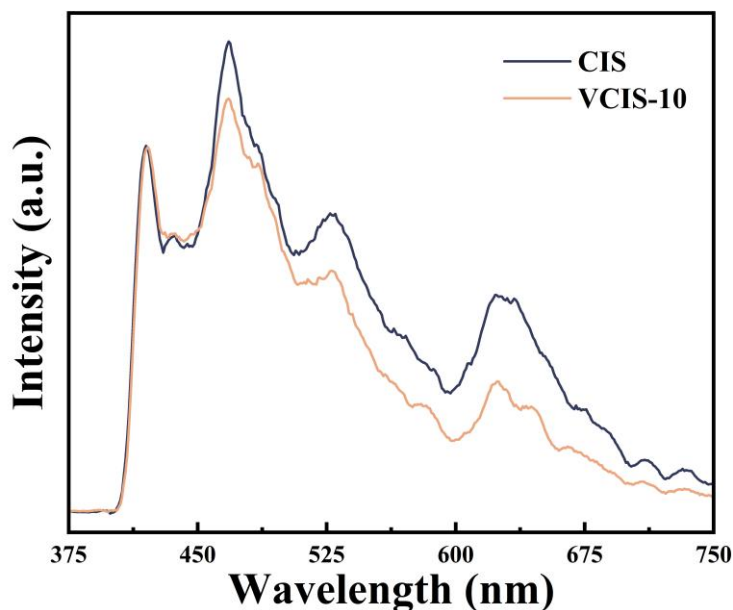
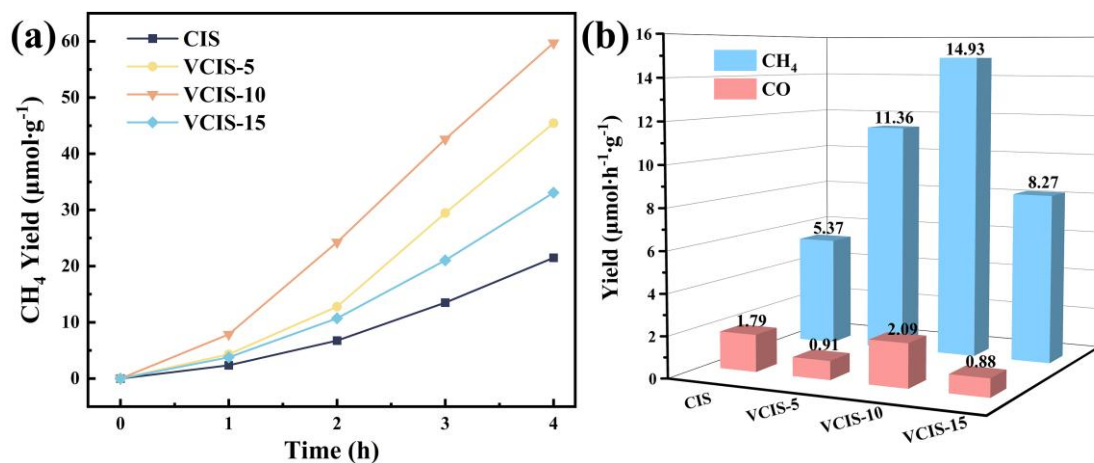


图 3-9 CIS 和 VCIS-10 的 PL 图

3.3.2 CuIn_5S_8 和 $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ 纳米片光催化 CO_2 还原性能表征

本节测试了使用水热法合成的 CIS 以及使用 H_2O_2 进行不同还原时间下获得的 VCIS 的光催化 CO_2 还原性能, 结果如图 3-10 所示。在图 3-10 (a) 中观察到, 经过 4 h 光照后, CIS 光催化 CO_2 还原的主要产物为 CH_4 , 经过计算可以得到 CH_4 的产量为 $21.48 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而进一步对比经过 H_2O_2 还原后获得的 VCIS 还原产物, 可以看出还原后 VCIS 的 CH_4 产量得到了提高。其中 VCIS-10 的 CH_4 产量最高, 经过计算 CH_4 的产量约为 $59.72 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 是 CIS 的 2.78 倍。随着还原时间的增加, 还原产物的产量呈现出先增加后减弱的趋势, 可能是因为还原时间过长导致 S 空位浓度过高, 导致反应活性位点降低。

图 3-10 (a) CIS、VCIS-5、VCIS-10 和 VCIS-15 的光催化 CO_2 性能测试中 CH_4 产率图,

(b) 各样品光催化 CO_2 性能测试中 CO 和 CH_4 平均产率图 (4 h)

对每个样品 4 h 后的产物平均产率进行了 3D 柱状图绘制,结果如图 3-10(b) 所示。从柱状图中可以直观地发现, CIS 和 VCIS 对 CH_4 表现出了高选择性和高催化活性。其中 CIS 的 CH_4 选择性为 75.1%, VCIS-10 的 CH_4 选择性则提高至 87.7%, 还原过后 CIS 表现出更强的光催化活性。这一结果表明 S 空位的富集可以有效改善光催化剂的 CO_2 催化活性, 并且缺陷态的调控可以有效的提升光催化还原产物的选择性。

3.3.3 Vs-CuIn₅S₈ 内部电荷转移机理研究

XPS 的价带光谱显示了 CIS 和 VCIS-10 的价带分别为 1.25 和 1.12 eV (图 3-11)。由上述 UV-vis 图, CIS 和 VCIS-10 的 E_g 值分别为 1.83 和 1.77 eV, 结合能带理论可知, CIS 和 VCIS-10 的导带位置分别为 -0.58 和 -0.65 eV。因此, 提出了 CIS 和 VCIS-10 光催化 CO_2 还原的内部载流子传输机制 (图 3-12)。当光照射到 CIS 上时, 光催化剂会激发 CIS 生成电子和空穴。通过 H_2O_2 对 CIS 进行缺陷态的引入, S 空位的产生有效的提高了硫化物的光催化 CO_2 还原活性。并且改变了 CIS 光催化剂的带隙, 带隙的缩小显著增强了材料对可见光谱的吸收性能, 同时优化了电子-空穴对的分离效果。此外, CIS 与吸附的 CO_2 所构成的 Cu-C-O-In 中间体改变了反应途径, 使得光催化 CO_2 还原产物向 CH_4 驱动^[88]。

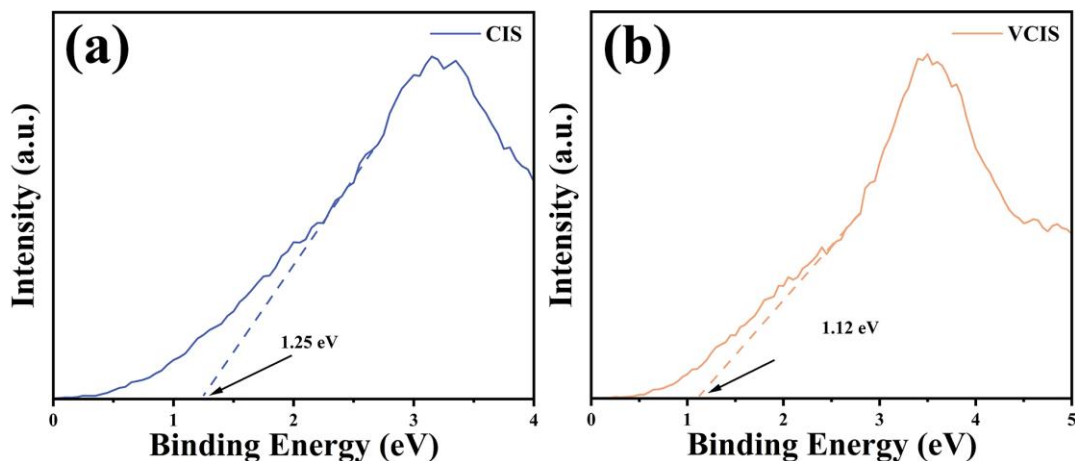


图 3-11 XPS-VB 曲线: (a) CIS, (b) VCIS-10

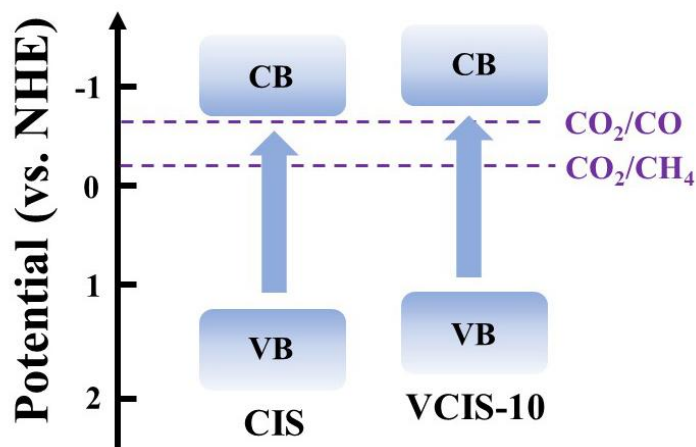


图 3-12 CIS 及 VCIS-10 样品内部电荷转移示意图

3.4 本章小结

本章中成功制备出 CuIn_5S_8 纳米片，并通过改变低浓度 H_2O_2 溶液还原 CIS 的时间获得了不同还原程度的 $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ 材料。对样品进行 XRD、SEM、TEM 测试分析，表明成功合成了结晶度高、结构稳定的 CIS。通过 XPS 和 EPR 测试可以了解到 H_2O_2 溶液还原可以成功引入 S 空位，从而进行缺陷工程的调控。通过材料表征发现，S 空位的调控可以有效的优化 CIS 的能带结构，增强材料在可见光波段的光捕获能力，提高了其光催化性能。经过 4 h 光照后，各样品均表现出优异的光催化活性。当 H_2O_2 还原时间为 10 s 时，表现出最高的光催化 CO_2 还原活性，提升 CH_4 的产物选择性至 87.72%， CH_4 生成速率约为 $59.72 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这项工作表明，合理设计具有 S 空位的双金属硫化物 CIS 纳米片可以有效地调节光催化 CO_2 还原的选择性和活性。为制备高选择性光催化剂提供了有效途径，为运用缺陷工程设计催化剂提供了新的思路。

第 4 章 CuS@CuIn₅S₈ 复合材料制备及其光催化 CO₂ 还原性能研究

4.1 引言

近几十年来,人类工业发展极其迅速导致了一系列环境问题,包括全球气温升高和资源匮乏。因此,提高环境质量对人类发展至关重要。近年来,光催化技术发展迅速,被认为是解决这一困境的有效方法^[109]。然而,在光催化领域,设计和开发光催化剂仍然是一个重大难题。金属硫化物是目前光催化剂中的重点研究热点,在许多光催化过程中得到了广泛的应用^[110]。CuIn₅S₈ 因其具有理想的禁带宽度引起了广泛关注^[111]。但由于其光生电荷分离效率低、还原能力差,单一的 CuIn₅S₈ 仍然限制了其在光催化中的应用^[88]。为了解决这一问题,通过开发部分氧化的 CuIn₅S₈ 纳米片光催化剂 (O-CuIn₅S₈), Du^[95] 等人提高了其在光催化过程中的催化活性,并促进聚对苯二甲酸乙二醇酯废弃物转化为增值化学品,同时生产氢燃料。

光催化反应的核心过程集中于材料表面,形貌调控成为提升催化性能的关键路径之一^[112]。中空纳米体系因其可设计的拓扑结构与动态可调组分展现出独特优势,组分可调、结构可变的中空纳米材料在光催化领域具有重要研究价值。这类结构通过其独特的内部光散射与反射机制,显著改善材料的光催化性能^[113]。而受限空间内较短的载流子扩散路径不仅提升迁移效率^[114],更容易从内部转移到表面,抑制空穴/电子复合^[115]。此外,表面修饰手段如晶面调控、缺陷工程或单原子负载可增强 CO₂ 分子吸附能力^[116],这种协同作用为多电子转移提供动力学基础,促使反应路径向甲烷、C₂ 等高附加值产物倾斜^[117]。由于这些优于片层状光催化剂的优势,中空结构光催化剂最近引起了广泛的研究关注,并显示出巨大的潜力^[118]。因此,构建中空结构是设计新型光催化剂的一种有前途的方法。

基于上述观点,通过水热法在空心 Cu_{2-x}S 立方体表面生长 CuIn₅S₈ 纳米片,开发了一种具有中空结构的 CuS@CuIn₅S₈ 复合材料。由于 Cu_{2-x}S 和 CuIn₅S₈ 之

间具有独特的分级结构且接触紧密，CuS@CuIn₅S₈ 表现出优异的 CO₂ 吸附能力以及电子和空穴的分离能力，显著增强了光催化 CO₂ 还原效率。在 300 W 氙灯的光照条件下，CuS@CuIn₅S₈ 异质结构复合材料展现出显著的光催化 CO₂ 还原活性，其 CH₄ 生成选择性较单一组分材料呈现明显增强，这一现象可归因于异质界面处的协同效应。本研究揭示了 CuS@CuIn₅S₈ 复合材料的电荷转移路径，为光催化体系的结构优化奠定了理论基础。并可以加速开发成本低廉的光催化剂，以实现高效的太阳能化学能转换。

4.2 实验部分

4.2.1 Cu_{2-x}S 空心立方体的制备

采用模板法在 Cu₂O 立方体上原位硫化刻蚀生成 Cu_{2-x}S 空心立方体^[119]。首先，量取 80 mL 去离子水倒入 200 mL 烧杯，称量 375 mg CuSO₄·5H₂O 和 129 mg C₆H₅O₇Na₃ 加入到溶液中搅拌 15 min。然后将 20 mL NaOH（1.25 M）倒入到溶液中搅拌 15 min。最后，在溶液中加入 50 mL C₆H₈O₆（0.03 M）并搅拌 3 min，观察到溶液从深蓝色变成橙红色后停止搅拌，室温下陈化 1 h。多次洗涤烧杯底部沉淀并在 60°C 下烘干。

取 500 mg 上述收集的 Cu₂O 超声分散在 120 mL 去离子水中，然后在搅拌下加入 80 mL Na₂S·9H₂O（6.25 mM）溶液。搅拌 25 min 后，离心洗涤多次 Cu₂O@CuS 沉淀并在 60°C 下烘干过夜备用。

取 200 mg 制备好的 Cu₂O@CuS 超声分散在 30 mL 甲醇中，然后在搅拌条件下加入 5 mL HCl（2 M）溶液。快速搅拌 3 min 后，用无水乙醇多次离心洗涤 Cu_{2-x}S 沉淀并在 60°C 下烘干备用。

4.2.2 CuS@CuIn₅S₈ 核壳复合材料的制备

采用水热法合成 CuS@CuIn₅S₈（CuS@CIS）核壳复合材料。首先将一定量的 Cu_{2-x}S 超声 30 min 在 50 mL 去离子水中，待 Cu_{2-x}S 全部分散在溶液中后将 34.1 mg CuCl₂·2H₂O 和 117.3 mg InCl₃·4H₂O 加入到烧杯中剧烈搅拌 30 min。然后称量 120.2 mg C₂H₅NS 加入到混合溶液中搅拌 30 min。搅拌结束后将烧杯中的溶液缓慢倒入反应釜内衬中，在 180°C 下反应 360 min，待冷却至室温后取出样品，用去离子水和乙醇分别离心洗涤多次后烘干。其中，添加了 10 wt%、20 wt%、

30 wt%、40 wt%的 Cu_{2-x}S ，标记为 $\text{CuS@CIS-10/20/30/40}$ 。 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 核壳复合材料的合成流程图如图 4-1 所示。



图 4-1 Cu_{2-x}S 及 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 核壳复合材料制备工艺流程图

4.3 结果与讨论

4.3.1 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料的结构与形貌表征

图 4-2 为 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2\text{O@CuS}$ 和 Cu_{2-x}S 的 XRD 图谱。从图中可以了解到 Cu_2O 在 29.6° 、 36.4° 、 42.3° 等几处的特征峰，对应于 Cu_2O (JCPDS No.77-0199) 标准卡片^[120]。 Cu_2O 衍射峰尖锐表明其具有良好的结晶度，证明合成了纯度优良的 Cu_2O 。通过测试 $\text{Cu}_2\text{O@CuS}$ 的 XRD 特征图谱，发现 Cu_2O 与 $\text{Cu}_2\text{O@CuS}$ 的曲线并没有明显的区别，可能因为 CuS 纳米壳合成量较少。

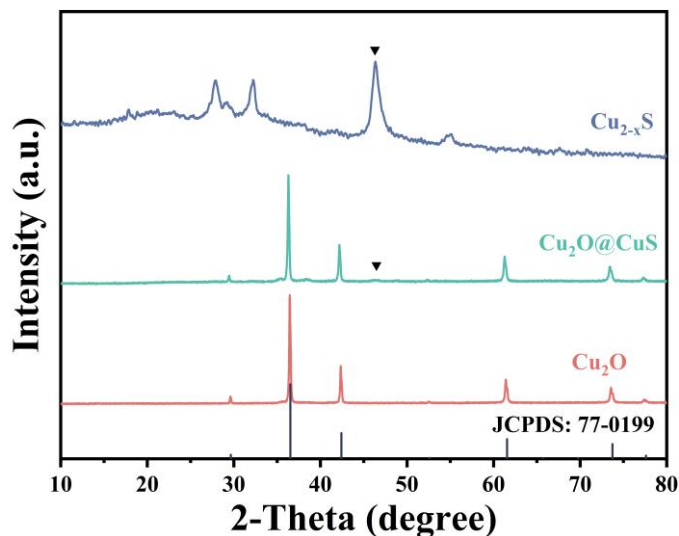


图 4-2 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2\text{O@CuS}$ 和 Cu_{2-x}S 的 XRD 图

从图 4-3 (a-b) 中可以观察到合成的 Cu_2O 纳米立方体尺寸均匀、表面光滑，与 XRD 图谱结果相吻合。利用合成的 Cu_2O 纳米立方体作为模板，在立方体表面原位硫化合成 CuS 。在图 4-3 (c-d) 中 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{CuS}$ 的 SEM 图像中观察到立方体大小没有明显的变化，但表面产生许多孔结构，这一结果可能是 Na_2S 水溶液在原位硫化的时候浓度过高导致的。因为 Cu_2O 纳米立方体并不耐酸，用盐酸将 Cu_2O 刻蚀去除，最终获得 Cu_{2-x}S [121]。在图 4-3 (e-f) 中可以观察到 Cu_{2-x}S 内部呈空心状态，证明了 Cu_2O 纳米立方体被完全刻蚀清除掉。

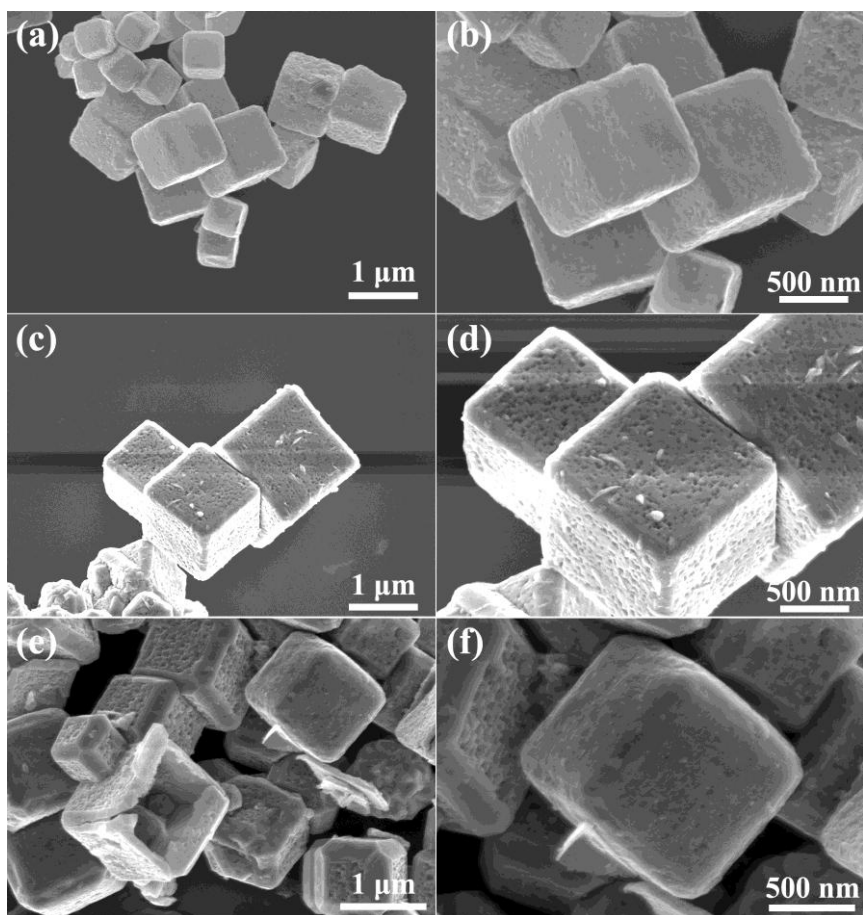


图 4-3 不同放大倍数下样品的 SEM 图：(a-b) Cu_2O ，(c-d) $\text{Cu}_2\text{O}@\text{CuS}$ ，(e-f) Cu_{2-x}S

为探究合成后各个材料的晶体结构，对各个样品进行 XRD 测试，结果如图 4-4 所示。从图中可以看出， $\text{CuS}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料中的各衍射峰分别对应于 CuIn_5S_8 (JCPDS No.72-0956) 和 CuS (JCPDS No.79-2321)，并未发现属于 $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ (JCPDS No.72-1966) 的衍射峰。这一结果表明 Cu_{2-x}S 在水热过后全部转化为 CuS [122]。

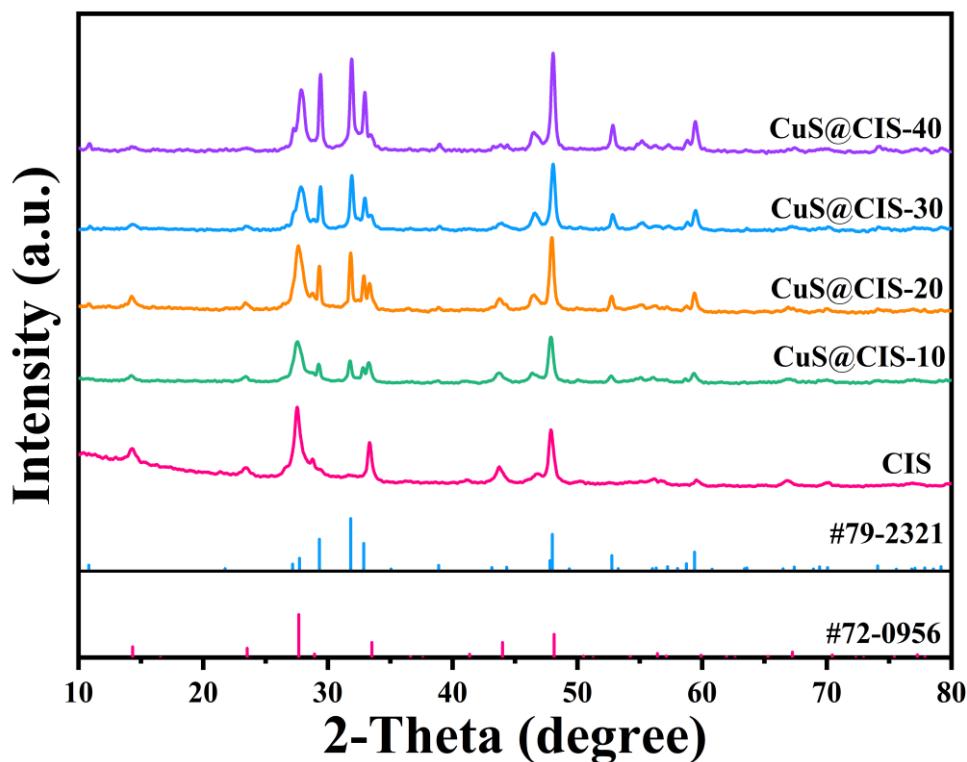
图 4-4 CuS@CuIn₅S₈ 核壳复合材料的 XRD 图

图 4-5 为各复合材料不同倍数下的 SEM 图。在图 4-5 (a-b) 中可以观察到大量的 CuIn₅S₈ 纳米片附着在立方体表面，每个 CuS@CuIn₅S₈ 核壳材料的大小约为 2 μm 。在图 4-5 (c-h) 中可以清楚的观察到，随着 CuS 立方体添加的量不断增多，立方体表面的 CuIn₅S₈ 纳米片在逐渐缩小，纳米片数量在逐渐减少，其中 CuS@CIS-30 复合材料的形貌最为规整，这一结果证明 CuIn₅S₈ 纳米片成功生长在 Cu_{2-x}S 立方体上。所有样品的立方体结构保持完整没有被破坏，表明 Cu_{2-x}S 结构具有良好的稳定性。CuIn₅S₈ 纳米片生长在立方体表面能够显著增加催化活性位点数量，从而增强光催化 CO₂ 还原效率。

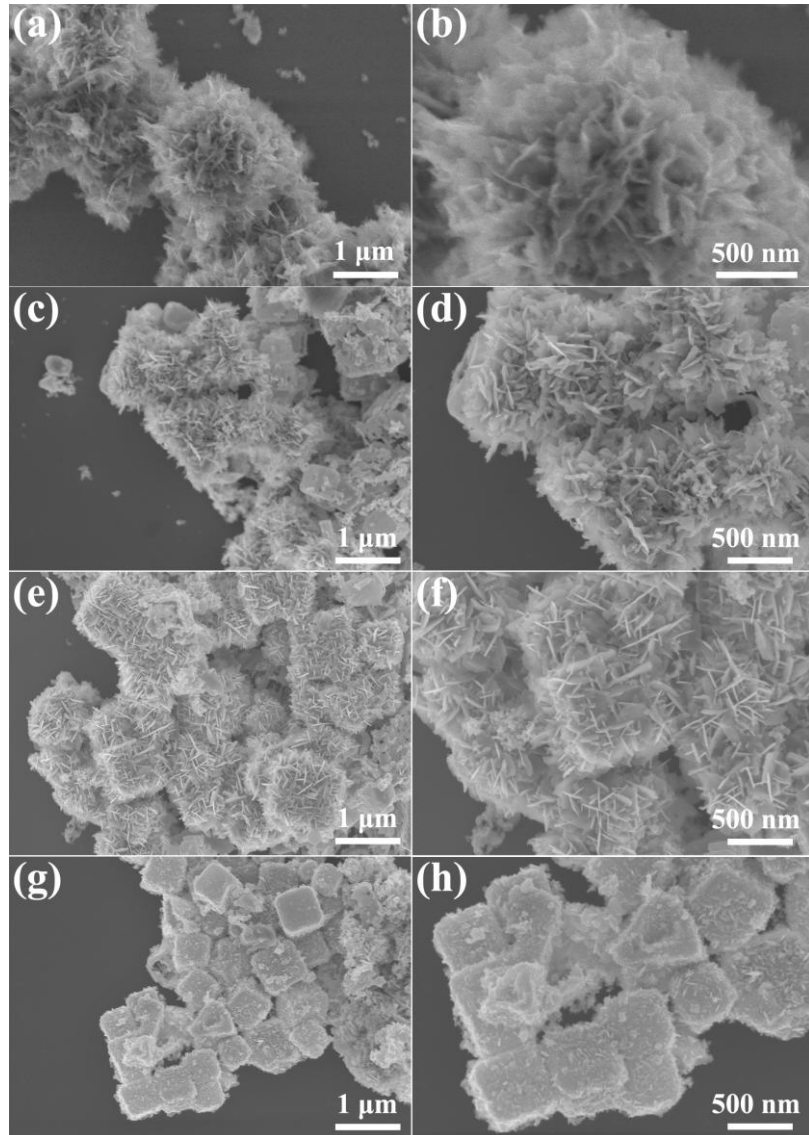


图 4-5 CuS@CuIn₅S₈ 核壳复合材料不同放大倍数下的 SEM 图：(a-b) CuS@CIS-10, (c-d) CuS@CIS-20, (e-f) CuS@CIS-30, (g-h) CuS@CIS-40

为了探究立方体的空心结构与 CuS@CuIn₅S₈ 复合材料的结构, 采用 TEM 进一步分析了复合材料的界面情况, 如图 4-6 所示。图 4-6(a) 中清楚的展现了 Cu₂-xS 是一个厚度约 40 nm, 尺寸约为 600 nm 的空心纳米盒。CuIn₅S₈ 纳米片成功生长在立方体后, 立方体依旧保持原本的形貌, 这与上述 SEM 结果一致。在 HRTEM 图像中显示了 CuS 和 CuIn₅S₈ 不同的晶格条纹, 两者之间并不存在明显的界线, 证明 CuIn₅S₈ 完全负载在 CuS 表面。图 4-6(d-g) 中拍摄了暗场下的 TEM 图像、Cu、In 和 S 的元素分布图。其中 Cu 与 S 元素均匀分布在图像中, 而 In 元素相较于其他两个元素相对含量降低, 表明 CuIn₅S₈ 全部生长在 CuS 的表面, 证实 CuS@CuIn₅S₈ 复合材料的成功制备。

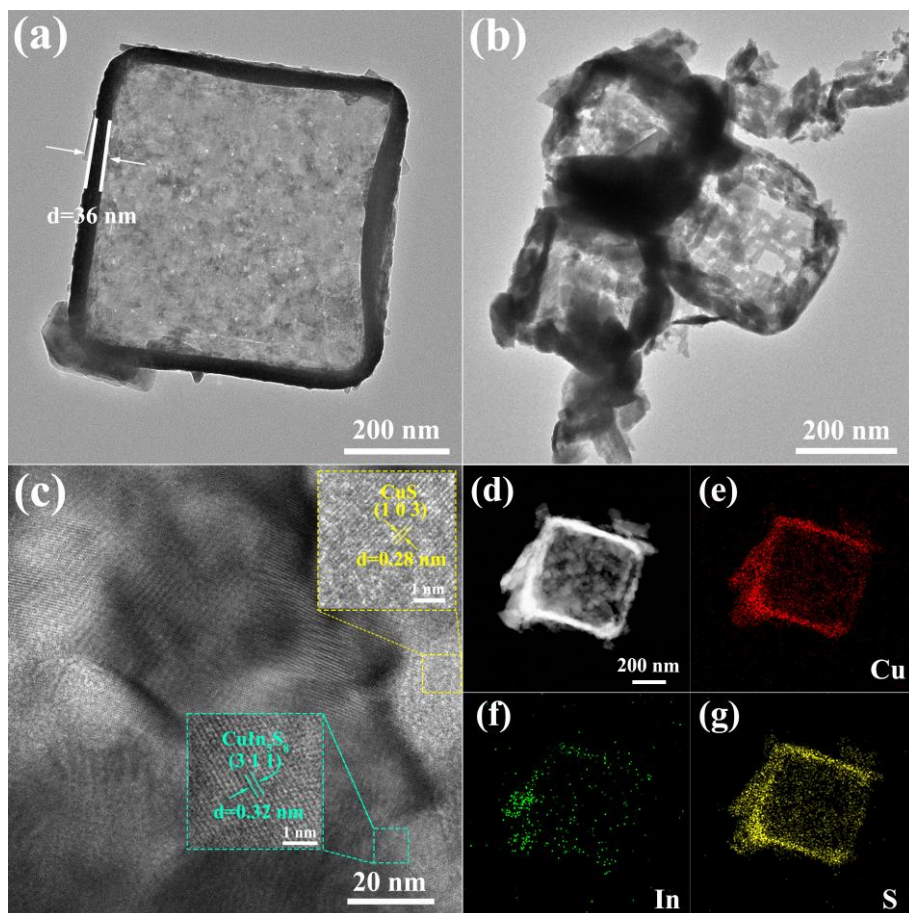


图 4-6 (a) Cu_{2-x}S 和 (b-c) CuS@CIS-30 的 TEM 图, (d-g) CuS@CIS-30 的元素分布图

采用 XPS 测试了 Cu_{2-x}S 、 CuIn_5S_8 和 CuS@CIS-30 复合材料的表面性质及元素的价态。图 4-7 (a) 为三个样品的 XPS 全谱图, 其中 Cu_{2-x}S 主要由 Cu 和 S 元素组成, 而 CuIn_5S_8 中则含有 Cu、In 和 S 元素。 CuS@CIS-30 中则包含上述元素, Cu 2p 轨道的强度受 Cu_{2-x}S 的影响得到增大, 表明 Cu_{2-x}S 和 CuIn_5S_8 共同存在。这与上述 Mapping 结果一致。图 4-7 (b) 中, Cu_{2-x}S 的 Cu 2p 谱图分为了 5 个峰, 分别归属于 $\text{Cu}^+ 2p_{3/2}$ (932.4 eV) 和 $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ (933.5 eV), $\text{Cu}^+ 2p_{1/2}$ (952.5 eV) 和 $\text{Cu}^{2+} 2p_{1/2}$ (954.4 eV) 以及 $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ 氧化态的卫星峰 (944.5 eV) [41, 123]。而 CuIn_5S_8 和 CuS@CIS-30 中均只含有 Cu^+ 的峰, 证明 Cu 为 +1 价。图 4-7 (c) 中的 In 3d 谱中, 位于 445.1 和 452.7 eV 处的峰分别属于 In 3d_{5/2} 和 In 3d_{3/2}, 表明价态为 +3 价 [124, 125]。图 4-7 (d) 为 S 的 2p 谱, 分为两个峰, 分别为 S 2p_{2/3} (161.8 eV) 和 S 2p_{1/2} (163.1 eV), 表明 S 处于 -2 价 [126]。 CuS@CIS-30 中各元素精细谱强度峰相较于 CuIn_5S_8 均产生了右移, 进一步证明了 Cu_{2-x}S 和 CuIn_5S_8 材料之间产生了结合, 影响材料中光生电子的转移。

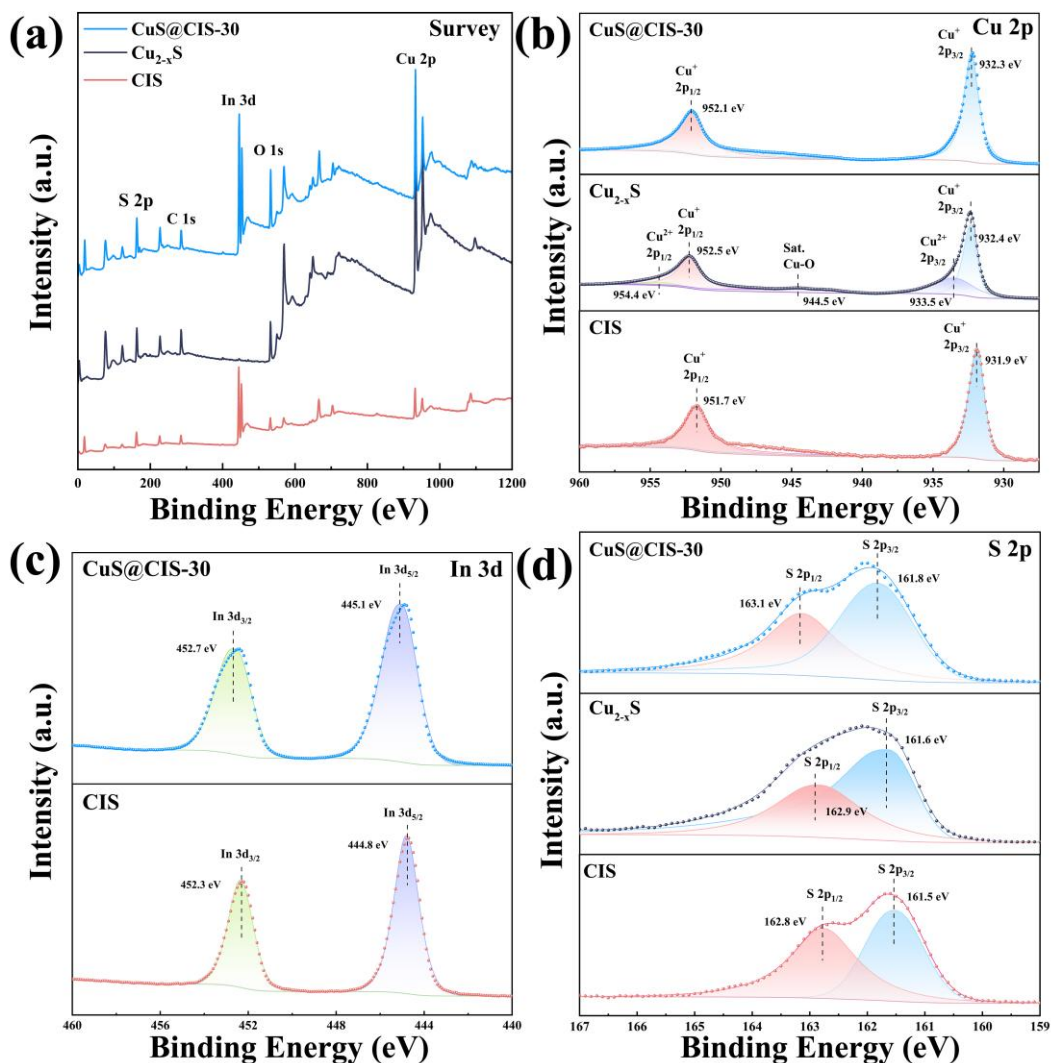
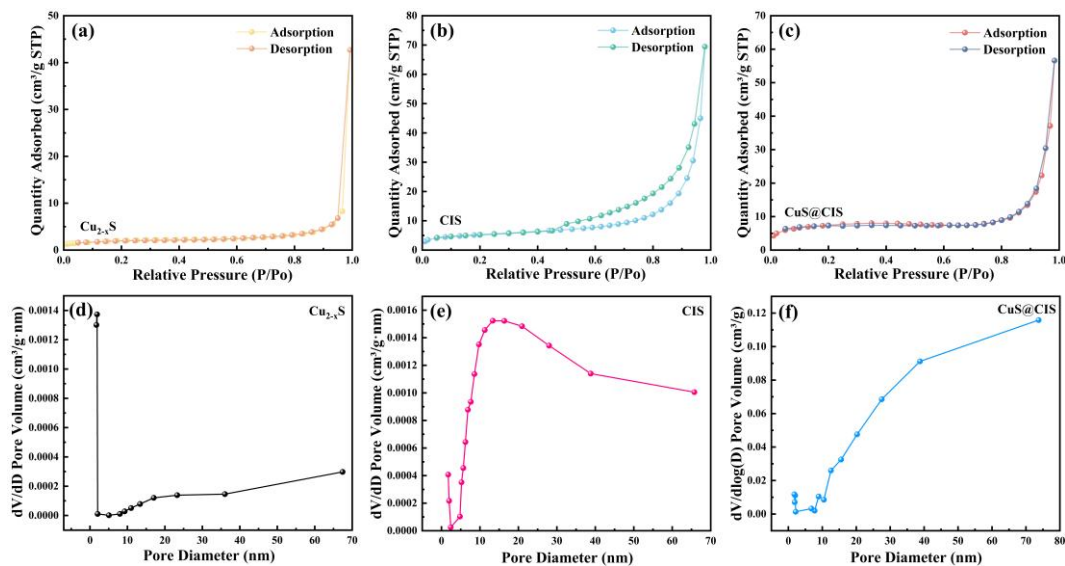


图 4-7 各样品的 XPS 光谱：(a) 全谱，(b) Cu 2p，(c) In 3d，(d) S 2p

为了全面理解 CuS@CuIn₅S₈ 异质结构中的性能增强原因，考虑了各种影响因素，由于 CO₂ 光催化主要发生在表面，催化剂表面的性质至关重要^[127]，故而对各样品进行了 BET 测试。图 4-8 (a-c) 为氮气吸附和解吸曲线，具有典型的 IV 型特征，并带有 H3 滞后线。从图 4-8 (d-f) 中孔径分布图证实了中孔的存在。在表 4-1 中展示了 CuIn₅S₈、Cu_{2-x}S 和 CuS@CIS-30 的 BET 比表面积分别为 17.86、6.78 和 24.36 m²·g⁻¹。随着 CuIn₅S₈ 纳米片在 Cu_{2-x}S 立方体上生长，立方体的表面积得到提升。因此，在 CuS@CuIn₅S₈ 复合结构中，比表面积逐渐上升，孔径逐渐减小，孔体积增大，提升了活性中心的使用效率，增强了组分在界面上的稳定性。

图 4-8 (a-c) Cu_{2-x}S 、CIS 和 CuS@CIS-30 的 N_2 吸附和脱附曲线, (d-f) 孔径分布图表 4-1 Cu_{2-x}S 、CIS 和 CuS@CIS-30 样品表面参数的比较

样品	BET 比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径 (nm)	孔体积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
CuIn_5S_8	17.86	27.84	0.106
Cu_{2-x}S	6.78	47.75	0.065
CuS@CIS-30	24.36	27.04	0.081

为了进一步探究 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料的光吸收能力以及材料自身的带隙, 如图 4-9 (a) 所示进行了 UV-vis 光谱测试。光学带隙 (E_g) 则进一步由图 4-9 (b) 所示的 Kubelka-Munk 图确定, 图中显示 Cu_{2-x}S 和 CuIn_5S_8 的 E_g 值分别为 2.18 和 1.83 eV。 CuIn_5S_8 在 400 nm 前表现出优异的光吸收能力, 450 nm 之后光吸收值直线下降。而 Cu_{2-x}S 则表现出优异的近红外光吸收能力, 在 500 nm 之后光吸收能力显著增强。由于 Cu_{2-x}S 和 CuIn_5S_8 对宽光谱范围内的光有强吸收能力, 因此当两种材料结合后, 复合材料都具有较宽的光吸收范围。其中 CuS@CIS-30 相较于其他样品表现出最为均衡的光吸收强度。

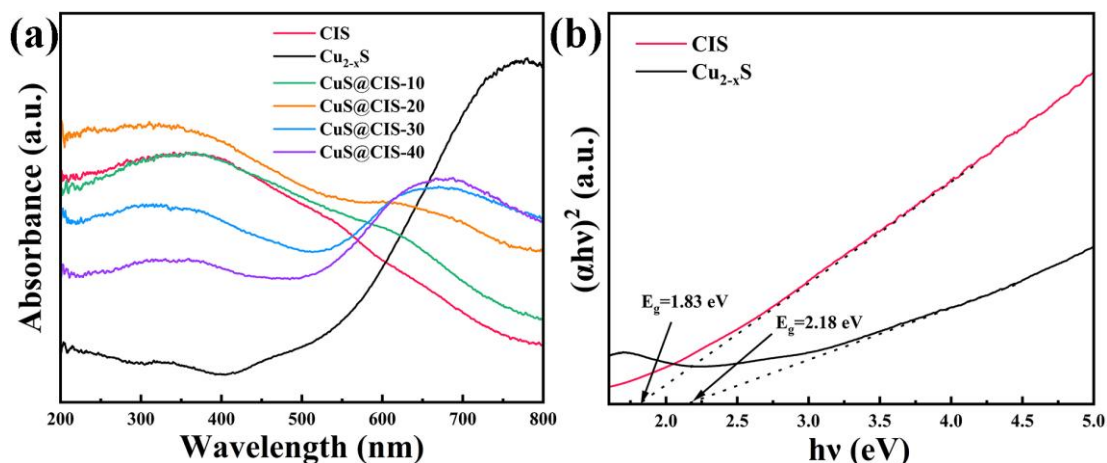


图 4-9 不同样品的：(a) UV-vis 光谱，(b) Kubelka-Munk 曲线

图 4-10 中显示了 CuIn_5S_8 、 Cu_{2-x}S 和 CuS@CIS-30 复合材料在激发波长为 330 nm 时的光致发光光谱，用于对激发电子/空穴分离和转换效率进一步分析。对于 Cu_{2-x}S ，在 400-600 nm 范围内的光致发光强度较高，表明其电子与空穴极易复合。 CuIn_5S_8 在 400-600 nm 范围内的光致发光强度较低， CuS@CIS-30 在全光谱范围内的光致发光强度最低，表明其光致载流子分离程度最高，空穴/电子复合受到抑制，载流子寿命延长，这可能归因于两种组分界面上的相互作用^[128]。这一结果与上述 UV-vis 结果一致。

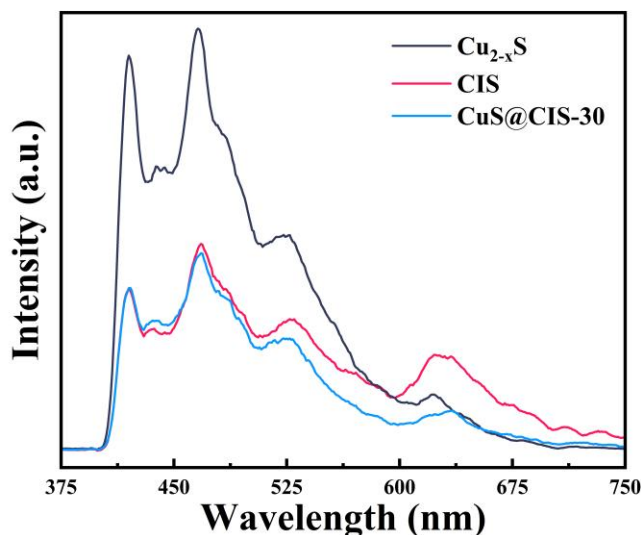


图 4-10 Cu_{2-x}S 、CIS 和 CuS@CIS-30 的 PL 图

4.3.2 复合材料光催化 CO_2 还原性能表征

为了衡量 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料光催化活性，本节测试了 CuIn_5S_8 、 Cu_{2-x}S 和各个比例 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 的光催化还原 CO_2 性能。整个过程在水蒸气的环境下进行，使用 300 W 氙灯作为光源来评价整体效率。图 4-11 (a-b) 中展示了 CuIn_5S_8

与 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 样品观察到的主要产物是 CH_4 ，同时也产生少量 CO 。尽管 Cu_{2-x}S 有广泛的光吸收能力，在 5 h 内表现出 $46.21 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 CO 产量，但并未检测到还原产物中有 CH_4 。相比之下， CuIn_5S_8 在 5 h 后表现出的 CO 和 CH_4 产率，分别为 $32.74 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $10.56 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当 Cu_{2-x}S 与 CuIn_5S_8 通过水热法中强化化学相互作用结合时， $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 异质结构显示出显著增强的 CH_4 产率。 $\text{CuS@CIS-10/20/30/40}$ 复合材料在 5 h 后表现出的 CH_4 产率分别为 41.81、109.74、129.87 和 $62.31 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，总体性能呈现出先增加后下降的趋势。其中在图 4-10 (a) 中各样品性能曲线斜率不断下降，这可能归因于 CuIn_5S_8 和 Cu_{2-x}S 中的光腐蚀，这是金属硫化物光催化剂中的常见现象^[22]。 CuS@CIS-30 表现出最为优异的 CO_2 还原性能，5 h 后 CH_4 的产率是纯 CuIn_5S_8 的 3.97 倍。

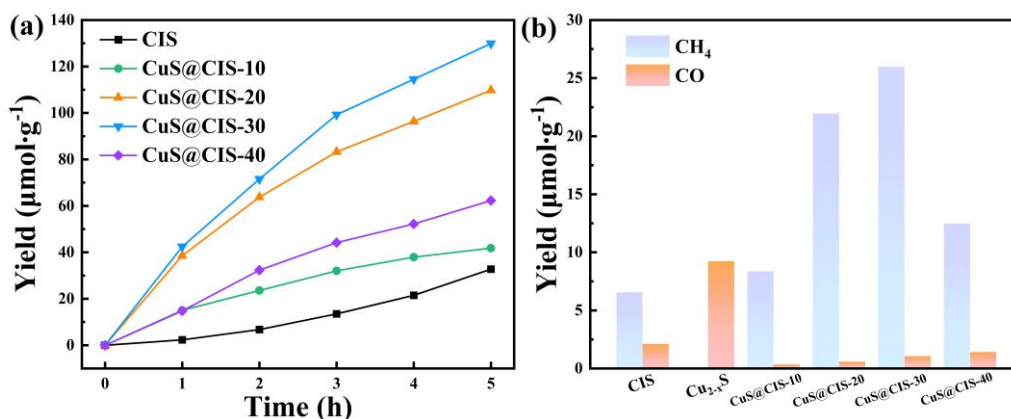


图 4-11 (a) 各样品光催化 CO_2 性能测试 CH_4 产率图，(b) 各样品光催化 CO_2 性能测试中 CO 和 CH_4 平均产率柱状图 (5 h)

图 4-11 (b) 中进一步对比了 CuIn_5S_8 、 Cu_{2-x}S 和 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料光催化 CO_2 还原 5 h 后的平均产率。图中 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料对 CH_4 表现出极高的选择性，即使 CuS@CIS-40 表现出最高的 CO 产率也仅有 $7.05 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而 CuS@CIS-30 样品在 5 h 后的 CO 和 CH_4 产率表现出最高的数值，并且对于 CH_4 的产物选择性和电子选择性达到 96.1% 和 97.9%，纯 CuIn_5S_8 对于 CH_4 的产物和电子选择性仅有 75.6% 和 92.6%。 Cu_{2-x}S 或 CuIn_5S_8 性能的限制可能因为内部电子与空穴的快速复合^[129]，两者之间形成的复合结构可能增强了光生电子-空穴对的分离和传输，这对提高性能至关重要^[130]。并且异质结构的存在，可以极大的调节了 CuIn_5S_8 和 Cu_{2-x}S 之间的电子转移方式，使整个催化过程向还原成 CH_4 方向进行。

4.3.3 复合材料内部电荷转移机理研究

通过 XPS 的价带光谱测试进一步研究 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料的能带结构, 了解复合材料中的载流子传输行为。如图 4-12 (a-b) 所示, CuIn_5S_8 和 CuS 的价带电位分别位于 1.25 和 1.83 eV。故而可以确认 CuIn_5S_8 和 CuS 的导带位置为 -0.58 和 -0.35 eV。因此, 提出了 CuIn_5S_8 和 CuS 在光催化 CO_2 还原中载流子传输机制图 (图 4-13)。当光照射在 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料上时, 光催化剂会激发 CuIn_5S_8 和 CuS 生成空穴 (h^+) 和电子 (e^-)。结合上述图 4-11 (b) 的叙述中可以了解到 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 的还原产物相较于 CuIn_5S_8 对于 CH_4 的选择性得到了极大的提升, 而 CuS 自身的 CO_2 还原产物仅有 CO 。在能带结构特征方面, CuIn_5S_8 的导带电位较 CuS 更负, 这种能级差异促使 CuS 导带中的电子向 CuIn_5S_8 价带迁移。根据复合材料之间的紧密结合和匹配的带隙结构, 使得 CuS 与 CuIn_5S_8 之间形成了 Z 型异质结, 增强了光吸收并减少了光生载体的扩散长度, 最终导致更高的光催化活性。

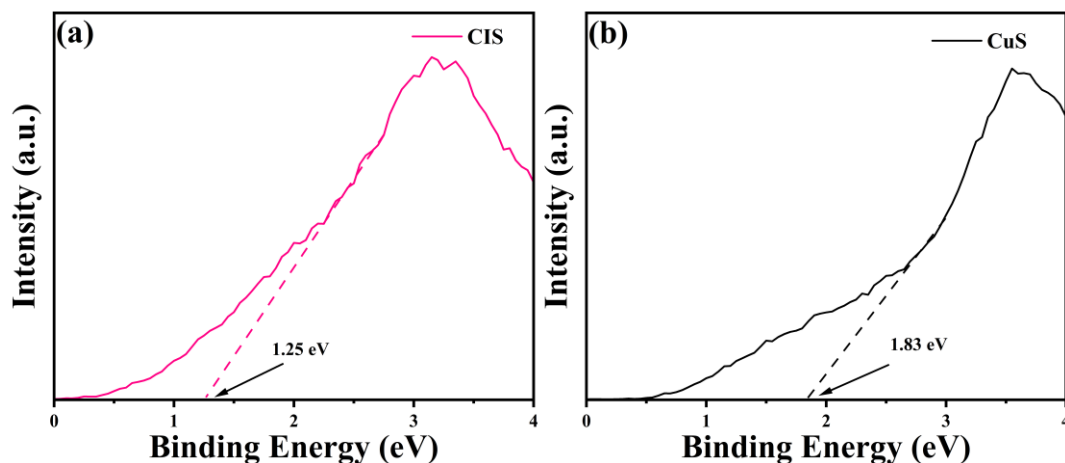


图 4-12 XPS-VB 曲线: (a) CIS, (b) CuS

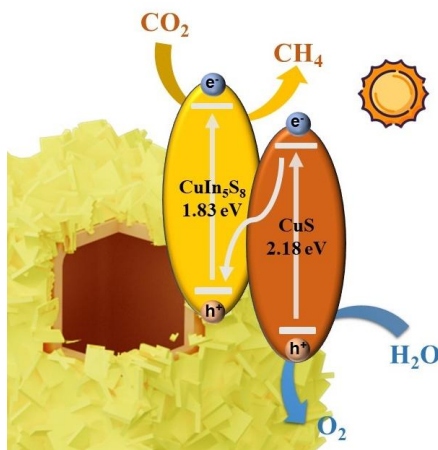


图 4-13 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料电子转移机理图

4.4 本章小结

本章采用模板法原位硫化刻蚀，制备出具有中空立方体结构的 Cu_{2-x}S 光催化材料。通过改变添加不同质量的 CuIn_5S_8 ，获得了 $\text{CuS}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料。对样品进行 XRD 和 XPS 测试分析，表明合成了 $\text{CuS}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 。通过 SEM 和 TEM 测试可以明确 Cu_{2-x}S 的空心立方体结构， CuIn_5S_8 纳米片通过水热反应覆盖在 Cu_{2-x}S 立方体上，并且随着 Cu_{2-x}S 添加量的增多，纳米片的大小不断降低。通过 UV-vis、BET 和 PL 等表征了解到两种材料之间形成了 Z 型异质结，这种结构调整了两种材料间的电子转移方式，优化了光吸收能力并减少了光生载体的扩散长度，最终导致更高的产量和产物选择性。

经过 5 h 照射光催化 CO_2 还原后，复合材料表现出优异的光催化活性。其中 $\text{CuS}@\text{CIS-30}$ 表现出最高的光催化 CO_2 还原活性， CH_4 生成速率约为 $129.85 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ， CO 生成速率仅有 $7.05 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ， CH_4 的产物选择性和电子选择性达到 96.1% 和 98.1%。这项工作表明，合理设计 $\text{CuS}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料可以使两种材料之间的电子转移方式得到优化，有效地调节光催化 CO_2 还原的选择性和活性。这一结果为还原 CO_2 高选择性制备 CH_4 提供了有效途径。为构建异质结工程，设计催化剂提供了新的思路。

第 5 章 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料制备及其光催化 CO_2 还原性能研究

5.1 引言

进入 21 世纪以来,全球人口激增与工业扩张同步推进,传统化石燃料使用量呈指数级增长,由此引发的气候变暖与能源危机日益凸显。作为温室效应的罪魁祸首, CO_2 可以通过各种方法转化为清洁能源和其他化工产品,不仅能够有效缓解环境和气候问题,还可以为能源生产提供了新的途径^[131, 132]。到目前为止,主要的 CO_2 还原方法包括光催化^[133]、电化学还原^[134]和生物固定^[135]。在此之中,光催化作为一项具备可持续性、绿色特性以及经济有效性的技术,获得了普遍的关注。它已广泛应用于各种催化反应,如 CO_2 还原^[136]、污染物降解^[137]、水分解^[138]和氮固定^[139]。尽管光催化 CO_2 还原技术具有潜力,但其实际应用却因催化效能不足和产物定向性差而受到严重制约。

光催化 CO_2 还原在热力学上属于吸热过程,为了提高其转化效率和产物选择性,许多人努力在光催化反应中引入热效应,实现协同催化^[140]。一般来说,温度的升高可以改变化学反应的平衡,从而达到更高的反应效率^[141, 142]。贵金属纳米粒子产生的局域表面等离子共振 (LSPR) 效应可以有效地将光能转化为热能,在不需要额外的外界热源的情况下显著提高催化效率和产物选择性^[143]。近年来,一些非贵金属化合物中也发现了 LSPR 效应,如 WO_{3-x} ^[144]、 MoO_{3-x} ^[145]、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ^[146]等。相较于贵金属材料,此类化合物在具备显著成本优势与环境相容性的同时,其固有的半导体特性使其在光激发条件下能够产生热电子,从而赋予材料独特的光热电子协同催化性能。 MoO_{3-x} 材料因其内部存在大量氧空位,促使 Mo^{6+} 离子被还原为 Mo^{5+} ,显著提升了自由电子浓度,进而诱导产生 LSPR 效应^[147]。在特定波长的光激发下,电子跃迁形成高能热电子和空穴参与相应的反应。同时,这些高能热电子转化为声子,将化学能转化为热能,使材料表面温度升高,从而促进催化反应过程^[148]。

CuIn_5S_8 是一种具有高光催化活性的双金属硫化物，窄带隙和形貌可调的特性使其在光催化 CO_2 还原中具有很高的潜力。但自身光稳定性较差、光吸收范围窄、电荷分离效率低制约了其实际应用。然而，通过整合能带结构相匹配的半导体材料构建异质界面，优化界面电荷分离效率，有效提高催化性能。 CO_2 还原为 CH_4 是一个八电子反应过程，需要更多的有效电子参与反应以提高 CH_4 的选择性^[149]。因此，在光催化 CO_2 还原中，异质结的构建也可以有效提高产物的选择性^[150]。传统的 I 型和 II 型异质结虽然可以改善电荷分离，但光生电子/空穴的还原性/氧化性却大大减弱^[151]。最近，Z 型异质结已被证明可以凭借其内部电场(IEF)为光生电荷的转移提供一种新途径，从本质上促进了光生电荷的分离和迁移^[152]。目前已有研究成功合成 $\text{BiOCl/g-C}_3\text{N}_4$ ^[153]、 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S/MoTe}_2$ ^[154]、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[155]、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4@\text{Ni(OH)}_2/\text{NiO}$ ^[156]等材料，在材料间构建了 Z 型异质结，应用于光催化的各个领域，可以明显改善光腐蚀现象，大大提高光催化性能。

受上述内容启发，本文通过溶剂热还原路线制备了二维 MoO_{3-x} 棒状晶体，在 MoO_{3-x} 表面原位生长 CuIn_5S_8 纳米片，成功制备了具有核壳结构的 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料。根据调研，目前尚未有报道关于 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料的构建。特别是缺陷工程和异质结构建在光催化 CO_2 还原的协同效应方面研究很少。结果表明，制备的 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 体系中 Z 型异质结独特的电荷转移模式更有利于光催化反应。

5.2 实验部分

5.2.1 MoO_{3-x} 纳米棒的制备

采用溶剂热法合成了 MoO_{3-x} 纳米棒材料。首先，在烧杯中量取 40 mL 去离子水，称量 1.854 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 超声分散 10 min 在溶液中。随后缓慢量取 10 mL HNO_3 加入到烧杯里并搅拌 30 min。在 180°C 下反应 17 h 后多次离心洗涤样品，并在真空 60°C 下烘干 12 h。最终得到规整的 MoO_3 纳米棒材料。

采用溶剂热法合成了 MoO_{3-x} 纳米棒。称量 0.5 g 上述获得的 MoO_3 纳米棒，加入 50 mL 乙醇的烧杯中搅拌 30 min。待混合均匀后，将混合溶液倒入反应釜中，在 140°C 下反应 12 h。多次离心洗涤后在真空干燥 12 h。最终得到 MoO_{3-x} 纳米棒材料。

5.2.2 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料的制备

采用水热法合成了 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ($\text{MoO}_{3-x}@\text{CIS}$) 纳米核壳材料。在烧杯中量取 40 mL 去离子水，称量一定量的 MoO_{3-x} 超声分散 20 min 在溶液中。将 170.5 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 586.5 mg $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到烧杯中剧烈搅拌 30 min。然后称量 601.1 mg $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 加入到混合溶液中搅拌 30 min。搅拌结束后在 180°C 下反应 6 h，用去离子水和乙醇多次离心洗涤后在 60°C 下烘干。为了研究不同添加量 MoO_{3-x} 对 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料形貌与性能的影响，添加了不同质量的 MoO_{3-x} ，分别为 100、200、300、400、500 和 600 mg，标记为 1/2/3/4/5/6- $\text{MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ 。图 5-1 中展示了 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ 复合材料的制备流程。

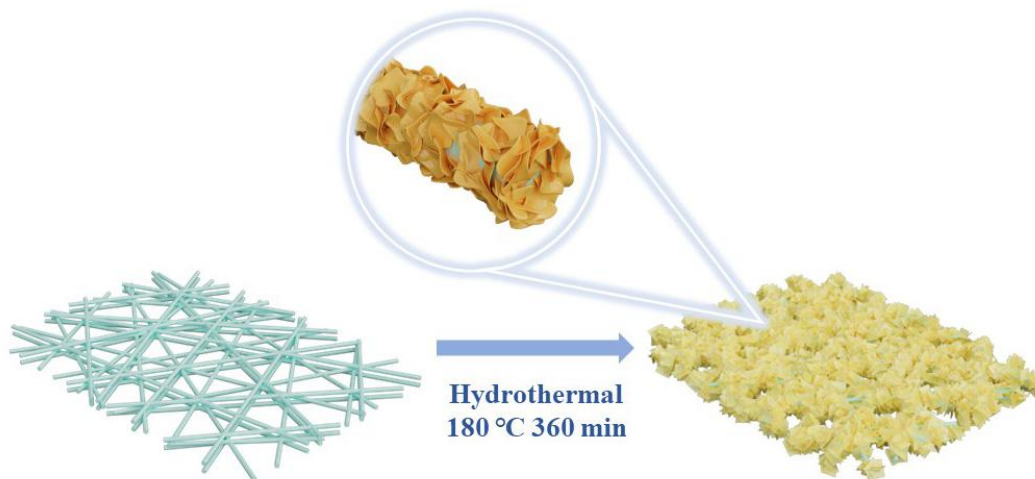


图 5-1 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 纳米核壳材料合成示意图

5.3 结果与讨论

5.3.1 复合材料的结构与形貌表征

为了确定所制备样品的物相，对各样品进行 XRD 表征。图 5-2 显示了 MoO_3 以及溶剂热还原后获得的相应 MoO_{3-x} 样品的 XRD 图像。可以发现 MoO_3 样品特征曲线上所有衍射峰都可以归因于 MoO_3 的正交结构(JCPDS No.76-1003)^[157]。 MoO_{3-x} 样品的衍射图像与正交 MoO_{3-x} 相的标准数据完全对应 (JCPDS No.70-0615)。 12.6° 、 23.8° 、 25.3° 、 27.1° 、 29.9° 、 33.9° 和 38.4° 处的衍射峰分别归属于正交 MoO_{3-x} 的 (0 2 0)、(1 1 0)、(0 4 0)、(0 2 0) 和 (1 3 0) 平面^[158]。

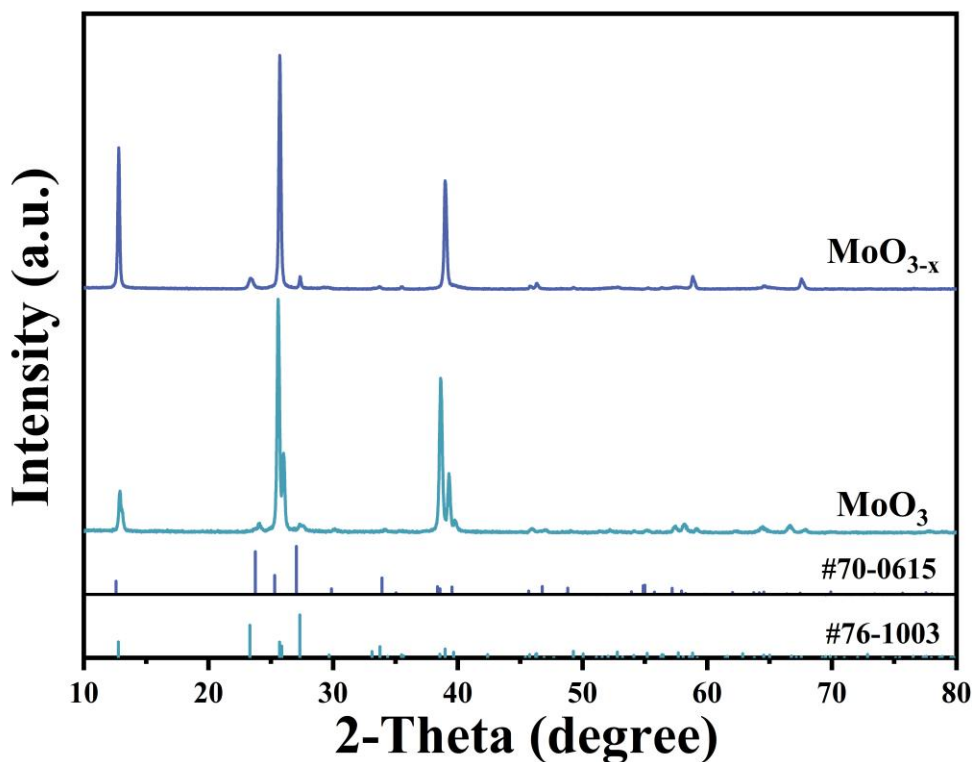
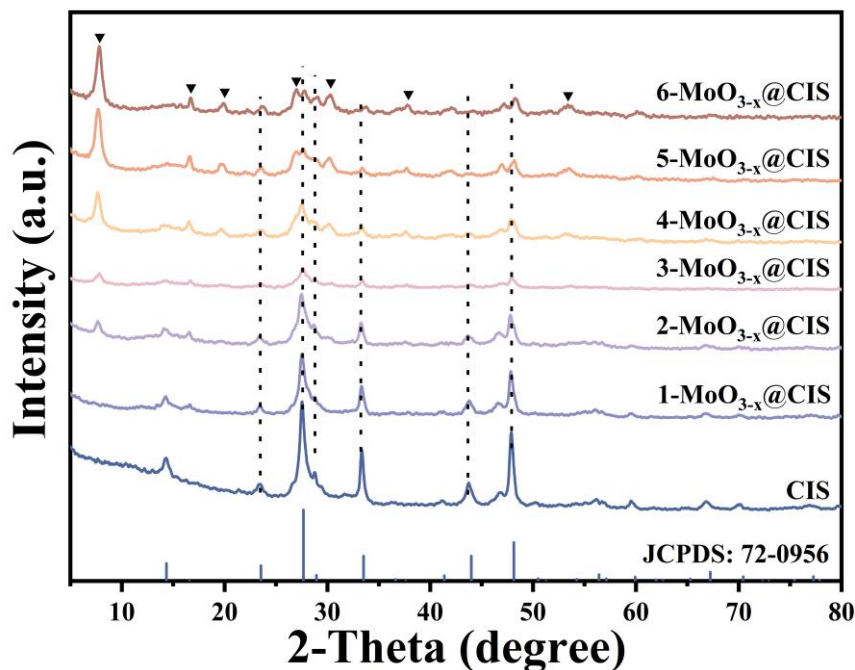
图 5-2 MoO₃ 和 MoO_{3-x} 的 XRD 图

图 5-3 对比展示了 CuIn₅S₈ 和不同组成比的 MoO_{3-x}@CuIn₅S₈ 样品的 XRD 谱图。其中 CuIn₅S₈ 样品的所有衍射峰与 CuIn₅S₈ 结构 (JCPDS No.72-0956) 的衍射峰高度一致。对于这些 MoO_{3-x}@CIS 复合样品的 XRD 谱, 随着 MoO_{3-x} 含量的增加, MoO_{3-x} 相的衍射峰越来越明显, 而 CuIn₅S₈ 相的衍射强度逐渐减小。在 7.2°、16.9°和 19.5°处的三个峰可以归因于 MoO_{3-x} (JCPDS No.89-8980), 这一结果可能因为水热反应中 Mo⁶⁺转变成 Mo⁵⁺。在 1-MoO_{3-x}@CIS 样品中, 由于 MoO_{3-x} 的含量低, 其衍射峰难以识别, 整个衍射图样几乎由 CuIn₅S₈ 的衍射峰主导。在 6-MoO_{3-x}@CIS 样品中, MoO_{3-x} 相的衍射峰成为主相, 而 CuIn₅S₈ 相的衍射强度降低。因此, XRD 结果表明成功制备了 MoO_{3-x}@CuIn₅S₈ 复合材料, 并且没有观察到杂质相的衍射峰。

图 5-3 CuIn_5S_8 和 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料的 XRD 图

为了了解元素组成及其价态，以 C 1s 中 284.8 eV 为标准进行校准，对各个样品进行了 XPS 表征。其中 MoO_3 的 XPS 全谱如图 5-4 所示。除了 Mo 和 O 元素的特征峰外，没有观察到其他元素的信号，表明制备的 MoO_3 样品具有较高的纯度。同时，在 Mo 3d 的谱图中，只在 232.9 和 236.0 eV 处两个 Mo^{6+} 的特征峰，分别归因于 $\text{Mo}^{6+} 3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo}^{6+} 3d_{3/2}$ ^[159]。而在 O 1s 的谱图中可以分为三个峰，分别归因于 Mo-O、 O_{ads} 和 H_2O ^[160]。

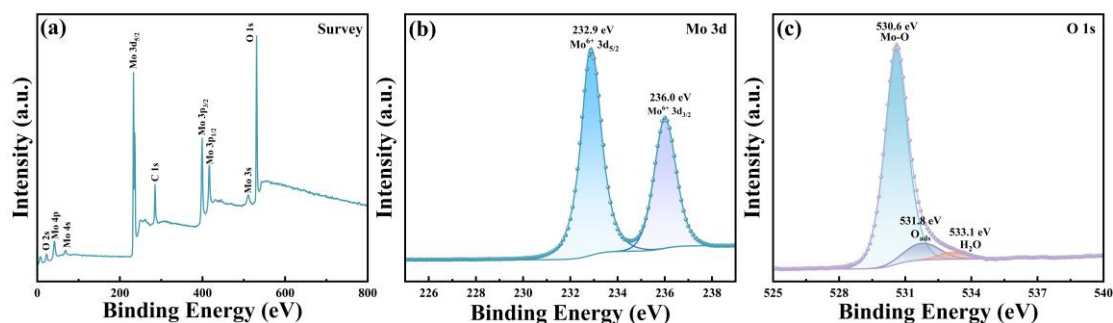
图 5-4 MoO_3 的 XPS 光谱：(a) 全谱，(b) Mo 3d，(c) O 1s

图 5-5 则进一步展示了 MoO_{3-x} 、 CuIn_5S_8 和 $5\text{-MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ 样品的 XPS 谱图。在 CuIn_5S_8 和 MoO_{3-x} 样品中，只检测到对应组成元素的特征峰。对于 $5\text{-MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ 样品，可以分别观察到 CuIn_5S_8 和 MoO_{3-x} 相对应元素的特征峰，证实了两个材料之间成功复合。图 5-5 (b-f) 提供了 MoO_{3-x} 、 CuIn_5S_8 和 $5\text{-MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ 样品中所有元素的精细 XPS 谱图。在 CuIn_5S_8 样品中，Cu 2p 中位于结合能 951.7

和 931.8 eV 处的特征峰分别对应于 Cu^+ $2p_{3/2}$ 和 Cu^+ $2p_{1/2}$, 证明 Cu 以 +1 价形式存在。而 In 3d 中两个突出的峰分别归属为 In $3d_{5/2}$ (444.8 eV) 和 In $3d_{3/2}$ (452.3 eV), 对应于 In^{3+} 状态。S 2p 光谱可以分为两个组分峰, 分别与 S $2p_{3/2}$ (161.5 eV) 和 S $2p_{1/2}$ (162.8 eV) 相关。相比较于 MoO_3 , MoO_{3-x} 样品的 Mo 3d 多出两个 Mo^{5+} 特征峰 (231.4 eV 和 234.6 eV), 还有两个 Mo^{6+} 的特征峰分别位于 232.8 eV 和 235.9 eV^[161]。而 MoO_{3-x} 样品的 O 1s 谱图与 MoO_3 相似, 都有三个特征峰, 分别对应于 Mo-O (530.6 eV)、 O_{ads} (531.9 eV) 和 H_2O (533.1 eV)。并且可能产生氧空位导致 MoO_{3-x} 中 O_{ads} 峰的相对强度增强。通过对比 MoO_{3-x} 、 CuIn_5S_8 和 $5\text{-MoO}_{3-x}\text{@CIS}$ 样品中各元素可以发现, $5\text{-MoO}_{3-x}\text{@CIS}$ 的 Mo 3d 光谱中出现了两个新的特征峰, 其中 226.1 eV 处的峰与 S 2s 有关, 而 228.9 eV 处的峰则可能是在水热反应的作用下, Mo 以 Mo-S 键的形式存在^[162]。复合后 O_{ads} 与 Mo-O 的峰强度比增加, 这说明复合材料中的氧空位浓度更高。氧空位使得 Mo 元素有更多的未配对电子, 增加了 Mo 原子与 S 原子结合形成 Mo-S 键的机会。这一结果表明 CuIn_5S_8 与 MoO_{3-x} 之间产生较强的相互作用, 证明异质结成功构建^[163]。

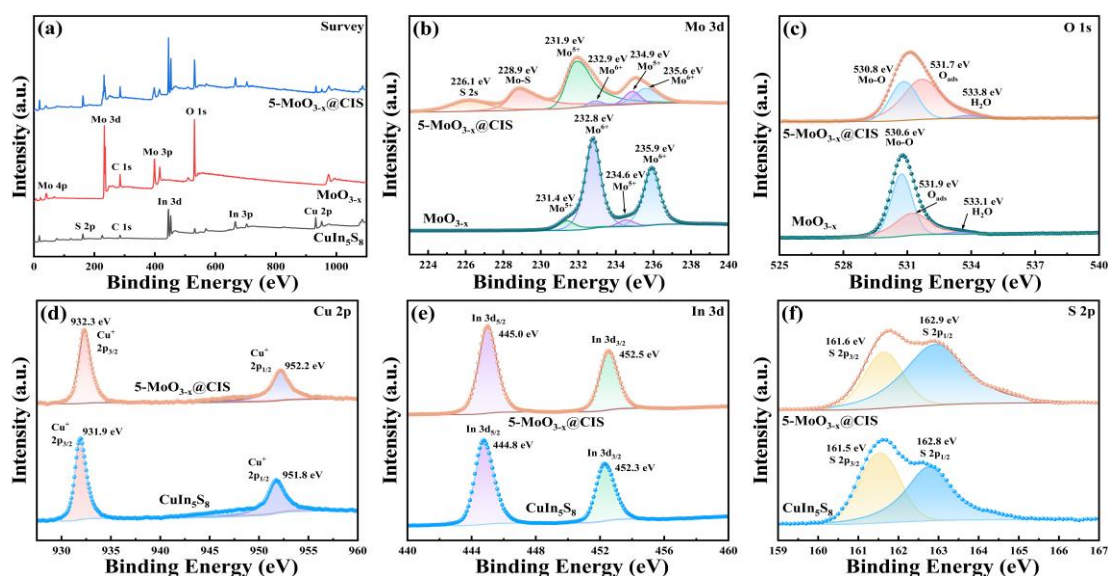


图 5-5 MoO_{3-x} 、CIS 和 $5\text{-MoO}_{3-x}\text{@CIS}$ 的 XPS 光谱: (a) 全谱, (b) Mo 3d, (c) O 1s, (d) Cu 2p, (e) In 3d, (f) S 2p

复合材料中各个组分之间的界面和接触通常对光生电荷的转移有很大的影响。 MoO_3 样品的 SEM 图像如图 5-6 (a-b) 所示, 由大块均匀的棒状晶体组成, 长度约 10-15 μm , 直径约 200 nm。而用乙醇将 MoO_3 样品溶剂热还原为 MoO_{3-x} 时, 形貌并没有发生明显变化, 如图 5-6 (c-d) 所示。

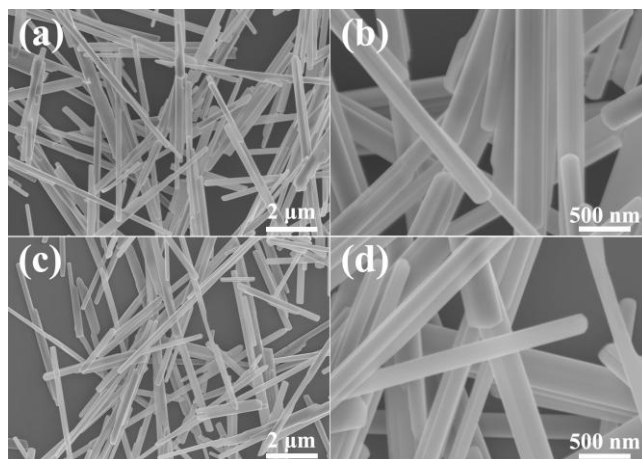


图 5-6 MoO_3 和 MoO_{3-x} 不同放大倍数下的 SEM 图：(a-b) MoO_3 ，(c-d) MoO_{3-x}

CuIn_5S_8 的 SEM 图像显示其由厚度约为 10 nm 的纳米片组成。以 $5\text{-MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ 样品为代表，探究复合材料的微观结构。从图 5-7 中的低倍 SEM 图像可以观察到， MoO_{3-x} 棒状晶体原本光滑的表面被一层交错的纳米片密密麻麻地覆盖，从而形成独特的核壳结构，并且随着 MoO_{3-x} 的增多而变小。因此，可以推断 MoO_{3-x} 的 2D 晶体为 CuIn_5S_8 纳米片的形成提供了良好的成核和生长基底，使得 CuIn_5S_8 在 MoO_{3-x} 表面均匀生长，而不是自发聚集成花状簇。高倍 SEM 图像显示在界面处 CuIn_5S_8 和 MoO_{3-x} 紧密接触，这有利于反应时的电荷转移。

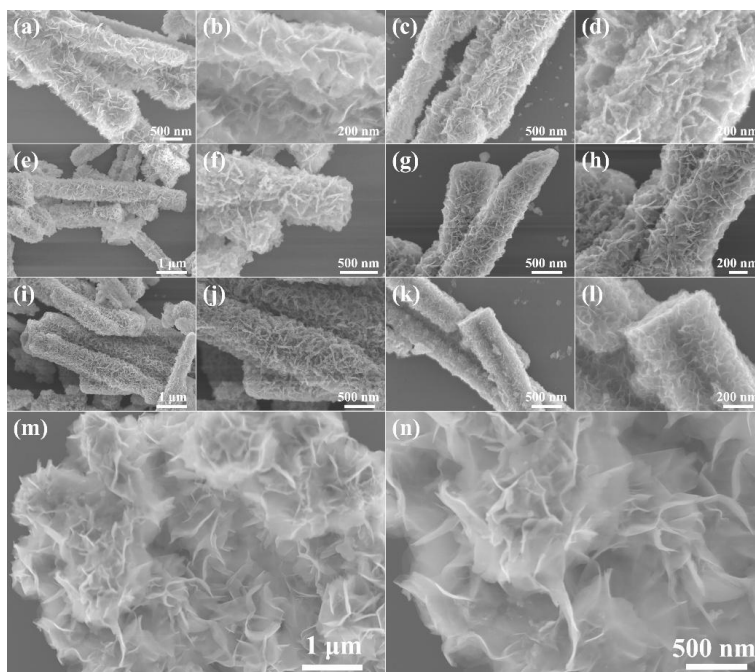


图 5-7 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 核壳复合材料不同放大倍数下的 SEM 图：(a-b) $1\text{-MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ ，

(c-d) $2\text{-MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ ，(e-f) $3\text{-MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ ，(g-h) $4\text{-MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ ，(i-j) $5\text{-MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ ，

(k-l) $6\text{-MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ ，(m-n) CIS

图 5-8 (a) 中 MoO_{3-x} 样品的 TEM 图像进一步证实了其棒状结构。复合材料的 TEM 图像进一步验证了其核壳结构, CuIn_5S_8 纳米片在 MoO_{3-x} 上紧密生长。这种核壳结构不仅提供了较大的有效接触面积和电荷转移通道, 还增加了比表面积。通过观察 CuIn_5S_8 和 MoO_{3-x} 界面处的 HRTEM 图像来研究 $5\text{-MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ 的微观结构。如图 5-8 (c) 所示, 间距为 0.43 nm 的晶格条纹归属于 MoO_{3-x} 的 (011) 面。这些结果清楚地表明 CuIn_5S_8 纳米片和 MoO_{3-x} 棒状晶体形成了紧密接触的复合材料。复合样品的 mapping 图显示, Mo 和 O 元素分布在棒状核中, 而 Cu、In 和 S 元素分布在纳米片壳中。微观结构再次证明成功制备了紧密接触的 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 核壳复合材料。

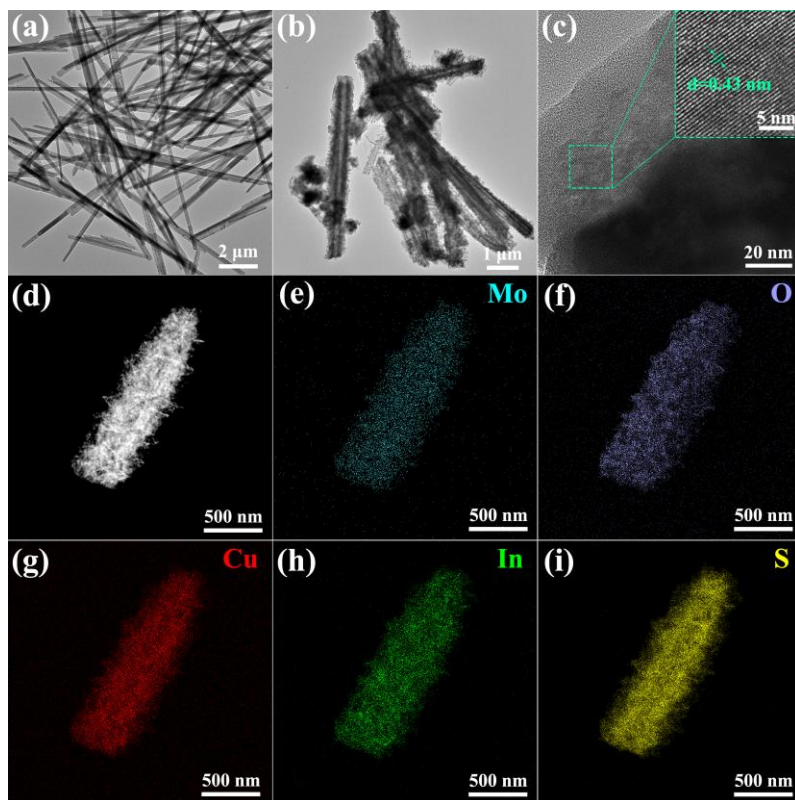


图 5-8 (a) MoO_{3-x} 的 TEM 图, (b-c) $5\text{-MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ 的 TEM 图和 HRTEM 图, (d-i) $5\text{-MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ 的元素分布图

长期以来, 太阳能转化效率低下已成为阻碍光催化技术突破的主要瓶颈因素。由于可见光仅占太阳光的 43% 左右, 拓宽催化剂的光吸收范围尤为重要。 MoO_3 和 MoO_{3-x} 样品的 UV-vis 光谱如图 5-9 (a) 所示。显然, MoO_3 样品对可见光的利用率较低。对于 MoO_{3-x} 样品, 200-420 nm 处的吸收应为 MoO_3 的本征吸收, 而 420-800 nm 处的宽吸收可归因于 LSPR 效应引起的吸收带。对比分析了 CuIn_5S_8 、

MoO_{3-x} 及 5-MoO_{3-x}@CIS 样品的光吸收特性。纯 CuIn₅S₈ 样品显示出对紫外光吸收的优异能力，而 CuIn₅S₈ 与 MoO_{3-x} 复合后，光吸收范围可以拓展到近红外区。采用 Kubelka-Munk 方程对光吸收数据进行换算，得到的曲线如图 5-9(b) 所示。可以得知合成的 MoO₃、MoO_{3-x} 与 CuIn₅S₈ 样品的光学带隙值分别为 2.89、2.79 和 1.83 eV。

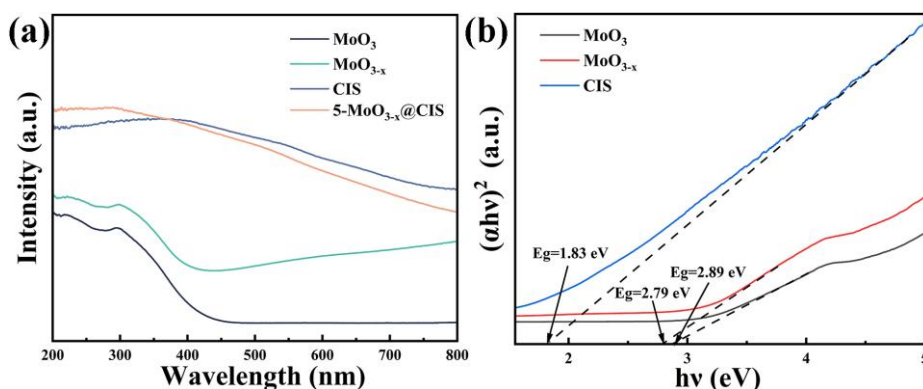


图 5-9 不同样品的：(a) UV-vis 光谱，(b) Kubelka-Munk 曲线

光生电荷的高效分离与迁移是取得优异光催化性能的前提，为此对制备的催化剂进行了 PL 测试。当催化剂受到光激发时，光生电子跃迁并与空穴分离，一部分电子会发生复合并发射荧光。因此，稳态 PL 发射光谱的强度往往可以反映光催化剂中光生载流子的分离效率。各样品的 PL 光谱如图 5-10 所示。与纯 MoO_{3-x} 样品相比，5-MoO_{3-x}@CIS 复合材料的 PL 强度明显较弱。研究结果表明，MoO_{3-x}@CuIn₅S₈ 异质结体系在光催化反应中展现出优异的载流子分离效率。通过界面能级匹配效应，该复合结构实现了光生载流子的定向传输，电荷分离效率显著提高，大幅提升了催化剂表面活性位点的载流子密度。

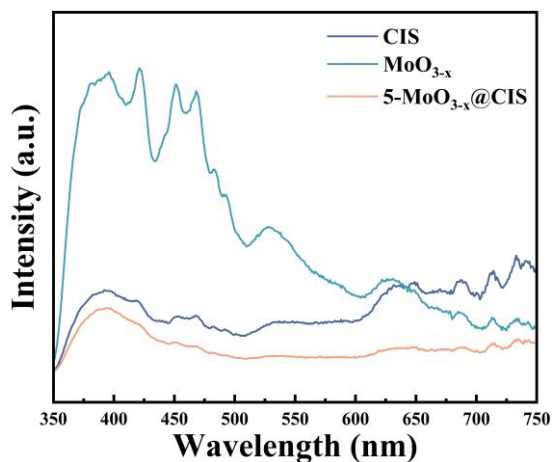


图 5-10 MoO_{3-x}、CIS 和 5-MoO_{3-x}@CIS 的 PL 图

对 MoO_{3-x} 、 CuIn_5S_8 和 $5\text{-MoO}_{3-x}\text{@CIS}$ 样品进行了 N_2 吸附-解吸等温线测试。图 5-11 (a-c) 为它们的吸附-解吸等温线, MoO_{3-x} 、 CuIn_5S_8 和 $5\text{-MoO}_{3-x}\text{@CIS}$ 均呈现 IV 型吸附-解吸等温线, 并具有 H3 型滞后回线, 证明这些样品为介孔材料。使用 BJH 模型确定了 MoO_{3-x} 、 CuIn_5S_8 和 $5\text{-MoO}_{3-x}\text{@CIS}$ 样品的孔径分布和平均孔体积, 结果如图 5-11 (d-f) 所示。表 5-1 中总结了各样品的表面参数, 其中 MoO_{3-x} 和 CuIn_5S_8 的比表面积分别为 17.28 和 $17.86 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 而 $5\text{-MoO}_{3-x}\text{@CIS}$ 复合材料的比表面积高达 $80.51 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。比表面积的增加可以归因于 CuIn_5S_8 纳米片在 MoO_{3-x} 晶体表面均匀生长, 有效的避免了 CuIn_5S_8 纳米片的团聚, 为 CO_2 吸附和光催化反应提供了更丰富的活性位点。 MoO_{3-x} 样品的多孔结构主要由表面孔隙提供, 因此其平均孔径相对较小。 CuIn_5S_8 纳米花簇具有由纳米片交织堆叠形成的多孔结构, 因而平均孔径相对较大。当 CuIn_5S_8 纳米片生长在 MoO_{3-x} 晶体表面时, CuIn_5S_8 和 MoO_{3-x} 之间纳米片之间的距离明显靠近, 平均孔径变小, 表面孔隙数量增加, 导致平均孔径体积增大。

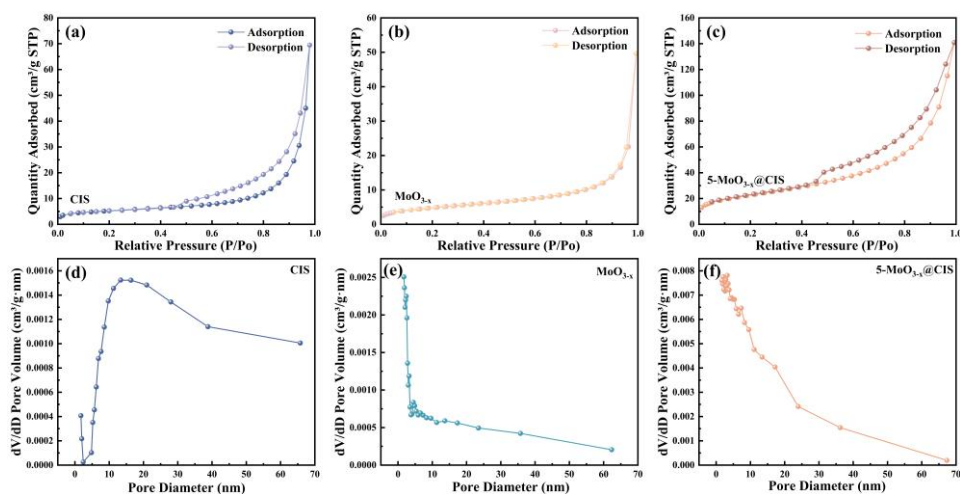


图 5-11 (a-c) CuIn_5S_8 、 MoO_{3-x} 和 $5\text{-MoO}_{3-x}\text{@CIS}$ 的 N_2 吸附和脱附曲线, (d-f) 通过 BJH 法计算的相应孔径分布图

表 5-1 CuIn_5S_8 、 MoO_{3-x} 和 $5\text{-MoO}_{3-x}\text{@CIS}$ 样品表面参数的比较

样品	BET 比表面积 ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径 (nm)	孔体积 ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
CuIn_5S_8	17.86	27.84	0.106
MoO_{3-x}	17.28	19.86	0.076
$5\text{-MoO}_{3-x}\text{@CIS}$	80.51	11.44	0.214

5.3.2 复合材料光催化 CO₂ 还原性能表征

为评估所制备催化剂的光催化 CO₂ 转化效能，进行光催化 CO₂ 还原测试，结果如图 5-12 所示。所有样品在进行光催化 CO₂ 还原后，在气态产物中均检测到 CH₄ 和 CO 的存在。并且，所有复合样品的 CH₄ 和 CO 产率都高于纯 MoO_{3-x} 和 CuIn₅S₈ 样品。图中给出了在光照 5 h 下所有样品 CH₄ 和 CO 产物平均产率。MoO_{3-x} 样品的平均 CO 生成速率 (R_{CO}) 和平均 CH₄ 生成速率 (R_{CH_4}) 分别为 4.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 4.9 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，CH₄ 选择性仅为 53.8%。CuIn₅S₈ 样品的 R_{CO} 和 R_{CH_4} 分别为 10.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 32.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，CH₄ 选择性仅为 75.6%。然而，当 MoO_{3-x} 与 CuIn₅S₈ 成功复合后，各 MoO_{3-x}@CIS 复合材料的 R_{CO} 分别为 6.4、10.3、13.9、14.7、26.3 和 12.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ， R_{CH_4} 分别为 44.9、93.6、117.5、166.8、311.1 和 129.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，CH₄ 选择性均得到提升。实验结果表明复合材料具有良好的 CH₄ 选择性，证明 MoO_{3-x} 和 CuIn₅S₈ 之间成功构建了异质结界面。

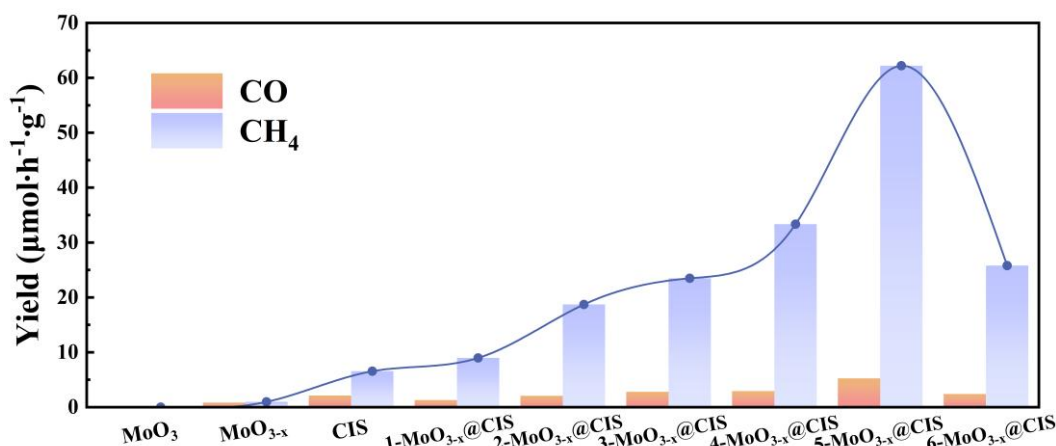
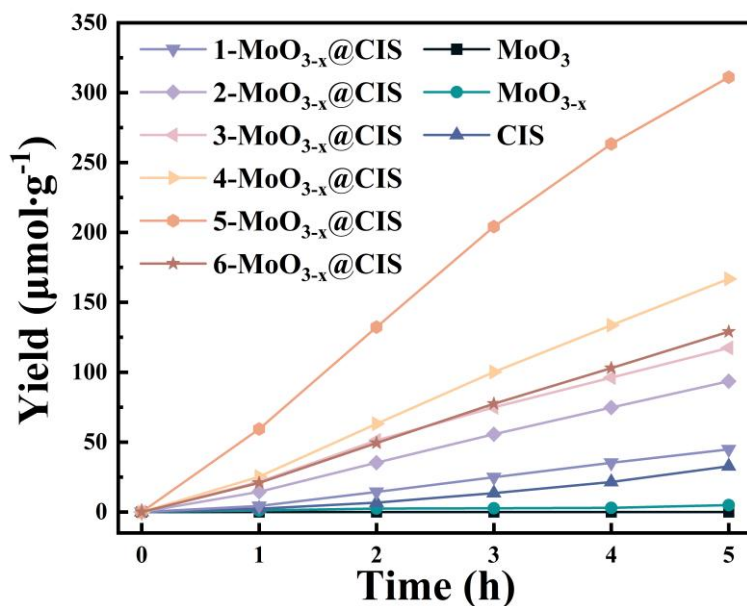


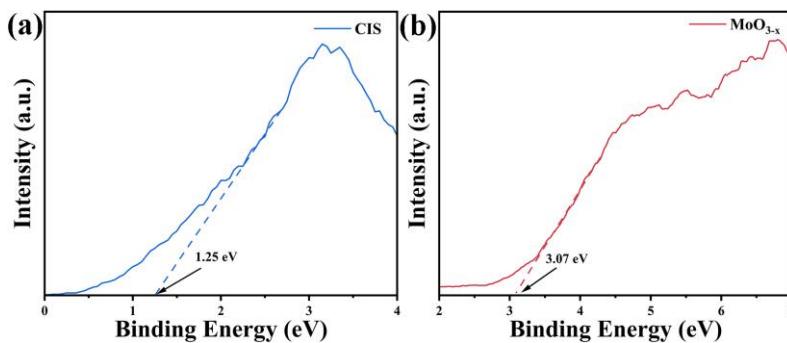
图 5-12 各样品光催化 CO₂ 性能测试中 CO 和 CH₄ 平均产率图 (5 h)

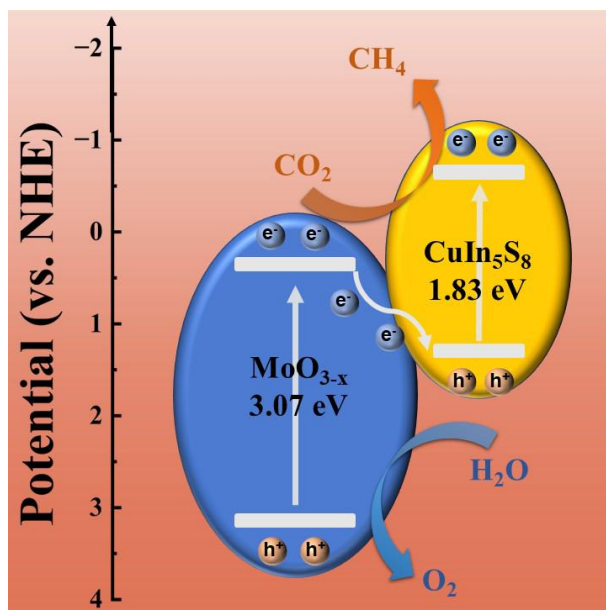
图 5-13 中显示各样品还原产物的生成量随着照射时间的延长几乎呈线性增加，表明这些样品具有稳定的光催化 CO₂ 还原活性。在这些 MoO_{3-x}@CIS 复合样品中，CH₄ 的产率随 MoO_{3-x} 含量的增加呈现先升后降的变化趋势。其中，5-MoO_{3-x}@CIS 表现出最佳性能，平均 CH₄ 产率分别是 MoO_{3-x} 和 CuIn₅S₈ 的 63.7 倍和 10 倍。此外，对于 5-MoO_{3-x}@CIS 催化剂，CH₄ 的选择性达 92.2%。鉴于以上结果，MoO_{3-x}@CIS 复合材料光催化性能大幅提高的主要原因可以归因于其独特的分级结构以及优异的光吸收能力。并且，MoO_{3-x} 与 CuIn₅S₈ 之间紧密接触生长、能带结构的适配性促使两者构建优质异质界面，提高了参与光催化过程的有效电子浓度，有效促进光激发电荷的分离效果与传输速度。

图 5-13 各样品光催化 CO₂ 性能测试 CH₄ 产率图

5.3.3 复合材料内部电荷转移机理研究

根据图 5-14 (a, b) 中 VB-XPS 结果可知, CuIn₅S₈ 和 MoO_{3-x} 样品的 VB 分别为 1.25 和 3.07 eV。根据上述 UV-vis 图中 CuIn₅S₈ 和 MoO_{3-x} 样品的 E_g 值分别为 1.83 和 2.79 eV, 进而计算出 CuIn₅S₈ 和 MoO_{3-x} 样品的 CB 电位分别为 -0.92 和 0.66 eV。基于以上结果, CuIn₅S₈ 和 MoO_{3-x} 的能带结构示意图如图 5-15 所示。对于 CO₂ 还原所需的过电位条件, MoO_{3-x} 的导带电子不足以将 CO₂ 还原为 CO 和 CH₄, 所以通过 CuIn₅S₈ 导带中的电子进行还原反应。在光激发下, CuIn₅S₈ 和 MoO_{3-x} 材料 VB 上的电子转移到了 CB 上, 在 VB 中留下了空穴。由于库仑吸引力和相同电荷之间的库仑排斥力的驱动, MoO_{3-x} 纳米棒 CB 中的光生成电子被转移到 CuIn₅S₈ 的 VB 上, 因此在界面上重新组合, 留下了 MoO_{3-x} 上 VB 的孔和 CuIn₅S₈ 上 CB 的电子, 以参与相应的反应。在 Z 型异质结中, 这极大程度上提升了光生电荷的分离效率, 从而提升了整个反应过程中的催化活性。

图 5-14 XPS-VB 曲线: (a) CIS, (b) MoO_{3-x}

图 5-15 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料的电荷转移机理图

5.4 本章小结

本章通过溶剂热法成功合成了棒状 MoO_{3-x} 晶体。再通过水热法在 MoO_{3-x} 晶体上原位生长 CuIn_5S_8 纳米片，成功构建了 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料。复合材料之间的核壳结构可以实现紧密的界面接触并有利于电荷转移。结果表明， $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料中光生电荷的传输路径遵循 Z 型异质结机制，提高了电荷分离效率。 $\text{MoO}_{3-x}@\text{CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料结合了缺陷工程以及异质结工程应用于光催化 CO_2 还原，其中 5- $\text{MoO}_{3-x}@\text{CIS}$ 催化剂的 CH_4 选择性高达 92.21%， CH_4 的平均产率达到 $311.1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。复合材料中 CH_4 的产率分别是纯 MoO_{3-x} 和 CuIn_5S_8 的 63.7 和 9.5 倍。这项工作表明在光催化领域将 Z 型异质结与缺陷工程进行结合，从而显著增强光催化 CO_2 还原性能具有非常理想的应用前景。

第 6 章 结论与展望

6.1 主要结论

本文围绕 CuIn_5S_8 基光催化材料的设计与改性展开研究, 通过缺陷工程与异质结构建策略显著提升了其光催化 CO_2 还原性能, 并研究了内部电荷转移机理, 为构筑新型光催化剂用于光催化 CO_2 还原领域提供了一条新的思路。本文主要在 CuIn_5S_8 上引入硫空位以及将 Cu_{2-x}S 、 MoO_{3-x} 与 CuIn_5S_8 进行复合等角度进行选取, 制备出 $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ 、 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 、 $\text{MoO}_{3-x}\text{@CuIn}_5\text{S}_8$ 三种材料。通过对 H_2O_2 溶液还原时间、 Cu_{2-x}S 的化学浓度、 MoO_{3-x} 负载等组分和性能上的调控, 从而显著提高复合材料光催化 CO_2 还原性能。对材料的晶体结构、微观结构、元素组成分布、光电化学性能等方面进行研究, 探索 CuIn_5S_8 基复合材料的光催化性能, 进一步阐述材料之间的协同作用和电荷转移机制。为探究 Cu 基双金属硫化物高效光催化 CO_2 还原提供实验及理论基础。主要结论如下:

1. 通过水热法结合低浓度 H_2O_2 还原法制备了富含硫空位的 $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ 纳米片。还原时间的改变会对纳米片表面产生不同的影响, 过度还原可能会使得表面捕获位点过低。硫空位的引入显著提升了材料的光吸收能力, 材料的吸收边红移以及 CO_2 还原活性增强。其中, $\text{Vs-CuIn}_5\text{S}_8$ -10 在 4 h 光照下 CH_4 产率达 $59.72 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 是纯 CuIn_5S_8 的 2.78 倍, 且 CH_4 选择性提升至 87.72%。合适浓度的 S 空位使得 Cu-In 双位点电荷富集, 从而提升反应进程, 抑制副反应的发生。

2. $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 核壳材料的合成是通过模板法原位合成了空心 Cu_{2-x}S 立方体, 并在立方体表面水热负载 CuIn_5S_8 纳米片, 最终形成核壳结构。Z 型异质结的构建使得两种材料之间形成了 Z 型电荷转移路径, 有效抑制电子与空穴的复合。 Cu_{2-x}S 和 CuIn_5S_8 纳米片的结合增加了复合材料的比表面积, 进一步扩大了表面反应的活性位点。 CuS@CIS-30 样品在 5 h 光照下 CH_4 产率达到最高值 ($129.87 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), 是纯 CuIn_5S_8 的 3.97 倍, 且 CH_4 选择性提升至 96.04%。 $\text{CuS@CuIn}_5\text{S}_8$ 复合材料的构建有效的改变了 CO_2 还原的反应路径, 大大提升了

CH₄产物的选择性。

3. 通过溶剂热法制备了 MoO_{3-x} 纳米棒，并在纳米棒表面生长 CuIn₅S₈ 纳米片，构建了核壳结构。LSPR 效应有效拓宽了复合材料的光吸收范围，Z 型异质结的构筑促进电荷分离，显著提升了光催化 CO₂ 还原性能。5-MoO_{3-x}@CIS 的 CH₄ 选择性高达 92.21%，CH₄ 产率高达 311.1 μmol·g⁻¹，是纯 CuIn₅S₈ 的 10 倍。MoO_{3-x}@CuIn₅S₈ 复合材料内缺陷工程与异质结工程协同作用下，有效的提升了材料的反应活性与产物选择性。

6.2 展望

本文在 CuIn₅S₈ 基光催化材料的改性研究中取得了阶段性成果，但仍存在优化空间。后续可以对 CuIn₅S₈ 基复合材料进行下一步探索。可从以下方向展开研究：

1. 缺陷工程的多尺度调控，探索硫空位与氧空位的协同作用，通过双缺陷设计进一步优化能带结构，提升光生载流子寿命及 CO₂ 吸附能力。
2. 异质结界面优化与新型结构设计，引入梯度异质结或三维分级结构，增强光散射效应与活性位点的暴露；尝试与贵金属或碳基材料复合，利用等离子体共振或导电层提升电荷传输效率。
3. 光热协同催化机制研究，开发兼具光热转换性能的复合材料，研究局域热效应对 CO₂ 还原动力学及产物选择性的影响，实现全光谱高效利用。
4. 实际应用场景验证，开展规模化制备工艺研究，评估材料在连续光照、高 CO₂ 浓度及复杂气体环境下的稳定性与催化能力，推动光催化 CO₂ 还原技术的实际应用。

参考文献

- [1] Wang L, Chen W, Zhang D, etc. Surface strategies for catalytic CO₂ reduction: from two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(21): 5310-5349.
- [2] Friedlingstein P, O'Sullivan M, Jones M W, etc. Global Carbon Budget 2022 [J]. Earth System Science Data, 2022, 14(11): 4811-4900.
- [3] Edwards T L, Brandon M A, Durand G, etc. Revisiting Antarctic ice loss due to marine ice-cliff instability [J]. Nature, 2019, 566(7742): 58-64.
- [4] Fang S, Lyu X, Tong T, etc. Turning dead leaves into an active multifunctional material as evaporator, photocatalyst, and bioplastic [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 1203.
- [5] Albero J, Peng Y, García H. Photocatalytic CO₂ Reduction to C²⁺ Products [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(10): 5734-5749.
- [6] Li M, Sun Z, Hu Y H. Catalysts for CO₂ reforming of CH₄: a review [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(21): 12495-12520.
- [7] Wagner A, Sahm C D, Reisner E. Towards molecular understanding of local chemical environment effects in electro- and photocatalytic CO₂ reduction [J]. Nature Catalysis, 2020, 3(10): 775-786.
- [8] Chen Y, Liu Y, Wang F, etc. Toward practical photoelectrochemical water splitting and CO₂ reduction using earth-abundant materials [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 61: 469-488.
- [9] Sawal M H, Jalil A A, Khusnun N F, etc. A review of recent modification strategies of TiO₂-based photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting performance [J]. Electrochimica Acta, 2023, 467: 143142.
- [10] Halmann M. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells [J]. Nature, 1978, 275(5676): 115-116.
- [11] Pan Y, You Y, Xin S, etc. Photocatalytic CO₂ Reduction by Carbon-Coated Indium-Oxide Nanobelts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017,

- 139(11): 4123-4129.
- [12] Raza A, Shen H, Haidry A A. Novel $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Pt/g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction photocatalyst with straddling band configuration for enhanced solar to fuel conversion [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119239.
- [13] Ou M, Tu W, Yin S, etc. Amino-Assisted Anchoring of CsPbBr_3 Perovskite Quantum Dots on Porous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for Enhanced Photocatalytic CO_2 Reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(41): 13570-13574.
- [14] Wang X, Liu J, Zhang L, etc. Monometallic Catalytic Models Hosted in Stable Metal–Organic Frameworks for Tunable CO_2 Photoreduction [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(3): 1726-1732.
- [15] Liang L, Li X, Zhang J, etc. Efficient infrared light induced CO_2 reduction with nearly 100% CO selectivity enabled by metallic CoN porous atomic layers [J]. *Nano Energy*, 2020, 69: 104421.
- [16] Zhu J, Shao W, Li X, etc. Asymmetric Triple-Atom Sites Confined in Ternary Oxide Enabling Selective CO_2 Photothermal Reduction to Acetate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(43): 18233-18241.
- [17] Yu J, Low J, Xiao W, etc. Enhanced photocatalytic CO_2 -reduction activity of anatase TiO_2 by coexposed {001} and {101} facets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(25): 8839-8842.
- [18] Gao C, Meng Q, Zhao K, etc. Co_3O_4 Hexagonal Platelets with Controllable Facets Enabling Highly Efficient Visible-Light Photocatalytic Reduction of CO_2 [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(30): 6485-6490.
- [19] Ghuman K K, Hoch L B, Szymanski P, etc. Photoexcited Surface Frustrated Lewis Pairs for Heterogeneous Photocatalytic CO_2 Reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(4): 1206-1214.
- [20] Pang R, Teramura K, Asakura H, etc. Highly selective photocatalytic conversion of CO_2 by water over Ag-loaded SrNb_2O_6 nanorods [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 770-778.
- [21] Shiga Y, Umezawa N, Srinivasan N, etc. A metal sulfide photocatalyst composed

- of ubiquitous elements for solar hydrogen production [J]. Chemical Communication, 2016, 52(47): 7470-7473.
- [22] Zhu Q, Xu Q, Du M, etc. Recent Progress of Metal Sulfide Photocatalysts for Solar Energy Conversion [J]. Advanced Materials, 2022, 34(45): e2202929.
- [23] Wang J, Lin S, Tian N, etc. Nanostructured Metal Sulfides: Classification, Modification Strategy, and Solar-Driven CO₂ Reduction Application [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 31(9): 2008008.
- [24] Chandrasekaran S, Yao L, Deng L, etc. Recent advances in metal sulfides: from controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(15): 4178-4280.
- [25] Li D, Kassymova M, Cai X, etc. Photocatalytic CO₂ reduction over metal-organic framework-based materials [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 412: 213262.
- [26] Jiang Z, Xu X, Ma Y, etc. Filling metal-organic framework mesopores with TiO₂ for CO₂ photoreduction [J]. Nature, 2020, 586(7830): 549-554.
- [27] Wang C, Yi X, Wang P. Powerful combination of MOFs and C₃N₄ for enhanced photocatalytic performance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 247: 24-48.
- [28] Fang S, Rahaman M, Bharti J, etc. Photocatalytic CO₂ reduction [J]. Nature Reviews Methods Primers, 2023, 3(1): 61.
- [29] Tang K, Zhang Z, Zhou D, etc. Bimetallic materials as catalysts for photocatalytic CO₂ reduction to value-added chemicals: A review [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 356: 129952.
- [30] Li Y, Guo H, Yin Z, etc. Metal-Organic Frameworks for Preserving the Functionality of Plasmonic Nanosensors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(4): 5564-5573.
- [31] Zhang W, Jin Z, Chen Z. Rational-Designed Principles for Electrochemical and Photoelectrochemical Upgrading of CO₂ to Value-Added Chemicals [J].

- Advanced Science, 2022, 9(9): e2105204.
- [32] Sung P, Huang C, Lin C, etc. Photocatalytic CO₂ reduction for C₂-C₃ oxy-compounds on ZIF-67 derived carbon with TiO₂ [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2022, 58: 101920.
- [33] Yan H, Zhang N, Wang D. Highly efficient CeO₂-supported noble-metal catalysts: From single atoms to nanoclusters [J]. Chem Catalysis, 2022, 2(7): 1594-1623.
- [34] Chen L, Wang H F, Li C, etc. Bimetallic metal-organic frameworks and their derivatives [J]. Chemical Science, 2020, 11(21): 5369-5403.
- [35] Zhou Y, Abazari R, Chen J, etc. Bimetallic metal–organic frameworks and MOF-derived composites: Recent progress on electro- and photoelectrocatalytic applications [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 451: 214264.
- [36] Masoomi M Y, Morsali A, Dhakshinamoorthy A, etc. Mixed-Metal MOFs: Unique Opportunities in Metal-Organic Framework (MOF) Functionality and Design [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(43): 15188-15205.
- [37] Wang Q, Astruc D. State of the Art and Prospects in Metal-Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(2): 1438-1511.
- [38] Liu M, Xia P, Zhang L, etc. Enhanced Photocatalytic H₂-Production Activity of g-C₃N₄ Nanosheets via Optimal Photodeposition of Pt as Cocatalyst [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(8): 10472-10480.
- [39] Wang P, Sheng Y, Wang F, etc. Synergistic effect of electron-transfer mediator and interfacial catalytic active-site for the enhanced H₂-evolution performance: A case study of CdS-Au photocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 561-569.
- [40] Jin X, Zhu Q, Feng L, etc. Light-Trapping SERS Substrate with Regular Bioinspired Arrays for Detecting Trace Dyes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(9): 11535-11542.
- [41] Zeng R, Lian K, Su B, etc. Versatile Synthesis of Hollow Metal Sulfides via

- Reverse Cation Exchange Reactions for Photocatalytic CO₂ Reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(47): 25055-25062.
- [42] Zeng R, Liu T, Qiu M, etc. High-Volumetric Density Atomic Cobalt on Multishell Zn_xCd_{1-x}S Boosts Photocatalytic CO₂ Reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(14): 9721-9727.
- [43] Shen S, Guo P, Zhao L, etc. Insights into photoluminescence property and photocatalytic activity of cubic and rhombohedral ZnIn₂S₄ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(8): 2250-2256.
- [44] Chen J, Xin F, Yin X, etc. Synthesis of hexagonal and cubic ZnIn₂S₄ nanosheets for the photocatalytic reduction of CO₂ with methanol [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(5): 3833-3839.
- [45] Pan Y, Yuan X, Jiang L, etc. Recent advances in synthesis, modification and photocatalytic applications of micro/nano-structured zinc indium sulfide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 407-431.
- [46] Chen Y, Hu S, Liu W, etc. Controlled syntheses of cubic and hexagonal ZnIn₂S₄ nanostructures with different visible-light photocatalytic performance [J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(11): 2607-2613.
- [47] Ding Y, Wei D, He R, etc. Rational design of Z-scheme PtS-ZnIn₂S₄/WO₃-MnO₂ for overall photo-catalytic water splitting under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 258: 117948.
- [48] Chen W, Chang L, Ren S B, etc. Direct Z-scheme 1D/2D WO_{2.72}/ZnIn₂S₄ hybrid photocatalysts with highly-efficient visible-light-driven photodegradation towards tetracycline hydrochloride removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121308.
- [49] Zhou M, Wang S, Yang P, etc. Layered Heterostructures of Ultrathin Polymeric Carbon Nitride and ZnIn₂S₄ Nanosheets for Photocatalytic CO₂ Reduction [J]. *Chemistry*, 2018, 24(69): 18529-18534.
- [50] Munoz-Flores P, Poon P S, Ania C O, etc. Performance of a C-containing Cu-based photocatalyst for the degradation of tartrazine: Comparison of performance

- in a slurry and CPC photoreactor under artificial and natural solar light [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 623: 646-659.
- [51] Pal S, Sarkar S, Kumar K, etc. Role of electronic excitation on the anomalous magnetism of elemental copper [J]. *Physical Review B*, 2022, 105(6): L060406.
- [52] Liu Q, Deng W, Wang Q, etc. An efficient chemical precipitation route to fabricate 3D flower-like CuO and 2D leaf-like CuO for degradation of methylene blue [J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(4): 1391-1401.
- [53] Ribeiro L K, Gouveia A F, Silva F, etc. Tug-of-War Driven by the Structure of Carboxylic Acids: Tuning the Size, Morphology, and Photocatalytic Activity of α -Ag₂WO₄ [J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2022, 12(19): 3316.
- [54] Shahraini N, Entezari M H. Sonosynthesis of super-alkaline calcium-strontium oxide nanoparticles: Size, morphology, and crystallinity affected the catalytic activity [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2022, 286: 116060.
- [55] Du Y, Tang Y, Ma X, etc. Design, Synthesis, and Diverse Applications of Cu-Based Photocatalysts: A Review [J]. *Crystal Growth & Design*, 2024, 24(6): 2592-2618.
- [56] Li H, Li W, Li W, etc. Engineering crystal phase of polytypic CuInS₂ nanosheets for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical performance [J]. *Nano Research*, 2020, 13(2): 583-590.
- [57] Zhao H B, Liao J F, Teng Y, etc. Inorganic Copper-Based Halide Perovskite for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(38): 43354-43361.
- [58] Shen S, Zhao L, Guan X, etc. Improving visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution over ZnIn₂S₄: A case study of alkaline-earth metal doping [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, 73(1): 79-83.
- [59] Zhang S, Zhang Z, Si Y, etc. Gradient Hydrogen Migration Modulated with Self-Adapting S Vacancy in Copper-Doped ZnIn₂S₄ Nanosheet for Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(9): 15238-15248.
- [60] Cao S, Zheng J, Dai C, etc. Doping concentration-dependent photoluminescence

- properties of Mn-doped Zn–In–S quantum dots [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 53(2): 1286-1296.
- [61] Qin J, Zhao Q, Zhao Y, etc. Metal-Free Phosphorus-Doped ZnIn₂S₄ Nanosheets for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(43): 23813-23820.
- [62] Pan B, Wu Y, Rhimi B, etc. Oxygen-doping of ZnIn₂S₄ nanosheets towards boosted photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 57: 1-9.
- [63] Jiang D, Zhou Y, Zhang Q, etc. Synergistic Integration of AuCu Co-Catalyst with Oxygen Vacancies on TiO₂ for Efficient Photocatalytic Conversion of CO₂ to CH₄ [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(39): 46772-46782.
- [64] Zhao S, Li K, Wu J, etc. Metal-Organic Framework-Derived Tubular In₂O₃-C/CdIn₂S₄ Heterojunction for Efficient Solar-Driven CO₂ Conversion [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(18): 20375-20384.
- [65] Li Y, Wang W, Zhan Z, etc. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100(1-2): 386-392.
- [66] Yang J, Yang Z, Yang K, etc. Indium-based ternary metal sulfide for photocatalytic CO₂ reduction application [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 44: 67-95.
- [67] Bi W, Zhang L, Jiang H, etc. Construction of CuInS₂/C/TiO₂ hierarchical tandem heterostructures with optimized CO₂ photoreduction under visible light [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133679.
- [68] Zhang S, Liu X, Liu C, etc. MoS₂ Quantum Dot Growth Induced by S Vacancies in a ZnIn₂S₄ Monolayer: Atomic-Level Heterostructure for Photocatalytic Hydrogen Production [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 751-758.
- [69] Jiao X, Chen Z, Li X, etc. Defect-Mediated Electron-Hole Separation in One-Unit-Cell ZnIn₂S₄ Layers for Boosted Solar-Driven CO₂ Reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(22): 7586-7594.

- [70] Chen Q, Chen X, Jiang Q, etc. Constructing oxide/sulfide in-plane heterojunctions with enlarged internal electric field for efficient CO₂ photoreduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 297: 120394.
- [71] Yang G, Chen D, Ding H, etc. 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.
- [72] Zhang G, Zhu X, Chen D, etc. Hierarchical Z-scheme g-C₃N₄/Au/ZnIn₂S₄ photocatalyst for highly enhanced visible-light photocatalytic nitric oxide removal and carbon dioxide conversion [J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(2): 676-687.
- [73] Hong L, Guo R-t, Zhang Z, etc. Fabrication of porous octahedron-flowerlike microsphere NH₂-UiO-66/CdIn₂S₄ heterojunction photocatalyst for enhanced photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 51: 101650.
- [74] Xu F, Zhang J, Zhu B, etc. CuInS₂ sensitized TiO₂ hybrid nanofibers for improved photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 230: 194-202.
- [75] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, etc. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20% [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011, 19(7): 894-897.
- [76] Repins I, Contreras M A, Egaas B, etc. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2008, 16(3): 235-239.
- [77] Qi Y, Liu Q, Tang K, etc. Synthesis and characterization of nanostructured wurtzite CuInS₂: a new cation disordered polymorph of CuInS₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(10): 3939-3944.
- [78] Lei S, Wang C, Liu L, etc. Spinel Indium Sulfide Precursor for the Phase-Selective Synthesis of Cu-In-S Nanocrystals with Zinc-Blende, Wurtzite, and Spinel Structures [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(15): 2991-2997.

- [79] Yun J-M, Noh Y-J, Yeo J-S, etc. Efficient work-function engineering of solution-processed MoS₂ thin-films for novel hole and electron transport layers leading to high-performance polymer solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(24).
- [80] Deng F, Lu X, Luo Y, etc. Novel visible-light-driven direct Z-scheme CdS/CuInS₂ nanoplates for excellent photocatalytic degradation performance and highly-efficient Cr(VI) reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1451-1461.
- [81] Adabala S, Dutta D P. A review on recent advances in metal chalcogenide-based photocatalysts for CO₂ reduction [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107763.
- [82] Paorici C, Zanotti L, Gastaldi L. Preparation and structure of the CuIn₅S₈ single-crystalline phase [J]. *Materials Research Bulletin*, 1979, 14(4): 469-472.
- [83] Orlova N S, Bodnar I V, Kudritskaya E A. Crystal growth and properties of the CuIn₅S₈ and AgIn₅S₈ compounds [J]. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 1998, 33(1): 37-42.
- [84] Begum Y, Khan S, Reshak A H, etc. Structural, electronic and optoelectronic properties of AB₅C₈ (A = Cu/Ag; B = In and C = S, Se and Te) compounds [J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 45(3): 4014-4025.
- [85] Gannouni M, Kanzari M. Structural, optical and electrical properties of CuIn₅S₈ thin films grown by thermal evaporation method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(20): 6004-6008.
- [86] Makhova L, Szargan R, Konovalov I. Investigation of the growth process and properties of CuIn₅S₈ and AgIn₅S₈ spinel thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 472(1-2): 157-163.
- [87] Qasrawi A F, Gasanly N M. Photoelectronic and electrical properties of CuIn₅S₈ single crystals [J]. *Crystal Research and Technology*, 2003, 38(12): 1063-1070.
- [88] Li X, Sun Y, Xu J, etc. Selective visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction to CH₄ mediated by atomically thin CuIn₅S₈ layers [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(8):

690-699.

- [89] Chen L, Liu T, Liu S, etc. S vacant CuIn₅S₈ confined in a few-layer MoSe₂ with interlayer-expanded hollow heterostructures boost photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Rare Metals*, 2021, 41(1): 144-154.
- [90] Liu Z, Fang X, Wu J, etc. Efficient Removal of Hg⁰ from Flue Gas Using Sulfur Site-Rich CuIn₅S₈-Modified Graphitic Carbon Nitride Adsorbents: Performance, Kinetics, and Mechanism Study [J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(5): 4566-4580.
- [91] Jiao X, Zheng K, Hu Z, etc. Broad-Spectral-Response Photocatalysts for CO₂ Reduction [J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(5): 653-660.
- [92] Chen H, Xing Y, Liu S, etc. Mechanistic insights into efficient photocatalytic H₂O₂ production of 2D/2D g-C₃N₄/In₂S₃ photocatalyst by tracking charge flow direction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142038.
- [93] Zhang G, Li X, Wang M, etc. 2D/2D hierarchical Co₃O₄/ZnIn₂S₄ heterojunction with robust built-in electric field for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Nano Research*, 2022, 16(5): 6134-6141.
- [94] Hu S, Zhu M. Ultrathin Two-Dimensional Semiconductors for Photocatalysis in Energy and Environment Applications [J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(24): 6147-6165.
- [95] Du M, Xing M, Yuan W, etc. Upgrading polyethylene terephthalate plastic into commodity chemicals paired with hydrogen evolution over a partially oxidized CuIn₅S₈ nanosheet photocatalyst [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(23): 9818-9825.
- [96] Pan Y-X, Sun Z-Q, Cong H-P, etc. Photocatalytic CO₂ reduction highly enhanced by oxygen vacancies on Pt-nanoparticle-dispersed gallium oxide [J]. *Nano Research*, 2016, 9(6): 1689-1700.
- [97] Fang Z, Weng S, Ye X, etc. Defect Engineering and Phase Junction Architecture of Wide-Bandgap ZnS for Conflicting Visible Light Activity in Photocatalytic H₂ Evolution [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(25): 13915-13924.
- [98] Lei F, Sun Y, Liu K, etc. Oxygen vacancies confined in ultrathin indium oxide porous sheets for promoted visible-light water splitting [J]. *Journal of the*

- American Chemical Society, 2014, 136(19): 6826-6829.
- [99] Xin Y, Zhu Q, Gao T, etc. Photocatalytic NO removal over defective Bi/BiOBr nanoflowers: The inhibition of toxic NO₂ intermediate via high humidity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 324: 122238.
- [100] Liu P, Chen P, Xing Z, etc. Zr-based metal–organic framework PCN-222@defective ZnIn₂S₄ core–shell Z-scheme heterojunctions toward efficient charge separation and optimized photocatalytic performance [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(20): 12155-12162.
- [101] Wu W, Wu Y, Liu G, etc. Defective NiCo₂S₄/Cu_{2-x}S derived from layered double hydroxide grown in Cu₂O colloid for photocatalytic CO₂ conversion [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 145354.
- [102] Gu W, Wang W, Li G, etc. Microwave-assisted synthesis of defective tungsten trioxide for photocatalytic bacterial inactivation: Role of the oxygen vacancy [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(10): 1488-1497.
- [103] Gan X, Lei D, Wong K-Y. Two-dimensional layered nanomaterials for visible-light-driven photocatalytic water splitting [J]. Materials Today Energy, 2018, 10: 352-367.
- [104] Yu Z G, Zhang Y W, Yakobson B I. An Anomalous Formation Pathway for Dislocation-Sulfur Vacancy Complexes in Polycrystalline Monolayer MoS₂ [J]. Nano letters, 2015, 15(10): 6855-6861.
- [105] Liu S, Chen L, Liu T, etc. Rich S vacant g-C₃N₄@CuIn₅S₈ hollow heterojunction for highly efficient selective photocatalytic CO₂ reduction [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 424: 130325.
- [106] Gao W, Li S, He H, etc. Vacancy-defect modulated pathway of photoreduction of CO₂ on single atomically thin AgInP₂S₆ sheets into olefiant gas [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4747.
- [107] Xu Y, Li H, Sun B, etc. Surface oxygen vacancy defect-promoted electron-hole separation for porous defective ZnO hexagonal plates and enhanced solar-driven photocatalytic performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379:

122295.

- [108] Hong Q, Liao Y, Xu H, etc. Stepwise Ions Incorporation Method for Continuously Activating PbS to Recover Mercury from Hg^0 -Rich Flue Gas [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(18): 11594-11601.
- [109] Li Y, Xue J, Shen Q, etc. Construction of a ternary spatial junction in yolk-shell nanoreactor for efficient photo-thermal catalytic hydrogen generation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 423: 130188.
- [110] Wang Y, Xing Z, Zhao H, etc. $\text{MoS}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$ Core-shell dual Z-scheme tandem heterojunctions with Broad-spectrum response and enhanced Photothermal-photocatalytic performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133355.
- [111] Zhao H, Duan J, Zhang Z, etc. Bi-Ti-In trimetallic sites in the Indium-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-CuIn}_5\text{S}_8$ S-scheme heterojunction for controlling the selectivity of CO_2 photoreduction [J]. Fuel, 2022, 325: 124993.
- [112] Vu N N, Kaliaguine S, Do T O. Critical Aspects and Recent Advances in Structural Engineering of Photocatalysts for Sunlight-Driven Photocatalytic Reduction of CO_2 into Fuels [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(31): 1901825.
- [113] Xiao M, Wang Z, Lyu M, etc. Hollow Nanostructures for Photocatalysis: Advantages and Challenges [J]. Advanced Materials, 2019, 31(38): 1801369.
- [114] Qu J, Yang T, Zhang P, etc. Artificial photosynthesis platform of 2D/2D MXene/crystalline covalent organic frameworks heterostructure for efficient photoenzymatic CO_2 reduction [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 348: 123827.
- [115] Marschall R. Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 24(17): 2421-2440.
- [116] Kou J, Lu C, Wang J, etc. Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(3): 1445-1514.

- [117] Wang P, Yang F, Qu J, etc. Recent Advances and Challenges in Efficient Selective Photocatalytic CO₂ Methanation [J]. *Small*, 2024, 20(32): e2400700.
- [118] Zhu W, Chen Z, Pan Y, etc. Functionalization of Hollow Nanomaterials for Catalytic Applications: Nanoreactor Construction [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(38): e1800426.
- [119] Wang Y, Liu M, Wu C, etc. Hollow Nanoboxes Cu_{2-x}S@ZnIn₂S₄ Core-Shell S-Scheme Heterojunction with Broad-Spectrum Response and Enhanced Photothermal-Photocatalytic Performance [J]. *Small*, 2022, 18(31): 2202544.
- [120] Liu S, Wen H, Ying G, etc. Amorphous Ni(OH)₂ encounter with crystalline CuS in hollow spheres: A mesoporous nano-shelled heterostructure for hydrogen evolution electrocatalysis [J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 7-14.
- [121] Sun S, Yang Z. Cu₂O-templated strategy for synthesis of definable hollow architectures [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(56): 7403-7415.
- [122] Li L, Dai X, Chen D, etc. Steering Catalytic Activity and Selectivity of CO₂ Photoreduction to Syngas with Hydroxy-Rich Cu₂S@R(OH)-NiCo₂O₃ Double-Shelled Nanoboxes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(35): e202205839.
- [123] Rej S, Mascaretti L, Santiago E Y, etc. Determining Plasmonic Hot Electrons and Photothermal Effects during H₂ Evolution with TiN-Pt Nanohybrids [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(9): 5261-5271.
- [124] Guo M, Zhao T, Xing Z, etc. Hollow Octahedral Cu_{2-x}S/CdS/Bi₂S₃ p-n-p Type Tandem Heterojunctions for Efficient Photothermal Effect and Robust Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(36): 40328-40338.
- [125] Xia Y, Cheng B, Fan J, etc. Near-infrared absorbing 2D/3D ZnIn₂S₄/N-doped graphene photocatalyst for highly efficient CO₂ capture and photocatalytic reduction [J]. *Science China Materials*, 2020, 63(4): 552-565.
- [126] Huang L, Li B, Su B, etc. Fabrication of hierarchical Co₃O₄@CdIn₂S₄ p-n heterojunction photocatalysts for improved CO₂ reduction with visible light [J].

- Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(15): 7177-7183.
- [127] Yi J, El-Alami W, Song Y, etc. Emerging surface strategies on graphitic carbon nitride for solar driven water splitting [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122812.
- [128] Li Q, Wang F, Sun L, etc. Design and Synthesis of Cu@CuS Yolk-Shell Structures with Enhanced Photocatalytic Activity [J]. Nano-Micro Letters, 2017, 9(3): 35.
- [129] Song Y, Zhang J, Dong X, etc. A Review and Recent Developments in Full-Spectrum Photocatalysis using ZnIn₂S₄-Based Photocatalysts [J]. Energy Technology, 2021, 9(5): 2100033.
- [130] Hou W, Xia P, Zhuang C, etc. Rationally designed hierarchical hollow CuS/CdIn₂S₄ heterostructure nanoboxes for boosted photoreduction of CO₂ [J]. Nanoscale, 2024, 16(41): 19344-19354.
- [131] Sullivan I, Goryachev A, Digdaya I A, etc. Author Correction: Coupling electrochemical CO₂ conversion with CO₂ capture [J]. Nature Catalysis, 2022, 5(1): 75-76.
- [132] Cai M, Wu Z, Li Z, etc. Greenhouse-inspired supra-photothermal CO₂ catalysis [J]. Nature Energy, 2021, 6(8): 807-814.
- [133] Hurtado L, Mohan A, Ulmer U, etc. Solar CO₂ hydrogenation by photocatalytic foams [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 134864.
- [134] Fan Q, Zhang X, Ge X, etc. Manipulating Cu Nanoparticle Surface Oxidation States Tunes Catalytic Selectivity toward CH₄ or C²⁺ Products in CO₂ Electroreduction [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(36): 2101424.
- [135] Fard P T, Albert S K, Ko J, etc. Spatial Organization of Photocatalysts and Enzymes on Janus-Type DNA Nanosheets for Efficient CO₂ Conversion [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(15): 9698-9705.
- [136] Nakajima T, Tamaki Y, Ueno K, etc. Photocatalytic Reduction of Low Concentration of CO₂ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(42): 13818-13821.

- [137] Li X, Yang R, Zou L, etc. Reassessing the Role of Thermal Convection in Simultaneous Water Production and Pollutant Degradation in Interfacial Photothermal-Photocatalytic Systems [J]. *Advanced Materials*, 2024: e2416283.
- [138] Lai L, Bao D, Hu J, etc. Design of $\text{TiO}_2@\text{Carbon}@\text{Prussian Blue}$ Core–Shell Nanorod Arrays for Enhanced Photoelectrochemical Performance [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(3): 1270-1276.
- [139] Hao D, Ren J, Wang Y, etc. A Green Synthesis of Ru Modified g- C_3N_4 Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Ammonia Synthesis [J]. *Energy Material Advances*, 2021, 2021: 9761263.
- [140] Han H, Huang K, Yao Y, etc. Enhanced photocatalytic splitting of photothermally induced water vapor to evolve hydrogen [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138419.
- [141] Cai S, Chen J, Li Q, etc. Enhanced Photocatalytic CO_2 Reduction with Photothermal Effect by Cooperative Effect of Oxygen Vacancy and Au Cocatalyst [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(12): 14221-14229.
- [142] Zhang Y, Wu Y, Wan L, etc. Hollow core–shell $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ nanoreactor for efficient photothermal effect and CO_2 photoreduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 311: 121255.
- [143] Sun M, Zhao B, Chen F, etc. Thermally-assisted photocatalytic CO_2 reduction to fuels [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127280.
- [144] Guo M, Xing Z, Zhao T, etc. WS_2 quantum dots/ $\text{MoS}_2@\text{WO}_{3-x}$ core-shell hierarchical dual Z-scheme tandem heterojunctions with wide-spectrum response and enhanced photocatalytic performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 257: 117913.
- [145] Guo Y, Chang B, Wen T, etc. A Z-scheme photocatalyst for enhanced photocatalytic H_2 evolution, constructed by growth of 2D plasmonic MoO_{3-x} nanoplates onto 2D g- C_3N_4 nanosheets [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 567: 213-223.
- [146] Ren L, Yang X, Sun X, etc. Cascaded $^*\text{CO}-^*\text{COH}$ Intermediates on a Nonmetallic

- Plasmonic Photocatalyst for CO₂-to-C₂H₆ with 90.6% Selectivity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(30): e202404660.
- [147] Peng J, Shen J, Yu X, etc. Construction of LSPR-enhanced 0D/2D CdS/MoO_{3-x} S-scheme heterojunctions for visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(1): 87-96.
- [148] Li Q, Gao Y, Zhang M, etc. Efficient infrared-light-driven photothermal CO₂ reduction over MOF-derived defective Ni/TiO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 303: 120905.
- [149] Jiang X, Huang J, Bi Z, etc. Plasmonic Active "Hot Spots"-Confined Photocatalytic CO₂ Reduction with High Selectivity for CH₄ Production [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(14): e2109330.
- [150] Jiang M, Li C, Huang K, etc. Tuning W₁₈O₄₉/Cu₂O {111} Interfaces for the Highly Selective CO₂ Photocatalytic Conversion to CH₄ [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(31): 35113-35119.
- [151] Dai X, Feng S, Wu W, etc. Photocatalytic hydrogen evolution and antibiotic degradation by S-scheme ZnCo₂S₄/TiO₂ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(60): 25104-25116.
- [152] Xi Y, Chen W, Dong W, etc. Engineering an Interfacial Facet of S-Scheme Heterojunction for Improved Photocatalytic Hydrogen Evolution by Modulating the Internal Electric Field [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(33): 39491-39500.
- [153] Cheng S, Sun Z, Lim K H, etc. Dual-Defective Two-Dimensional/Two-Dimensional Z-Scheme Heterojunctions for CO₂ Reduction [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(11): 7221-7229.
- [154] Yuan Z, Xiang Y, Jian X, etc. Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/MoTe₂ Z-scheme heterojunction with space-separated oxidation-reduction catalytic sites for photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 359: 129836.
- [155] Muhammad W, Ali W, Khan M A, etc. Construction of visible-light-driven 2D/2D NiFe₂O₄/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction photocatalyst for effective degradation

- of organic pollutants and CO₂ reduction [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(5): 113409.
- [156] Wang J, Huang L, Sun B, etc. Efficient photothermal catalytic CO₂ reduction over in situ construction ZnIn₂S₄@Ni(OH)₂/NiO Z-scheme heterojunction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147719.
- [157] Li J, Ye Y, Ye L, etc. Sunlight induced photo-thermal synergistic catalytic CO₂ conversion via localized surface plasmon resonance of MoO_{3-x} [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(6): 2821-2830.
- [158] Wei Y, Zhang Q, Zhou Y, etc. Noble-metal-free plasmonic MoO_{3-x}-based S-scheme heterojunction for photocatalytic dehydrogenation of benzyl alcohol to storable H₂ fuel and benzaldehyde [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(10): 2665-2677.
- [159] Li X, Yang H, Wu Q, etc. Molecular traps and exposed Mo sites induced by oxygen knockout enhanced H₂S sensing of MoO₃ nanoflowers [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 612: 155845.
- [160] Zhao C, Wang C, Xin H, etc. Hydrogenated Molybdenum Oxide Overlayers Formed on Mo Nitride Nanosheets in Ambient-Pressure CO₂/H₂ Gases [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(22): 26194-26203.
- [161] Huang W, Zhang K, Yuan B, etc. Predominant intercalation of H⁺ enables ultrahigh rate capability of oxygen deficient MoO₃ for aqueous Al-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 50: 152-160.
- [162] Su H, Lou H, Zhao Z, etc. In-situ Mo doped ZnIn₂S₄ wrapped MoO₃ S-scheme heterojunction via Mo-S bonds to enhance photocatalytic HER [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132770.
- [163] Wang L, Cheng B, Zhang L, etc. In situ Irradiated XPS Investigation on S-Scheme TiO₂@ZnIn₂S₄ Photocatalyst for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction [J]. *Small*, 2021, 17(41): e2103447.

攻读硕士学位期间的科研成果

硕士期间发表的论文

- [1] **Wang, L. P.**; Zheng, M. J.; Lai, L. J.; Wang, R.; Qian, T. T.; Zhang, L.; Younas, W.; Mao, G. B.; Liu, Q., Immobilization of Prussian Blue Nanoparticles Onto Au-Modified ZnIn₂S₄ Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2024, 27(15): e202400007.
- [2] **Wang, L. P.**; Wang, R.; Lai, L. J.; Hu, J. Y.; Younas, W.; Mao, G. B.; Zhang, L.; Liu, Q., Defective TiO₂ composite photoanodes with surface-modified Prussian blue for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. Catalysis Science & Technology, 2024, 14(20): 5918-5924.
- [3] Younas, W.; Tufail, M. K.; Mushtaq, N.; **Wang, L. P.**; He, P.; Tang, J. L.; Liu, Q., A novel 2D Co_{0.63}Te nanosheets for a high-performance hybrid asymmetric supercapacitor and hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 101: 113860.
- [4] Wang, R.; Lai, L. J.; **Wang, L. P.**; Hu, J. Y.; Younas, W.; Liu, Q., TiO₂ Nanorod Arrays Modified by NiFe Layered Double Hydroxide Nanosheets for Boosting Photoelectrochemical Water Splitting[J]. Journal of Material Science, 2024, 59: 21014-21026.
- [5] 胡继月、来龙杰、汪瑞、**王立鹏**、刘琪. TA1 钛合金阳极氧化膜复合 FeOOH 后的光电及半导体特性研究[J]. 材料保护, 2024, 57(01): 65-72+110.
- [6] 胡继月、刘琪、来龙杰、**王立鹏**、汪瑞. 两步阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列复合 MoS₂ 的光电化学性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(22), 210-219.

致谢

岁月不居，时节如流。行文至此，我的硕士生涯也即将落幕，从一开始的懵懂到如今完成这篇毕业论文，这一路充满了探索的艰辛与收获的喜悦。这段旅程不仅是一场求知的修行，更是一幅由师长的教诲、家人的关爱和朋友的陪伴共同勾勒的画卷。在此刻落笔之时，我满怀感激与敬意，向所有支持我、帮助我的人献上最诚挚的谢意。

仰之弥高，钻之弥坚。首先，我要深深感谢我的导师刘琪老师。如明灯般，以睿智的学术指导和宽广的视野为我指引方向；如园丁般，以严谨的治学态度和细腻耐心雕琢着我的学术成长。没有您的辛勤付出和无私帮助，就没有这篇论文的完成，更没有我今日的收获与成长。

萍水相逢，共度时光。此外，我要感谢我的课题组成员和实验室伙伴们，尤其是鲍钉杰、郑梦姣、冯海鹏、刘子义等师兄师姐们，黄健勇、范劲勇、唐家丽、纵甜甜等师弟师妹们。在实验数据采集、技术难题攻克以及论文讨论的过程中，你们的热心协作和真诚建议是我前行路上的重要助力。正因有你们的陪伴，这段充满挑战的研究生生涯多了一份温暖与力量。

寸草春晖，无以为报。最后感谢我的家人们，你们始终是最坚实的后盾。母亲的关怀，父亲的教诲给予我无限的勇气与支持，让我能够一次次突破自我、迎接挑战。你们的理解和支持，是我成长路上不可或缺的指引与动力。这份学位不仅属于我，更属于一直守护和鼓励我的家人。感谢你们陪我走过这段求学的旅程，未来的每一步，我都愿与你们一同分享。不管遇到过什么困难，面临过什么困境，我都会倾尽自己的所有热情，在自我救赎中奋力前行。希望未来的我，继续保持这颗少年人的心，向往自由，常怀热情，做自己想做的事。

回头看，轻舟已过万重山。

向前看，长路漫漫亦璀璨。

王立鹏

二零二五年五月

尚德敏学 唯实惟新

