

分类号: O611

单位代码: 10363

密 级: 公开

学号: 2210610120

题 目 基于 CuInS_2 的复合材料的制备及光催化、光电转化性能研究

题 目 Studies on the synthesis of CuInS_2 composite for photocatalysis and photovoltaic performance

学生姓名: 郑超凡
指导教师: 岳文瑾 教授
专 业: 化学
研究方向: 洁净能源材料及光电转化

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 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：郑超凡

日期：2024 年 06 月 01 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：郑超凡

指导教师签名：王明华

日期：2024 年 06 月 01 日

日期：2024 年 06 月 01 日

基于 CuInS_2 的复合材料的制备及光催化、光电转化性能研究

摘 要

CuInS_2 作为一类重要的三元金属硫化物材料,其宽的吸收范围及高的吸收系数使其对太阳光具有良好的吸收,但材料存在表面缺陷多、光生载流子复合率高等缺陷限制了其实际应用范围。本文通过构建 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 异质结提升光催化性能,进一步利用半互穿网络凝胶进行固定化增加光催化剂的重复使用性能。此外,以能级匹配为导向,在 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 间引入 In_2S_3 缓冲层,利用溶液技术在纳米维度构筑 p-n 异质结,制备了无机薄膜太阳电池。具体内容包括:

(1)以两亲分子 3-巯基丙酸对多孔 TiO_2 的表面改性($\text{TiO}_2\text{-MPA}$)为基础,利用微波法原位合成 CuInS_2 纳米材料,构筑 $\text{TiO}_2\text{-MPA}/\text{CuInS}_2$ 异质结。黄铜矿 CuInS_2 和锐钛矿 TiO_2 之间具有更为紧密的界面,异质结具有更强的光吸收能力、更高的电荷分离能力和更大的比表面积,以及明显更高的表面正电荷。将其应用于光降解罗丹明 B,相对于两种单一材料,异质结显著提高了光催化性能。源于 Z 型异质结的构建,光生电子和空穴被有效分离,并且保留了强的氧化还原能力来驱动光催化反应。

(2)以海藻酸钠和聚乙烯吡咯烷酮构建的半互穿网络凝胶为载体,基于 CO_2 发泡协同 Zn^{2+} 交联构筑大孔互连结构,对 $\text{TiO}_2\text{-MPA}/\text{CuInS}_2$ 异质结进行固定化。其具有大的孔隙率、亲水性和溶胀

特性，较高的机械性能和热稳定性。在吸附-降解的协同作用下，制备的凝胶球不仅具有极强的光降解 RhB 能力，甚至优于固定化前的催化剂性能，主要源于内部大孔互连的结构为有机物提供了传质通道，从而为光催化反应提供了大量的活性位点。尤其是，所制备的凝胶球可以很容易地回收并具有良好的重复使用性。

(3) 利用微波溶液法在 TiO_2 纳米棒阵列上外延生长了 In_2S_3 纳米片而自组装成纳米球阵列，进一步利用溶胶-凝胶法原位沉积 CuInS_2 形成 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 核-壳结构，并组装了 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ 体异质结薄膜太阳电池，其具有宽的吸收光谱并获得了最高 3.58% 的光电转化效率。异质结的构建降低了载流子传输距离并为电荷的高效分离提供了更大的界面面积。

关键词： CuInS_2 ，异质结，光催化，太阳电池

STUDIES ON THE SYNTHESIS OF CuInS_2 COMPOSITE FOR PHOTOCATALYSIS AND PHOTOVOLTAIC PERFORMANCE

ABSTRACT

As an important chalcogenide, CuInS_2 displayed wide light-harvesting ability with high absorption coefficient, however, high recombination of photogenerated carrier owe to its surface defects limiting the practical application. The construction of heterojunctions to enhance the photocatalysis as well as the immobilization of photocatalysts with the gel based on the semi-interpenetrating polymer network to enhance the recycle was put forward. Furthermore, In_2S_3 buffer layer was synthesized between TiO_2 layer and CuInS_2 layer based on energy level matching. P-N heterojunction in nanometer dimension was constructed by solution method to prepare thin film solar cells. The main contents are as followings:

(1) With the surface modification of porous TiO_2 by the amphiphilic molecule 3-mercaptopropionic acid (TiO_2 -MPA), CuInS_2 nanomaterials were deposited in situ by microwave method to obtain TiO_2 -MPA/ CuInS_2 heterojunction. The compact interface between chalcopyrite CuInS_2 and anatase TiO_2 contributed to higher light-harvesting and charge separation. Moreover, TiO_2 -MPA/ CuInS_2 heterojunction displayed larger specific

surface area with increased positive surface charge, which was applied in the photodegradation of rhodamine B. Compared to original TiO_2 and CuInS_2 , the heterojunction improved the photocatalysis significantly, which was resulted from the construction of Z-scheme heterojunctions for the effective separation of photogenerated electrons and holes with strong redox capacity to drive the photocatalytic reaction.

(2) With Sodium alginate (SA) and polyvinyl pyrrolidone (PVP) were mixed as the matrix followed by the crosslink with zinc ions to immobilize TiO_2 -MPA/ CuInS_2 heterojunction photocatalyst, and gas foaming method was used to prepare interconnect macroporous structures TiO_2 -MPA/ CuInS_2 immobilized gel beads exhibited high porosity, hydrophilicity and swelling properties, high mechanical properties and thermal stability. With the synergistic effect of adsorption and degradation, the gel beads exhibited excellent photodegradation of RhB, even superior to that of the powder photocatalysts. Thenhancement excellent photocatalysis resulted from the structure of the internal macroporous interconnections, which provided a convenient pathway for mass transfer during photocatalysis and a large number of active sites for the photocatalytic reaction. Importantly, the prepared gel beads were easily recycled and exhibited good reusability.

(3) With the microwave irradiation, In_2S_3 nanosheets were epitaxially grown on TiO_2 nanorod arrays to self-assemble into nanosphere arrays,

followed by CuInS_2 grown in situ by sol-gel method to form core-shell structured $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$. A bulk heterojunction thin film solar cell of $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ was prepared with wide absorption spectrum and obtained the peak photovoltaic performance of 3.58%, which was resulted from the construction of heterojunction shortening the carrier transport distance and providing larger interfacial areas for efficient charge separation.

Author: **Chaofan Zheng** (Chemistry)

Supervised by: **Wenjin Yue**

KEY WORDS: CuInS_2 , heterojunction, photocatalysis, solar cell

目录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 光催化.....	2
1.2.1 半导体光催化技术基本原理.....	2
1.2.2 传统光催化材料.....	3
1.2.3 存在问题.....	4
1.3 CuInS ₂ 光催化材料	5
1.3.1 结构与性质.....	5
1.3.2 制备方法.....	6
1.3.3 在污染物降解领域中的应用.....	7
1.3.4 提高 CuInS ₂ 光催化活性方法	8
1.4 异质结.....	9
1.4.1 分类.....	10
1.4.2 构建方法.....	11
1.5 光催化剂的固定化.....	13
1.5.1 固定化的方法.....	13
1.5.2 固定化载体.....	14
1.5.3 国内外研究现状.....	16
1.6 太阳能电池.....	18
1.6.1 工作原理.....	19
1.6.2 无机薄膜太阳能电池的制备方法.....	20
1.6.3 溶液法制备 CuInS ₂ 薄膜太阳能电池研究进展	22
1.7 本文主要研究内容.....	23
第二章 TiO ₂ /CuInS ₂ 异质结的合成及光催化性能研究.....	25
2.1 引言.....	25
2.2 实验部分.....	26
2.2.1 仪器与药品.....	26
2.2.2 TiO ₂ 纳米颗粒的制备	27
2.2.3 TiO ₂ 纳米颗粒的表面改性	27
2.2.4 CuInS ₂ 纳米颗粒的制备	28
2.2.5 TiO ₂ -MPA/CuInS ₂ 异质结光催化剂的制备	28
2.2.6 光催化实验.....	28
2.3 结果与表征.....	29
2.3.1 形貌及元素分布分析.....	29
2.3.2 晶相结构和组成分析.....	30
2.3.3 光学性能和能带结构分析.....	33
2.3.4 电荷分离.....	34
2.3.5 表面性能.....	37
2.3.6 光催化性能.....	40
2.4 本章小结.....	45

第三章 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 异质结的固定化及光催化性能研究.....	46
3.1 引言.....	46
3.2 实验部分.....	47
3.2.1 实验药品及仪器.....	47
3.2.2 基于 SA/PVP 体系的固定化.....	47
3.2.2 交联剂种类的影响.....	48
3.2.3 光催化实验.....	49
3.3 结果与表征.....	49
3.3.1 SA/PVP 复合凝胶固定化催化剂.....	49
3.3.2 光催化性能.....	55
3.3.3 不同交联剂的影响.....	61
3.4 本章小结.....	66
第四章 基于溶液法的 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 无机异质结薄膜太阳能电池性能研究.....	67
4.1 引言.....	67
4.2 实验部分.....	68
4.2.1 实验药品及仪器.....	68
4.2.2 TiO_2 层的制备方法.....	69
4.2.3 In_2S_3 层的制备方法.....	70
4.2.4 CuInS_2 层的制备方法.....	70
4.2.5 空穴传输层的制备方法.....	70
4.2.6 薄膜太阳能电池组装.....	71
4.3 结果与讨论.....	71
4.3.1 TiO_2 层的影响.....	71
4.3.2 In_2S_3 层的影响.....	74
4.3.3 CuInS_2 层的影响.....	77
4.4 本章小结.....	83
第五章 结论与展望.....	84
5.1 结论.....	84
5.2 展望.....	85
参考文献.....	87
攻读学位期间发表的论文和专利情况.....	106
致谢.....	107

第一章 绪论

1.1 引言

由于工业革命与科学技术的快速发展，普通人的生活在过去几十年中得到了显著改善。然而，这种进步的背后却隐藏着环境破坏与能源短缺等严峻问题，对自然生态和人类社会的健康可持续发展构成了严重威胁^[1]。

随着工业化步伐的加快，生态污染问题愈发严峻，对人类的生存和发展构成了巨大挑战。因此，迫切需要找到一种能高效、彻底分解这些污染物的解决方案^[2]。在追求绿色生态环保的过程中，科研工作者们开始将目光投向清洁能源领域。其中，太阳能以其几乎无穷无尽的储量，逐渐受到了广泛关注。特别是在太阳能的开发利用技术中，光催化降解技术因其操作简便、反应条件温和且不产生二次污染等特点，展现出了巨大的应用潜力和科研价值^[3,4]。

与此同时，随着世界人口规模的不断膨胀，传统化石燃料如天然气、石油等的开采与消耗速度日益加快，能源问题已成为我们这个时代面临的核心挑战之一^[5,6]。在众多可再生能源中，太阳能以其清洁、环保的特性备受青睐。然而，如何将太阳能高效转化为可直接利用和储存的能源形式，仍是科研领域面临的一大难题^[7,8]。正是在这样的背景下，半导体材料因其独特的能级结构成为了科研工作者们的研究重点。它们不仅能够实现太阳能到化学能的转化，还能将太阳能直接转换为电能，这一特性使得基于半导体的光催化技术和太阳电池技术在能源转换领域脱颖而出。科研人员普遍认为，这两种技术将是解决环境污染和能源短缺问题的关键所在，它们将为人类社会的可持续发展提供强大的科研支持和动力。

因此，我们有必要进一步加大对半导体材料的研究力度，深入挖掘其在光催化降解和太阳电池等领域的应用潜力，以期为解决生态污染和能源短缺问题提供更加有效的科研方案和技术支持。

1.2 光催化

半导体光催化技术最早被提出是在 20 世纪 60 年代, 半导体光催化剂吸收光子的能量激发电子空穴分离溢出到催化剂表面分别进行还原反应 (RR) 和氧化反应 (OR)。

1.2.1 半导体光催化技术基本原理

光催化反应是一种在光照条件下, 于催化剂表面发生的复杂物理化学反应。如图 1-1 所示, 以及通过公式 1-1 至 1-6 详细描述半导体光降解过程, 为我们揭示了这一反应的内在机制^[9]。当半导体材料吸收到照射在其表面的光子, 且这些光子的能量大于或等于其带隙时, 我们称这种光吸收为本征吸收。在本征吸收的过程中, 电子会从价带跃迁至导带。这一跃迁在价带中留下了空穴 (h^+), 同时在导带中产生了电子 (e^-)。这些光生电子和空穴由于库仑力的相互作用, 会被束缚在一起, 形成光生电子-空穴对。这种紧密结合的状态被称为激子。而激子的形成, 正是光生电子-空穴对分离的过程。这一过程的深入理解, 不仅有助于我们更好地掌握光催化反应的本质, 也为优化半导体材料性能、提升光催化效率提供了理论支持。在环境污染治理和新能源开发等领域, 半导体光催化技术具有广阔的应用前景。

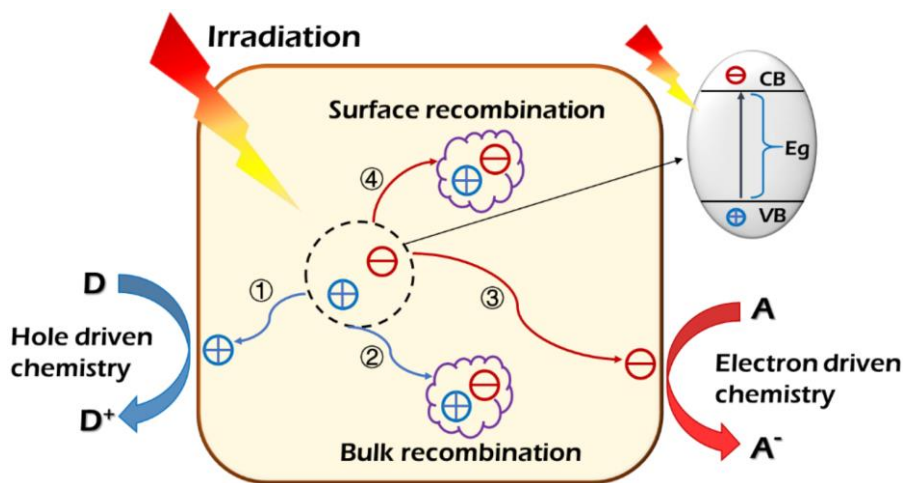
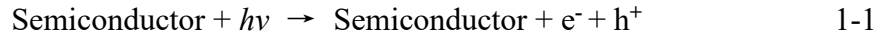


图 1-1 半导体光催化降解机理^[10]

Fig. 1-1 Mechanism of semiconductor photocatalytic degradation^[10]

当空穴迁移到催化剂表面时, 它们会积极与接触到的 H_2O 和 OH^- 发生反应, 生成具有强大氧化能力的羟基自由基 ($\cdot OH$)。与此同时, 电子则与溶解在水中的 O_2 发生作用, 生成超氧自由基 ($\cdot O_2^-$)。这些超氧自由基进一步与 h^+ 反应, 再次

产生 $\cdot\text{OH}$ 。这些生成的中间活性物种，包括 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}^{2-}$ ，具有强氧化性，能够共同作用于水中的污染物，从而实现污染物的有效降解。这一过程中，催化剂的作用至关重要，它促进了光生电子和空穴的分离，进而引发了这一系列的氧化还原反应。



1.2.2 传统光催化材料

传统的光催化材料，如 TiO_2 、 CdS 、 ZnS 、 In_2S_3 等，因其独特的半导体特性而备受科研人员的关注^[11]。在众多的半导体光催化材料中， TiO_2 因其出色的稳定性以及环保特性脱颖而出，成为应用最为广泛的半导体材料之一，其稳定性确保了在实际应用中能够持久发挥作用，而环保特性则使得 TiO_2 在绿色、可持续的光催化领域具有显著优势。Wu 等^[12]通过 NH_3 气流在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 $\text{TiO}_2\text{-P25}$ 8 h 以制备 N 掺杂的 TiO_2 (N-TiO_2)，在 500 nm 的可见光下，样品对四环素的去除率可达到 56.7%。 CdS 是一种具有可见光响应能力的光催化剂，其带隙宽度为 2.4 eV。由于导带边缘具有足够的负电位，使得 CdS 能够有效地还原质子。同时， CdS 还具备优异的光学性能和电学性能，这些特性使得它成为最引人注目的半导体光催化剂之一，在光催化领域具有广阔的应用前景^[13]。Li 等^[14]采用单锅微波法在 20 分钟内有效地制备了 CdS 纳米环。微波加热法促进了均匀纳米粒子的形成。 N_2H_4 的配位在纳米颗粒之间形成了长程的、强的驱动力，促进了纳米颗粒向纳米环的自组装。与纳米颗粒相比，纳米环显示出良好的带边电位和较高的电子-空穴分离度，有助于产生更多的活性物质，在可见光照射下发现 CdS 纳米环在 120 min 内显示出 98.2% 的最大 RhB 降解效率。 ZnS 是一种 n 型半导体光催化剂，具有 3.68 eV 的宽带隙，导带 (-1.36 eV) 和价带 ($+2.35\text{ eV}$) 具有适当的负氧化还原电位，对氧化和水解具有显著的化学稳定性。Rajabi 等^[15]通过化学沉淀法在室温下制备了 Fe^{3+} 掺杂的 ZnS QDs，用于降解孔雀石绿。在紫外光 (619 nm) 照

射下,在 90 分钟内对孔雀石绿(MG)的降解显示出卓越的可见光活性(> 90%),同时具有更高的稳定性。 In_2S_3 的带隙较窄,禁带宽度在 2.0-2.3 eV 左右,受到了广泛的关注和研究。Zheng 等^[14]报告了一种具有可控光催化功能的不同尺寸刺球状 In_2S_3 简便合成方法。在水溶液中,采用一锅低温微波辐照法快速合成了孔径在 400-800 nm 之间的三种 In_2S_3 样品。由纳米片组装而成的不同尺寸的四方 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 显示出明显不同的电荷分离能力和表面性质,从而对 RhB 产生不同的光降解速率。 In_2S_3 -10 表现出最高的电子-空穴分离效率和表面吸引力,使得 RhB 在光照 25 分钟内完全光降解,极快的光降解归因于染料分子在 In_2S_3 表面的强烈吸附,然后在基底上高效分解。

1.2.3 存在问题

传统光催化材料在光催化领域的应用受到多重问题的制约,限制了其在环境治理中的实际应用。这些共性问题亟待科研工作者深入研究和解决。

(1) 催化效率低

首先,催化效率低是传统光催化材料面临的主要问题之一。以 TiO_2 为代表的宽带隙半导体材料,其光响应范围主要局限于太阳光谱的紫外区域,仅占光谱总能量的 5%,这大大限制了其作为工业规模光催化剂的潜力^[16]。因此,如何拓宽光催化剂的光吸收范围,特别是在可见光区域提高光催化活性,成为当前科研领域的重要课题。此外,传统光催化剂还存在电荷转移效率低的问题。光激发后,大部分光生电子和空穴在迁移至催化剂表面的过程中重新复合,导致参与光催化反应的有效载流子数量大大减少。因此,提高光生载流子的转移和分离效率,是提升光催化活性的另一个关键研究方向。

(2) 重复使用性差

其次,重复使用性差是制约光催化材料在实际应用中广泛推广的另一难题。粉末状光催化剂容易团聚且难以回收再利用,这严重阻碍了其在实际工程中的应用。将光催化剂固定到大尺度凝胶上能够在大尺度凝胶基质的帮助下稳定分散和重复使用光催化剂。

固定化光催化剂的重复使用性能是另一个亟待探讨的关键议题。在实际应用中,我们常观察到,经过数次循环使用后,光催化剂的功效往往会逐渐下降。这一现象的成因可能来自多方面。一方面,受污染的水悬浮液在流动过程中产生的

冲刷和横向剪切力,可能会导致光催化剂颗粒从支撑载体上分离脱落。这样的物理分离会直接导致催化剂活性面积的减少,进而影响其光催化效果^[10]。另一方面,凝胶内部的传质能力也是影响光催化剂性能的重要因素。如果凝胶内部的传质能力不足,那么污染物在凝胶内的快速转移和降解就会受到限制。这会导致污染物在光催化剂表面积累,并可能形成中间产物,这些积累的污染物和中间产物会进一步阻碍光催化剂与光子的有效接触,降低其催化效率。更为复杂的是,在光催化降解过程中,有机物、无机物、金属氧化物以及其他碳质物种可能会逐渐沉积在光催化剂表面。这些沉积物不仅占据了催化剂的活性位点,还可能改变催化剂的表面性质,从而降低其光吸收能力和催化活性^[17]。因此,如何提高固定化光催化剂的重复使用性能,减少污染物积累和中间产物的形成,是当前科研领域面临的重要挑战。我们需要通过深入研究光催化剂的失活机制,寻找合适的载体材料和固定化方法,优化催化剂的制备工艺和使用条件,以期实现光催化剂的高效、稳定和可持续利用。

1.3 CuInS₂ 光催化材料

1.3.1 结构与性质

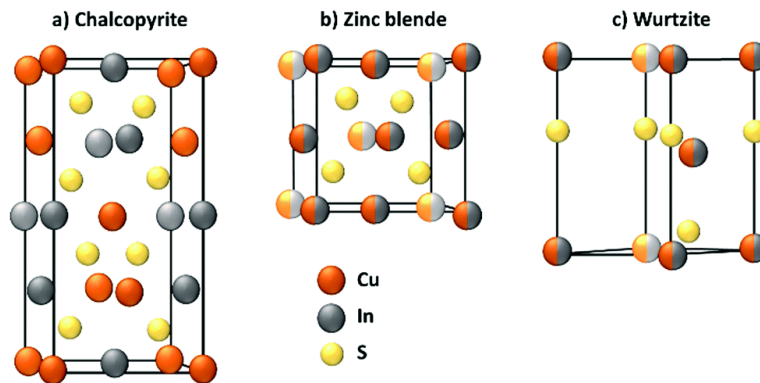


图 1-2 CuInS₂ 的 (a) 黄铜矿, (b) 闪锌矿, 和 (c) 纤锌矿晶体结构^[18]

Fig. 1-2 Crystallographic structures of (a) chalcopyrite, (b) zinc blende and (c) wurtzite CuInS₂^[18]

CuInS₂ 是一种具有直接带隙的半导体材料,其带隙宽度约为 1.5 eV。这种材料展现出卓越的光吸收能力,其吸收系数超过 10^5 cm^{-1} ,使得其光谱与太阳辐照光谱高度匹配。由于 CuInS₂ 独特的无毒元素组合、低廉的制备成本以及易于调控的带隙特性,它引起了广大研究人员的浓厚兴趣。CuInS₂ 存在三种典型的晶体结构,如图 1-2 所示,分别是黄铜矿、闪锌矿和纤锌矿^[19]。在这些结构中,黄铜

矿结构最为常见。在黄铜矿结构中，Cu 和 In 原子在阳离子亚晶格中呈现有序的周期性分布^[20]。然而，在闪锌矿和纤锌矿结构中，Cu 和 In 原子在亚晶格中的位置则是随机的^[21]，这导致了它们与黄铜矿结构在物理和化学性质上的差异。这些不同的晶体结构赋予了 CuInS_2 多样化的性质和应用潜力，使其在光电器件、太阳能电池等领域具有广阔的应用前景。

1.3.2 制备方法

(1) 热注射法

热注入法往往在无氧有机相中进行，在第一段加热过程中 CuInS_2 前体与配体和有机溶剂在烧瓶中配位混合，然后进一步加热到反应所需的温度以诱导 CuInS_2 晶体析出。Altaf 等^[22]描述了一种用于制备 CuInS_2 纳米粒子的简单热注入方法。结果表明，溶剂类型对设计晶相和形态起着重要作用。使用二甘醇作为溶剂有利于黄铜矿相的形成。此外，根据硫源类型/数量或反应温度的变化，在油胺溶剂中也能合成具有闪锌矿和纤锌矿相的 CuInS_2 纳米粒子。

(2) 静电纺丝法

Yagci 等^[23]通过对氯化铜(II)、氯化铟(III)和硫脲的二甲基甲酰胺溶液进行电纺丝，制备了 CuInS_2 纳米纤维。证明了电纺 CuInS_2 纳米纤维作为室温乙醇蒸汽传感元件具有良好的潜力。研究发现，硼酸掺杂水平不仅对基于 CuInS_2 纳米纤维的传感器的乙醇传感性能有很大影响，而且对其基线电流也有很大影响。在潮湿条件下，纯 CuInS_2 获得了最高灵敏度。

(3) 化学沉淀法

Jung 等^[24]通过将 Cu^{2+} 和 In^{3+} 阳离子加入 NaOH 水溶液在室温下化学共沉淀反应制备 Cu-In 金属氢氧化物前体。通过加入油酸作为表面活性剂，并注入双(三甲基二硅)硫化物，为 CuInS_2 纳米晶体的形成提供硫源。制备了具有闪锌矿和纤锌矿相的混合晶体结构的 CuInS_2 纳米颗粒。将制备的 CuInS_2 纳米晶体浆料用刮刀涂覆在光伏电池的薄膜吸收层上，电池效率达到 1.26%。

(4) 水/溶剂热法

水热/溶热法因其操作简单、用途广泛和安全性高而常用于实验室制备 CuInS_2 。通常，在剧烈搅拌下将一定比例的铜源、铟源、硫源和稳定配体加入水或有机溶剂中。通过加入酸或碱调节反应体系的 pH 值，然后通常在水浴或油浴中进行加热。然后将混合物转移到高压釜中，在一定温度下(通常在 100 至 250 °C

之间)加热一定时间,温度和自生压力的共同作用促进了结晶相的生长,可以通过改变工艺参数来控制结晶相的形态。水/溶剂热法是最早报道的获得 CuInS_2 纳米材料的方法之一。Wang 等^[25]以 CuCl_2 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 和硫磺粉为前驱体,以十八胺为溶剂,在 120°C 下通过一锅热合成获得了直径为 7 nm 的 CuInS_2 纳米晶体。该研究成功完成了一锅法可控合成三元量子点的尝试。Liu 等^[26]以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、硫脲 ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) 为原料,以巯基丙酸 (MPA) 为配体,去离子水为溶剂,在 pH 值为 11.3 的条件下,水热法制备了 CuInS_2 QDs。

(5) 微波法

微波辐照为纳米颗粒的均相生成提供了均匀的内部加热过程,Chumha 等^[27]采用循环微波辐照法合成了 CuInS_2 纳米粒子,辐照温度为 600 W,循环 75 次。研究了不同多元醇溶剂(乙二醇、甘油和丙二醇)对 CuInS_2 纳米粒子合成的影响。通过 XRD 表征,使用乙二醇和丙三醇合成的粉末是具有四方结构的纯 CuInS_2 。然而,使用丙二醇时,由于反应温度较低,得到的 CuInS_2 中存在 CuS。测定了合成过程后残留溶剂的傅立叶变换红外光谱,结果表明乙二醇和甘油是具有良好的还原能力的溶剂。FESEM 图像显示,合成的 CuInS_2 粉末由直径为 20-100 纳米的纳米颗粒组成。由于甘油的粘度较高,使用甘油合成的 CuInS_2 纳米粒子比使用乙二醇合成的小。

1.3.3 在污染物降解领域中的应用

迄今为止,研究最多的 CuInS_2 应用是太阳能转换、发光二极管和生物成像。在各种光催化和光电催化反应中取得的重要成果推动下, CuInS_2 在光催化领域的应用也在逐渐增加,尽管这仍然是 CuInS_2 研究中有限的一部分。事实上,基于 CuInS_2 的纳米材料的光催化潜力仍有待充分了解和开发^[28]。

Mahdiyeh 等^[29]首先合成了 N,N'-双(水杨醛)乙二胺铜作为铜源,电沉积了 CuIn 合金,并通过进一步的硫化热处理制备了 CuInS_2 薄膜,研究了室温下可见光照射下亚甲基蓝 (MB) 染料的光脱色实验。实验研究选择了染料溶液的自然 pH 值。结果显示,以 $\text{Cu}(\text{salen})$ 为铜前驱体合成的催化剂在一小时内降解 10 ppm MB 染料时的光催化效率为 73%。

Onwudiwe 等^[30]将铜 (II) 双 (N-甲基-N-乙醇二硫代氨基甲酸) 络合物和 In (III) 三 (N-甲基-N-乙醇二硫代氨基甲酸) 络合物的混合物在乙二醇溶液中,

在 800 W 下循环微波高压辐照 5 分钟, 合成了 CuInS_2 纳米颗粒, 在 365 nm 的汞灯照射下, 90 min 内降解了 98.1% 的四环素。

Aazam 等^[31]利用二硫代草酰氨作为硫试剂和 SDS 和 PVP 等表面活性剂的作用下, 通过仅 10 分钟的超声辐照制备了纯净的花状 CuInS_2 纳米结构。在可见光照射下, 2 h 内降解了 74.8% 的赤藓红。

Nawapong 等^[32]以硫化钠为硫源, 通过简单快速的微波加热在 7.5 min 成功合成了纯净的高结晶度 CuInS_2 纳米粒子。在 180 分钟内, CuInS_2 光催化剂对 MB 和 RhB 的降解率分别高达 64.08% 和 74.29%, 当辐照持续到 360 分钟时, MB 和 RhB 的脱色基本完成 (MB 为 91.21%, RhB 为 97.80%)。只有 12.96% 的 MO 被脱色, 其原因在于阳离子染料分子与光催化剂表面的负电荷之间存在静电吸引力。

但是目前关于单纯 CuInS_2 对污染物光催化降解的报道还很有限, 且都不能高效的降解有机污染物, 这是由于 CuInS_2 的表面和内部均存在大量的缺陷, 这些缺陷可以作为电荷陷阱中心导致电子空穴对的非辐射复合。这使得研究人员迫切寻求一种有效的方法来改善 CuInS_2 的固有缺陷问题, 解决其产生的电子空穴对的快速复的问题, 提高 CuInS_2 的光催化性能。

1.3.4 提高 CuInS_2 光催化活性方法

(1) 引入吸附材料

CuInS_2 纳米材料因其固有的小比表面积和有限的吸附性能, 在光催化应用中往往受到限制。为了克服这些内在缺陷, 引入具有大比表面积和卓越吸附能力的助催化剂成为一种行之有效的策略。Liu 等受沸石咪唑啉框架-8 (ZIF-8) 和 CuInS_2 的独特结构和广泛应用的启发, 通过 ZIF-8 在 PVP 装饰的 CuInS_2 纳米颗粒表面原位生长, 首次合成了 $\text{CuInS}_2@\text{ZIF-8}$ 纳米复合材料。研究表明, 由于 PVP 中的吡咯烷酮环 ($\text{C}=\text{O}$) 提高了 CIS 与 Zn 离子之间的亲和力, 因此 PVP 的配位在诱导 ZIF-8 在 CuInS_2 纳米粒子表面成核方面发挥了关键作用。与纯 CuInS_2 纳米颗粒相比, 制备的 $\text{CuInS}_2@\text{ZIF-8}$ 大大提升了对 RhB 的吸附能力, 在紫外光照射下对 RhB 的降解具有更好的催化效率和耐久性。

(2) 掺杂

掺杂是有效提高半导体材料光催化性能的有效方式, 通过匹配的晶格缺陷掺杂或化学掺杂可以有效的调节带隙^[33,34], 通过在 CuInS_2 薄膜中适当掺杂 Zn、Sn、

Bi、Cd、Na、N、O、P 和 As 等掺杂剂，可以控制和改变其结构、光学、光致发光特性和导电性能。Mahendran 等^[35]在玻璃基底上沉积了 (112) 取向的掺锌 CuInS₂ 薄膜。温度的升高和锌掺杂会影响薄膜的结构。光致发光研究表明，掺锌的 CuInS₂ 薄膜具有清晰的宽蓝光和绿光发射带。所有薄膜的电阻率值都很低，具有半导体性质。在 325-350 °C 的温度范围内，p 型 CuInS₂ 向 n 型演变。因此，Zn 物种可用作 CuInS₂ 薄膜中的供体和受体杂质，用于制造高效太阳能电池、光伏设备和良好的红外发射器。

(3) 形貌调节

形貌调节对于半导体光催化材料的暴露晶面，活性位点，比表面积大小等方面都产生很大的影响。Chang 等^[36]以金属氯化物为前驱体，在乙二醇中通过聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 辅助溶热路线合成了 CuInS₂ 纳米颗粒。通过增加 PVP 的用量，可以调整 CuInS₂ 的微观结构，使其从花状聚集变为球状聚集，同时增加 (220) 与 (112) 的衍射峰强度比。研究发现，光催化 H₂ 演化性能随着 (220) 与 (112) 的强度比的增加而增强，而不是比表面积的增加。

然而在催化体系中引入金属材料可能会使得光催化剂自身晶体结构变得复杂，并且可能影响材料的稳定性和耐久性且需要对金属掺杂比例、位置和类型进行精确控制，制备工艺和实验条件较为严苛。而形貌工程往往伴随着大量表面活性剂、模版剂等的应用。大多数表面活性剂中存在疏水长烷基链，催化剂表面吸附的封端剂往往会阻碍反应物分子与表面原子的接触，干扰了电荷转移，从而会进一步降低催化活性^[37]。

在众多改性方法中，半导体复合构建异质结是最有效的方式之一。不同的半导体光催化剂具有不同的能带结构，当两个或多个不同能级或结构的半导体复合之后，它们的导带 (CB) 和价带 (VB) 重叠，可在其接触表面形成电位差，促进电子和空穴的分离及转移。不仅如此，能带匹配的半导体耦合将改变各半导体原有 CB 和 VB 的位置，增强光催化剂的氧化还原能力。因此，研究人员对构建型异质结的方法进行了大量研究，推动了光催化材料的蓬勃发展。

1.4 异质结

光催化性能的提升需要从以下三点考虑：(a) 拓宽光催化剂的光谱响应范围；

(b) 优异的电荷分离能力；(c) 提高光催化还原能力。异质结在光催化反应中展现出显著的优势，被视为一种提升反应效率的有效策略。通过窗口效应，异质结能够将两种半导体的光吸收范围叠加，从而显著拓宽单一半导体的光吸收范围，使光催化剂能够更有效地利用太阳光。此外，异质结界面处的内建电场能够有力地促进光生载流子的分离，减少载流子的复合，提高光催化反应的效率。更值得一提的是，选用宽带隙的半导体材料作为异质结的组成部分，能够提供更高的导带电位以及更深的价带电位。这种特性为光催化反应提供了足够的氧化还原势能，使得光催化剂能够更有效地进行氧化还原反应，进一步提升了光催化反应的效率。因此，通过合理设计和制备异质结光催化剂，我们有望实现对太阳光的充分利用，提高光催化反应的效率，为环境污染治理和新能源开发等领域提供更为高效、环保的解决方案^[38]。

1.4.1 分类

为了提高太阳光的利用率，光催化剂必须具有较小的带隙，但为了获得较高的氧化还原能力，光催化剂必须具有较高的 CB 级和较低的 VB 级，这意味着需要较大的带隙。这两个要求是相互冲突的。而单一光催化剂无法满足这两个要求，因此必须构建异质结。在过去几十年中，研究人员开发出了各种异质结。其中，II 型异质结和 Z 型异质结是两个研究热点。

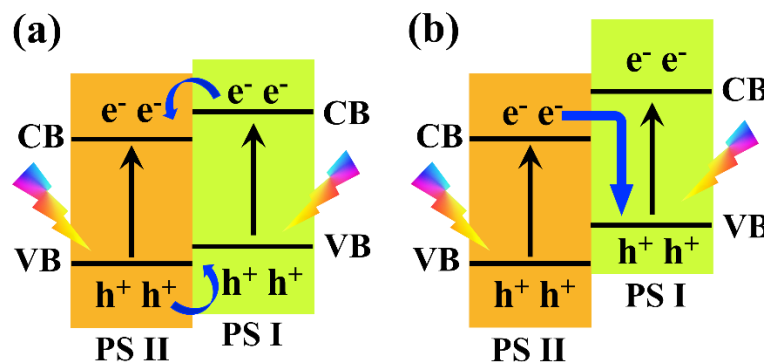


图 1-4 Type II 型 (a) 和 Z 型 (b) 异质结光催化剂的电子-空穴对分离示意图

Fig. 1-4 Schematic illustration of electron-hole separation on the Type II (a) and Z-scheme (b) photocatalytic system

对于 Type-II 型异质结材料，其光生电子-空穴的分离机制如图 1-4 (a)所示。在这一系统中，由于 PS I 的导带 (CB) 和价带 (VB) 能级电位均高于 PS II，因此，位于 PS I CB 的光生电子会向 PS II 的 CB 转移，而 PS II VB 上的光生空穴

则向 PS I 的 VB 转移。这种机制实现了光生电子-空穴对在空间上的高效分离，从而提升了光载流子的分离活性，并显著抑制了它们的重组。然而，这种结构也带来了一个问题：还原过程发生在还原电位较低的 PS II 上，而氧化过程则发生在氧化电位较低的 PS I 上，这导致整个体系的氧化-还原性能相对较弱。随着对异质结机理的深入研究和发 展，学者们提出了直接 Z 型异质结光催化剂的概念。这种光催化剂由两种不同的半导体通过无电子介电层的密切接触形成。其光生电子-空穴分离过程如图 1-4 (b)所示。在光激发下，由于直接 Z 型异质结光催化剂中光生电子和空穴间的静电引力，光生电子更容易从 PS II 的 CB 向 PS I 富光生空穴的 VB 转移。这使得直接 Z 型异质结光催化剂在电荷转移方面比 Type-II 型异质结光催化剂具有更快的速度。相比之下，在常规的 Type-II 型异质结光催化剂中，光生电子从半导体 A 的 CB 向半导体 B 的 CB 的转移速率会显著降低，这是因为电子间存在静电斥力。因此，直接 Z 型异质结光催化剂在上述光催化剂中脱颖而出，展现出更优越的性能和应用潜力^[39]。

1.4.2 构建方法

不同的半导体具有不同的晶体结构、电子结构和能带结构，因而具有不同的物理和化学特性。当两种不同的半导体结合形成异质结时，异质结的物理化学特性会发生巨大变化。例如，光吸收增加，比表面积激增，能带结构优化等等，从而显著改善异质结的光催化性能。因此，充分利用半导体的物理和化学特性，通过合适的构建方法能够获得性能卓越的材料。

(1) 沉淀法

作为合成复合材料最常用的湿化学方法之一，沉淀法备受关注。Stefan 等^[40]将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CuInS_2 纳米粒子混合形成均匀的溶液。随后，以恒定的搅拌速率滴加 2 M NaOH，通过化学沉淀法在 CuInS_2 上沉积 ZnO。随着氧化锌含量的增加， $\text{CuInS}_2/\text{ZnO}$ 纳米复合材料的光学吸收率也有所提高。结果表明，Type II 型异质结的构建提高了单一催化剂对 RhB 的光降解率。沉淀法是合成纳米材料的一种经济、直接的方法。然而，它也有一些缺点，如产品纯度低、反应速度慢、产品分散性差等，这些都阻碍了它的广泛应用。

(2) 蒸发-溶剂装配法

蒸发溶剂法是将一种前驱体沉积到另一种前驱体上的物理方法。这种方法的最佳应用案例是将小尺寸的催化剂沉积到大尺寸的颗粒或纳米片上。由于反应现

场是溶液，因此纳米粒子可以均匀地分散和沉积。Kaowphong 等^[41]将所需质量的 CuInS_2 粉末加入 m-BiVO_4 氯仿悬浊液中，通过搅拌在常温下挥发氯仿，并进一步在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 30 min ，最终得到 $\text{CuInS}_2/\text{m-BiVO}_4$ p-n 异质结光催化剂，通过对异质结光催化剂降解的进一步研究发现，p-n 结为光生载流子的快速迁移提供了桥梁，在 360 min 内降解了 90.43% 的亚甲基蓝。蒸发溶剂法合成光催化剂有几个优点，包括反应速度快、比表面积大和多孔结构。然而，这种方法需要精确控制反应条件，因此操作难度很大且伴随着难以避免的副反应和杂质的形成。

（3）水热法和溶剂热法

水热法和溶剂热法是在密闭容器中完成的湿化学方法。与溶胶凝胶和共沉淀等其他湿化学方法的主要区别在于温度和压力。Zhang 等^[42]通过一种简便的原位水热法在超薄的六角形 SnS_2 纳米片中水平负载四边形 CuInS_2 纳米片。与纯 CuInS_2 和 SnS_2 纳米片相比， $\text{CuInS}_2/\text{SnS}_2$ 形成了 Type II 型异质结，在可见光照射下降解甲基橙的光催化活性有显著提高。水/溶剂热法为获得具有可控粒度和形态的高纯度材料提供了一种前景广阔的方法，这种方法涉及溶质和溶剂在高温高压条件下的快速反应，从而产生高纯度材料。通过调整反应条件和溶剂性质，可获得不同粒度和形态的多种材料结构。然而，这种方法的可控性受到多种因素的制约，对反应温度、时间、溶剂选择和添加剂的调整可能会对所生产材料的特性产生影响。此外，还可能存在一定程度的材料不均匀性。

（4）回流法

Yan 等^[43]通过简单的回流法制备了一种新型的 $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$ 异质结，在可见光激发下， $20\text{ mg } 1\%$ 的 $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$ 光催化剂在 90 min 内光降解了 97.37% 的 RhB，降解常数可达 0.0415 min^{-1} ，是纯 TiO_2 (0.00501 min^{-1}) 的 8.28 倍， CuInS_2 与 TiO_2 之间形成了 Z 型异质结，能够有效的拓宽光谱响应范围、提高光子利用率并抑制光生电子和空穴的重组。回流法作为一种广泛使用的合成方法，它具有操作简单、反应条件可控、可操作光催化剂的形态和结构等优点。但它也有一些缺点，包括反应时间长、溶剂用量大，容易造成环境污染和资源浪费。此外，表面活性剂等添加剂的使用也会影响光催化剂的性能和稳定性。

在传统的异质构建方案中，研究人员往往忽略两材料间的界面问题，只是简单地将不同的半导体材料通过微弱的范德华作用堆叠在一起来构筑异质结，然

而在多相异质结中，两种半导体之间的界面对其性能有决定性影响^[44-46]。基于物理作用形成的异质结界面上，电子-空穴对必须克服界面库伦势，且载流子的运动不受电场的影响而随机扩散，因而导致低效的电荷分离^[47]。相比之下，基于化学键作用而紧密耦合的异质结能缩短电子转移距离、驱动界面电荷定向移动，控制界面组分取向生长^[48]。我们认为基于化学键作用的异质结界面工程更能够指导构建具有更高电荷分离能力的新型异质结。

构筑异质结是提升光催化剂催化性能的关键策略，数十年来，科研领域一直致力于开发新型异质结光催化剂，以期实现更高的催化效率。然而，随着纳米光催化剂的广泛应用，其降解后的处理问题逐渐凸显，成为业内关注的焦点。由于缺乏有效的光催化剂处理方法和对纳米颗粒毒性的深入分析，许多光催化剂系统在工业应用上显得并不可行。为了应对这一挑战，光催化剂的再利用和再循环受到高度重视。其中，在合适基底上固定化光催化剂的概念为解决这一问题提供了新思路。通过固定化技术，光催化剂能够稳定地附着在基底上，不仅提高了催化剂的重复使用性能，还有效减少了纳米颗粒的释放和潜在的环境风险。因此，固定化光催化剂的研究不仅有助于提升光催化技术的经济效益，还为推动其工业化应用提供了可行的解决方案。未来，随着相关技术的不断完善和优化，我们有望看到更多高效、环保的固定化光催化剂在实际应用中发挥重要作用^[49]。

1.5 光催化剂的固定化

固定化技术决定了光催化系统的厚度、形态、颗粒大小、表面粗糙度、表面积和稳定性。固定化技术的选择必须基于保持光催化剂光催化活性的能力、操作的简便性和成本。因此，透彻了解固定化技术将有助于研究人员合成理想的光催化剂。

1.5.1 固定化的方法

水/溶剂热法是固定光催化剂最常用的技术。它可用于在玻璃^[50,51]、聚合物^[52,53]、碳^[54,55]、粘土^[56]等能够在特氟龙内衬高压锅中承受高压和高温的支持材料上生长光催化剂^[57]。水热技术的多功能性在于合成温度可控，易于控制纳米催化剂纳米结构的尺寸和形态^[58]。浸涂法适用于在基底上形成纳米颗粒的薄膜或厚膜涂层，首先将支撑物浸入凝胶状溶液中，然后以一定的速度将平板取出，在室

温下将材料干燥既可在基底上形成一层非常薄的光催化剂薄膜^[59,60]。溶剂浇铸技术被认为是固定光催化剂用于污染水处理的有效方法,因为它具有环保、成本效益高和可重复使用等优点。一般来说,首先光催化剂颗粒分散在聚合物溶液中,然后将混合物置于玻璃培养皿中,在室温下蒸发溶剂。四氯化碳、四氢呋喃、二氯甲烷等通常用作分散光催化剂颗粒和溶解聚合物的溶剂。由于光催化剂颗粒嵌入聚合物膜中,光催化剂/聚合物异质结之间的电子传递在光催化应用中起着重要作用。因此,需要导电聚合物(如 PVDF^[61]和 PAN^[62])作为固定光催化剂颗粒的支撑基底。溶胶-凝胶工艺是一种简单的技术,主要用于使用含有相应金属离子的化学溶液作为起始材料来制造金属氧化物。这些化合物经过各种水解和缩合反应后,产生由氧化(M-O-M)或羟基(M-OH-M)连接的金属中心(M)的相互连接,存在的多余溶剂通常会通过干燥过程去除^[60]。静电纺丝法主要用于将光催化剂固定在聚丙烯腈(PAN)^[63,64]、偏聚二氟乙烯(PVDF)^[65]和聚氨酯(PU)^[66]等聚合物材料上。这种方法成本低、生产效率高^[67,68]。由于纳米纤维结构灵活、直径可调,研究人员能够制造出各种类型的纳米纤维光催化剂,包括实心、多孔、空心、核壳和分层纤维^[69]。由静电纺丝获得的纳米纤维因其优异的机械性能,可被视为固定催化剂的良好支撑材料,同时也有利于处理和回收过程^[70]。利用电沉积可以将玻璃^[71,72]、碳布^[73]、金属网^[74]、金属板^[75]光催化剂从其化合物水溶液、废水溶液或熔盐中还原沉积出来均匀生长在事先准备好的工作电极基底上,这为大面积的固定化策略提供了又一个可能的方案。

1.5.2 固定化载体

固定光催化剂的载体应具有以下几方面的特点:一、载体应具有宏观特性,可以减少半导体粉体的流失,并且使复合光催化剂便于回收和再利用;二、载体应具有大的比表面积,可以使半导体粉末均匀分散在其表面,避免颗粒团聚;三、载体本身特性可以帮助提高材料的光催化性能,如部分载体可以成为光生载流子的捕获中心,促进光生-空穴对的分离;有些载体具有超强的吸附性能,可以增加复合材料对有机污染物的吸附容量和吸附速率,进而提高光催化活性;四、载体应具有平整的形貌或者发达的孔隙结构,避免催化剂粒子间的遮蔽问题,提高光源的利用率;五、负载型光催化剂应具有一定的机械强度,便于制作反应发生器^[76]。根据以上特点,选择适当的载体对提高负载型光催化剂的活性将会产生

十分重要的意义。

(1) 常规材料

玻璃材料一直是一种潜在的支撑介质,有球形、板形、珠形和薄层等多种形式^[77],还可用作光催化反应器的建筑材料^[78]。在大多数固定化研究中,玻璃是最优先考虑的材料,因为玻璃具有惰性,可在高温下使用,并具有诱人的光学特性。粘土、陶瓷以及其它硅基材料具有大的比表面积和稳定的物理化学特性,也被广泛的应用于光催化材料的固定化载体。这些物质为将催化剂从反应混合物中分离出来提供了一个相对更容易、更环保的解决方案^[79-81]。沸石也被认为是光催化剂沉积的可靠支撑材料,具有许多孔隙和良好的吸附特性^[82],这使得沸石很容易有效地吸收孔径范围不一的颗粒,这种出色的吸附能力使其成为将催化剂锚定在基质上的一种前景广阔、成本低廉且更环保的方法。碳基基底包括氧化石墨烯、碳纳米管和碳纤维布等,在固定化研究中越来越受欢迎,由于其化学惰性、稳定性、大孔隙率、大吸附位点和良好的热性能,能够提供较高的催化降解效率^[60]。研究发现,将光催化剂固定在金属丝网基底上具有强大的催化潜力^[70]。这些支撑材料具有更高的机械强度,非常耐用^[83]。由于金属丝网基底很容易被周围的反应物溶液润湿,因此能确保光催化剂与污染物更好地接触^[84]。而金属泡沫具有三维多孔结构,是固定光催化剂的潜在支撑材料。这些轻质基底可为反应提供更好的界面,并促进反应物水在泡沫中的有效流动^[85]。

(2) 气凝胶

气凝胶是一种具有较大表面积、较高孔隙率和较低密度的支撑材料。由于气凝胶具有高孔隙率,因此将其用作纳米光催化剂的支撑材料受到了广泛关注。这些气凝胶可以是无机气凝胶(衍生自金属醇盐或金属盐)^[86]、合成聚合物气凝胶(衍生自合成高分子基材料)和天然高分子气凝胶(衍生自天然生物质材料),正逐渐成为光催化剂固定化的支持材料^[87,88]。

(i) 无机气凝胶

二氧化硅及其衍生物因其制备简单、体积密度超低、成本低廉和比表面积高等优点,首先被用于合成无机气凝胶。之后,各种金属、合金、金属氧化物和半导体纳米颗粒(NPs)制成的气凝胶也被报道^[89]。随着材料科学和纳米技术的发展,许多新型功能纳米材料,如一维(1D)碳纳米管(CNTs)、石墨烯、MXene

和其他二维(2D)材料被创造出来并用于制造无机气凝胶^[90-92]。这些纳米材料具有独特的机械、电子、热和生物特性,因此有可能制备出性能更强的多功能无机气凝胶,用于各种应用。然而,制备这些功能性气凝胶的组分成本高昂,合成设备复杂,限制了无机气凝胶的实际应用。

(ii) 合成聚合物气凝胶

合成聚合物的制造工艺简单经济,这使它们能够用作固定光催化剂的有效基质。对光催化剂的负载来说,聚合物是一种有效的选择,因为它成本低、化学惰性好、机械强度高、密度小且经久耐用。由于聚合物气凝胶具有更高的吸附潜力,因此在聚合物气凝胶上固定纳米光催化剂比在其他聚合物基底上固定纳米光催化剂更为有利,但合成聚合物的使用已然成为一个重大的环境问题。

(iii) 天然高分子气凝胶

现如今,可持续发展的观念深入人心,天然高分子材料来源广泛、成本低,并且具有良好的可持续性、环境友好性、易修饰等特点引起了广泛的关注,成为了固定光催化剂理想的基底材料。海藻酸钠(SA)是从褐藻细胞膜中提取出来的一种天然多糖,由 β -D-甘露糖醛酸(β -D-mannuronic, M)和 α -L-古洛糖醛酸(α -L-guluronic, G)按(1 $\rightarrow$ 4)键连接而成,它通过多价阳离子的作用,在多糖链的古洛糖醛酸基团上交联,形成网状结构的固体凝胶^[93]。海藻酸钠基气凝胶表面带有大量的羟基、羧基等亲水基团,被认为是与光催化剂协同作用,共同治理水污染领域的理想材料。

1.5.3 国内外研究现状

近年来,将光催化剂固定在大尺度的绿色可持续凝胶上引起了国内外的广泛关注,因为它借助大尺度凝胶基质实现了光催化剂的稳定分散和再利用。此外,具有吸附能力的凝胶与光催化剂可以协同作用,促进从水中去除污染物达到了“1+1 > 2”的效果。为了提高光催化和水中污染物吸附的效率,增强光催化剂固定化凝胶内污染物的传质是一个重要问题。因此,制造具有相互连接的大孔、有利于污染物在凝胶内部传质的光催化剂固定化凝胶是非常理想的。

Hao 等^[94]利用冻干过程中冰晶升华产生的大孔隙制备硫化镉固定化大孔海藻酸凝胶,这种人为制造的大孔隙对污染物的去除非常有利,因为这种多孔结构可以为污染物在凝胶内部实现吸附和光催化协同反应提供方便的扩散通道,但光

催化剂固定化凝胶中的多孔结构依赖于无序的冰晶的形态,这使得制孔过程难以调节。He 等^[95]报道了利用三维打印方法制备出具有预先设计结构的氮化碳吸附海藻酸凝胶,所制备的凝胶具有高度互联的大孔网络然而,专用设备和复杂的工艺阻碍了互联大孔光催化剂吸附凝胶的大规模生产。

Ma 等^[96]报道了借助微晶在酸和沸水中沉淀的方法制备掺金氮化石墨碳(g-C₃N₄)固定化大孔纤维素凝胶,但制备过程略显复杂,需要对纤维素溶解的氢氧化钠/尿素溶液进行冷冻和沸腾处理。此外,上述方法制备的光催化剂固定化大孔凝胶主要呈块状,然而球形凝胶珠可以更方便地在固定床^[97]和流化床^[98]中操作,甚至可以促进新型光催化反应器的设计。

Benhalima 等^[99]以 SDS 为孔形成胶束的模板,NaCl 作为制孔剂,通过与 Al³⁺离子的物理交联制备了多孔羧甲基纤维素水凝胶珠。添加 SDS 可优化溶胀能力和初始溶胀率,对多孔珠作为吸附剂从水溶液中去亚甲基蓝(MB)染料的性能进行了评估,其最大吸附容量为 82 mg/g。利用傅立叶变换红外光谱和扫描电镜-电子显微镜分析进行了结构和形态表征。再生研究表明,所有再生珠子的解吸效率都很高,与起始珠子相比,它们的吸附效率有所提高,其中在第三个解吸周期后达到了 350 mg/g 的最大吸附容量。

Gadad 等^[100]以碳酸钙为制孔剂,通过沉淀法制备了含有第三代头孢菌素抗生素头孢泊肟酯的海藻酸钠(SA)浮珠。羟丙基甲基纤维素(HPMC)以不同的比例加入配方中,作为膨胀剂控制药物的释放。由于二氧化碳在沉淀介质固化过程中会迅速逸出,气体发生剂会在珠子表面形成孔隙。珠子的尺寸随气体形成剂浓度的增加而增大,随浓度 SA 的增加而减小。孔隙率越高,药物截留率越高。所有配方都显示出良好的漂浮时间,根据美国药典,在甘氨酸溶解介质中进行了约 12 小时的体外释放试验,发现累积药物释放率能达到 87.3%。

Xiong 等^[101]同样以碳酸钙为制孔剂,制备了多孔的海藻酸钙水凝胶珠。在这项工作中,通过结合 BOCI-海藻酸钙水凝胶珠的“微观”和“宏观”结构,充分利用了紫外线诱导的 BiOCl 材料的氧空位。最终,实现了高效回收和光催化活性。经紫外线照射后,BiOCl-海藻酸钙水凝胶珠漂浮在水面上,显示出良好的光致变色特性。在 BOCI-海藻酸钙珠和紫外光的作用下,RhB 染料溶液可在 75 分钟内降解完全,RhB 经过多次循环降解后,褪色时间还会进一步会缩短。

综上所述, 开发出循环稳定性好且光催化性能优越的固定化光催化剂仍值得我们去探索和研究, 但从现状来看, 探索如何促进可持续凝胶的高效传质及与光催化剂的协同作用成为进一步提升固定化光催化剂催化性能的关键。这些发现为提高光响应光催化剂在环境净化应用中如何保持重复使用稳定性和可回收性提供了一种有效思路。在固定化过程中载体对光催化剂的有效封装, 能够保护光催化剂颗粒不轻易的从载体上的分离脱落, 并且能够降低污染物在光催化剂表面的积累和中间产物的形成对光催化剂的耐久性的影响。而高分子聚合物是理想的载体材料, 通过不同物理或化学的交联手段, 形成的高分子链段能够很好的将光催化剂包裹并保护起来, 这很可能是提高 CuInS_2 重复使用性方法和可回收性能的理想方法。

1.6 太阳电池

作为宽光谱吸收材料, CuInS_2 不仅在催化方面有应用潜力, 而且在光伏领域有着更深入的研究。传统化石能源因其非再生性和使用过程中引发的严重污染问题, 正面临着应用上的重重限制。相比之下, 太阳能以其无可比拟的储量优势、绿色无污染的特性和低成本的特点, 引起了科研人员的注意。作为自然界中最丰富的能源之一, 太阳能不仅具有巨大的开发潜力, 而且在能源转型和可持续发展战略中扮演着举足轻重的角色。因此, 进一步推动太阳能技术的研发和应用, 对于解决能源短缺和环境污染问题, 实现人类社会的可持续发展具有重要意义。商业化应用广泛的太阳电池主要包括硅 (Si) 基太阳电池、铜铟镓硒 (CIGSe) 薄膜太阳电池和碲化镉 (CdTe) 薄膜太阳电池, 它们占据了市场份额的绝大多数。这些稳定且高效的光伏器件充分利用了无机材料的优势, 实现了光能向电能的高效转换, 从而提高了太阳能的利用率, 成为应对能源危机的重要手段^[102,103]。然而, 硅基太阳电池在追求对太阳光的高效利用时, 需要使用厚度较大且纯度极高的硅作为原料, 这导致了其单位面积电池材料的成本高昂。而 CdTe 和 CIGSe 太阳电池在制造过程中工艺相对复杂, 且部分关键原材料储量有限, 甚至具有一定的毒性, 这些因素都极大地限制了它们的进一步推广应用^[104]。因此, 为了克服现有太阳电池的不足, 研发一种新型的无机薄膜太阳电池显得尤为迫切。这种新型太阳电池需要具备环境友好、高效率、稳定性好且成本低廉等特点, 以满足日

益增长的能源需求，推动太阳能技术的持续发展和广泛应用^[105]。

1.6.1 工作原理

太阳电池巧妙地利用了光能量中的粒子性来实现能量的转换。早在 1839 年，Becquerel 进行了一项开创性的实验。他将氯化银置于酸性溶液中，并在光照条件下连接铂金电极。令人惊奇的是，他观察到了电压和电流的产生。这一发现所揭示的现象，后来被称为光伏效应^[106]。正是基于这种光伏效应，太阳电池得以诞生并逐渐发展。

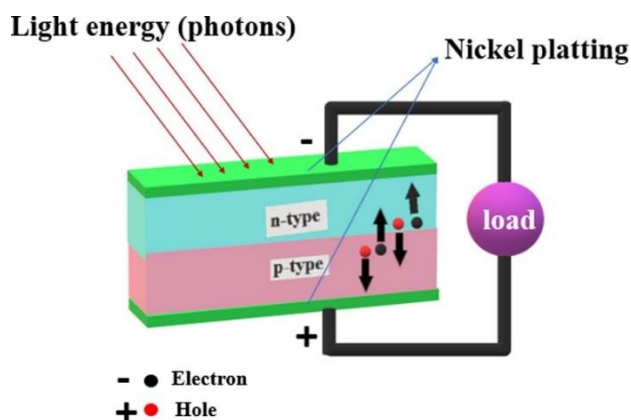
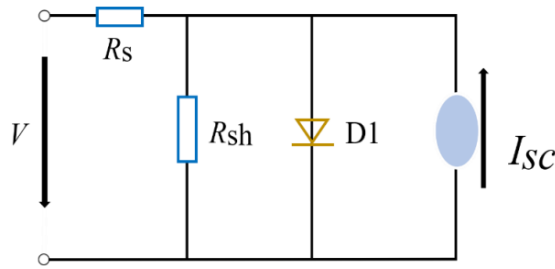


图 1-5 薄膜太阳电池工作原理图^[107]

Fig. 1-5 Working principle of the film solar cell^[107]

图 1-5 为无机薄膜太阳能电池器件原理图，无机薄膜太阳能电池的核心结构是 p-n 结，当特定波长的光入射到半导体内部时，那些携带的能量大于半导体禁带宽度的光子，会与半导体内部的价带电子发生相互作用并被其吸收。吸收光子能量后，价带中的电子被激发，实现从低能级的价带跃迁到高能级的导带。与此同时，价带中原本电子所占据的位置便形成了空穴。这样，电子与空穴的分离便构成了电子-空穴对。在 p-n 结的内建电场作用下，p 区的电子受到电场力的驱动，穿过 p-n 结进入 n 区；相应地，n 区的空穴也在电场力的作用下，穿过 p-n 结进入 p 区。这种电子和空穴的定向移动导致 p 区的电势相对升高，而 n 区的电势相对降低。因此，在 p-n 结的两端，便形成了一个光生电动势。这些由光激发产生的电子和空穴，即载流子，会在内建电场的作用下各自向相反的方向移动。电子从 p 区流向 n 区，而空穴则从 n 区流向 p 区，从而形成了从 n 区指向 p 区的光生电流。当我们将 p-n 结的两端与外电路连接，并在持续的光照条件下，这种由光生电流驱动的电子流动便会持续进行，通过外电路形成闭合回路。这样，便实现了光能向电能的转换，达到了光生电的效果。^[108]。

图 1-6 等效电路图^[108]Fig. 1-6 Equivalent circuit of a thin-film solar cell^[108]

如图 1-6 所示为太阳电池的等效电路图， D_1 表示二极管，它模拟了太阳电池内部 p-n 结的特性，是光电转换的核心部分， R_{sh} 为并联电阻，它反映了电池内部因各种原因（如材料缺陷、表面污染等）引起的电流泄漏情况， R_s 代表串联电阻，包括了电池内部导线、接触等产生的电阻，它影响了电池内部的能量损失。当接入一个恒定的电流源时，电池能够产生相应的电流。这一过程中，二极管 D_1 起到关键作用，它根据光照条件和内部电场，控制电流的流动。同时，并联电阻 R_{sh} 和串联电阻 R_s 的存在，也会对电流产生一定的影响^[108]。

1.6.2 无机薄膜太阳电池的制备方法

薄膜电池吸光层制备方法分为真空法和非真空法^[109]。真空法具有可重复性好，沉积速率快等优势，但同时真空法对环境洁净度的要求十分苛刻且设备能耗较高，不利于无机薄膜太阳电池的大规模生产。非真空法操作方法简便，对设备要求较低，但重复性较低，近年来，对低成本追求使得研究人员的目光越来越集中在非真空沉积薄膜的方法上^[110]。

（1）真空法

①真空蒸发法

真空蒸发法其工作机制在于通过加热固体蒸发材料于高真空室内，使之转化为蒸汽流，并最终撞击到基材上形成薄膜。Fukamizu 等^[111]利用双源共蒸发法制备了 CuInS_2 薄膜。首先，在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的低基底温度下沉积富含铜的 CuInS_2 薄膜，然后在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火并在退火薄膜上依次沉积 In 和 S，控制富 In 的成分比例。与单步蒸镀 Cu、In 和 S 的薄膜相比，沉积的薄膜表面更光滑平整，从而减少了器件的 p-n 结面积，组装的 ZnO/CdS/CuInS_2 电池 PCE 达到 8.5%。

②磁控溅射法

磁控溅射法的工作原理是在电磁场的作用下，电子与氩原子发生撞击并被电

离并与阴极上的靶材撞击,溅射出的粒子沉积在衬底表面形成薄膜。Siemer 等^[112]利用磁控溅射制备 Cu/In 合金薄膜,采用快速热处理(RTP)在元素硫蒸汽中热退火 Cu/In 合金制备了 CuInS₂ 薄膜,该工艺制备的吸收层具有良好的结晶性,利用这些磁控溅射和 RTP 法组装的 Mo/CuInS₂/CdS/ZnO PCE 达到了 11.4%。

(2) 非真空法

① 喷雾热解法

喷雾热解法是将配置好的前驱体溶液进行雾化,并在高温下蒸发雾化溶液中的溶剂,沉积薄膜。由于形成喷雾需高温和清洁环境,对设备要求高,增加了制备薄膜的成本。John 等^[113]利用喷雾热解法制造了 CuInS₂/In₂S₃ 太阳能电池,通过调整沉积条件和薄膜的厚度,获得了较高的短路电流密度和适中的开路电压。因此,在没有任何抗反射涂层的情况下,获得了 9.5%的 PCE。电池结构为 ITO/CuInS₂/In₂S₃/Ag。在电池的制造过程中,避免了通常使用的氰化物蚀刻和 CdS 缓冲层这两种有毒物质。

② 离子交换法

Dehghani 等^[114]介绍了一种新颖的基于溶液的沉积方法来沉积 CuInS₂ 黄铜矿薄膜。采用了两个简单而环保的步骤,即通过喷雾热解沉积 In₂S₃ 薄膜,然后在室温下加入 Cu⁺离子将 In₂S₃ 转化为 CuInS₂ 薄膜。将 FTO/TiO₂/In₂S₃ 电极在 CuI/1-十八烯/硫脲前驱体中浸渍 180 分钟,获得了最佳的 CuInS₂ 和缓冲层厚度,因此制造出的太阳能电池性能最高,PCE 为 2.11%。

③ 热注射法

热注入法是将前驱体溶液在真空条件下快速注射到热反应液中,使纳米晶体快速成核的方法。Cheshmekhavar 等^[115]在乙二醇溶剂中通过热注入法合成了不含表面活性剂和粘合剂的单分散 CuInS₂ 纳米晶体,并将其重新分散在 DMF 中。采用喷雾热解法沉积了 TiO₂ 和 In₂S₃,分别作为电子传输层和缓冲层。在缓冲层上使用刮刀涂覆 CuInS₂ 薄膜,热处理后组装的 FTO/TiO₂/In₂S₃/CuInS₂/carbon 太阳能电池装置的功率效率高达 3%。

虽然利用上述方法制备的 CuInS₂ 基太阳电池展现了不俗的光伏转化效率,但过高的反应温度和设备复杂性使得其在实际生产中的应用受到限制。与之相对,溶液法制备 CuInS₂ 薄膜则展现出一系列的显著优势。这种方法不仅操作简单易行,而且所需反应温度相对较低,从而降低了生产成本,并且能够制备出尺寸均

匀的薄膜，这对于提升太阳能电池的性能稳定性和可靠性至关重要。因此，溶液法为大规模、低成本地生产高质量 CuInS_2 吸光层薄膜提供了可能性，为 CuInS_2 薄膜的大面积应用奠定了坚实基础。

1.6.3 溶液法制备 CuInS_2 薄膜太阳能电池研究进展

分子型前驱体溶液法工艺简单，基于不同分子前驱体混合物的溶液可直接用于生产具有所需元素化学计量比、高结晶度和良好成分均匀性的薄膜^[116]。

由于存在强共价键，金属络化物在大多数溶剂中的溶解性较差，因此其溶液加工性受到限制。肼是溶解多种不同金属铬化物的绝佳还原剂；肼的配位性强、体积小、蒸汽压高，可以在相对较低的温度下形成杂质最少的所需产品。Liu 等人^[117]使用前驱体溶液法成功沉积了具有良好结晶度和晶粒尺寸的 $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ 薄膜，吸收层沉积涉及溶解在肼中的前驱体，利用这种基于肼的方法生产的光吸收层 $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ 薄膜，制造出了 $\text{Glass/Mo/CIS/CdS/i-ZnO/ITO}$ 结构完整的 CIS 器件，PCE 高达 12.2%。

尽管肼处理设备的性能明显优越，但由于肼的毒性和高反应性，这种工艺的应用受到了限制。为了避免使用肼，研究人员采用了毒性较低、对环境无害的溶剂来制造 CuInS_2 薄膜太阳能电池。Ahn 等人^[116]基于溶解在甲醇中的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 InCl_3 前驱体溶液来生产 CuInSe_2 太阳能电池。上述合成路线似乎有一个局限性，即在吸收层和 Mo 背接触之间会形成致密的碳层。

Li 等^[118]使用了低沸点的 1-丁胺和 1-丙酸作为溶剂制备了基于 CuInS_2 和 CdS 的前驱体溶液的薄膜制造工艺，该工艺涉及在基底上沉积前驱体溶液，然后在低至 250 °C 的温度下原位形成 纳米颗粒。这种制造方法省去了诸如化学沉积 CdS 层、高温沉积后硫化处理和氰化物沉积蚀刻步骤等处理步骤，以校正相纯度和晶粒大小。初步结果表明，这种替代方法有望用于制造 CIS/ CdS 薄膜太阳能电池。获得了 3.99% 的电池转化效率，但是 1-丁胺和 1-丙酸的低沸点导致前驱液在常温下不稳定，这极大的限制了它的大面积生产。

2018 年，Uhl 等^[119]人报道了用 DMSO 和氯盐前驱体制备 Cu-In-S 分子油墨的方法，铜-TU-氯化物络合物和铟-DMSO-氯化物络合物的形成对于控制氧化态和加工过程中的金属损失以及定制光吸收层的最终成分至关重要。尽管所采用的油墨化学性质有很多优点，但由于 $\text{In}(\text{DMSO})_3\text{Cl}_3$ 复合物的溶解度较低，最终限

制了前驱体溶液中的铜浓度这就导致在沉积过程中需要加热油墨,使用大量的沉积循环来达到所需的吸收剂厚度。

Chen 等^[120]基于溶解在 DMF 中的 CuI 和 InCl₃ 前驱体溶液来生产 CuInS₂ 太阳能电池。在 TiO₂/CdS 薄膜上原位生长 CuInS₂ 纳米粒子薄膜,并利用 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料 (HTM),制备出了新型、稳定的平面太阳能电池,在 AM 1.5 照明条件下,峰值功率转换效率达到 6.31%。

现如今基于溶液法制备的 CuInS₂ 薄膜大多是从 N,N-二甲基甲酰胺等低挥发性的高沸点溶剂中沉积出来的。溶液的缓慢过饱和限制了均匀成核率,从而导致晶体生长过程中晶体变大,从而增加表面粗糙度,并导致晶粒之间出现针孔^[121,122]。在这里,我们介绍使用 乙二醇甲醚作为沉积 CuInS₂ 晶体的替代溶剂。与传统溶剂相比,乙二醇甲醚的挥发性要高得多,因此可以使前驱体层快速干燥,从而使退火后的小晶体层更加紧凑,针孔更少。此外,乙二醇甲醚的极性小于 DMF 和 DMSO,对驱体的溶解作用较弱,有利于早期成核,因此在干燥过程中更均匀,是基于溶液法制备 CuInS₂ 薄膜的又一选择^[123]。

1.7 本文主要研究内容

针对传统光催化剂光催化效率低的问题,本论文选择宽光谱吸收的 CuInS₂ 作为光催化剂,构筑基于 CuInS₂ 的异质结以提升电子-空穴分离能力;进一步地,针对粉末催化剂重复使用性能差的问题,选择大孔互连凝胶作为基底材料对 CuInS₂ 异质结光催化剂进行固定化,获得了重复使用性能良好的凝胶球。此外,针对平板异质结薄膜太阳能电池光生载流子传输距离长和电子空穴易复合的问题,构筑 TiO₂ 纳米阵列传输通道并原位沉积 In₂S₃/CuInS₂ 核壳结构,制备 TiO₂/In₂S₃/CuInS₂ 体型异质结薄膜太阳能电池。研究内容拟从以下三个方面展开:

1. 基于两亲分子 3-巯基丙酸 (3-MPA) 的表面修饰,采用微波法构筑了具有紧密界面的 TiO₂-MPA/CuInS₂ 异质结。探究了 3-巯基丙酸表面改性对异质结形貌结构和元素分布、晶相结构和组成、光学和带隙、表面性能、电荷分离以及光催化降解性能的影响,并对光催化机理进行探讨,获得异质结结构与光降解性的相关性。

2. 以海藻酸钠和聚乙烯吡咯烷酮构建的半互穿网络凝胶为载体,基于发泡

法协同构筑大孔互连结构，对 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结进行固定化。探究了半互穿网络凝胶形成诸因素和交联剂种类对材料的形貌结构、晶相组成、热稳定性、机械性能和孔洞结构表征以及光催化降解性能和重复使用性能的影响，获得半互穿网络凝胶结构与光催化性能的相关性。

3. 以 TiO_2 纳米棒阵列为模版，诱导 In_2S_3 纳米片自组装，并利用溶胶-凝胶法在 In_2S_3 纳米球阵列表面原位合成 CuInS_2 壳层，制作了 $\text{FTO/TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2/\text{Spiro-OMeTAD/Ag}$ 体异质结薄膜太阳能电池。探究电池电子传输层、缓冲层及光吸收层材料的晶相、形貌、光吸收性与光伏性能的相关性，并阐述了光电转换的机理。

第二章 TiO₂/CuInS₂ 异质结的合成及光催化性能研究

2.1 引言

随着城市化的发展，水环境问题日益严峻^[124]。半导体光催化技术因其无污染、节能等优点，在降解有机污染物领域受到广泛关注^[125,126]。常见的半导体光催化剂有 TiO₂、ZnO、g-C₃N₄、CdS、WO₃、BiVO₄ 等^[127-134]。其中，TiO₂ 因其稳定的理化性质和无毒性而被广泛研究和商业化^[135]，如 TiO₂ Degussa P-25 (P25)，由于 TiO₂ 的带隙大 (3.2 eV)、太阳能光子利用率低 (约 5%)、对可见光几乎无反应以及光生电子-空穴对的高重组率，其催化性能受到严重限制^[136]。CuInS₂ 作为一种稳定且环保的直接带隙半导体材料，具有高的吸收系数 (10⁴ cm⁻¹) 及可调的禁带宽度 (1.1-1.5 eV)，成为很有潜力的可见光催化剂。由于 CuInS₂ 表面存在大量的缺陷，这些缺陷是载流子的非辐射重组位点，导致了快速的电子空穴复合，这极大地降低了 CuInS₂ 的光催化活性，选择能带匹配的 TiO₂ 与 CuInS₂ 在空间上构筑异质结是提升其光催化活性的一种有效途径。

在多相异质结中，两种半导体之间的界面对其性能有决定性影响^[44-46]。两个元件之间不紧凑的接触界面仍将是异质结系统满足实际应用要求的“瓶颈”。因此，如何制备两种成分之间具有紧密界面的高效异质结系统是一个挑战。在基于物理作用形成的异质结界面上，电子-空穴对必须克服界面库伦势，且载流子的运动不受电场的影响而随机扩散，因而导致低效的电荷分离^[47]。相比之下，基于化学键作用而紧密耦合的异质结能缩短电子转移距离、驱动界面电荷定向移动，控制界面组分取向生长，更能够实现界面材料的结构稳定^[48]。目前异质结常用化学沉淀法、(水)溶剂热法等沉积，不能均相的合成形貌尺寸均一的光催化剂材料，这十分影响电子-空穴对的有效分离。而微波辐照能够从内部加热，能够均相的合成均匀的纳米材料^[137]。

本章利用两亲分子 3-巯基丙酸对 TiO₂ 进行表面改性，通过微波辅助溶液法成功在 TiO₂ 表面原位生长 CuInS₂ 颗粒，可控地合成了一种具有紧密界面的 TiO₂-MPA/CuInS₂ 异质结光催化剂，并用于光催化降解有机污染物。相比于未改性的

TiO₂, 紧密接触的界面提高了界面电荷转移能力, 实现了电荷载流子的高效分离, 最终显著提高了异质结光催化剂粉末在可见光下光催化降解有机污染物的能力。

2.2 实验部分

2.2.1 仪器与药品

表 2-1 为实验中所用的仪器与设备, 具体如下。

表 2-1 实验仪器和设备清单

Table 2-1 The list of experimental instruments and equipment

实验仪器	型号	生产厂家
真空干燥箱	DZF-6020	上海精宏实验设备有限公司
大容量高速冷冻离心机	GLR21-1	河北医众医疗器械有限公司
多头磁力搅拌器	HJ-4A	金坛市杰瑞尔电器有限公司
液晶超声清洗器	KS-500DV	昆山洁力美超声仪器有限公司
电子天平	BSA124S	赛多利斯科学仪器有限公司
微波合成反应仪	XH-MC-1	北京祥鹤科技发展有限公司
双光束紫外可见分光光度计	TU-1950	北京普析通用仪器有限责任公司
氙灯光源	MC-PF300B	北京镁瑞臣科技有限公司
电化学分析仪	CHI760E	上海辰华仪器有限公司
实验室超纯水机	YL-100BU	深圳市亿利源水处理设备有限公司
场发射扫描电镜	S-4800	日本日立公司
显微共焦拉曼光谱仪	inVia Qontor	英国 Renishaw 公司
X 射线光电子能谱仪	Escalab QXi X	赛默飞世尔科技公司
荧光分光光度计	F-4500	日本日立公司
比表面积和孔径分析仪	NOVA 2000e	美国康塔仪器
紫外可见分光光度计	UV-2700i	日本岛津公司
X 射线衍射仪	XRD6100	日本岛津公司
傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet iS20	赛默飞世尔科技公司
稳态表面光电压测试系统	MC-SPS1000	北京镁瑞臣科技有限公司
电化学工作站	CHI760E	上海辰华仪器有限公司

实验仪器	型号	生产厂家
Zeta 电位测量仪	Zetasizer Ultra	马尔文帕纳科公司
液相色谱质谱联用仪	LCMS-8030	日本岛津公司

表 2-2 为实验中所用试剂，具体如下。

表 2-2 实验药品一览表

Table 2-2 The list of experimental reagents.

实验药品	分子式	纯度	厂家
钛酸正丁酯	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	AR	国药集团化学试剂有限公司
巯基丙酸	$C_3H_6O_2S$	AR	上海泰坦科技股份有限公司
乙二醇	$C_2H_6O_2$	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯化亚铜	$CuCl$	AR	阿拉丁工业（中国上海）
四水合氯化铟	$InCl_3 \cdot 4H_2O$	AR	上海泰坦科技股份有限公司
无水乙醇	C_2H_6O	AR	国药集团化学试剂有限公司
罗丹明 B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	AR	国药集团化学试剂有限公司
去离子水	H_2O	-	自制
苯醌	$C_6H_4O_2$	AR	上海泰坦科技股份有限公司
三乙醇胺	$C_6H_{15}NO_3$	AR	国药集团化学试剂有限公司
异丙醇	C_3H_8O	AR	国药集团化学试剂有限公司
溴化钾	KBr	AR	阿拉丁工业（中国上海）
氯化钾	KCl	AR	国药集团化学试剂有限公司
硫酸钠	Na_2SO_4	AR	国药集团化学试剂有限公司
L-半胱氨酸盐 酸盐一水合物	$C_3H_8ClNO_2S \cdot H_2O$	AR	国药集团化学试剂有限公司

2.2.2 TiO_2 纳米颗粒的制备

在典型的合成过程中，在不搅拌的情况下将 10 mL 钛酸正丁酯滴加到 100 mL 蒸馏水中，反应和老化 24 h 后，将沉淀物用蒸馏水反复冲洗，然后在室温下自然晾干 24 h。将得到的产物在 300 °C 下煅烧 1 h，升温速率 100 °C/h，制得的白色粉末即为 TiO_2 。

2.2.3 TiO_2 纳米颗粒的表面改性

称取 0.1 g 的 TiO_2 纳米颗粒分散在 30 mL 的蒸馏水中，加入 300 μ L 的巯基

丙酸在常温下搅拌反应时间六小时后,用去离子水和乙二醇溶剂离心洗涤后待用,将干燥后得到的白色粉末记为 $\text{TiO}_2\text{-MPA}$ 。

2.2.4 CuInS_2 纳米颗粒的制备

分别称取 0.95 mmol 氯化亚铜、1 mmol 氯化铟、3 mmol L-半胱氨酸盐酸盐一水合物作为原材料,依次加入 30 mL 乙二醇中,充分搅拌 30 min 后将混合溶液转移至微波反应仪中,在功率为 800 W、温度为 190 °C 的条件下进行反应,反应时间为 25 min。反应结束后,将产物溶液取出,并分别用去离子水和乙醇进行离心洗涤,洗涤次数为 3 次,以去除杂质和未反应的原料。最后,将洗涤后的产物放入 65 °C 的真空干燥箱中充分干燥得到黑色粉末,记为 CuInS_2 。

2.2.5 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结光催化剂的制备

将 0.1 g 表面修饰后的 TiO_2 纳米颗粒加入到 CuInS_2 的前驱液中(CuInS_2 占复合光催化剂总质量的 10%),充分搅拌 30 min 后将混合溶液转移至微波反应仪中,在功率为 800 W、温度为 190 °C 的条件下进行反应,反应时间为 25 min。反应结束后,产物溶液分别用蒸馏水和乙醇离心洗涤 3 次,最后在 65 °C 真空干燥箱中充分干燥得到灰色粉末,记为 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 。作为比较将反应过程相同只是未表面修饰的 TiO_2 反应得到的产物记为 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 。

2.2.6 光催化实验

本论文以有机染料罗丹明 B (RhB) 为研究对象,利用镁瑞臣 MC-PF300B 型号的氙灯光源(功率为 300 W)进行光催化降解性能的研究,该光源配备了 420 nm 截止滤光片以滤去紫外光。光催化测试条件:将 30 mg 上述制得的光催化剂粉末加入 60 mg/L 的 RhB 溶液中,通过超声处理 10 min 实现光催化剂均匀分散。为了消除物理吸附的影响,在光照前,将混合溶液在黑暗条件下搅拌 30 min,使吸附达到平衡状态。随后,在氙灯光源的持续照射下,保持搅拌,我们每隔 5 min 取样 2 mL 混合溶液。所取样品经过离心处理,取其上清液进行紫外-可见吸收光谱测试,以精确测定 RhB 的浓度变化,从而评估光催化剂的降解性能。为了对比实验效果,我们还设置了不含光催化剂的 RhB 光降解对照组,标记为 RhB-blank。

2.3 结果与表征

2.3.1 形貌及元素分布分析

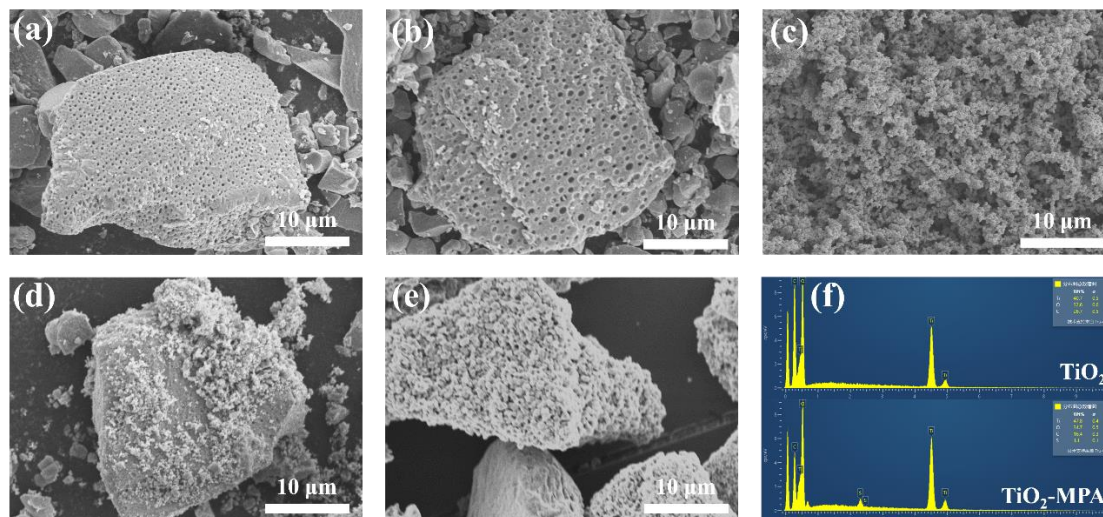


图 2-1 (a) TiO_2 、(b) $\text{TiO}_2\text{-MPA}$ 、(c) CuInS_2 、(d) $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 、(e) $\text{TiO}_2\text{-MPA}/\text{CuInS}_2$ 的 SEM 照片和 (f) TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-MPA}$ 的元素分布图

Fig. 2-1 (a) SEM images of (a) TiO_2 、(b) $\text{TiO}_2\text{-MPA}$ 、(c) CuInS_2 、(d) $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 、(e) $\text{TiO}_2\text{-MPA}/\text{CuInS}_2$ and the EDS images of (f) TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-MPA}$

通过场发射扫描式显微镜 (SEM) 观察所合成的 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-MPA}$ 、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 和 $\text{TiO}_2\text{-MPA}/\text{CuInS}_2$ 复合光催化剂。 TiO_2 外部显示为无定型的块体，分布着丰富的均匀且长程的通道，并伴随着半开放的孔结构 (图 2-1 a)。3-巯基丙酸表面修饰并没有改变 TiO_2 的形貌特征 (图 2-1 b)，但是从 $\text{TiO}_2\text{-MPA}$ 的元素分布图上可以观察到 3-巯基丙酸中 S 元素的存在 (图 2-1 f)。SEM 照片可以看出 CuInS_2 为 50 nm 大小的均匀纳米颗粒，由于较小的尺寸，其表现出堆积的效果 (图 2-1 c)。从图 2-1 (d) 中的 SEM 照片可以看出 CuInS_2 纳米颗粒负载在 TiO_2 表面，但是也有部分 CuInS_2 并没有依附于 TiO_2 表面生长，而是互相堆积生长。图 2-1 (e) 是由 3-巯基丙酸改性后的 TiO_2 制备的 $\text{TiO}_2\text{-MPA}/\text{CuInS}_2$ 复合光催化剂的 SEM 图，可以看到 CuInS_2 均匀的生长在 $\text{TiO}_2\text{-MPA}$ 的表面。图 2-2 (a-f) 是 $\text{TiO}_2\text{-MPA}/\text{CuInS}_2$ 的 EDS Mapping 照片，Ti 和 O 元素的密集分布勾勒出了 TiO_2 的基本轮廓 (图 2-2 b, c)，从图 2-2 (d-f) 可以观察到 Cu、In 和 S 元素在 TiO_2 表面广泛且均匀的分布，这说明了 CuInS_2 纳米颗粒在 TiO_2 表面的均匀生长，二者之间存在紧密贴合的界面。

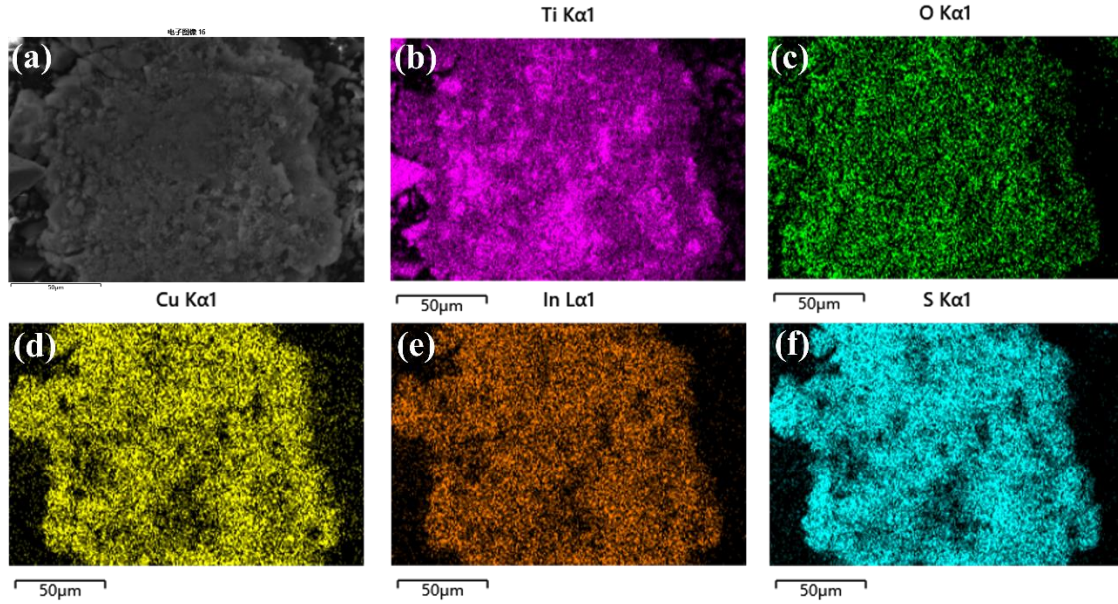


图 2-2 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 的元素映射图

Fig. 2-2 EDS mapping images of $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$

2.3.2 晶相结构和组成分析

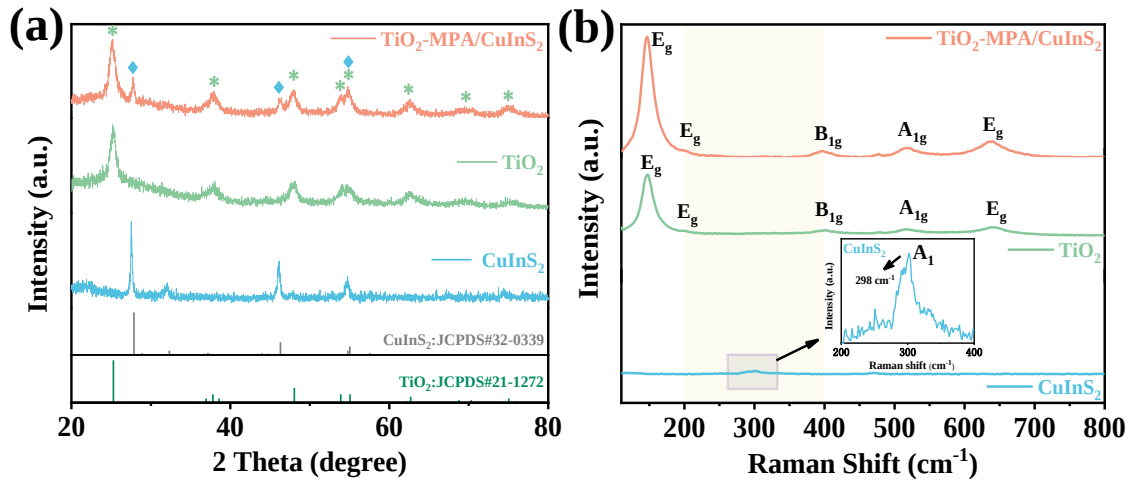


图 2-3 TiO_2 、 CuInS_2 和 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 的 XRD 谱图 (a) 和 Raman 谱图 (b)

Fig. 2-3 XRD (a) and Raman (b) patterns of TiO_2 、 CuInS_2 and $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$

图 2-3 (a) 是 TiO_2 、 CuInS_2 和 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 样品的 XRD 衍射谱图。从 XRD 图谱中可以看出 TiO_2 在 $2\theta = 25.20^\circ$ 、 37.80° 、 48.05° 、 53.89° 、 55.01° 和 62.69° 处均出现了明显的衍射峰，对应锐钛矿 TiO_2 (JCPDS card No.21-1272) 的 (101) 面、(004) 面、(200) 面、(105) 面、(211) 面、(204) 面， CuInS_2 在 $2\theta = 27.88^\circ$ 、 32.33° 、 46.31° 和 54.78° 对应于黄铜矿 CuInS_2 (JCPDS No. 32-0339) 的 (112)、(004)、(204)、(312) 晶面，当使用 CuInS_2 修饰二氧化钛纳米颗粒时，

与 TiO_2 相比 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 样品在 $2\theta = 27.88^\circ$ 、 46.31° 和 54.78° 出现了 3 个新的衍射峰，分别归属于黄铜矿 CuInS_2 (JCPDS No. 32-0339) 的 (112)、(204) 和 (312) 晶面，证明异质结中存在两种单一材料的衍射面。

TiO_2 样品的拉曼光谱显示出四个特征峰，分别与锐钛矿型二氧化钛的 E_g 、 B_{1g} 、 A_{1g} 和 E_g 模式完全吻合， CuInS_2 样品的黄铜矿相在 298 cm^{-1} 处有特征峰，这与 A_1 主振带对称性有关，而 A_1 主振带对称性是由初始 CuInS_2 结构中的 S^{2-} 与 Cu^+ 和 In^{3+} 在线性平面上的振动产生的。为了进一步确定 CuInS_2 在制备的复合光催化剂中的分布情况。 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 复合光催化剂的拉曼光谱如图 2-3 (b) 所示，极化的 Ti-O 键显示出极高的拉曼峰响应，这也印证了 TiO_2 为复合光催化剂的主体材料，但由于掺杂 CuInS_2 量少导致未能发现 CuInS_2 的特征峰。

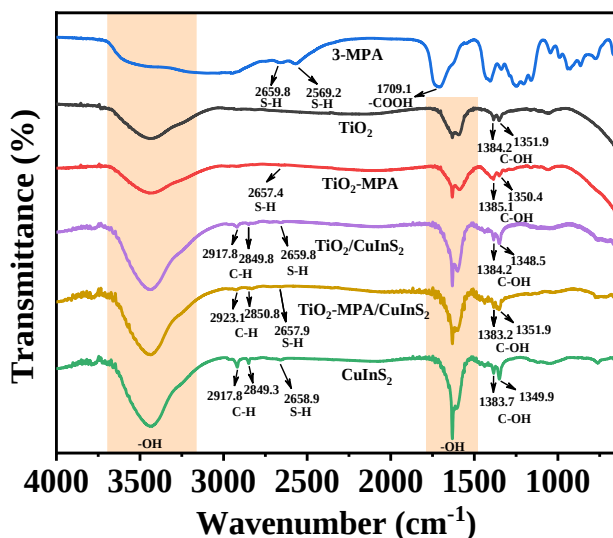


图 2-4 3-巯基丙酸、 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-MPA}$ 、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 和 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 的 FT-IR 谱图

Fig. 2-4 The FT-IR spectra of 3-MPA、 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-MPA}$ 、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$

傅里叶变换红外光谱用于测定 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-MPA}$ 、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 和 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 复合光催化剂的化学键组成。3-MPA 的傅立叶变换红外光谱有两个重要的官能团既硫醇 (S-H) 和羧基 (-COOH)，S-H 基团的振动在 2569.2 cm^{-1} 和 2659.8 cm^{-1} 处，-COOH 基团的伸缩振动在 1709.1 cm^{-1} 处^[138]。光催化剂在 3440 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 处的宽峰与水分子的伸缩振动有关，包括二氧化钛表面的羟基和催化剂吸附的水^[139]。 TiO_2 在 650 cm^{-1} - 800 cm^{-1} 处的吸收带被认为是 Ti-O-Ti 和 Ti-O 的伸缩振动模式^[140]， 1351.9 cm^{-1} 和 1384.2 cm^{-1} 的峰为 C-OH 键的弯曲振动

^[141]。TiO₂-MPA 与 TiO₂ 的吸收峰基本一致，但是在 2657.4 处能够观察到 S-H 的峰，这表明 3-MPA 在 TiO₂ 上的成功官能化。CuInS₂ 在 2658.9 处的吸收峰源于 L-半胱氨酸 S-H 键的伸缩振动，2917.8 和 2849.3 处的吸收峰为 C-H 键的伸缩振动^[142]，1383.7 cm⁻¹ 和 1349.9 cm⁻¹ 的峰为 C-OH 键的弯曲振动^[141]。对于 TiO₂/CuInS₂ 和 TiO₂-MPA/CuInS₂ 复合光催化剂，TiO₂ 和 CuInS₂ 的主要吸收峰都能够被观察到，并且游离的巯基峰变得更弱，这进一步说明 CuInS₂ 在 TiO₂-MPA 上的均匀负载。

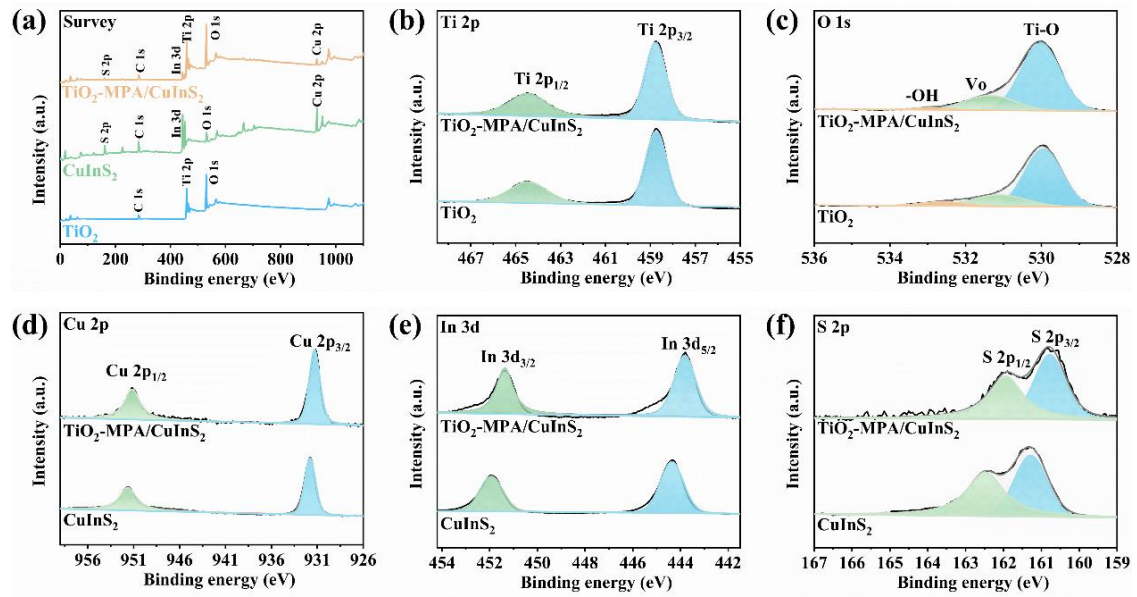


图 2-5 TiO₂、CuInS₂ 和 TiO₂/CuInS₂ 的 XPS 图谱

Fig. 2-5 The XPS spectra of TiO₂、CuInS₂ and TiO₂/CuInS₂

通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 技术，我们对样品的表面组分及元素价态进行了详尽的分析。在 TiO₂-MPA/CuInS₂ 异质结光催化剂的 XPS 总谱中，我们明确观察到了 Ti、O、Cu、In 和 S 元素的特征峰，这充分表明了 TiO₂ 和 CuInS₂ 的存在 (图 2-5 a)。进一步对各个元素的高分辨谱图进行详细分析，我们发现 Ti 2p 谱中的结合能分别为 464.44 eV 和 458.74 eV，这两个峰与代 Ti⁴⁺ 的 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 状态相匹配^[143] (如图 2-5 b 所示)。在 O 1s 谱中，TiO₂ 在 529.95 eV、531.10 eV 和 532.60 eV 处的峰可能是来自于 Ti-O 键、氧空位 (Vo) 和 TiO₂ 表面的羟基^[144] (图 2-5 c)。如图 2-5 (d) 所示，TiO₂-MPA/CuInS₂ 中显示了位于 Cu 2p_{1/2} (951.16 eV) 和 Cu 2p_{3/2} (931.30 eV) 处的 Cu 2p 峰，这与 CuInS₂ 中存在的 Cu⁺ 氧化态一致。在 941.0 eV 附近没有卫星峰出现，表明通过微波法合成的

CuInS₂ 中铜的氧化态是+1 价^[145]，从图 2-5 (e) 中可以观察到 In 3d_{3/2} 和 In 3d_{5/2} 的结合能分别为 443.82 eV 和 451.37 eV，表明铜的氧化态为+3 价。进一步证实了合成的 TiO₂-MPA/CuInS₂ 异质结光催化剂不存在二元杂相^[146]。在 S 2p 的 XPS 能谱图（图 2-5 f）中可以清晰的观察到位于 161.94 eV 和 160.78 eV 的两个峰，这归因于 In-S 和 Cu-S 键。XRD、Raman 和 XPS 的数据分析结果为证明为我们使用微波法成功制备了 TiO₂-MPA/CuInS₂ 异质结光催化剂提供了有力的证据^[21]。

2.3.3 光学性能和能带结构分析

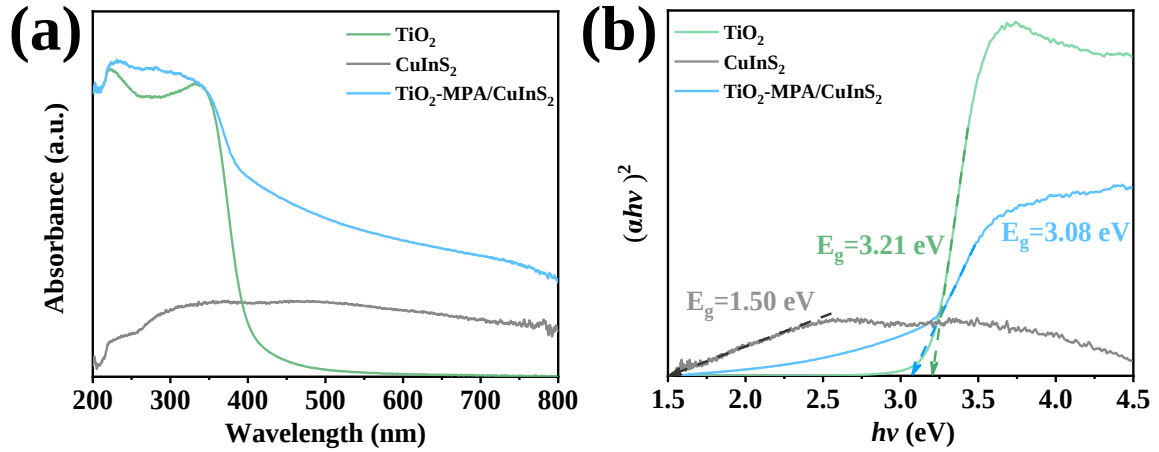


图 2-6 TiO₂、CuInS₂ 和 TiO₂/CuInS₂ 的紫外-可见漫反射图谱 (a) 和 Tauc 图 (b)

Fig. 2-6 The UV-vis DRS (a) and Tauc (b) spectra of TiO₂、CuInS₂ and TiO₂/CuInS₂

在 200 nm-800 nm 范围内测量了 TiO₂、CuInS₂ 和 TiO₂-MPA/CuInS₂ 异质结的紫外-可见漫反射光谱（图 2-6）。纯的 TiO₂ 吸收带边缘位于 400 nm，纯的 CuInS₂ 在 300 nm-800 nm 都具有一定的吸收。与 CuInS₂ 形成异质结后 TiO₂ 的吸收带边明显红移，这与其颜色由白变灰相一致。异质结的构建不仅克服了单一材料仅在特定光谱区域（如紫外区或可见光区）光吸收受限的弊端，还显著提升了对光能的利用效率。这种提升主要得益于 CuInS₂ 材料所具备的窄带隙特性及其对光的强大吸收能力。由于这一特性，更多的光生电子得以被激活并参与到光催化反应过程中，从而显著增强了 TiO₂-MPA/CuInS₂ 异质结的光催化性能。利用 Tauc's plots 法，根据带隙公式：

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad 2-1$$

计算了半导体材料的禁带宽度，式中 E_g 代表半导体材料的禁带宽度，h 是入射光子能量，A 是为比例常数，ν 表示频率，α 代表吸收系数。通过这一方法，我们计算得出 TiO₂ 和 CuInS₂ 的带隙为 3.21 eV 和 1.50 eV，而 TiO₂-MPA/CuInS₂

异质结的带隙为 3.08 eV，这一变化不仅拓宽了材料对光的吸收范围，还增强了其吸收强度，进一步提升了异质结的光催化性能。

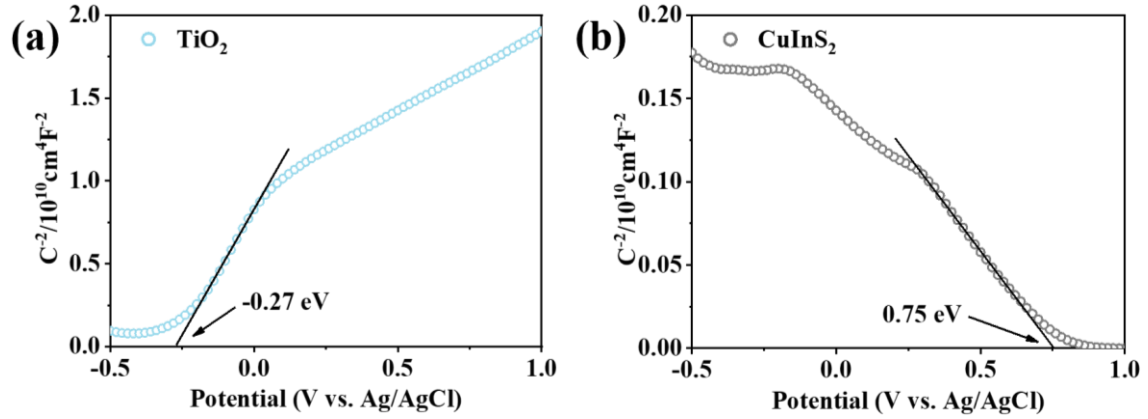


图 2-7 TiO₂ 和 CuInS₂ 的 Mott-Schottky 图谱

Fig. 2.7 The Mott-Schottky spectra of TiO₂ and CuInS₂

通过莫特肖特基测试 (Mott-Schottky) 得到的曲线的切线与 X 轴交点确定了 TiO₂ 和 CuInS₂ 的平带电位 (E_F), 并进一步确定 TiO₂ 的导带 (CB) 和 CuInS₂ 价带 (VB) 位置。TiO₂ 和 CuInS₂ 光电极的莫特-肖特基图显示出正斜率和负斜率, 分别表明 TiO₂ 是 n 型半导体, CuInS₂ 是 p 型半导体 (图 2-7)。TiO₂ (E_{Fn}) 和 CuInS₂ (E_{Fp}) 的平带电位分别为 -0.27 V 和 0.75 V (相对于 Ag/AgCl), -0.07 V 和 0.95 V (相对于一般氢电极 NHE, $E_{NHE} \approx E_{Ag/AgCl} + 0.2$ V)。通常, n 型半导体的导带电位比其平带电位负 0.1 V, 而 p 型半导体的价带 (VB) 电位比其平带电位正 0.1 V。因此, TiO₂ 的 CB 电位 (E_{CB}) 和 CuInS₂ 的 VB 电位 (E_{VB}) 估计分别为 -0.17 eV 和 1.05 eV。因此, 根据紫外可见漫反射光谱分析计算出的 E_g 值 (TiO₂ 为 3.21 eV, CuInS₂ 为 1.50 eV), TiO₂ 的 VB 电位 (E_{VB}) 和 CuInS₂ 的 CB 电位 (E_{CB}) 分别为 3.04 eV 和 -0.45 eV。

2.3.4 电荷分离

光生电子-空穴的分离效率是判断光催化剂活性的关键指标之一。光致发光 (PL) 现象, 即材料中的电子在光激发下释放荧光的过程, 实际上是光生电子与空穴复合的直观体现。PL 光谱强度为我们提供了探究光生载流子行为的重要线索: 光谱强度的高低直接映射出光生载流子复合与分离的趋势。光谱强度越高, 意味着光生载流子更倾向于复合; 反之, 若光谱强度较低, 则表明光生载流子更易于分离, 从而预示光催化剂具备较高的活性。为了深入研究 CuInS₂ 负载对 TiO₂

纳米颗粒光催化性能的影响,我们在 235 nm 的激发波长下,对 TiO_2 、 TiO_2 -MPA、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 与 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 样品进行了 PL 性能测试其测试结果如图 2-8 (a) 所示。

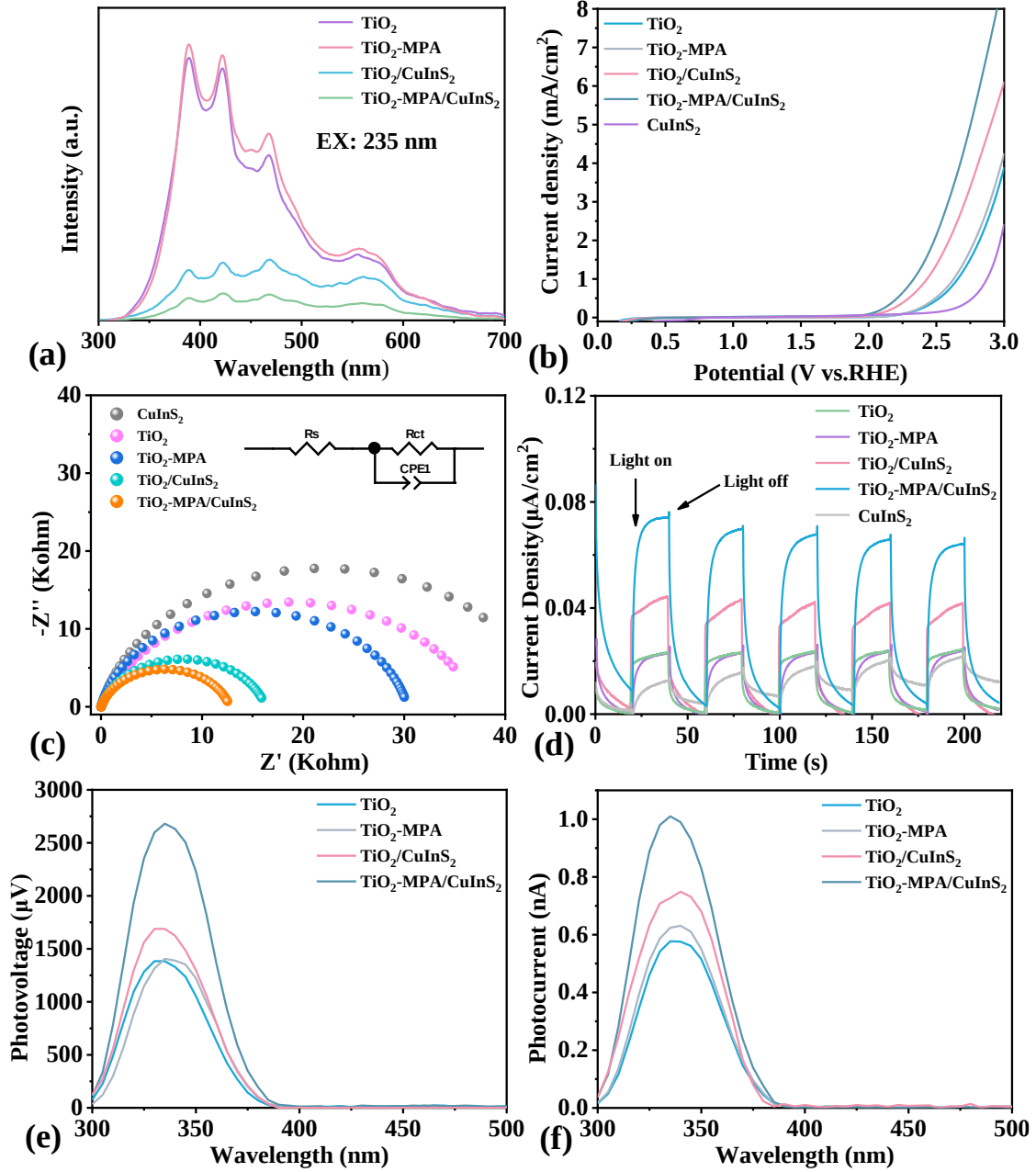


图 2-8 TiO_2 、 TiO_2 -MPA、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 与 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 的 (a) PL, (b) LSV, (d) EIS, (c) $I-t$, (d) SPC 和 (e) SPV

Fig. 2-8 (a) PL, (b) LSV, (d) EIS, (c) $I-t$, (d) SPC, (e) SPV curve of TiO_2 、 TiO_2 -MPA、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ and TiO_2 -MPA/ CuInS_2

如图 2-8 (a) 所示,以看出不同状态下的 TiO_2 样品的 PL 谱的峰型具有与纯 TiO_2 相似的特征峰, TiO_2 以及 3-巯基丙酸修饰后的 TiO_2 都存在强的 PL 特征峰,

电子-空穴复合快；而异质结的构建极大降低了 TiO_2 的 PL 发射峰强度，说明 CuInS_2 在 TiO_2 上的负载有效的减少电子-空穴复合率，从而减弱了光致发光谱的强度。众所周知，电子-空穴复合率与光催化剂的表面状态密切相关，具有紧密异质结界面的复合催化剂有助于提供电子-空穴分离的界面，而 CuInS_2 在 TiO_2 表面的无序堆积则不可避免地充当了电子空穴的复合中心^[147]，这也使得 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结具有最低的 PL 发射峰，其具有最高的电荷分离能力和光催化性能。

图 2-8 (b) 为 TiO_2 、 TiO_2 -MPA、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 与 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 光催化剂的线性扫描伏安(LSV)曲线。光电流密度达到 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ， TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结需要的过电位最小，这一结果表明，相比于单一的 TiO_2 和 CuInS_2 材料， TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结在激发电流时所需的过电位最小，显示出优异的光电响应能力。进一步观察 LSV 曲线的斜率，可以明显看出，随着电压的增加， TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结的光电流增长速度显著快于单一材料。这充分证明了 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结在光电响应方面表现出极强的性能，显著提升了单一材料的光电催化活性^[148]。

图展 2-8 (c) 为 TiO_2 、 TiO_2 -MPA、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 与 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结材料的 Nyquist 曲线，电化学阻抗谱 (EIS) 在 0.01 Hz 到 100000 Hz 的扫描范围下测试，实现了在宽频率范围下对制备的半导体材料的光电化学界面反应研究。与其他样品相比， TiO_2 -MPA/ CuInS_2 样品的 EIS 中具有最小的圆弧半径，这表明在 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 样品上光生载流子的寿命更长，具有最好的光催化活性。经 ZView 拟合绘制等效电路，计算获得 TiO_2 的阻抗为 37478Ω ， TiO_2 -MPA 的阻抗为 30325Ω ， CuInS_2 的阻抗为 44214Ω ， $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 的阻抗为 16309Ω ， TiO_2 -MPA/ CuInS_2 的阻抗为 12747Ω 。说明异质结有效的降低电荷转移电阻，提高电荷分离能力。这可能是因为异质结紧密的界面，促使电子/空穴有效的转移，从而达到有效的电子空穴分离，减少电荷转移过程中的阻抗，为高效的光催化性能提供条件^[149]。

在光照和黑暗交替的条件下，我们对 TiO_2 、 TiO_2 -MPA、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 与 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结材料进行了瞬态光电流响应测试 ($I-t$)，其测试结果如图 2-8 (d) 所示。测试结果清晰地展示了各样品在光照与黑暗环境下的电流变

化。每当开启氙灯,所有样品均能迅速产生显著的瞬态光电流,而在光源关闭后,光电流又迅速下降。经过连续五次的开-关灯光源切换测试,我们发现各样品的光电流强度基本保持稳定。尤为值得注意的是, $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 样品展现出了最高的光电流强度。这一结果不仅表明该材料在光照条件下能够高效地产生光生电子-空穴对,更意味着这些光生电子-空穴对在材料内部得到了有效的分离。因此,我们可以确信, $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 材料具有较好的光催化活性。为了进一步检验实验结果,我们进行了表面光电压和表面光电流测试(图 2-8, e, f), SPV 和 SPC 测试有助于揭示光催化剂中的光生电荷转移,该测试证实 TiO_2 样品和 $\text{TiO}_2\text{-MPA}$ 、 $\text{TiO}_2\text{/CuInS}_2$ 与 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 在 300 纳米到 400 纳米之间都显示出光电流和光电压光谱响应,与 TiO_2 相比, $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 样品的 SPV 响应更高, $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 的峰值强度最大,这表明光生载流子分离的效率更高。而光载流子的分离效率直接影响光电流强度;较高的载流子分离效率通常会产生较高的光电流, $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 样品的 SPC 响应更高,这也与瞬态光电流曲线的结果相对应。

2.3.5 表面性能

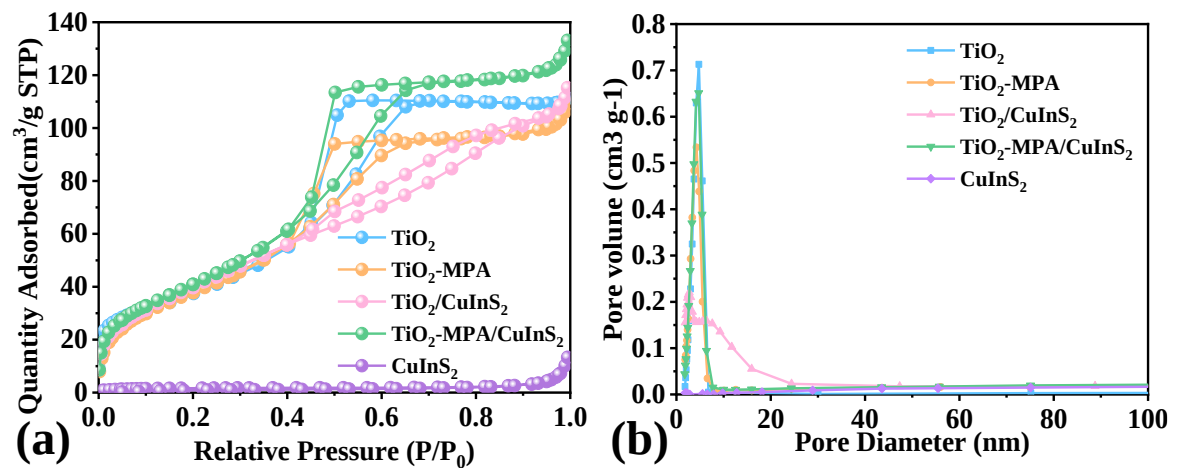


图 2-9 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-MPA}$ 、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2\text{/CuInS}_2$ 和 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 的 (a) 氮气吸附-脱附曲线和 (b) 孔径分布曲线

Fig. 2-9 N_2 adsorption-desorption (a) and the pore size distribution (b) spectra of TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-MPA}$ 、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2\text{/CuInS}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$

催化剂的比表面积对决定其光催化性能非常重要。大的比表面积不仅能在光催化剂和污染物分子之间提供更多的界面活性位点以实现有效吸附,还能提高电

荷分离效率,产生更多的氧化自由基^[150]。本论文通过 N₂ 吸附-脱附测试对 TiO₂、TiO₂-MPA、CuInS₂、TiO₂/CuInS₂ 和 TiO₂-MPA/CuInS₂ 复合光催化剂样品的比表面积以及孔结构进行测试。根据氮气吸附-脱附等温线(图 2-9 a)可知, TiO₂、TiO₂-MPA 和 TiO₂-MPA/CuInS₂ 样品的曲线在低压下向 Y 轴倾斜,在较高相对压力区域出现饱和吸附平台,样品均属于具有滞后现象的 V 型曲线,有一个 H2 (a) 型滞后环 ($P/P_0=0.4-0.7$), H2 (a) 型回滞环的特征是具有非常陡峭的脱附分支,这是由于孔颈在一个狭窄的范围内发生气穴控制的蒸发,也许还存在着孔道阻塞或渗流,说明样品是孔“颈”相对较窄的墨水瓶形介孔材料这与 SEM 的结果相吻合(图 2-1 a)。CuInS₂ 则符合 II 型吸附-脱附等温线并且有一个 H3 滞后环,展现了材料的非孔性。TiO₂/CuInS₂ 也符合 II 型吸附-脱附等温线并且有一个 H3 滞后环,这是由于 CuInS₂ 不均匀负载产生的堆积孔。

表 2-3 TiO₂、TiO₂-MPA、CuInS₂、TiO₂/CuInS₂ 和 TiO₂-MPA/CuInS₂ 的比表面积

Table 2-3 Specific surface area of TiO₂、TiO₂-MPA、CuInS₂、TiO₂/CuInS₂ and TiO₂-MPA/CuInS₂

Sample	BET Surface Area	Average pore	Pore volume
	(m ² /g)	(nm)	(cm ³ /g)
TiO ₂	139.7918	4.9138	0.171739
TiO ₂ -MPA	143.2983	4.6920	0.168090
CuInS ₂	6.2240	12.5219	0.019484
TiO ₂ /CuInS ₂	149.9415	4.7294	0.177283
TiO ₂ -MPA/CuInS ₂	153.6662	5.3303	0.204773

由图 2-8 (b) 可知 TiO₂、TiO₂-MPA 和 TiO₂-MPA/CuInS₂ 样品的孔径分布狭窄,也证实了纯 CuInS₂ 纳米材料的非孔性,而 CuInS₂ 在 TiO₂ 表面不均匀的生长形成了堆积孔,这导致了 TiO₂/CuInS₂ 样品孔径分布范围变宽。通过 BET 以及 BJH 的方法计算得出所制备的不同半导体光催化剂的比表面积、孔径和孔体积,准确数值于表 2-3 所示。TiO₂、TiO₂-MPA、CuInS₂ 和 TiO₂/CuInS₂ 的 BET 比表面积分别为 139.7918 m²/g、143.2983 m²/g、6.2240 m²/g 和 149.9415 m²/g。从表中可以看出 TiO₂-MPA/CuInS₂ 样品的比表面积是所有样品中最大的,高达 153.6662 m²/g,较大的比表面积提高了有机污染物与光催化剂的接触面积,也有利于光催

化剂活性位点的暴露，促进光催化性能的提升。

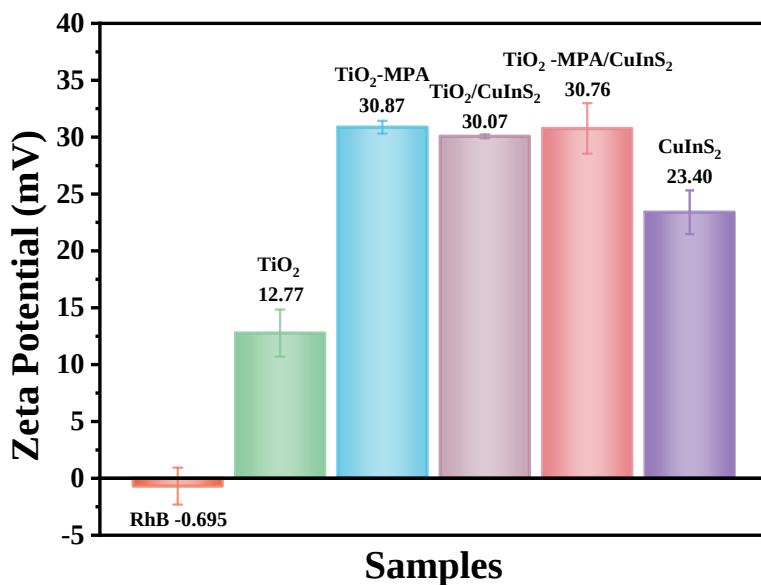


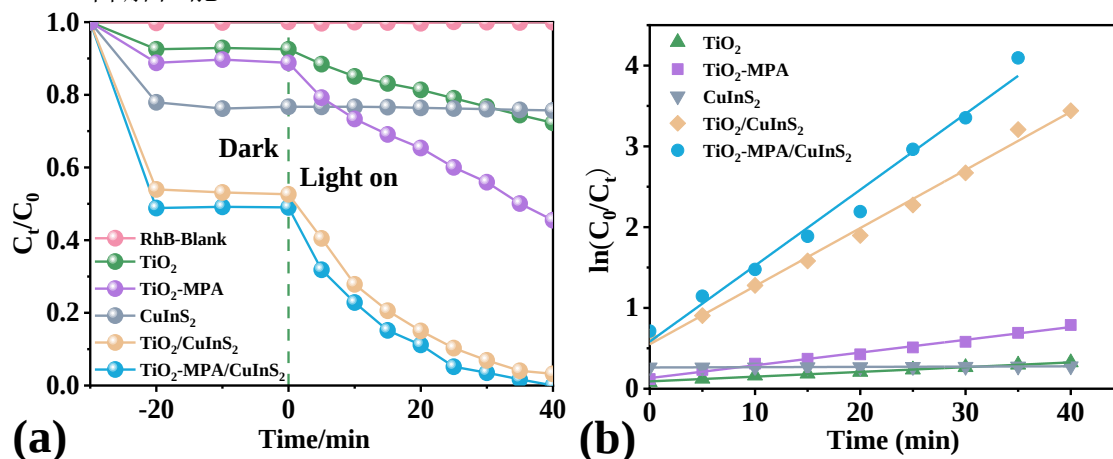
图 2-10 RhB、TiO₂、TiO₂-MPA、CuInS₂、TiO₂/CuInS₂ 和 TiO₂-MPA/CuInS₂ 的 Zeta 电位

Fig. 2-10 Zeta potential of RhB、TiO₂、TiO₂-MPA、CuInS₂、TiO₂/CuInS₂ and TiO₂-MPA/CuInS₂

光催化剂的光催化性能一方面也取决于对 RhB 的高吸附性，这可能来自静电吸引或键结合。为了确定是否存在静电吸引作用，我们对污染物和光催化剂进行了 Zeta 电位测试。RhB 水溶液的 Zeta 电位为 -0.695 mV（图 2-10），这是因为 RhB 含有带负电荷的 -COOH 基团，这与之前的报道相似^[151]。测得 TiO₂、TiO₂-MPA、CuInS₂、TiO₂/CuInS₂ 和 TiO₂-MPA/CuInS₂ 异质结的 Zeta 电位分别为 12.77 mV、30.87 mV、30.07 mV、30.76 mV 和 23.40 mV，所制备的光催化剂颗粒表面都带正电荷，TiO₂ 在经过 3-巯基丙酸表面修饰后以及负载 CuInS₂ 后从而使得异质结表面存在更多的正电荷，这可能是由于两亲分子 3-巯基丙酸上的羧基与 TiO₂ 表面的羟基结合。而暴露出的巯基分子进一步与 CuInS₂ 键合，CuInS₂ 在 TiO₂ 上的紧密负载使得 TiO₂-MPA/CuInS₂ 异质结的 Zeta 电位更正，这与 RhB 所带的负电荷的表面具有较为强烈的静电吸引作用，使得 TiO₂-MPA/CuInS₂ 复合材料对 RhB 染料有很好的物理吸附性能，促进有机污染物的氧化还原进程，提高光催化降解率。

2.3.6 光催化性能

(1) 降解性能

图 2-11 TiO_2 、 TiO_2 -MPA、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 和 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 样品在可见光照射下的

(a) RhB 降解速率曲线, (b) 光催化降解 RhB 的准一级动力学曲线

Fig. 2-11 Dynamic curves of RhB degradation (a) and quasi-first-order kinetic (b) under the visible light irradiation with TiO_2 、 TiO_2 -MPA、 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ and TiO_2 -MPA/ CuInS_2

通过对 RhB 的降解程度，可以评估本研究制备的样品的光催化性能，图 2-11 (a) 显示了纯 TiO_2 、 TiO_2 -MPA、纯 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 和 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结光催化剂在可见光下对水中 RhB 的光催化降解性能。显然 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 表现出最高的吸附，这可能与最大的比表面积和多的正电荷有关。不添加催化剂，将纯的罗丹明 B 溶液在氙灯下持续照射 40 分钟，基本不发生脱色反应。加入纯 TiO_2 、 TiO_2 -MPA、纯 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 和 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结光催化剂后，随着光反应的进行，RhB 溶液浓度大幅度降解。根据降解曲线图 2-11 (a) 得到在光照 40 min 后，纯 TiO_2 、 TiO_2 -MPA、纯 CuInS_2 、 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 和 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结光催化剂的光降解效率分别为 27.70%、54.5%、24.31%、96.80 和 99.9%。单纯的 CuInS_2 几乎不降解，这是由于光生电子空穴对的快速复合， TiO_2 降解效率很慢，一方面较宽的带隙使其无法利用可见光，另一方面，其表面吸附的染料敏化使其能够实现电子-空穴对的分离，从而实现对 RhB 的缓慢降解。而 3-巯基丙酸改性后使得 TiO_2 表面带电更正，使得其对染料的吸附更强，进一步提高了光催化性能。而异质结的构建有效的拓宽了 TiO_2 对可见光的利用，提高了两种单一材料的光降解性能，扫描电镜和 BET 的结果显示 3-巯基丙酸改性后所制备的异质结拥有更加紧密的界面和更大的比表面积，这种基于化学键作

用形成的多相界面能够提供更强的电荷分离能力，优异的光电性能保证了其对 RhB 分子的快速降解。

表 2-4 TiO₂、TiO₂-MPA、纯 CuInS₂、TiO₂/CuInS₂ 和 TiO₂-MPA/CuInS₂ 的一级动力学数据

Table 2-4 Quasi first order kinetic data of TiO₂、TiO₂-MPA、CuInS₂、TiO₂/CuInS₂ and TiO₂-

MPA/CuInS₂

Sample	R ²	k (min ⁻¹)
TiO ₂	0.996	0.00588
TiO ₂ -MPA	0.996	0.0158
CuInS ₂	0.949	3.60×10 ⁻⁴
TiO ₂ /CuInS ₂	0.994	0.0719
TiO ₂ -MPA/CuInS ₂	0.983	0.0940

将纯 TiO₂、TiO₂-MPA、纯 CuInS₂ 以及不同浓度的 TiO₂-MPA/CuInS₂ 异质结光催化剂对 RhB 的光降解反应近似拟合为 $\ln(C_0/C_t) = kt^{[152]}$ 的线性方程，得到图 2-11 (b)和表 2-4 中数据，纯 TiO₂、TiO₂-MPA、纯 CuInS₂ 以及 TiO₂-MPA/CuInS₂ 异质结光催化剂的 R² 值都大于 0.90，表明制备的光催化剂材料的光降解反应满足时间函数的伪一级动力学。通过计算斜率，得到速率常数分别为：k = 0.00588、k = 0.0158、k = 3.60×10⁻⁴、k = 0.0719 与 k = 0.0940，比较发现 TiO₂-MPA/CuInS₂ 异质结的降解速率最大，具有最好的光催化性能。

(2) 降解途径

利用质谱测试在正离子模式下对纯罗丹明 B 溶液、加入 TiO₂-MPA/CuInS₂ 光催化剂光反应 20 min 的罗丹明 B 溶液和光反应 40 min 的罗丹明 B 溶液进行光降解产物的组成分析，通过 MS 测试，在罗丹明 B 分子的质谱图谱中可以观察到对应于 443 的峰（图 2-12 a）。图显示了光照时间对 TiO₂-MPA/CuInS₂ 中 RhB 产物的影响，随着光照时间增加到 20 分钟，在 m/z = 250-400 范围内出现了更多的峰。此外，当光照时间增加到 40 分钟时，不仅 m/z = 250-400 范围内的峰有所增加，而且 m/z = 50-150 范围内的峰也有所增加。显然，随着光反应时间的延长，出现了越来越多丰度较高的小分子，这表明 RhB 已被分解，而不是被 TiO₂-MPA/CuInS₂ 吸附，且在光照 40 分钟后几乎完全分解了 RhB。

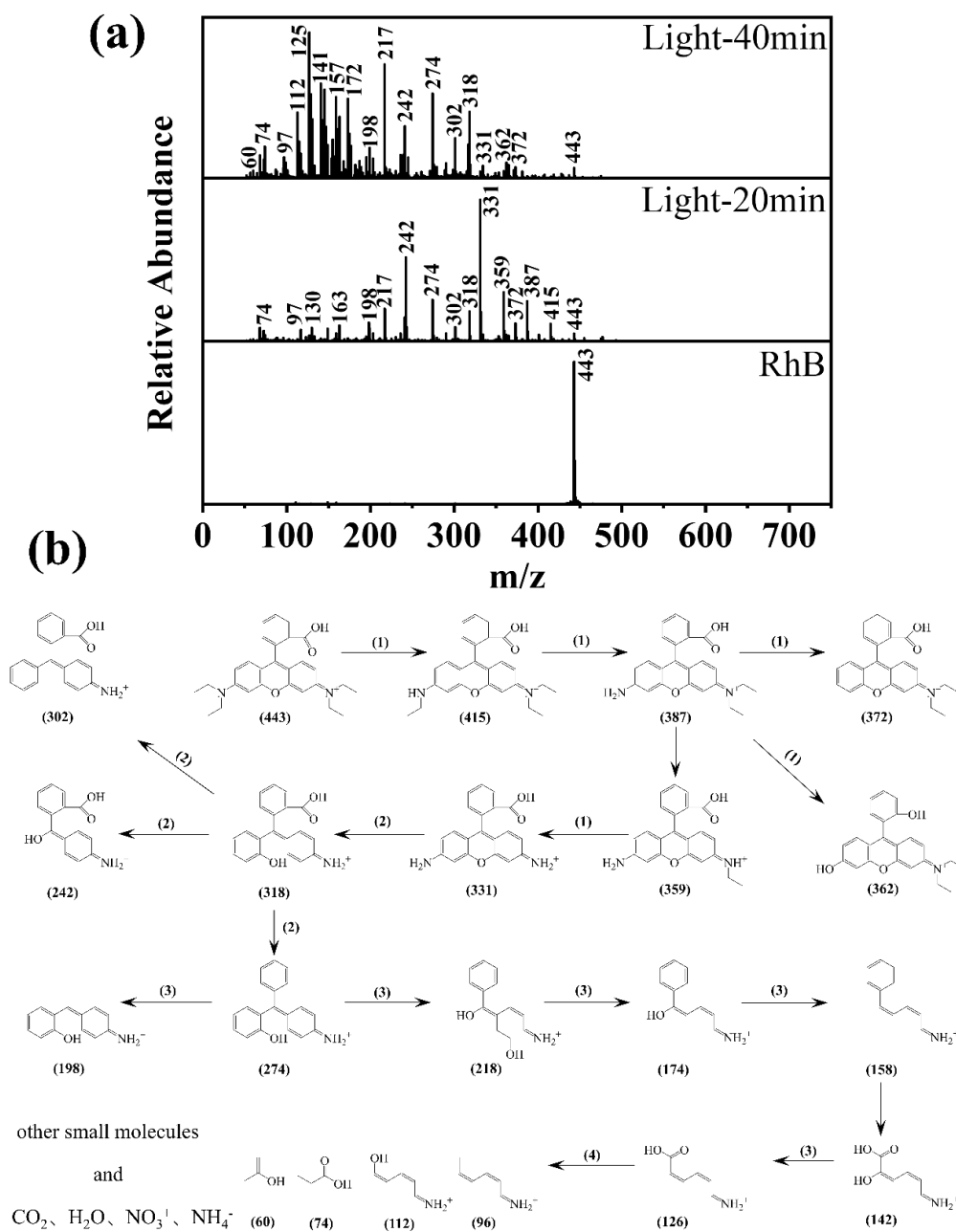


图 2-12 RhB 光降解 (a) 40 min 前后的质谱图, (b) RhB 光降解的可能路径

Fig. 2-12 MS of (a) RhB before and after the photodegradation for 40 min, (b) the possible path of RhB photodegradation

接下来, 我们推测了从 RhB 基质到小分子产物的几种可能的光降解路径(图 2-12 b)。步骤(1)首先, RhB 经历了一系列去乙基化反应, 如从 $m/z = 443$ 到 $m/z = 415$ 、387、372、359、331。接着, 部分中间产物受到 $\cdot\text{OH}$ 的攻击, 然后去除 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 并加入 $-\text{OH}$ (从 $m/z = 387$ 到 $m/z = 372$ 、362), 然后逐渐去除 $-\text{OH}$ (从 $m/z = 362$ 到 $m/z = 345$ 、329)。步骤(2) $\cdot\text{OH}$ 攻击氧杂蒽环, 然后是开

环（从 $m/z = 331$ 到 $m/z = 318$ ）、去除-OH（从 $m/z = 318$ 到 $m/z = 302$ ）以及去除-COOH（从 $m/z = 318$ 到 $m/z = 274$ ），步骤（3）是进一步的开环以及去苯环化，中间产物经历了开环反应和碳-碳键的断裂（ $m/z = 274$ 至 $m/z = 142$ 、 $m/z = 274$ 至 $m/z = 198$ ），然后逐渐脱去-OH 基团（从 $m/z = 142$ 至 $m/z = 126$ ）和-COOH 基团（ $m/z = 126$ 至 $m/z = 96$ ），步骤（4）最后，所有得到的残基都进一步分解为小分子（ $m/z = 74$ 、 $m/z = 60$ 等）。根据上述结果，我们推测了 RhB 光降解的可能路径。

（3）催化机理

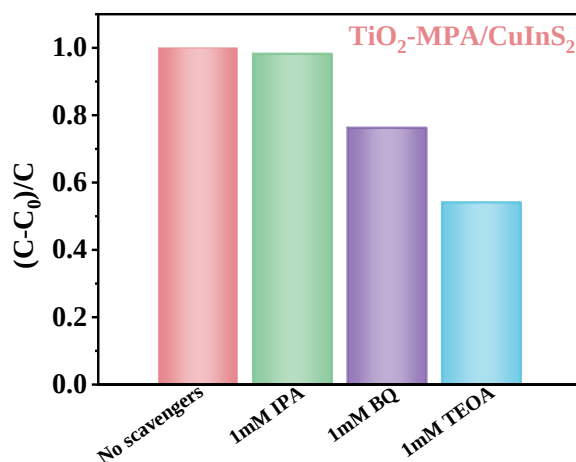


图 2-13 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 的活性物种捕获实验

Fig. 2-13 Active species trapping experiments of the $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ heterojunction photocatalyst

众所周知，光降解反应中的活性物种是 $\cdot\text{OH}$ （源于空穴与 H_2O 或 OH^- 的结合）和 $\cdot\text{O}_2^-$ （源于电子与 O_2 的结合），用于氧化还原活性位点上的有机污染物分子。使用清除剂间接检测光降解机理中的活性物种在许多报告中都得到了证实。基于上述研究，我们进一步探索了不同的活性物种捕获剂对 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结光催化剂性能的影响。实验中选用了三乙醇胺（TEOA, 1.0 mmol，用于猝灭空穴）、苯醌（BQ, 1.0 mmol，用于猝灭超氧自由基）和异丙醇（IPA, 1.0 mmol，用于猝灭羟基自由基）作为活性物种捕获剂，并在相同的光催化条件和方式下进行了光催化降解实验^[153,154]。图 2-13 清晰地展示了不同清除剂对光催化降解罗丹明 B 效率的影响。在不存在任何清除剂的情况下， $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结光催化剂对罗丹明 B 的光催化降解效率高达 99.9%。然而，当在反应体系中加入 IPA、BQ 和 TEOA 时，光催化降解效率分别降至 98.2%、76.3%和 54.1%。这一结果为

我们深入理解光催化过程中的活性物种及其作用机制提供了重要线索。在光催化进程中,三乙醇胺和苯醌对光降解都有影响,但三乙醇胺的影响更大。加入 TEOA 后,光催化降解反应受到了极大的抑制,说明 h^+ 是最主要的活性物质。IPA 和 BQ 的加入对光催化性能也存在一定影响,说明 $\cdot O_2$ 和 $\cdot OH$ 也参与了光催化反应。

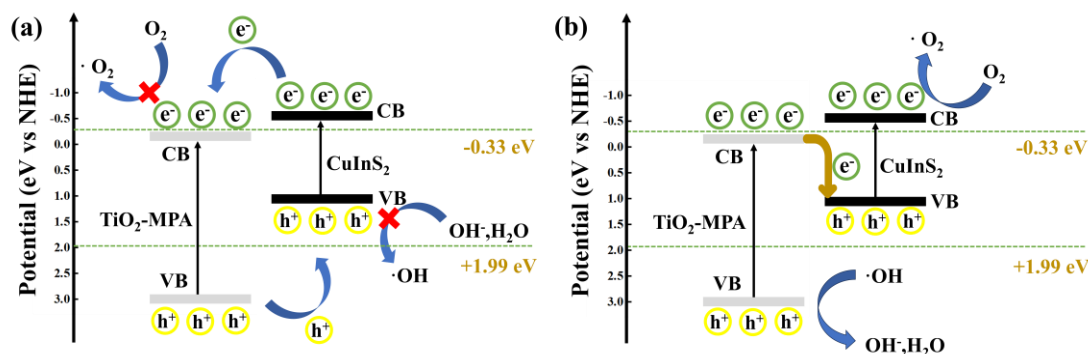


图 2-14 TiO_2 -MPA/ $CuInS_2$ 异质结电荷转移可能的机理 (a) Type-II, (b) Z-scheme

Fig. 2-14 The possible mechanism of TiO_2 -MPA/ $CuInS_2$ for RhB (a) Type-II, (b) Z-scheme

自由基捕获实验的结果颠覆了我们对 TiO_2 -MPA/ $CuInS_2$ 异质结光催化反应机制的传统理解。基于自由基捕获实验的结果,说明了在光催化反应过程中 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 自由基的存在,是光催化降解有机污染物性能卓越的关键所在。

根据传统的 Type-II 型异质结理论,我们预期 $CuInS_2$ 导带中的光生电子会迁移到 TiO_2 的导带,而 TiO_2 中的光生空穴会迁移到 $CuInS_2$ 的价带。然而,这种预期与莫特肖特基测试和半导体带隙的计算结果存在明显矛盾。根据莫特肖特基测试和半导体带隙的结果计算得出, TiO_2 的导带位置在 -0.17 eV ,而将 O_2 还原为 $\cdot O_2^-$ 则至少需要 -0.33 eV 的电位,不足以还原 O_2 生成 $\cdot O_2^-$ 自由基。而 $CuInS_2$ 的价带位置在 1.05 eV ,达不到将 OH^- 氧化为 $\cdot OH$ 的电位 $+1.99\text{ eV}$,从理论上讲不能产生超氧自由基和羟基自由基。但是自由基捕获实验检测的结果证实了在光催化反应过程中超氧自由基和羟基自由基的存在。这就意味着 TiO_2 -MPA/ $CuInS_2$ 异质结电荷转移可能的机理不符合 Type II 型。这一矛盾促使我们重新审视 TiO_2 -MPA/ $CuInS_2$ 异质结的电荷转移机制。我们提出了另一种可能的机制即 Z-scheme 机制来解释实验中的自由基生成现象(图 2-14 b),由于 $CuInS_2$ 的导带位置在 -0.45 eV 比将 O_2 还原为超氧自由基的还原电位更负,所以生成的电子能够在 $CuInS_2$ 导带中还原生成 $\cdot O_2^-$ 自由基,而不是转移到 TiO_2 的 CB 中。同理, TiO_2 的价带位置在 3.04 eV 比将 H_2O 氧化为 OH^- 的电位 $(+2.72\text{ eV})$ 和将 OH^- 氧化为羟

基自由基的电位更正, TiO_2 价带中的空穴容易将 H_2O 和 OH^- 氧化为 $\cdot\text{OH}$ 自由基。此外, TiO_2 导带中的光生电子更容易迁移到 CuInS_2 的价带上, 进而与 CuInS_2 价带中产生的光激发空穴相结合, 进一步促进电子和空穴的分离。因此, 可以说明 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结光生载流子的迁移模式可能遵循 Z-scheme 模式, 由于其在电子空穴转移的过程中, 不仅能够有效的电荷分离, 并且在异质结材料中 CuInS_2 中更负导带中的还原电子和 TiO_2 中更正价带中的氧化性空穴得以保留, 从而能够大大提升异质结材料光催化降解有机污染物的能力^[21]。

2.4 本章小结

本章使用两亲分子 3-巯基丙酸对 TiO_2 进行表面改性, 并进一步用微波溶液法成功制备出具有紧密界面的 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结构, 其表现出优异的光催化降解性能, 重点探讨了表面改性对材料结构与催化性能的影响。主要结论如下:

(1) 基于 3-巯基丙酸对锐钛矿 TiO_2 的表面修饰, 利用微波法在介孔 TiO_2 表面原位、均匀沉积了黄铜矿 CuInS_2 纳米颗粒, 成功制备了 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结, 其显著增加了光吸收能力, 具有高的电荷分离能力, 大的比表面积, 以及更正的表面电荷。

(2) 利用 TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结降解 RhB, 相比于单一 TiO_2 -MPA 及 CuInS_2 , 其光降解性能显著提升, 源于更大的比表面积以及更强的静电吸引不仅增加反应活性位点, 而且有利于光生空穴由体相转移至界面。该异质结光生载流子的迁移模式可能遵循 Z-scheme 模式, 其降解 RhB 经历了去乙基化、去苯环和开环等过程, 直至分解为小分子。

第三章 TiO₂/CuInS₂ 异质结的固定化及光催化性能研究

3.1 引言

在解决水污染问题的各种高级氧化工艺中,光催化被认为是一种有前途的方法,因为使用可再生能源的光催化剂可以去除各种污染物。通过构建异质结,我们制备了具有宽太阳光谱吸收且具有高效电荷分离效率的 TiO₂-MPA/CuInS₂ 复合光催化剂粉末,具有优异光催化降解效率。但这种粉末状光催化剂在实际应用中仍然存在易团聚和难以回收再利用的问题,需要繁琐的后处理来将光催化剂从处理过的水中分离出来,以便再循环利用,这也成为制约其进一步应用在实际工程中的问题。

气凝胶凭借其独特的三维多孔网络结构有效地防止了纳米材料的聚集现象。这种特殊的结构设计使得更多的催化活性位点得以暴露于表面反应中,正因如此,气凝胶成为了支撑纳米材料并充分发挥其效能的理想载体^[155]。由于天然高分子材料环境友好且具有生物相容性,常作为气凝胶材料^[156]。海藻酸钠(SA)是一种天然多糖,由 β -D-甘露糖醛酸和 α -L-古洛糖醛酸按(1 $\rightarrow$ 4)键连接而成,它能够通过多价阳离子的作用,在多糖链的古洛糖醛酸基团上交联,形成网状结构的固体凝胶。为了提高固定化的凝胶的催化效率,污染物在光催化剂固定化凝胶内的传质的增强是一个重要的问题^[157]。因此,制备具有互连大孔的光催化固定化凝胶,有利于污染物在凝胶内的传质,是保证固定化光催化剂催化效率的关键。不过,具有多孔结构的海藻酸钠凝胶球容易破裂,且循环稳定性较差,这需要通过添加交联剂来平衡交联与制孔。有研究表明,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和十二烷基硫酸钠(SDS)能够与海藻酸钠表面丰富的活性基团相互作用^[99,158,159],能够作为平衡海藻酸钠凝胶网络的稳定剂。

得益于 SA 分子丰富的官能团和聚合物的长链结构,我们通过分子链之间的氢键作用与聚乙烯吡咯烷酮共同构建了具有半互穿双网络结构的聚合物基底,采取交联同步发泡构建内部大孔互连的凝胶对高效光催化剂 TiO₂-MPA/CuInS₂ 粉末进行负载。系统研究了预凝胶溶液配方和交联同步发泡溶液对凝胶球结构和光

催化性能的影响。 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化的具有大孔互连的海藻酸钠凝胶球在可见光下表现出优异的光催化性能和重复使用性能。

3.2 实验部分

3.2.1 实验药品及仪器

表 3-1 为实验中所用的仪器与设备，具体如下。

表 3-1 实验仪器和设备清单

Table 3-1 The list of experimental instruments and equipment

实验仪器	型号	生产厂家
接触角测试仪	SL250	美国科诺集团
冷冻干燥机	LC-12N-50C	上海力辰仪器科技有限公司
万能材料试验机	UN-7001-LC	高铁检测仪器(东莞)有限公司
热重分析仪	TG 209 F3	德国耐驰仪器制造有限公司

除以上仪器外，其他本章所使用的仪器与表 2-1 相同

表 3-2 为实验中所用试剂，具体如下。

表 3-2 实验药品一览表

Table 3-2 The list of experimental reagents.

药品	分子式	纯度	生产厂家
海藻酸钠	$(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n$	CP	国药集团化学试剂有限公司
聚乙烯吡咯烷酮 K30	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	GR	国药集团化学试剂有限公司
十六烷基三甲基溴化铵	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
十二烷基硫酸钠	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$	CP	国药集团化学试剂有限公司
二水合氯化铜	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯化锌	ZnCl_2	AR	国药集团化学试剂有限公司
冰醋酸	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	AR	国药集团化学试剂有限公司

除以上试剂外，其他本章所使用的试剂与表 2-2 相同。

3.2.2 基于 SA/PVP 体系的固定化

将 30 mg $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结分散在 10 mL 去离子水中，然后超声处理 10 min。接下来，将 120 mg 海藻酸按加入上述悬浮液中，在 50 °C 水浴锅中搅拌 30 min，以获得均匀的溶液。加入一定量聚乙烯吡咯烷酮后，将溶液连续搅拌约

2 h, 以使空气包裹其中。将含有许多微泡的溶液转移到内径 2 mm 的注射器中, 然后滴入含有 10% (w/v) ZnCl_2 和 10% (v/v) CH_3COOH 的混合溶液中。交联固化 2 h 后用纯水洗涤多孔珠数次以除去未反应的 ZnCl_2 和 CH_3COOH 。最后, 在冷冻干燥箱中冻干 24 h 后获得 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结固定化凝胶球以供进一步使用 (图 3-1)。通过改变海藻酸钠量 (60 mg、120 mg、180 mg)、PVP 量 (0 mg、30 mg、60 mg)、和制孔酸浓度 (0% (v/v)、5% (v/v)、10% (v/v)、15% (v/v)) 来研究其对所制备凝胶球的光催化性能的影响。

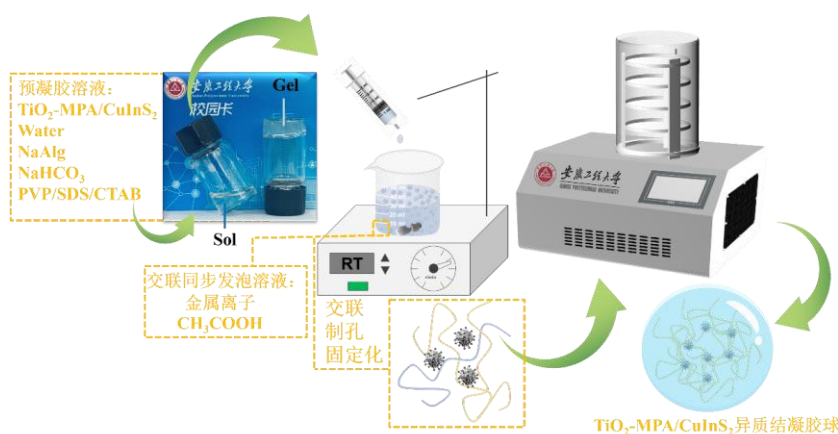


图 3-1 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化凝胶球的制备流程示意图

Fig. 3-1 Schematic diagram of the preparation process of $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ -Immobilized gel beads

3.2.2 交联剂种类的影响

将 30 mg $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结分散在 10 mL 去离子水中, 然后超声处理 10 min。接下来, 将 120 mg 海藻酸钠加入上述悬浮液中, 在 50 °C 水浴锅中搅拌 30 min, 以获得均匀的溶液后加入不同种类的交联剂 (SDS、CTAB、PVP) 后, 将溶液连续搅拌约 2 h, 以使空气包裹其中。将含有许多微泡的溶液转移到 2 mm 内径的注射器中, 然后滴入含有 10% (w/v) ZnCl_2 和 10% (v/v) CH_3COOH 的混合溶液中。交联固化 2 h 后用纯水洗涤多孔珠数次以除去未反应的 ZnCl_2 和 CH_3COOH 。最后, 在冷冻干燥箱中冻干 24 h 后获得 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结固定化凝胶球以供进一步使用。将使用不同种类的交联剂制备的固定化凝胶球分别命名为 SDS、CTAB、PVP, 为了对比, 将其他步骤相同不加交联剂制备的固定化凝胶球命名为 SA、不加交联剂且负载异质结催化剂制备的凝胶球命名为 without PC。

3.2.3 光催化实验

光催化测试条件和 2.2.3 相同。对于重复降解性能的测试，我们采取了以下步骤：首先，使用网具将降解后的异质结固定化凝胶球捞起；随后，通过去离子水进行洗涤，以去除表面杂质和降解过程产生的中间产物；紧接着，将洗涤后的凝胶球进行冷冻干燥，持续 12 小时以确保其充分干燥并恢复原有形态；最后，将干燥后的凝胶球应用于下一次的降解测试，以上步骤循环进行 9 次，以全面评估异质结凝胶球的重复降解性能。。

3.3 结果与表征

3.3.1 SA/PVP 复合凝胶固定化催化剂

(1) 形貌结构

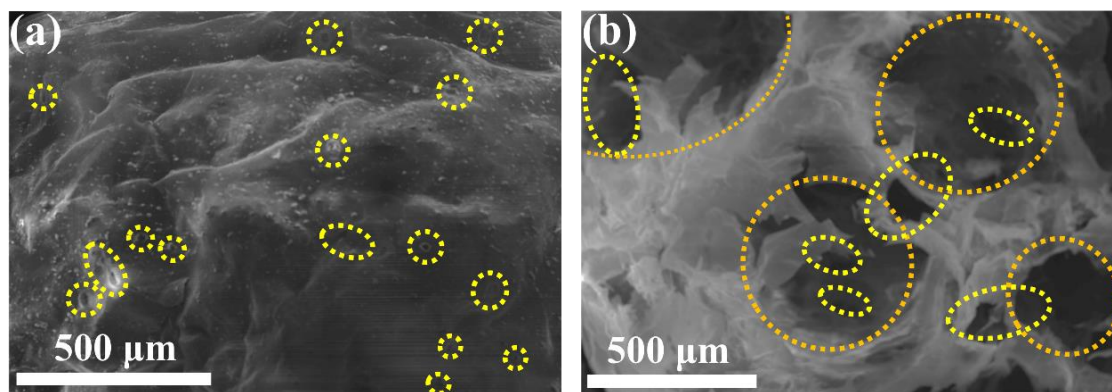


图 3-2 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化凝胶球表面和截面的 SEM 图

Fig. 3-2 The Surface and Cross-sectiona SEM image of $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ -Immobilized gel beads

研究了 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化的 ZnAlg 凝胶球的表面和横截面形态(图 3-2)。在 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化 ZnAlg 凝胶珠的表面上可以观察到数个分散的约 $20\ \mu\text{m}$ 大小的孔(图 3-2 a)，这是由于作为制孔气体模板剂的 CO_2 从凝胶内部逃逸出而造成的，这种不完全开放的外表面，为光催化反应提供了迥异于外界的稳定内环境，使得污染物能够在凝胶内部富集。 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化的 ZnAlg 凝胶球的横截面显示出高度多孔的结构，大孔直径约为 $100\text{-}500\ \mu\text{m}$ ，并且相互连接良好(图 3-2 b)。这种大孔结构是通过在交联同步发泡的过程中， CO_2 作为孔模板而形成的。一旦预凝胶溶液与 $\text{ZnCl}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ 接触， NaAlg 能够与 Zn^{2+} 交联形成不溶的凝胶，而由 NaHCO_3 与 CH_3COOH 反应产生的 CO_2 气体能够使凝胶球中单独的小孔相互连接形成由大孔互连组成的凝胶网络。这种大孔互连的内

部环境，为光催化中的传质提供了便捷的通路，为光催化反应提供了大量的活性位点。

为了进一步探究 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化凝胶球的元素组成和分布情况，如图 3-2 所示进行了凝胶球截面的元素映射测试。可以看出，C 元素分布可以被认为是源于海藻酸盐上的 C 链骨架，其构成的轮廓即为海藻酸盐，可以清楚的观察到其内部互连的大孔（图 3-3 b）。Zn 元素和 Cl 元素的存在是由于 ZnCl_2 作为离子交联试剂， $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 光催化剂的元素 Ti、O、Cu、In、S 均匀分布在固定化海藻酸锌凝胶球里，表明通过超声先一步的将异质结光催化剂粉末分散在预凝胶溶液中，并通过进一步的交联反应，能够均匀且稳定的将异质结光催化剂纳米颗粒包裹在海藻酸钠与聚乙烯吡咯烷酮组成的半互穿交联网络中。

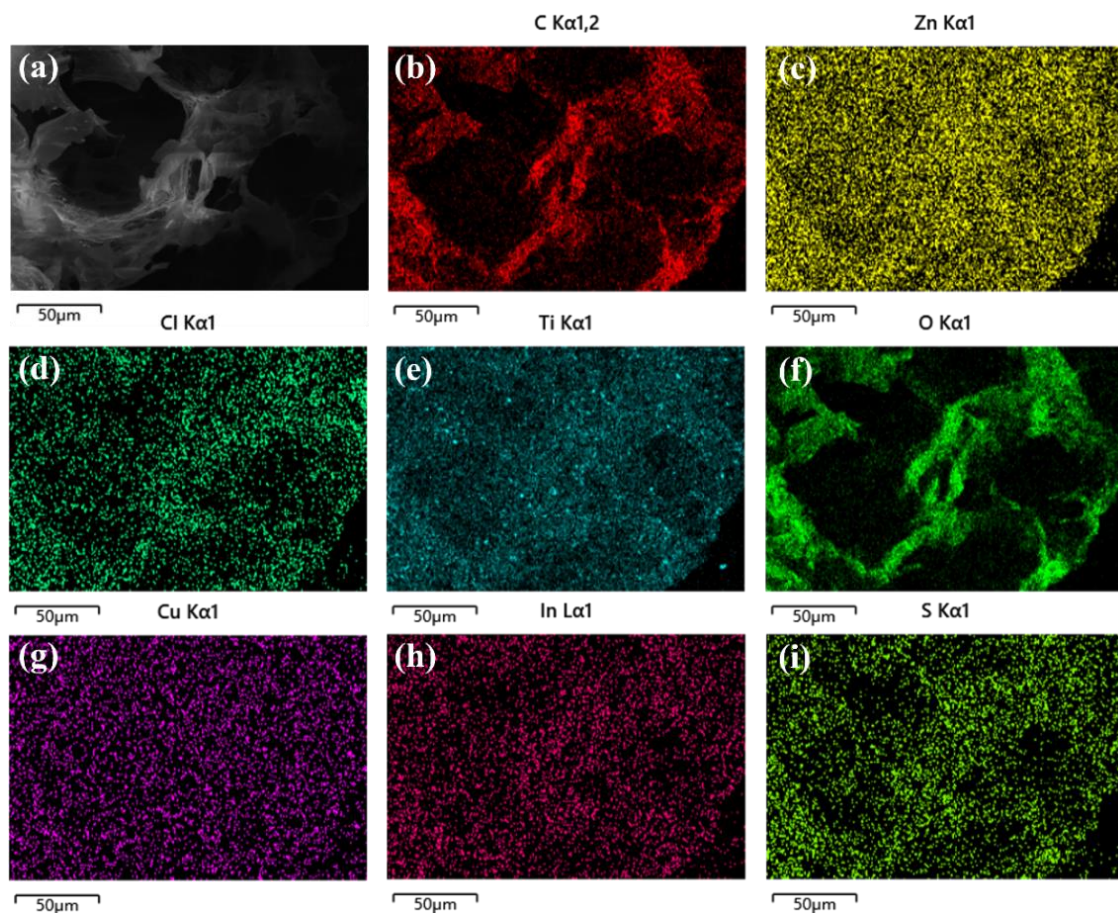


图 3-3 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化凝胶球截面的元素映射图

Fig. 3-3 The Cross-sectional EDS mapping image of $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ -Immobilized gel beads

(2) 晶相组成

XRD 图谱（图 3-4）揭示了 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 、纯 ZnAlg 凝胶球和不同 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化的 ZnAlg 凝胶球的晶体结构。 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 在 $2\theta = 25.20^\circ$ 、

37.80°、48.05°、53.89°、55.01°、62.69°、27.88°、32.33°、46.31°和54.78°处均出现了明显的衍射峰，对应锐钛矿 TiO₂ (JCPDS card No.21-1272) 的 (101) 面、(004) 面、(200) 面、(105) 面、(211) 面、(204) 面和黄铜矿 CuInS₂ (JCPDS No. 32-0339) 的 (112)、(004)、(204)、(312) 晶面。不负载催化剂的海藻酸钠凝胶球上未能观察到明显的衍射峰，这说明 ZnAlg 处于无定形状态，而 TiO₂-MPA/CuInS₂ 固定化的 ZnAlg 凝胶珠上都能观察到 2θ = 25.20°、27.88°、37.80°、48.05°和55.01°的衍射峰，这是属于 TiO₂-MPA/CuInS₂ 的特征峰，这说明异质结在海藻酸锌凝胶上的成功固定化。

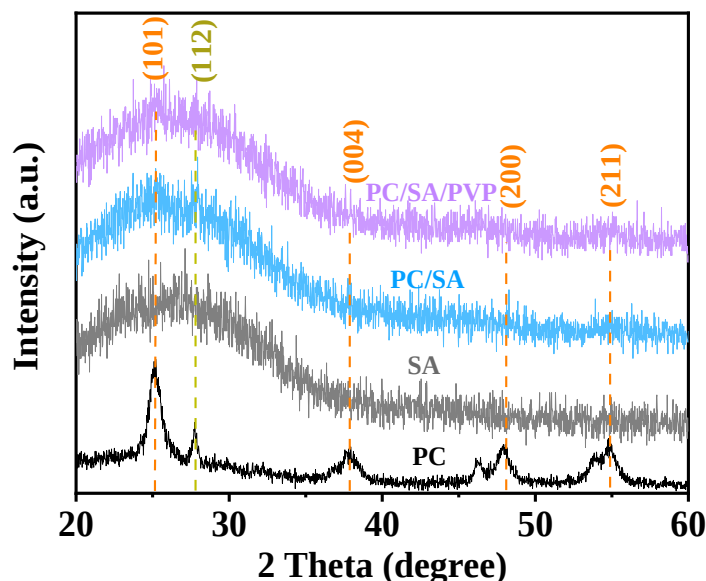


图 3-4 TiO₂-MPA/CuInS₂ 光催化剂以及不同固定化凝胶球的 XRD 谱图

Fig. 3-4 XRD patterns of TiO₂-MPA/CuInS₂ photocatalyst and different Immobilized gel beads

如图 3-5 (a) 所示, TiO₂-MPA/CuInS₂ 固定化凝胶球的 XPS 全能谱显示了 Ti、O、Zn、Cu、In 和 S 元素是共存的。在图 3-5 (b) 中 C 的精细光谱中, 284.80 eV 的标准峰对应于 C-C, 286.35 eV 对应于 C-O, 288.20 eV 对应于 C=O。在图 3-5 (c) 中, 材料中的氧原子以三种化学状态存在: 有机 C-O (醚基和碳链中的氧) 在 531.5 eV, C=O 在 532.93 eV 和 Ti-O 键在 529.90 eV。图 3-5 (d) 可以清楚的观察到固定化凝胶球 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 的结合能在 464.89 eV 和 458.67 eV 处, 被认为是锐钛矿 TiO₂ 中四价 Ti 离子的峰。如图 3-5 (e) 所示, 固定化凝胶球中 Cu 元素在 952.60 eV 和 932.60 eV 处的结合能分别归属于 Cu 2p_{1/2} 和 Cu 2p_{3/2}, 揭示了凝胶球中 Cu (I) 的存在。从图 3-5 (f) 中可以观察到 In 3d_{3/2} 和 In 3d_{5/2} 的结合能分别为 443.82 eV 和 452.67 eV, 印证了 In (III) 的存在。在 S 2p 的 XPS 能

谱图（图 3-5 g）中可以观察到 161.89 eV 和 160.82 eV 的两个特征峰，这归属于 In-S 和 Cu-S 的键合结构。此外从图 3-5 (h) 中可以观察到 Zn 2p_{1/2} 和 Zn 2p_{3/2} 的结合能分别为 1045.54 eV 和 1022.38 eV，Zn 的出现是由于凝胶球离子交联过程中使用了 ZnCl₂。

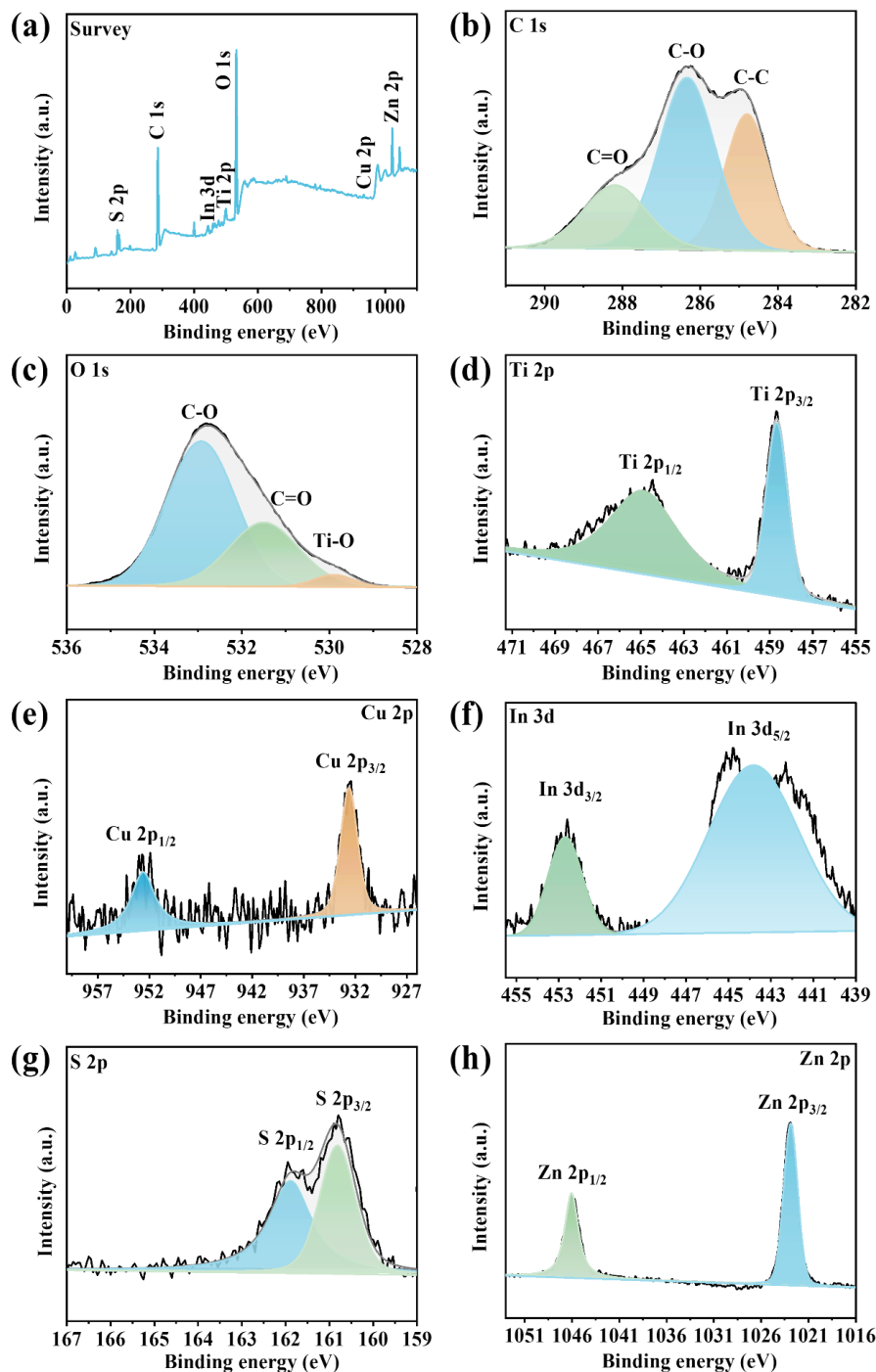


图 3-5 TiO₂-MPA/CuInS₂ 固定化凝胶球的 XPS 图谱

Fig. 3-5 The XPS spectra of TiO₂-MPA/CuInS₂-Immobilized Gel Beads

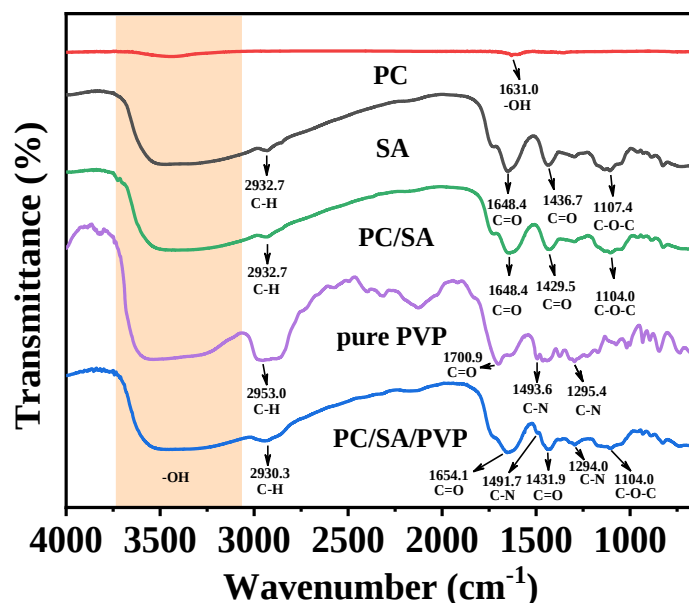


图 3-6 光催化剂和不同凝胶球的漫反射红外光谱图

Fig. 3-6 DRIFTS curves of photocatalyst and different gel beads

图 3-6 显示了 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结光催化剂和不同凝胶球的漫反射红外光谱图。在 $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ 波束范围内没有明显的 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 光催化剂的特征峰。在纯的海藻酸钠膜中可以观察到 3420 cm^{-1} 附近的宽峰和 2932.7 cm^{-1} 、 1648.4 cm^{-1} 、 1436.7 cm^{-1} 、 1030 cm^{-1} 的峰是海藻酸盐的特征峰，分别对应于 -OH 的伸缩振动、 C-H 的伸缩振动、羧基基团中的 C=O 不对称伸缩振动和 C=O 伸缩振动以及 C-O-C 的不对称伸缩振动^[160,161]。纯 PVP 的光谱在 3420 cm^{-1} 、 2953.0 、 1700.9 、 1493.6 和 1295.4 cm^{-1} 附近的峰值分别对应于 -OH 的伸缩振动、 C-H 的伸缩振动、与 N 原子结合的 C=O 不对称伸缩振动、 C-N 伸缩振动和 C-N 的弯曲振动^[162]。在 SA 和 PVP 形成半互穿交联网络后， SA 在 1648.4 cm^{-1} 处的 C=O 峰蓝移到了 1654.1 cm^{-1} 并且和 PVP 在 1700.9 处的峰形成了一个更宽的峰，这表明海藻酸盐的 -COOH 和 PVP 中的 C=O 基团之间有很强的相互作用，以 1491.7 和 1294.0 cm^{-1} 为中心的 PVP 特征吸收带也出现在 SA/PVP 半互穿交联网络光谱中。这些信息表明，线性 PVP 聚合物链存在于海藻酸盐网络中，并通过氢键作用与海藻酸盐网络紧密结合在一起^[163]。

(3) 热稳定性

为了进一步检测不同光催化剂凝胶球的成分以及热稳定性，图 3-8 显示了热重分析 (TGA)。 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 样品的重量在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下首先出现轻微下降，

约为 1.5%，这是由于截留的水分挥发所致。250 °C 到 300 °C 样品的快速失重约 3%，是 CuInS_2 氧化反应开始，大量 SO_2 气体溢出，350 °C-700 °C 样品开始被氧气较快氧化出现较为复杂的氧化体系，使得样品的重量又开始上升随后下降。700 °C 以后，氧化进程趋于稳定，最终燃烧产物确定为 TiO_2 、 CuO 和 In_2O_3 。凝胶球样品的重量在 200 °C 以下约为 15% 的失重，这是由于截留的水分挥发所致。在 200-320 °C 的温度范围内，由于 SA 和主骨架的降解，重量又减少了 30%。最后，SA 从 320 °C 至 1000 °C 开始完全分解，最终燃烧产物确定为 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 、 ZnCO_3/ZnO 、 TiO_2 、 CuO 和 In_2O_3 。与没有负载催化剂的海藻酸锌凝胶球相比固定化凝胶球整体的失重趋势是相同的，但热稳定性有所提升。

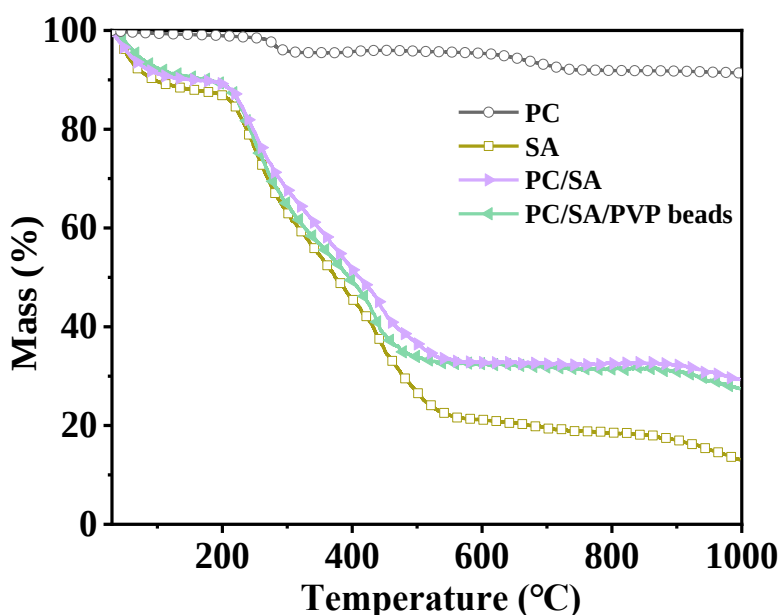


图 3-8 光催化剂和不同凝胶球的热重曲线

Fig. 3-8 TGA curves of photocatalyst and different Gel Beads

(4) 机械性能

为了研究 SA/PVP 凝胶球的机械强度，我们制备了横截面为 2.5 mm × 35 mm 的海藻酸锌纯膜、固定化海藻酸锌薄膜和固定化海藻酸锌/PVP 复合膜。并进行拉伸测试，结果应力-应变曲线如图 3-7 所示。可以明显看出，在拉伸的初始阶段，拉力曲线呈现线性，随着拉伸测试仪的拉伸移动，应力不断增大，曲线开始呈明显的非线性特性，当应力增大到一定程度， In_2S_3 复合膜出现断裂，拉伸应力水平随之逐渐降低。没有负载催化剂的海藻酸锌纯膜的断裂应力为 2.51 kPa，断裂伸长率为 12.9 %，负载催化剂的海藻酸锌薄膜的断裂应力为 11.47 kPa，断裂

伸长率为 19.34 %，机械性能的改善是由于 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 在膜基材上具有良好的分散性，催化剂表面大量的羟基与海藻酸钠上羧基的相互作用增加了交联密度^[164,165]，因此， $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化海藻酸锌膜的机械性能得到了改善。与其相比，固定化海藻酸锌/PVP 复合膜的断裂应力为 17.697 kPa，断裂伸长率为 23.12 %，机械性能的进一步提升是由于 NaAlg 和 PVP 之间丰富的氢键作用^[166]。

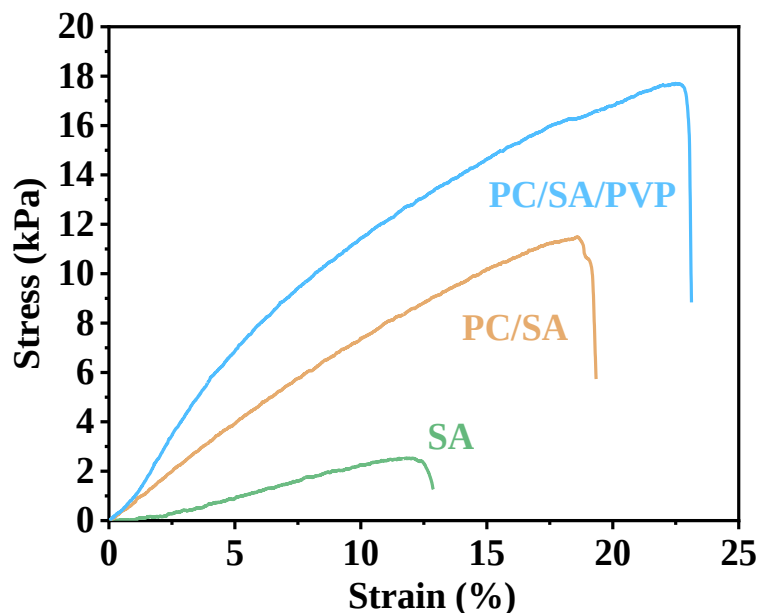


图 3-7 不同凝胶膜的拉伸应力-应变曲线

Figure 3-7 Stress-strain curves of different gel composite films

3.3.2 光催化性能

(1) 降解性能优化

通过在不同条件下制备凝胶球，研究了影响所制备凝胶球的光催化性能的因素（NaAlg 含量、PVP 含量和 HAc 的量）。通过对 RhB 的降解程度，评估它们对固定化凝胶球光催化性能的影响。图 3-9 (a, c, e) 显示了不同的 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ ZnAlg 凝胶球在可见光下对水中 RhB 的光催化降解性能。遮光放置 30 min 以达到吸附平衡。加入固定化凝胶球后，随着光反应的进行，RhB 溶液浓度大幅度降解。将不同的 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ ZnAlg 凝胶球对 RhB 的光降解反应近似拟合为 $\ln(C_0/C_t) = kt$ ^[152] 的线性方程，得到图 3-9 (b, d, f) 和表 3-3 中数据。比较发现使用 60 mg SA、30 mg PVP 和 10 % (v/v) 的醋酸水溶液制备的固定化凝胶球具有最高的 k 值，降解速率最大，具有最好的光催化降解性能。

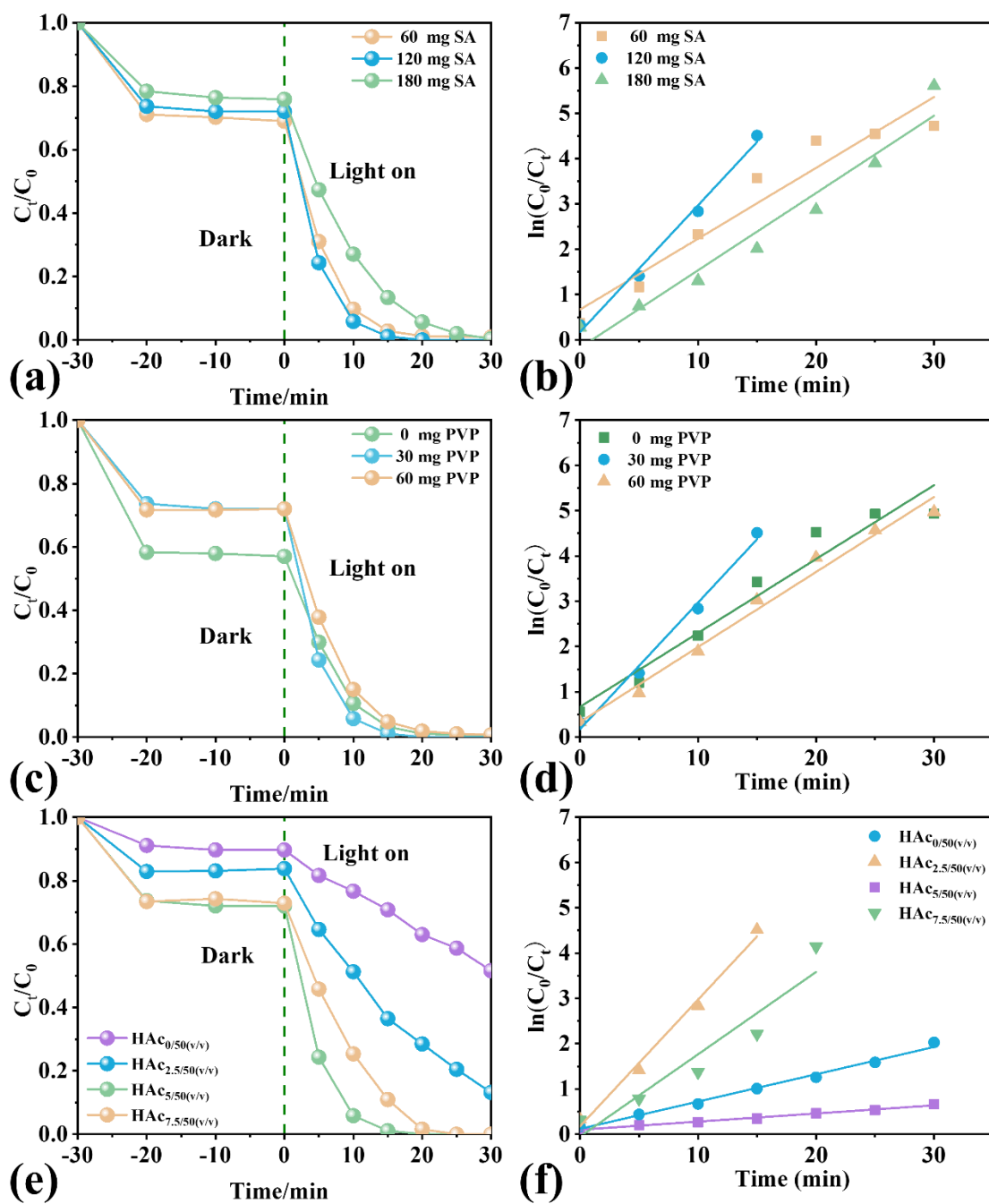


图 3-9 不同 SA (a, b)、PVP (c, d) 和 HAc (e, f) 制备的 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化 ZnAlg 凝胶球在可见光照射下的 RhB 降解速率曲线和光催化降解 RhB 的准一级动力学曲线

Fig. 3-9 Dynamic curves of RhB degradation and quasi-first-order kinetic under the visible light irradiation with $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ -Immobilized ZnAlg Gel Beads fabricated under different SA (a, b)、PVP (c, d) and HAc (e, f)

预凝胶溶液中海藻酸盐含量高, 会使固定化凝胶球内的凝胶网络密集, 且过厚的扩散边界层会使凝胶珠内污染物分子的传质阻力变大^[167], 而预凝胶溶液中

较低的 NaAlg 浓度导致凝胶球的机械强度较弱, 以及不能对光催化剂进行有效的封装^[161]。因此, 聚乙烯吡咯烷酮的加入, 与海藻酸盐形成了氢键作用的半互穿交联网络, 在保持大孔互连的同时, 加强了凝胶网络的机械强度和对光催化剂的有效封装。交联溶液中的醋酸被设计在藻酸盐交联期间通过与预凝胶溶液中的 NaHCO_3 产生 CO_2 气体, 使得可以在凝胶珠内获得大孔互连的结构。而在实验中, 不使用醋酸制备的固定化凝胶球内部孔尺寸较小, 且大部分孔彼此不连通。而过量的酸会在短时间内形成过量的 CO_2 气体导致海藻酸盐内部未交联之前在凝胶球中心的聚集, 使得制备的凝胶球中心部分变得中空。这都不利于有机污染物在凝胶球内部的传质, 5 % (v/v) 的醋酸水溶液制备的凝胶球降解效果最好, 这是因为只有当孔互连时, 大孔结构对于 RhB 分子的传质才更有效^[161]。

表 3-3 不同 SA (a, b)、PVP (c, d) 和 HAc (e, f) 制备的 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ ZnAlg 凝胶球

Table 3-3 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ -Immobilized ZnAlg Gel Beads fabricated under different SA (a,

b)、PVP (c, d) and Hac (e, f)

Code	NaAlg (mg)	PVP (mg)	HAc (ml)/ H_2O	K (min^{-1})
1#	60	30	5:50	0.156
2#	120	30	5:50	0.280
3#	180	30	5:50	0.171
4#	120	0	5:50	0.163
5#	120	60	5:50	0.166
6#	5	0	0:50	0.0180
7#	5	0	2.5:50	0.0603
8#	5	0	7.5:50	0.182

*预凝胶溶液都含有 10 mL H_2O , 150 mg NaHCO_3 , 且都在 50mL 10 % (w/v) ZnCl_2 , 水溶液中交联 2 h。

图 3-10 (a) 显示了 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 光催化剂、不固定化 SA 凝胶球、固定化 SA 凝胶球、不制孔固定化凝胶球和固定化 SA-PVP 凝胶球在可见光下对水中 RhB 的光催化降解性能。不添加催化剂, 将纯 RhB 液体在可见光下照射 20 min, 其基本不发生自降解, 说明 RhB 在可见光下结构稳定, 不易破坏。加入没有固定化 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结的纯 SA 凝胶球, RhB 只发生了单纯的吸附, 基本不发生降解, 这说明海藻酸盐基底没有光催化的活性。 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 光催化剂在 20 min 对 RhB 的光降解效率为 89.9 %。不制孔的凝胶球在 20 min 内对 RhB 的光降解效率为 37.0 %, 远远低于粉末光催化剂。而制孔的固定化凝胶球都能在短时间内大幅度降解 RhB 溶液, 甚至超过粉末催化剂。固定化 SA-PVP 凝胶球

的 k 值是粉末催化剂的 3.78 倍（表 3-4），这一方面是由于固定化凝胶能够有效的防止光催化剂粉末的团聚，更重要的是凝胶球内部大孔的结构，制造了污染物富集的内环境，而互连的大孔则保证了高效的传质。这种吸附-降解的协同作用提高了粉末催化剂材料的光降解性能，而聚乙烯吡咯烷酮的加入，与海藻酸盐形成了氢键作用的半互穿交联网络，在保持大孔互连的同时，加强了凝胶网络的机械强度和对光催化剂的有效封装，制备的凝胶球在 20 min 内能降解 99.9% 的 RhB。

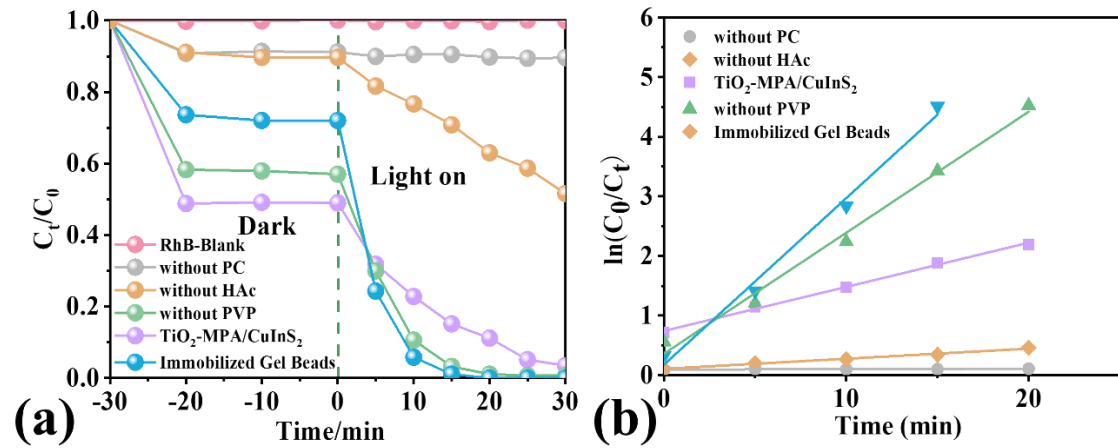


图 3-10 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 光催化剂、不固定化 SA 凝胶球、固定化 SA 凝胶球、不制孔固定化凝胶球和固定化 SA/PVP 凝胶球样品在可见光照射下的 (a) RhB 降解速率曲线，(b) 光催化降解 RhB 的准一级动力学曲线

Fig. 3-10 Dynamic curves of RhB degradation (a) and quasi-first-order kinetic (b) under the visible light irradiation with $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 、without PC、without HAc、without PVP and Immobilized SA/PVP gel beads

表 3-4 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 光催化剂、不固定化 SA 凝胶球、固定化 SA 凝胶球、不制孔固定化凝胶球和固定化 SA-PVP 凝胶球的准一级动力学数据

Table 3-4 Quasi-first-order kinetic data of $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 、without PC、without HAc、without PVP and Immobilized SA-PVP Gel Beads

Sample	R^2	k (min^{-1})
$\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$	0.996	0.07398
without PC	0.430	5.0551×10^{-4}
without HAc	0.990	0.01698
without PVP	0.990	0.2030
Immobilized SA-PVP gel beads	0.987	0.2796

将 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 光催化剂、不固定化 SA 凝胶球、固定化 SA 凝胶球、不制孔固定化凝胶球和固定化 SA/PVP 凝胶球对 RhB 的光降解反应近似拟合为 $\ln(C_0/C_t) = kt^{[152]}$ 的线性方程, 得到图 3-12 (b) 和表 3-4 中数据, 除了没有固定化 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结的纯 SA 凝胶球, 制备的光催化剂的 R^2 值都大于 0.90, 表明制备的光催化剂材料的光降解反应满足时间函数的伪一级动力学。通过计算斜率, 得到速率常数分别为: $k = 0.07398$ 、 $k = 5.0551 \times 10^{-4}$ 、 $k = 0.01698$ 、 $k = 0.2030$ 与 $k = 0.2796$, 比较发现固定化 SA/PVP 凝胶球的降解速率最大, 具有最好的光催化性能。

(2) 降解途径

利用 MS 在正离子模式下对 RhB 溶液、光反应 10 min 的 RhB 溶液和光反应 20 min 的 RhB 溶液进行光降解产物的组成分析, 如图 3-11 所示。通过质谱检测分析, 在图 3-11 (a) 图谱中可以观察到 RhB 分子所对应的 443.2 强峰, 并且显示了光照时间对固定化凝胶球中 RhB 产物的影响, 随着光照时间增加到 10 分钟, 在 $m/z = 250\text{-}400$ 范围内出现了更多的峰。此外, 当光照时间增加到 20 分钟时, 不仅 $m/z = 250\text{-}400$ 范围内的峰有所增加, 而且 $m/z = 50\text{-}150$ 范围内的峰也有所增加。显然, 随着光反应时间的延长, 出现了越来越多丰度较高的小分子, 这表明 RhB 已被分解, 而不是被固定化凝胶球吸附, 且在光照 20 分钟后几乎完全分解了 RhB。接下来, 我们推测了从 RhB 基质到小分子产物的几种可能的光降解路径。步骤 (1) 首先, RhB 经历了一系列去乙基化反应, 如从 $m/z = 443$ 到 $m/z = 415$ 、387、372、359、331。接着, 部分中间产物受到 $\cdot\text{OH}$ 的攻击, 然后去除 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 并加入 $-\text{OH}$ (从 $m/z = 387$ 到 $m/z = 372$ 、362), 然后逐渐去除 $-\text{OH}$ (从 $m/z = 362$ 到 $m/z = 345$ 、329)。步骤 (2) $\cdot\text{OH}$ 攻击氧杂蒽环, 然后是开环 (从 $m/z = 331$ 到 $m/z = 318$)、去除 $-\text{OH}$ (从 $m/z = 318$ 到 $m/z = 302$) 以及去除 $-\text{COOH}$ (从 $m/z = 318$ 到 $m/z = 274$), 步骤 (3) 是进一步的开环以及去苯环化, 中间产物经历了开环反应和碳-碳键的断裂 ($m/z = 274$ 至 $m/z = 142$ 、 $m/z = 274$ 至 $m/z = 198$), 然后逐渐脱去 $-\text{OH}$ 基团 (从 $m/z = 142$ 至 $m/z = 126$) 和 $-\text{COOH}$ 基团 ($m/z = 126$ 至 $m/z = 96$), 步骤 (4) 最后, 所有得到的残基都进一步分解为小分子 ($m/z = 74$ 、 $m/z = 60$ 等)。根据质谱结果, 我们能够发现固定化凝胶

球光降解 RhB 的可能路径遵循 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结的降解路径, 这说明光催化降解的能力主要是由催化剂本身决定的。

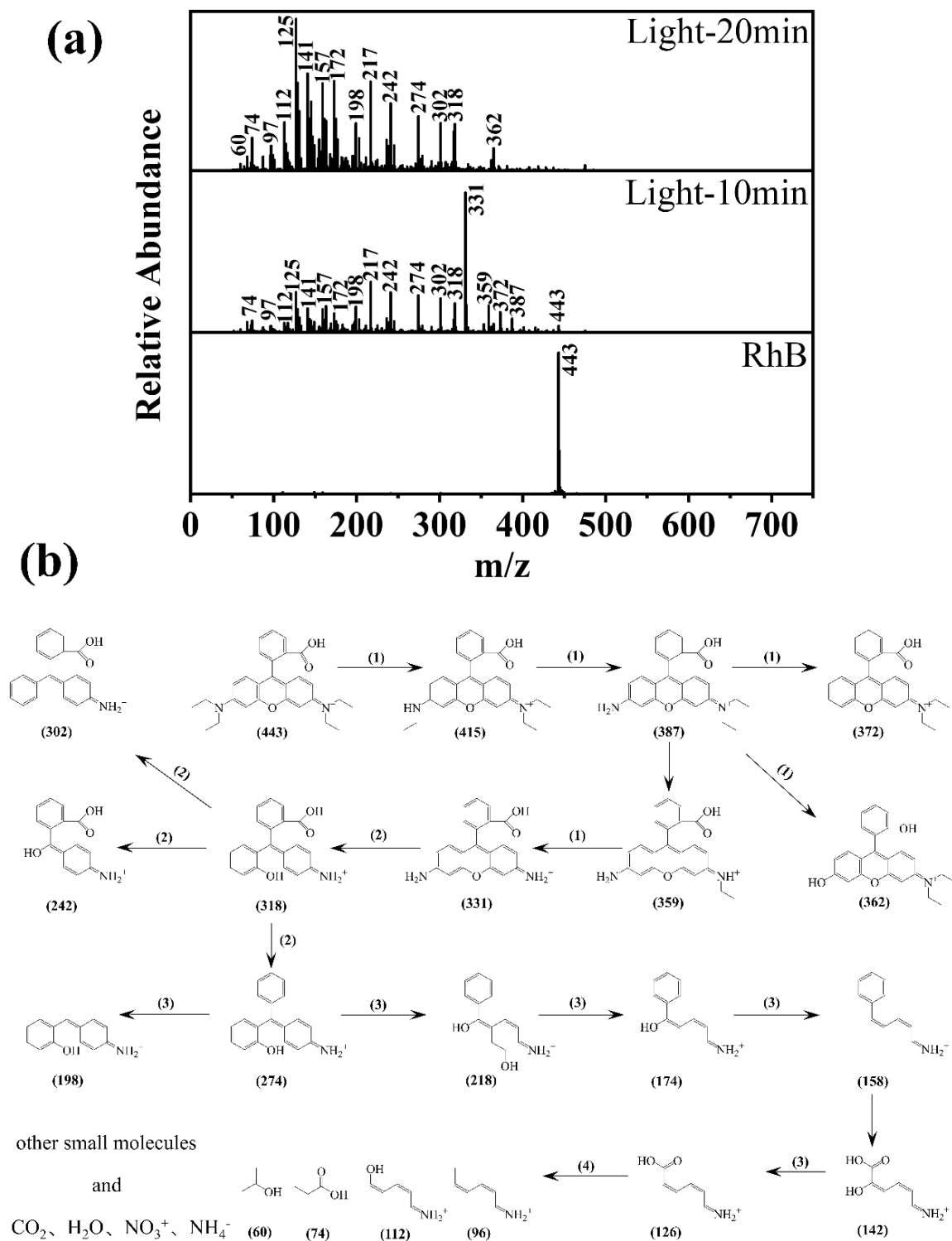


图 3-11 RhB 光降解 (a) 20 min 前后的 MS, (b)RhB 光降解的可能路径

Fig. 3-11 MS of (a)RhB before and after the photodegradation for 40 min, (b) the possible path of RhB photodegradation

(3) 重复使用性能

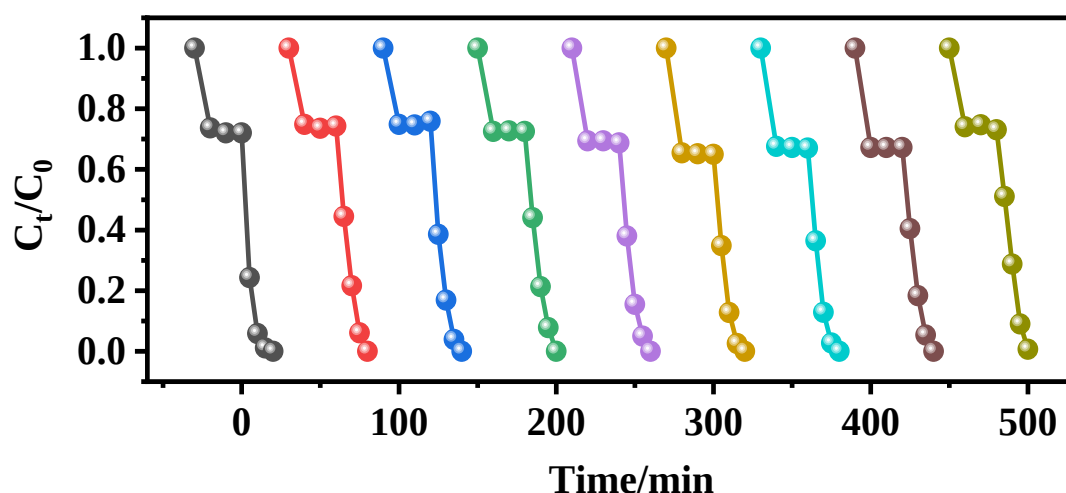
图 3-12 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化凝胶球降解 RhB 的循环稳定性测试图Fig. 3-12 Cycle runs of the photocatalytic removal of RhB in water with $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ -
Immobilized gel beads

图 3-12 是 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化凝胶球降解 RhB 循环稳定性测试图，在经过连续 9 次光催化降解循环试验后 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化凝胶球在可见光照射下光催化降解 RhB 的降解率从 99.9% 下降到 99.3%，仅仅发生了轻微地下降。这是由于半互穿聚合物网络在固定化过程中对光催化剂的有效封装，能够保护光催化剂颗粒不轻易的从载体上的分离脱落，而凝胶内部互连多孔的结构能够降低污染物在光催化剂表面的积累和中间产物的形成对光催化剂的耐久性的影响。因此， $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化凝胶球可被用作具有实际应用前景的光催化材料。

3.3.3 不同交联剂的影响

交联反应会降低高分子链间的滑动能力，高分子交联成网状结构以后，就变成不溶、不熔的化合物，这有利于光催化剂的固定。除了分子内部能形成缩醛交联外，分子间也能起作用发生交联，十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵和聚乙烯吡咯烷酮这三种交联剂的加入在不同程度上影响了海藻酸钠在预凝胶溶液中的自然状态。低的交联密度往往伴随着差的力学性能，但能够提供好的韧性和孔结构。如果交联密度增加，其机械性能会有所增加，但随着交联密度的持续增加，较强的硬度会使得制孔过程变得困难，溶胀度会受到损失。有效的平衡交联反应，能够在实现对光催化剂封装和保护的同时，获得大孔互连的多孔凝胶，

这对催化性能有着举足轻重的作用。

(1) 孔洞结构表征

孔隙率测试对于凝胶材料的研究和应用有着举足轻重的作用，它是评价凝胶材料密实度的重要指标，直接影响着材料的强度、韧性、亲水性和溶胀性能等一系列性能。将凝胶球的孔隙率（ θ ）定义为凝胶球中孔隙的体积百分比，并通过用乙醇替换珠粒中的孔隙来测量。简言之，将 10 mg 冻干的凝胶珠粒置于具有乙醇的量筒中，并在真空作用下将不同的凝胶球完全浸没在乙醇溶液中。孔隙率使用以下测定：

$$\theta = (V_1 - V_3) / (V_2 - V_3) \times 100\% \quad 3-1$$

其中 V_1 是量筒中初始乙醇的体积， V_2 是浸没微珠后乙醇的体积， V_3 是去除微珠后量筒中剩余乙醇的体积^[168]。

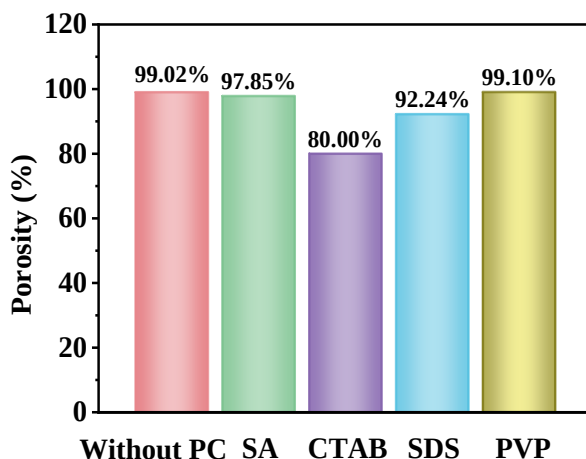


图 3-13 不同凝胶球的孔隙率

Fig. 3-6 Porosity of different Gel Beads

从图 3-13 可以观察到不负载光催化剂的海藻酸钠凝胶球的孔隙率为 99.02%， $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 光催化剂固定化海藻酸钠凝胶球的孔隙率为 97.85%，孔隙率的下降是由于催化剂的加入提高了凝胶的骨架密度。在预凝胶溶液中加入 CTAB、SDS 的固定化凝胶球的孔隙率分别为 80.00%、92.24%，CTAB 是一种阳离子表面活性剂，它拥有丰富的极性和非极性键，能和海藻酸钠形成稳定的复合物，使得预凝胶溶液的粘度变大，孔隙变小。SDS 的加入量高于其临界胶束浓度，这使得 SDS 在海藻酸钠溶液中自组装形成胶束，并且 SDS 游离的碳链和藻酸盐链之间存在饱和的疏水-疏水相互作用^[169]，形成了大量的微小孔隙。当凝胶液滴进入交联溶液后，金属离子能够快速进入凝胶内部，使得交联反应快速进行，维持凝

胶内部小孔互连的结构。聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)，是一种水溶性合成聚合物，可用作海藻酸钠凝胶网络的稳定剂^[170]，半互穿网络的形成强化了海藻酸盐的骨架结构，在形成大孔洞的同时约束了 CO_2 对凝胶内部通道的破坏，形成了大孔互连的固定化凝胶球。

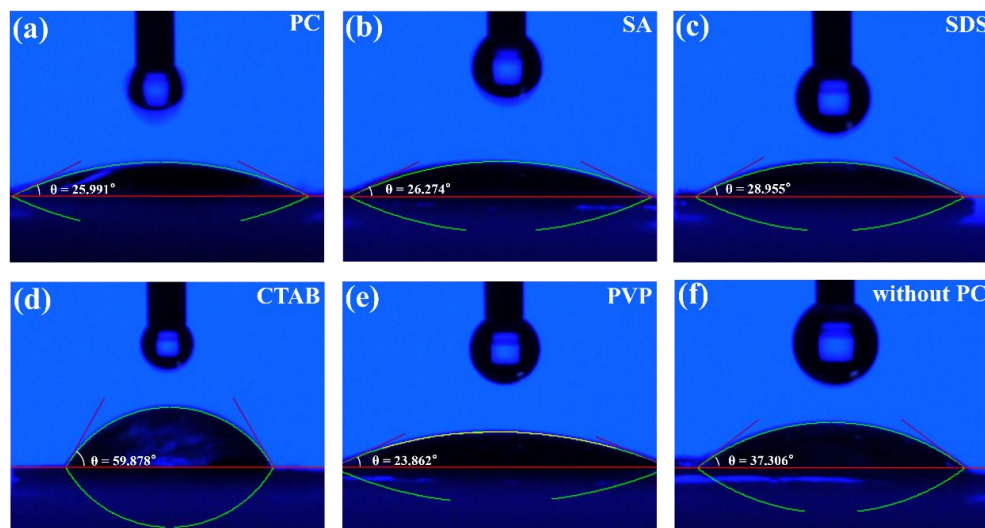


图 3-14 光催化剂 (a) 及不同凝胶球 (b) SA beads, (c) SDS beads, (d) CTAB beads, (e) PVP beads 和(f) 不固定光催化剂的 SA beads 的接触角

Figure 3-14 Contact angle of photocatalyst (a) and different Gel Beads (b) SA beads, (c) SDS beads, (d) CTAB beads, (e) PVP beads 和(f) without PC

除了 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 光催化剂，作为基质的凝胶球也提供了支持光催化剂与污染物接触的锚定位点；因此，复合薄膜与污染物的界面相容性非常重要。通过测定光催化剂和凝胶球与水的接触角，确定材料的亲水性。从图 3-14 (a) 可以观察到 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 光催化剂的接触角为 25.991° ，不负载光催化剂的海藻酸钠凝胶球的接触角为 37.306° （图 3-14 f），光催化剂固定化海藻酸钠凝胶球的接触角为 26.274° （图 3-14 b）， $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 光催化剂的加入改善了凝胶球的亲水性，这是因为 TiO_2 表面含有大量亲水的羟基基团，亲水基团的增加，可以明显降低材料接触角，亲水性增强。在预凝胶溶液中加入 CTAB、SDS 和 PVP 的固定化凝胶球的接触角分别为 59.878° 、 28.955° 和 23.862° （图 3-14 c-e），一般来说，CTAB、SDS 和 PVP 都含有丰富的亲水基团，但只有 PVP 增强了材料的亲水性，这是因为孔隙的存在改变了液体与固体之间的相互作用力，从而影响了接触角的大小。孔隙率越高，接触角越小；孔隙率越低，接触角越大。

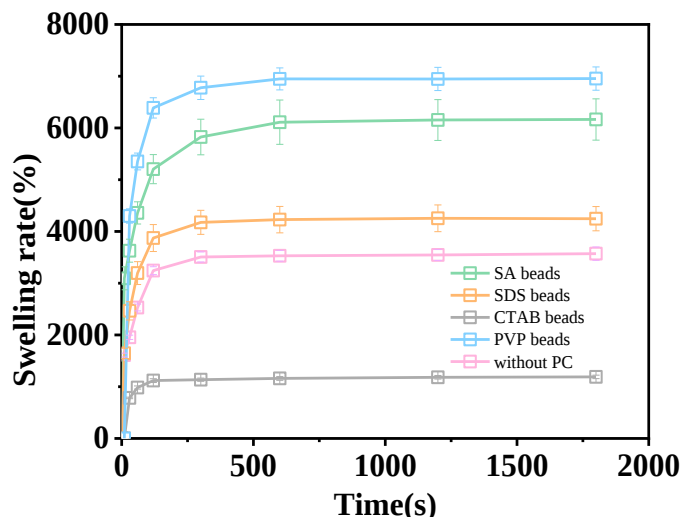


图 3-15 不同凝胶球的溶胀率曲线

Fig. 3-15 Swelling rate curves of different Gel Beads

采用称重法测定测量了不同 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化凝胶球水溶液中的溶胀率（图 3-15）。计算溶胀率的公式如下：

$$\text{溶胀率} = (M_t - M_0) / M_0 \times 100\% \quad 3-2$$

式中： M_0 是凝胶球干燥恒重的质量，g； M_t 是吸水溶胀后的质量，g。

图 3-15 所展示的固定化凝胶球溶胀率曲线呈现出高度相似的三个阶段，这些阶段反映了凝胶溶胀过程中的复杂变化。凝胶的溶胀程度是一个动态平衡的结果，它受到凝胶内部的渗透溶胀力和外部晶粒传递的约束力共同影响^[171]。在溶胀开始的阶段，当凝胶球被浸入蒸馏水中时，水分子迅速进入凝胶球的空隙内部，与内部的亲水性基团（如-OH、-COOH 等）形成稳定的氢键。这种快速的相互作用使得凝胶球迅速吸水溶胀，体积迅速膨胀^[172]。进入溶胀中期，随着越来越多的水分子进入凝胶球内部，大量的自由活性位点被占据，同时周围的颗粒对凝胶球的约束力也逐渐减小。此外，随着氢键的大量形成，凝胶球内部的网络结构开始受到束缚，孔径逐渐减小，材料变得更加致密。这些因素共同导致凝胶球的润胀速率逐渐减缓，膨胀率的增加也变得缓慢。到了溶胀后期，异质结固定化凝胶球的溶胀率基本达到稳定，不再显著增加。此时，凝胶球的吸水溶胀过程达到平衡状态，水分子进入和离开凝胶球的速度达到动态平衡。

$\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化凝胶球的溶胀指数高于不负载光催化剂的海藻酸钠凝胶球，这是由于 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 的存在增加了凝胶球的亲水性。同时观察到在预凝胶溶液中加入 SDS 和 CTAB 的固定化凝胶球的溶胀都比不加入时低，这

是因为质子-锌离子交换会形成不溶性的藻酸区域，致密的凝胶网络使得单纯的海藻酸锌没有明显溶胀行为^[173]。但观察到凝胶球具有良好的溶胀性，这是由于水通过凝胶球表面的孔隙渗透，导致亲水基团水合增重^[174]。与 SA 固定化凝胶球相比 SDS 和 CTAB 的加入减少了凝胶球内部的孔隙，这导致溶胀降低。只有 PVP 在增强了材料亲水性的同时保持了较高的孔隙率，这使得加入 PVP 的固定化凝胶球具有最高的溶胀指数。

(2) 光催化性能评价

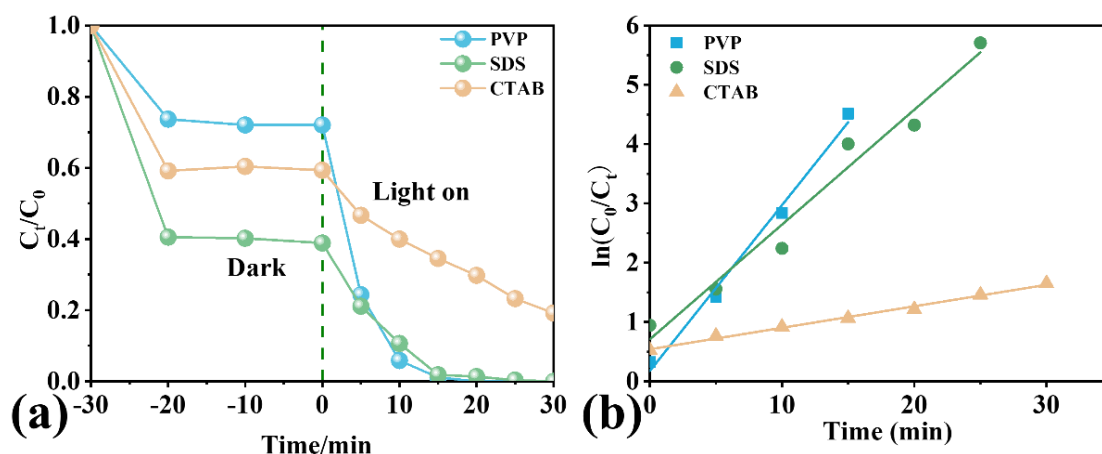


图 3-16 不同交联剂作用制备的 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化 ZnAlg 凝胶球在可见光照射下的 RhB 降解速率曲线 (a) 和光催化降解 RhB 的准一级动力学曲线 (b)

Fig. 3-16 Dynamic curves of RhB degradation (a) and quasi-first-order kinetic (b) under the visible light irradiation with $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ -Immobilized ZnAlg Gel Beads fabricated under different cross-linked agent

通过对 RhB 的降解程度，评估不同交联剂对固定化凝胶球光催化性能的影响，图 3-16 (a) 显示了不同交联剂制备的 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ ZnAlg 凝胶球在可见光下对水中 RhB 的光催化降解性能。遮光放置 30 min 以达到吸附平衡。加入固定化凝胶球后，随着光反应的进行，RhB 溶液浓度大幅度降解。将不同预凝胶溶液配方制备的 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ ZnAlg 凝胶球对 RhB 的光降解反应近似拟合为 $\ln(C_0/C_t) = kt$ ^[152] 的线性方程，得到图 3-16 (b) 和表 3-5 中数据。比较发现，使用 PVP 作为交联剂制备的凝胶球具有最高的 k 值，降解速率最大，具有最好的光催化降解性能。这是由于加入聚乙烯吡咯烷酮后，半互穿网络的形成强化了海藻酸盐的骨架结构，在形成大孔洞的同时约束了 CO_2 对凝胶内部通道的破坏，这有效

的平衡交联反应和制孔进程，能够在实现对光催化剂封装和保护的同时，获得大孔互连的多孔凝胶。

表 3-5 不同交联剂作用制备的 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 固定化 ZnAlg 凝胶球的准一级动力学数据

Table 3-5 Quasi-first-order kinetic data of $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ -Immobilized ZnAlg Gel Beads fabricated under different cross-linked agent

Sample	R^2	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
PVP	0.99199	0.27957
SDS	0.97168	0.19352
CTAB	0.99339	0.03625

3.4 本章小结

以海藻酸钠（SA）和聚乙烯吡咯烷酮（PVP）为基底材料， CO_2 为孔隙模板，制备了大孔互连的半互穿聚合物网络凝胶，对高效光催化剂 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 进行固定化。系统研究了 SA、PVP、HAc 量和交联剂对凝胶球结构和光催化性能的影响。主要结论如下：

（1）利用 SA/PVP 凝胶可以成功固定化 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ ，其具有大孔互连的网络结构、较高的机械性能，主要源于 NaHCO_3 酸化制孔以及 SA 与 PVP 间的氢键强化交联作用。当 SA、PVP、HAc 量分别是 120 mg、30 mg、10% (v/v) 时，该催化剂固定化凝胶球具有极强的光降解 RhB 能力，甚至优于固定化前的催化剂性能，主要源于内部大孔互连结构为有机物的传质提供了通道以形成大量的活性位点。此外，该凝胶球具有良好的重复使用性能，九次降解后性能仍不发生衰减。

（2）不同交联剂 SDS、PVP 和 CTAB 直接影响了 SA 在预凝胶溶液中的分布，并进一步影响后续离子交联和制孔速率。其中基于氢键作用的 PVP 与 SA 形成了半互穿网络结构，强化了 SA 的骨架结构，在形成互连大孔结构的同时抑制了内部通道的破坏，实现对光催化剂的有效封装。其具有最高的孔隙率和亲水性，可以实现有机物在凝胶内部的高效富集及传递，因而具有最高的光降解性能。

第四章 基于溶液法的 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 无机异质结薄膜太阳能电池性能研究

4.1 引言

近年来,我国逐渐成为推动全球能源结构转变的主力军,作为最清洁的可再生能源之一,太阳能受到了广泛的关注。薄膜太阳能电池的制备方法主要分为真空法和非真空法两大类。其中,真空法涵盖磁控溅射、共蒸发、激光脉冲沉积等多种技术,尽管这些方法在制备薄膜太阳能电池方面具有一定的精度和效果,但它们的操作难度较高,所需仪器设备成本昂贵,且能耗较大,因此并不利于大规模生产^[109]。相对而言,非真空法中的溶液法因其操作简便、成本较低且易于实现工业化生产而备受青睐。溶液法不仅简化了实验流程,还降低了生产成本^[175]。为了满足市场对低成本、高效率电池器件的需求,采用可溶液加工的材料显得尤为重要。目前,溶液法已成功应用于制备高光电转换效率的铜铟镓硒系、镉化铟系和铜锌锡硫薄膜太阳能电池等。其中,三元化合物 CuInS_2 具有 1.5-1.6 eV 的带隙,与太阳光谱高度匹配以及具有高的吸收系数,已被广泛研究。

P 型和 N 型材料的选择和异质结的界面特性对太阳能电池的性能起着重要作用。Chen 等^[176]使用甲醇、1-丁胺和 1-丙酸作为溶剂和反应稳定剂采用旋涂法在 n 型 TiO_2 纳米棒阵列上沉积 p 型 CuInS_2 薄膜,并研究了氢等离子体处理 p-n 连接界面对太阳能电池性能的影响,界面处理后的太阳能电池的功率转换效率提高到 0.30%。Chen 等^[177]人使用 DMF 作为溶剂制备了 CuInS_2 薄膜,并选用 TiO_2 为 n 型材料, CdS 作为缓冲层材料制备了 $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CIS}/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$ 平板太阳能电池,将光伏转化效率提高到 6.31%。溶液法制备的 CuInS_2 电池已经拥有了不错的研究基础和丰富的成果,溶液法制备 p 型材料 CuInS_2 最开始往往选用低沸点溶剂,因为低沸点有利于晶体的析出,但这也导致前驱液在常温下不能长时间稳定存在,这极大的限制了它的大面积生产应用,而现如今基于溶液法制备的 CuInS_2 薄膜大多是从 N,N-二甲基甲酰胺等低挥发性的高沸点溶剂中沉积

出来的。溶液的缓慢过饱和限制了均匀成核率，导致生长过程中晶体变大，晶粒之间容易出现针孔^[121,122]。

在这里，我们介绍使用乙二醇甲醚作为沉积 CuInS_2 晶体的替代溶剂。与传统溶剂相比，乙二醇甲醚的挥发性要高得多，因此可以使前驱体层快速干燥，从而使退火后的小晶体层更加紧凑，针孔更少。此外，乙二醇甲醚的极性小于 DMF 和 DMSO，对驱体的溶解作用较弱，有利于早期成核，因此在干燥过程中更均匀，是基于溶液法制备 CuInS_2 薄膜的又一选择^[123]。而为了有效的将光生载流子运输到电极，缓冲层的建立削减了能级梯度带来的势能上的压力，为了避免有毒的 CdS 在 CuInS_2 电池缓冲层中的应用。本章选用能级匹配且环境友好的 In_2S_3 材料作为缓冲层材料，并且构筑了有利于电子快速传输的金红石 TiO_2 纳米阵列作为 n 型材料构建了体型异质结取代薄膜太阳能电池中普遍采用传统的平面异质结结构，组装了 $\text{FTO/TiO}_2\text{-NA/In}_2\text{S}_3\text{/CuInS}_2\text{/Spiro-MeOTAD/Ag}$ 体型异质结太阳能电池，降低了载流子传输距离并为有效电荷分离提供更大的异质结界面面积。

4.2 实验部分

4.2.1 实验药品及仪器

表 4-1 为实验中所用的仪器与设备，具体如下。

表 4-1 实验仪器和设备清单

Table 4-1 The list of experimental instruments and equipment

仪器名称	型号	生产厂家
紫外臭氧清洗机	PCE-22-LD	合肥科晶材料技术有限公司
光电催化量子效率测试系统	MC-SPC301	北京镁瑞臣科技有限公司
手套箱	VGB-6-11	合肥科晶材料技术有限公司
旋涂仪	12A	章丘市冠牌电子设备厂
高真空电阻蒸发镀膜机	ZHD-300	北京泰科诺科技有限公司
薄膜沉积监控器	SQM-160	瑞士英福康有限公司
太阳模拟器系统	SS150	北京卓立汉光仪器有限公司
马弗炉	SRJX-4-13	上海力辰邦西仪器科技有限公司
加热台	LG-DMS-H	上海力辰邦西仪器科技有限公司

除以上仪器外，其他本章所使用的仪器与表 2-1 相同

表 4-2 为实验中所用试剂，具体如下。

表 4-2 实验药品一览表

Table 4-2 The list of experimental reagents.

药品	分子式	纯度	生产厂家
硫代乙酰胺	CH_3CSNH_2	AR	国药集团化学试剂有限公司
一水合柠檬酸	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
硫脲	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
乙二醇甲醚	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	AR	国药集团化学试剂有限公司
钛酸四异丙酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	CP	北京沃凯生物科技有限公司
乙腈	CH_3CN	AR	国药集团化学试剂有限公司
重结晶氯苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	AR	实验室重结晶
4-叔丁基吡啶	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$	AR	辽宁优选新能源科技有限公司
双三氟甲磺酰亚胺锂	$\text{C}_2\text{F}_6\text{LiNO}_4\text{S}_2$	AR	辽宁优选新能源科技有限公司
Spiro-OMeTAD	$\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$	AR	辽宁优选新能源科技有限公司
锌粉	Zn	AR	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	HCl	AR	国药集团化学试剂有限公司

除以上试剂外，其他本章所使用的试剂与表 2-2 相同。

4.2.2 TiO_2 层的制备方法

首先，用体积比为 1:3 的浓盐酸：水混合物和锌粉将洁净的氟掺杂二氧化锡（FTO）导电玻璃（ $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ，厚度 2 mm, 7Ω ）刻蚀成所需的电极形状（ $20 \times 4 \text{ mm}^2$ ）；在超声作用下，将刻蚀过的 FTO 在丙酮、异丙醇和去离子水溶液中震荡清洗， N_2 气流吹干后于 PCE-22-LD 臭氧处理 15 min，得到洁净的 FTO 衬底。

在 FTO 导电玻璃上制备 TiO_2 -NA 的制备方法具体为：将盐酸和去离子水按 1:1 的体积比混合成 60 mL 均匀溶液，然后加入钛酸异丙醇酯，搅拌 10 分钟。将溶液转移到特氟隆内衬的水热反应容器中，将 FTO 面朝下嵌入聚四氟乙烯模具中浸入溶液，在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 90 min，获得 TiO_2 纳米阵列薄膜。为了比较，还制备了 TiO_2 致密薄膜（c- TiO_2 ），具体方法为：按体积比 20:0.5:5，依次将无水乙醇、乙酸和钛酸四正丁酯混合，并在超声作用下形成透明的 TiO_2 前驱体溶液。

将 100 μL TiO_2 前驱体溶液旋转涂布在处理好的 FTO 上 (3000 r/min, 30 s), 得到 TiO_2 前驱物薄膜。用无水乙醇擦拭净电极位置上沉积的 TiO_2 前驱物薄膜, 并在含有饱和 NaCl 溶液的密闭干燥器中陈化 12 小时。最终置于空气气氛的马弗炉中 550 $^\circ\text{C}$ 煅烧 30 min, 得到透明的 TiO_2 薄膜, 记为 c- TiO_2 。

4.2.3 In_2S_3 层的制备方法

In_2S_3 是通过微波法沉积制备的, 具体方法如下: 将 0.025 M $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.1 M 硫代乙酰胺 (TAA) 溶于 90 mL 水中, 用一水合柠檬酸调节 $\text{pH} = 2$ 。将沉积有 TiO_2 薄膜的 FTO 倒置浸润于溶液中, 在 200 W 微波功率下加热至 90 $^\circ\text{C}$, 在不同时间下沉积 In_2S_3 薄膜, 反应完全后, FTO 玻璃用蒸馏水冲洗并超声处理 10 min, N_2 吹干, 用稀盐酸擦拭净电极位置上沉积的 In_2S_3 , 蒸馏水冲洗, N_2 吹干, 得到 $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ 二元异质结薄膜。

4.2.4 CuInS_2 层的制备方法

在 $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$ 上原位沉积 CuInS_2 需遵循以下详细步骤: 首先, 将摩尔比为 0.95:1:4 的 CuCl 、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲依次加入乙二醇甲醚溶液中, 其中 CuCl 浓度为 0.475 M, 随后, 在室温下连续搅拌两小时, 直至形成稳定且透明的 CuInS_2 前驱体溶液。

接下来, 将此 CuInS_2 前驱体溶液滴加至 $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$ 二元异质结薄膜上, 并以 1300 rpm 的转速旋转涂覆 60 s, 形成一层 CuInS_2 反应前驱物薄膜。用无水乙醇擦拭净电极位置上涂覆的 CuInS_2 反应前驱物薄膜后放在 120 $^\circ\text{C}$, N_2 气保护下的常温热台上并保持 5 min 预退火以促进溶剂充分挥发, 随后, 立即将电池基片转移至 270 $^\circ\text{C}$ 的石墨加热台上, 并进行 10 min 的热退火处理。此处理过程被称为一个旋涂-热退火过程 (RSCA)。而 CuInS_2 薄膜的最终厚度则是通过循环旋涂-热退火过程次数 (n) 来控制。

4.2.5 空穴传输层的制备方法

在 $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 上沉积 Spiro-OMeTAD 薄膜具体步骤如下: 首先, 将 73 mg Spiro-OMeTAD、29 μL 4-叔丁基吡啶以及 19 μL 浓度为 520 mg/mL 的 LiTFSI 乙腈溶液, 逐步加入 1 mL 氯苯中。随后, 在避光条件下进行超声处理, 持续 30 min, 直至获得透明的 Spiro-OMeTAD 分子型前驱体溶液。

将 Spiro-OMeTAD 分子型前驱体溶液滴加到 $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 三元异质结薄

膜上并旋涂 (3000 rpm, 30s) 成膜, 得到 CuInS_2 反应前驱物薄膜, 用四氢呋喃擦拭净电极位置上涂覆的 Spiro-OMeTAD 反应前驱物薄膜后, 在空气中于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温热台上退火 10 min, 得到 Spiro-OMeTAD 薄膜。

4.2.6 薄膜太阳能电池组装

最后, 使用 ZHD-300 高真空电阻蒸发镀膜仪在 Spiro-OMeTAD 薄膜上蒸镀厚度为 130 nm 的 Ag 电极, 电极的位置位于 FTO 层正上方, 并使用高精度的金属掩膜版覆盖电池的活性区, 最终获得的电池的有效面积为 9 mm^2 。

4.3 结果与讨论

4.3.1 TiO_2 层的影响

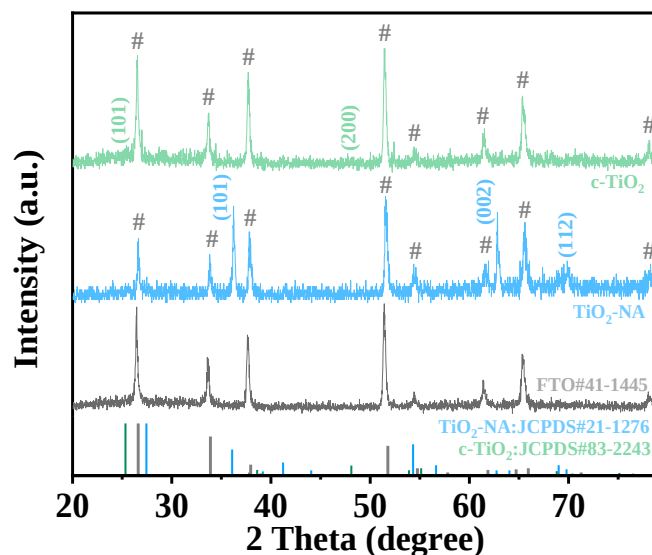


图 4-1 FTO、 c-TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 的 XRD 谱图

Fig. 4-1 XRD patterns of FTO、 c-TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-NA}$

图 4-1 是在 FTO 基底上制备的 c-TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 薄膜样品的 XRD 图, 从图中可以看出 FTO 对应金红石型的 SnO_2 (JCPDS card No.41-1445), 用 FTO 的表征数据作为参比对照。可以看出制备的 c-TiO_2 薄膜在 $2\theta = 25.40^\circ$ 和 48.02° 处出现了衍射峰, 对应锐钛矿 TiO_2 (JCPDS card No.83-2243) 的 (101) 面和 (200) 面。制备的 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 薄膜在 $2\theta = 36.20^\circ$ 、 62.85° 和 69.80° 处出现了显著的衍射峰, 对应金红石 TiO_2 (JCPDS card No.21-1276) 的 (101) 面、(002) 面和 (112) 面, 并且可以看出 TiO_2 阵列在 FTO 衬底上呈 (101) 取向生长, 阵列的形成无法为 In_2S_3 的取向外延生长提供平台, 而是倾向于基于分子间作用力的自组装。

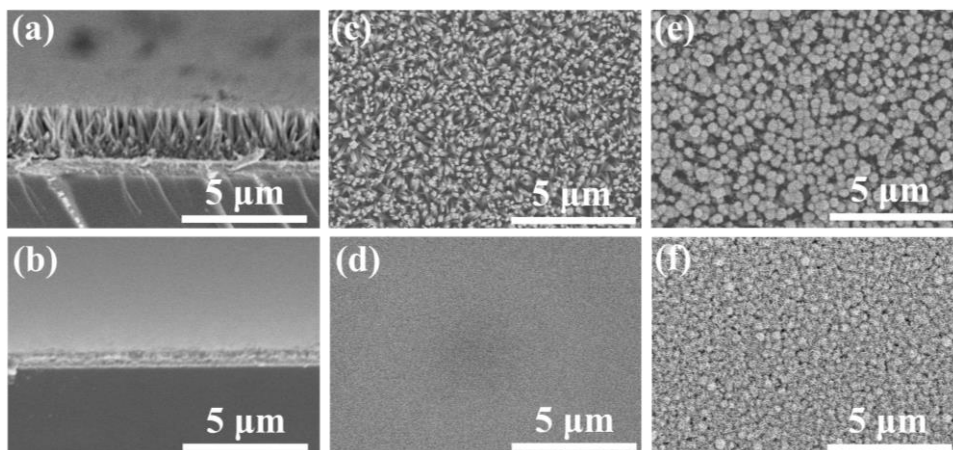


图 4-2 TiO_2 阵列和 TiO_2 致密膜层的截面 (a, b) 和表面 (c, d) 图像及表面生长的 In_2S_3 层 (e, f) 的 SEM 图像

Fig. 4-2 The cross-sectional (a, b) and surface (c, d) SEM image of $\text{TiO}_2\text{-NA}$, c-TiO_2 and In_2S_3 layer (e, f)

对制备的不同 TiO_2 薄膜样品的形貌用 SEM 进行表征, 结果如图 4-2 所示。从图中可以看出, 制备的 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 厚度约为 $1.9\ \mu\text{m}$, 由 $150\text{-}200\ \text{nm}$ 粗的纳米棒垂直取向生长, 均匀排列在 FTO 表面, 制备的 c-TiO_2 厚度约 $120\ \text{nm}$, 由 $20\text{-}30\ \text{nm}$ 大小的 TiO_2 纳米颗粒密集堆积组成, 薄膜表面十分平整。而 TiO_2 层基底对 In_2S_3 层的生长具有深远的影响, 由图 4-2 (e) 可以看出表面不平整的 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 无法使其表面的 In_2S_3 聚集生长, In_2S_3 形成了由纳米片自组装而成的独立小球, 约 $400\text{-}500\ \text{nm}$ 大小。而表面平整的 c-TiO_2 为 In_2S_3 聚集生长提供了有利的外部环境, In_2S_3 形成了纳米片阵列。

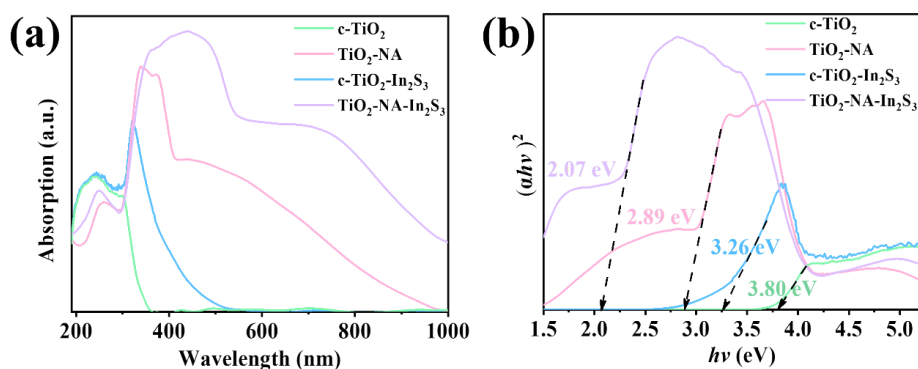


图 4-3 c-TiO_2 、 $\text{c-TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$ 的紫外-可见吸收光谱 (a) 和 Tauc 图 (b)

Fig. 4-3 The UV-Vis (a) and Tauc (b) spectra of c-TiO_2 、 $\text{c-TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ and $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$

将 c-TiO₂、c-TiO₂/In₂S₃、TiO₂-NA 和 TiO₂-NA/In₂S₃ 薄膜进行 UV-Vis 测试，如图 4-3 可以发现 c-TiO₂ 的吸收带边在 380 nm 左右，c-TiO₂/In₂S₃ 薄膜样品则展示出更宽的吸收范围，吸收带边在 550 nm 左右。在 300-550 nm 波长段多出的吸收肩峰是由于 In₂S₃ 薄膜参与吸收造成的。TiO₂-NA 的主要吸收带边在 410 nm 左右，TiO₂-NA/In₂S₃ 薄膜样品也拓宽了 TiO₂-NA 的吸收范围，并且吸收明显增强。值得注意的是在 TiO₂-NA/In₂S₃ 上，TiO₂-NA 吸收峰发生了明显的红移，最大红移至 550 nm，这表明 In₂S₃ 与 TiO₂ 之间存在强烈的相互作用导致电子在二者之间发生移动。这可能是由于金红石相 TiO₂ 表面的 (110) 面存在着氧空位而形成了缺陷^[178]，而氧原子和硫原子具有相似的化学性质，使得 In₂S₃ 上的硫原子可以占据 TiO₂ 表面的氧空位。利用 Tauc's plots 法^[179] 计算了样品的禁带宽度。通过计算得到 c-TiO₂、c-TiO₂/In₂S₃、TiO₂-NA 和 TiO₂-NA/In₂S₃ 带隙为 3.80 eV、3.26 eV、2.89 eV、2.07 eV。复合后 TiO₂/In₂S₃ 异质结薄膜的带隙都变的更窄，使得二元异质结薄膜对光的吸收范围和强度进一步提升，而 TiO₂-NA/In₂S₃ 显示其对太阳光吸收具有更优异的利用。

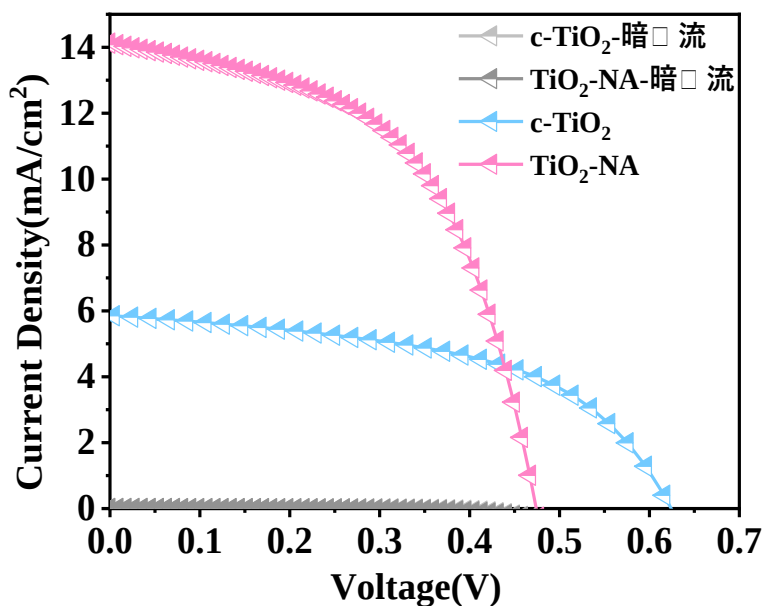


图 4-4 不同光吸收层电池器件的 J - V 曲线

Fig. 4-4 J - V curves of solar cells with different TiO₂ layers

图 4-4 由 c-TiO₂ 和 TiO₂-NA 作为电子传输层组装的 TiO₂/In₂S₃/CuInS₂/Spiro-MeOTAD/Ag 薄膜异质结太阳电池在 AM 1.5 测试条件下的 J - V 曲线，电池的输参数汇总在表 4-3 中。可以看出，基于 c-TiO₂ 的薄膜异质结太阳电池效率仅为 1.91%。相比之下，当使用 TiO₂-NA 作为体异质结的电子传输层时，电池的

压一定程度下降,然而电流则显著提升, $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 能够促进光电流的产生,这意味着更好的导电性。最终电池效率上升到 3.58%,显示出更好的光伏性能。对应的电压,电流和填充因子分别为 0.47 V, 14.10 mA/cm^2 和 53.83%。基于 c-TiO_2 的太阳能电池,载流子传输通道只是在二维平面上(图 4-2 f),这导致远离界面的载流子需要经过相对较长的扩散路径才能到达界面,使得载流子在扩散过程中容易受到陷阱捕获和非辐射重组等外部因素的影响,导致部分能量消耗。不同的是, $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 为载流子传输提供了一个稳定的三维界面。载流子可以有效地扩散到界面进行电荷分离,从而提高了内部电荷转移效率,减少了能量损失^[180]。

表 4-3 不同 TiO_2 电池器件性能参数

Table 4-3 Device performance with different light-harvesting layers

Name	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
c- TiO_2	5.84	0.62	52.36	1.91
$\text{TiO}_2\text{-NA}$	14.10	0.47	53.83	3.58

4.3.2 In_2S_3 层的影响

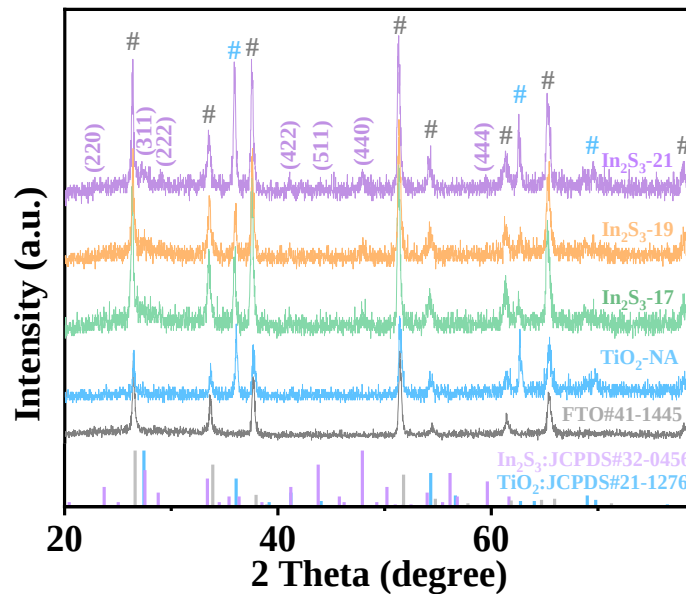


图 4-5 FTO、 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 和不同反应时间 In_2S_3 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 4-5 XRD patterns of FTO、 $\text{TiO}_2\text{-NR}$ and In_2S_3 thin films with different reaction time

图 4-5 是在 FTO/ $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 基底上基于不同反应时间 (17-21 min) 制备的 In_2S_3 薄膜样品的 XRD 图,从图中可以看出除了 FTO/ $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 基底的峰以外不同反应时间制备的 In_2S_3 薄膜都在 $2\theta = 23.73^\circ$ 、 27.51° 、 28.90° 、 41.20° 、 43.89° 、

47.88°、59.53° 处出现了衍射峰，对应四方 In_2S_3 (JCPDF No.32-0456) 的 (220) 面、(311) 面、(222) 面、(422) 面、(511) 面、(440) 面和 (444) 面。随着微波时间的增加， In_2S_3 的衍射峰逐渐增强，表明更长的微波沉积时间可以在 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 上沉积更多量的 In_2S_3 纳米球。

对在 FTO/ $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 基底上制备的不同 In_2S_3 薄膜样品的形貌用 SEM 进行表征，结果如图 4-6 所示。从图中可以看出，表面不平整的 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 无法使其表面的 In_2S_3 聚集生长， In_2S_3 形成了由纳米片自组装而成的独立小球，约 400-500 nm 大小，铺在 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 表面， In_2S_3 薄膜的厚度由小球的直径和堆积情况决定。微波反应 17 min 时， In_2S_3 小球排列十分疏松未能铺满整个 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 平台，反应 19 min 时， In_2S_3 小球已经能够密集排布整个 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 平面，反应 21 min 时， In_2S_3 小球已经开始在 In_2S_3 平台上进一步堆积，使得 In_2S_3 薄膜的厚度进一步增加（图 4-6 f）。

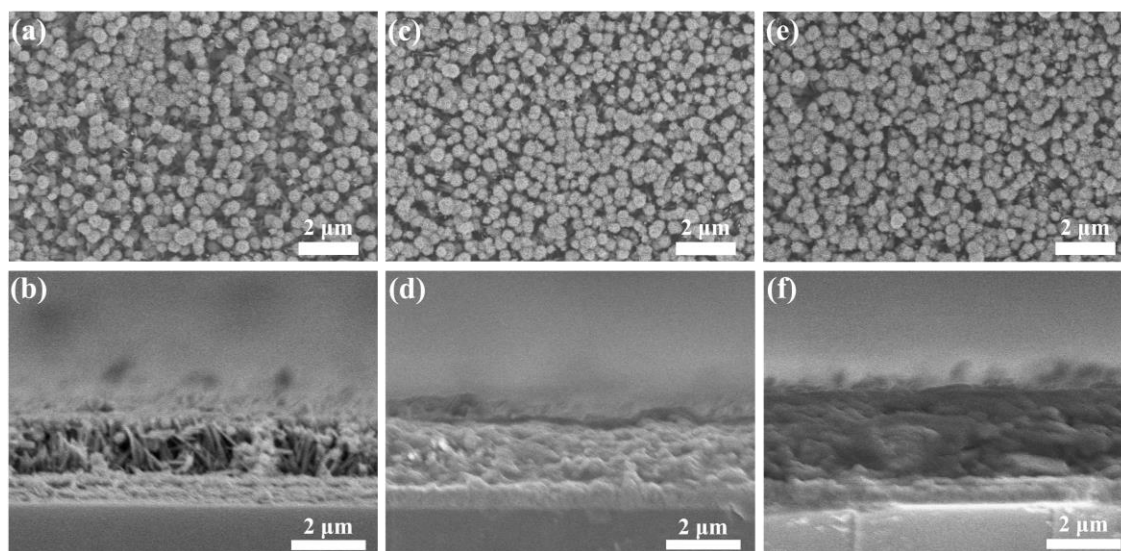


图 4-6 不同反应时间的 $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜表面和截面的 SEM 图像 (a, b) 17 min (c, d) 19 min (e, f) 21 min

Fig. 4-6 The surface and cross-sectional SEM image of $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$ thin films with different reaction time (a, b) 17 min (c, d) 19 min (e, f) 21 min

对 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 和不同反应时间 (17-21 min) 制备 $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜进行 UV-Vis 测试，如图 4-7 可以发现 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 的主要吸收带边在 410 nm 左右，不同微波沉积的 In_2S_3 薄膜都拓宽了 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 的吸收范围，而由于 In_2S_3 与 TiO_2 之间存在的强烈相互作用使得 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 吸收峰发生了明显的红移。 In_2S_3 的峰主要发生

在近紫外波长段, 并且随着 In_2S_3 微波沉积时间的增加增加光吸收吸收强度逐渐增加, 这说明随着反应时间的增加更多的 In_2S_3 纳米球沉积到 $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-NA}$ 表面。利用 Tauc's plots 法^[179]计算了样品的禁带宽度。通过计算得到 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$ 带隙为 2.89 eV 和 2.07 eV。复合后 $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ 异质结薄膜的带隙都变的更窄, 使得二元异质结薄膜对光的吸收范围和强度进一步提升。

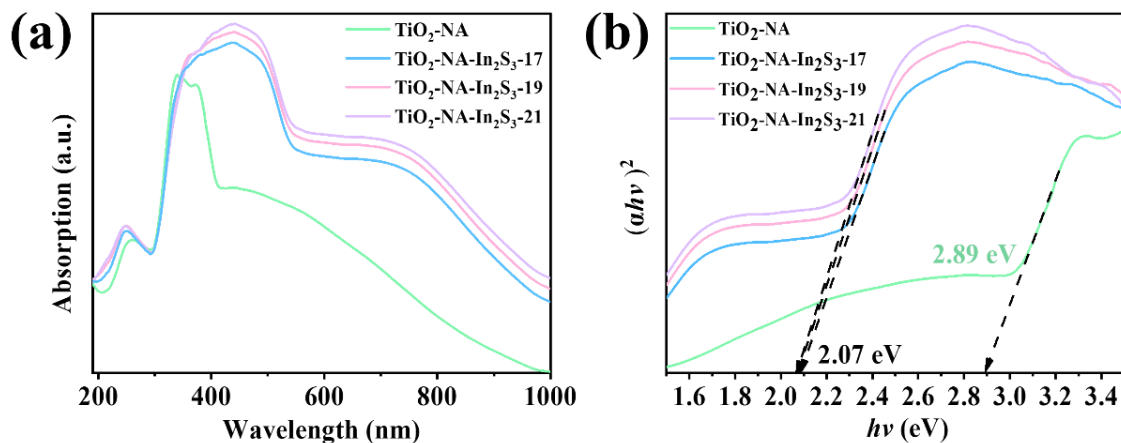
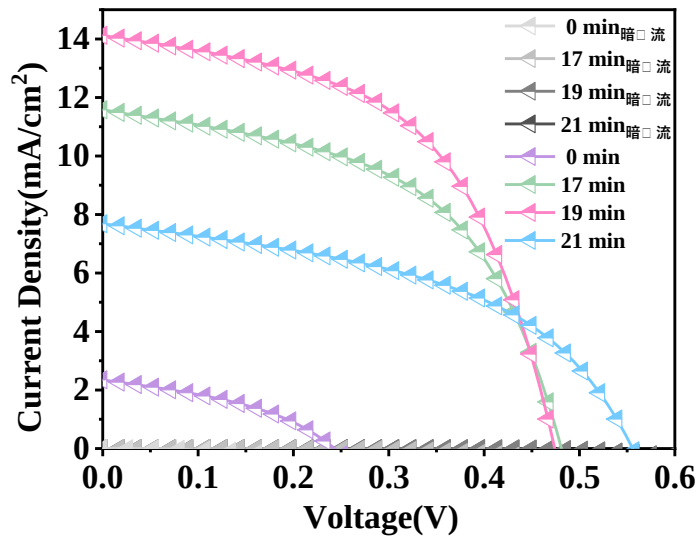


图 4-7 $\text{TiO}_2\text{-NR}$ 和不同反应时间 In_2S_3 薄膜的紫外-可见吸收光谱 (a) 和 Tauc 图 (b)

Fig. 4-7 The UV-Vis (a) and Tauc (b) spectra of $\text{TiO}_2\text{-NR}$ and In_2S_3 thin films with different reaction time

将不同的微波辐照反应沉积的 In_2S_3 薄膜组装成 $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Ag}$ 太阳电池, 电池的 J - V 曲线如图 4-8, 具体性能参数详见表 4-4。从表中数据可以发现, 不沉积 In_2S_3 的器件表现出最低的短路电流密度 ($J_{\text{sc}} = 2.23 \text{ mA}/\text{cm}^2$)、开路电压 ($V_{\text{oc}} = 0.25 \text{ V}$)和填充因子 ($\text{FF} = 38.69\%$), 光伏转化效率只有 0.22%, 相反, 使用 In_2S_3 薄膜作为缓冲层极大的提升了 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 薄膜太阳电池的光伏转化性能。随着 In_2S_3 微波沉积时间从 17 min 增加到 19 min, 薄膜致密性增加, 电池的短路电流密度获得了一定的提升。但随着微波时间继续增大时, 较厚的 In_2S_3 薄膜导致了器件性能的下降, 这是由于 In_2S_3 是一种高电阻 n 型半导体, 制备的 In_2S_3 薄膜的电阻率可高达 10^3 至 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ^[181], 因此, 短路电流密度 (J_{sc}) 的降低可归因于 In_2S_3 厚度的增加导致器件串联电阻的增加。还应注意的是, 随着 In_2S_3 厚度的增加, 薄膜的吸光度也会增加。因此, 较厚的 In_2S_3 也限制了入射光到达光活性层。这表明微波 19 min 制备的 In_2S_3 缓冲层具有最适合的排列致密性和厚度, 组装的薄膜太阳电池具有最优异的光伏转化效率。

图 4-8 不同 In_2S_3 层辐照时间的电池器件的 J - V 曲线Figure 4-8 J - V curves of solar cell prepared with different irradiation time of In_2S_3 layers表 4-4 不同 In_2S_3 层辐照时间的薄膜电池性能参数Table 4-4 Device performance of thin film solar cells with different irradiation time of In_2S_3 layers

Reaction time (min)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
0 min	2.23	0.25	38.69	0.22
17 min	11.56	0.48	52.53	2.92
19 min	14.10	0.47	53.83	3.58
21 min	7.67	0.55	47.98	2.03

4.3.3 CuInS_2 层的影响

对在 $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$ 基底上制备的不同旋涂-热退火次数的 CuInS_2 薄膜样品进行 XRD 表征,结果如图 4-9 所示,从图中可以看出除了 $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$ 基底的峰以外不同反应时间制备的 CuInS_2 薄膜都在 $2\theta = 27.73^\circ$ 和 46.16° 处出现了衍射峰,对应黄铜矿相 CuInS_2 (JCPDF No.32-0339) 的 (112) 面和 (204) 面。当只旋涂-热退火一次 CuInS_2 时我们还能够在其 XRD 图谱上观察到尖锐的来自于 In_2S_3 (440) 晶面的峰,这是由于 CuInS_2 的填充度不高使得部分 In_2S_3 暴露在薄膜表面,并且随着热退火的进行其结晶度进一步增加,这与 SEM (图 4-11 b) 的结果相吻合,随着旋涂-热退火次数的增加, In_2S_3 (440) 晶面的峰逐渐下降,这是因为 CuInS_2 完全包覆住了 In_2S_3 颗粒,形成了完整的核壳结构。

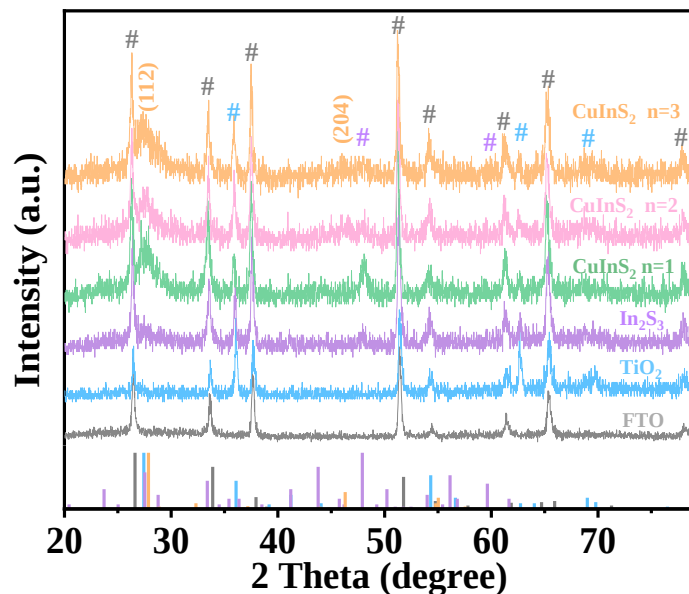


图 4-9 FTO、TiO₂-NA、In₂S₃-19 min 和不同 RSCA 次数 CuInS₂ 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 4-9 XRD patterns of FTO、TiO₂-NR、In₂S₃-19 and different RSCA of CuInS₂ thin films

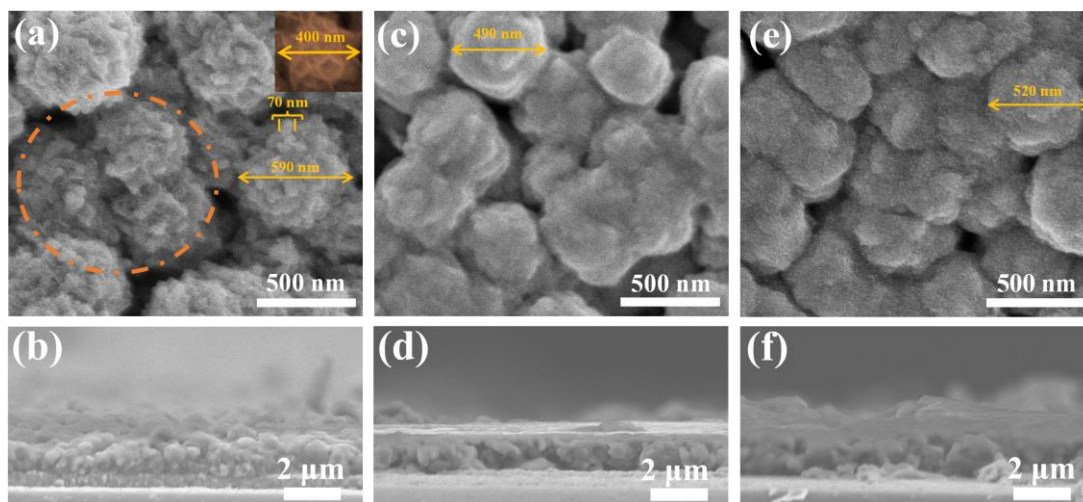


图 4-10 不同 RSCA 次数 CuInS₂ 的 TiO₂-NA/In₂S₃/CuInS₂ 薄膜表面和截面的 SEM 图像 (a, b) n=1 (c, d) n=2 (e, f) n=3

Fig. 4-10 The surface and cross-sectional SEM image of TiO₂-NA/In₂S₃/CuInS₂ thin films with different RSCA of CuInS₂ (a, b) n=1 (c, d) n=2 (e, f) n=3

用 SEM 对在 FTO/TiO₂-NA/In₂S₃ 基底上制备的不同旋涂-热退火次数的 CuInS₂ 薄膜样品形貌进行表征, 其结果如图 4-10 所示。从 CuInS₂ 薄膜的沉积过程可以看出 CuInS₂ 颗粒是依附于 In₂S₃ 纳米颗粒并在其表面原位生长直至完全包裹形成核壳结构 (图 4-10 a, c, e)。具体情况如图 4-10 所示, (图 4-10 a), In₂S₃ 纳米球的直径约为 400 nm (图 4-10 a 插图), 当旋涂-热退火第一层 CuInS₂ 前驱液

时约 70 nm 大小的 CuInS_2 颗粒包覆在 In_2S_3 表面, 还能观察到裸露的 In_2S_3 分级结构 (图 4-10 a), 此时 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 异质结的直径为 590 nm。随着旋涂-热退火次数的增加, CuInS_2 完全包裹 In_2S_3 形成核壳结构并进一步的向 In_2S_3 内部孔隙处填充, 此时 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 异质结的直径为 490 nm, 减小的直径是 CuInS_2 向内填充的有力证据 (图 4-10 c), CuInS_2 薄膜的填充使得整个薄膜变得致密且平整 (图 4-10 d), 随着旋涂-热退火次数的进一步增加, $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 异质结的直径开始增涨为 520 nm (图 4-10 e), 使得 CuInS_2 薄膜的厚度进一步增加 (图 4-10 f)。

对 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$ 和不同 RSCA 次数 CuInS_2 薄膜进行 UV-Vis 测试, 如图 4-11 (a) 可以发现 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 的主要吸收带边在 410 nm 左右, In_2S_3 的峰主要发生在近紫外波长段, In_2S_3 的沉积扩宽了 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 的吸收范围, CuInS_2 薄膜的生长进一步的扩宽了 $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$ 的吸收范围, 三元异质结 $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 在整个 200-1000 nm 波长范围都具有较强的吸收, 吸收从紫外逐渐减弱一直延伸到近红外波长, 其中除了 $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$ 在 200-500 nm 的部分吸收贡献, 其余均来自于 CuInS_2 薄膜的吸收作用。随着 CuInS_2 膜厚的增加光吸收强度也有所增加, 这是由于 CuInS_2 纳米颗粒的进一步沉积。利用 Tauc's plots 法^[179]计算了样品的禁带宽度。通过计算得到 CuInS_2 薄膜的直接带隙平均为 1.57 eV (图 4-11 b)^[120,182]。 CuInS_2 的窄带隙使其成为优异的光吸收层材料, 为光生激子的产生提供了有利条件。

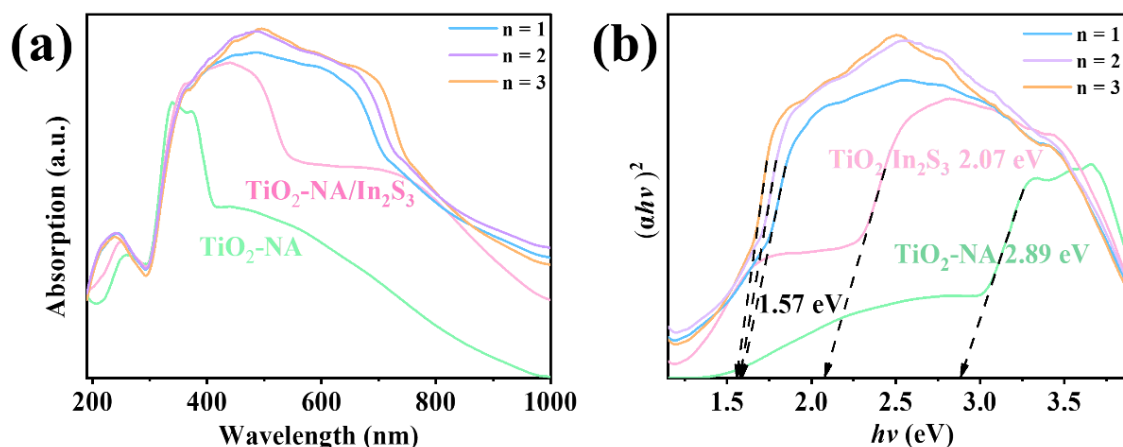


图 4-11 $\text{TiO}_2\text{-NA}$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3\text{-19 min}$ 和不同 RSCA 次数 CuInS_2 薄膜的紫外-可见吸收光谱

(a) 和 Tauc 图 (b)

Fig. 4-11 The UV-Vis (a) and Tauc (b) spectra of $\text{TiO}_2\text{-NR}$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3\text{-19}$ and different RSCA of CuInS_2 thin films

将不同 RSCA 次数的 CuInS_2 薄膜组装成 $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Ag}$ 体异质结薄膜太阳电池，电池的 $J-V$ 曲线如图 4-12 所示。从表 4-5 中数据可以发现，不沉积 CuInS_2 的器件表现出最低的短路电流密度 ($J_{\text{sc}} = 0.087$)、开路电压 ($V_{\text{oc}} = 0.17$) 和填充因子 ($\text{FF} = 39.22\%$)，光伏转化效率只有 0.0058%，使用 CuInS_2 薄膜作为光吸收层极大的提升了 $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜太阳电池的光伏转化性能。当旋涂-热退火一层 CuInS_2 时， CuInS_2 颗粒只是附着在 In_2S_3 纳米分级结构的表面，相对的接触面积十分有限，没有为光生载流子的传输提供足够的路径。随着，旋涂-热退火层数的增加， CuInS_2 向 In_2S_3 内部填充，形成核壳结构，二者的紧密结合，为有效电荷分离以及光生载流子的提取提供了更大的异质界面面积，器件的短路电流密度得到了显著的提升。这种核壳结构的体型异质结电池克服了平面结构的固有缺陷，避免了过长的传输路径所造成的载流子输运损失。但随着旋涂-热退火次数继续增大，电池性能却明显下降，这主要是因为 CuInS_2 薄膜厚度增加以及 CuInS_2 向 In_2S_3 内核的侵入，使得 In_2S_3 无法作为缓冲层有效的将光生载流子传递到电子传输层，在此过程中， $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 颗粒的聚集也容易形成电子空穴对复合的中心。 CuInS_2 厚度的增加提高了光吸收的能力，虽然能够产生更多的光生载流子，但是产生的光生载流子不能够效转化为电流。在本实验中旋涂-热退火两层 CuInS_2 薄膜时， CuInS_2 吸收层能够平衡对太阳光的有效利用和对光生载流子的导出，其 PCE 为 3.58%。

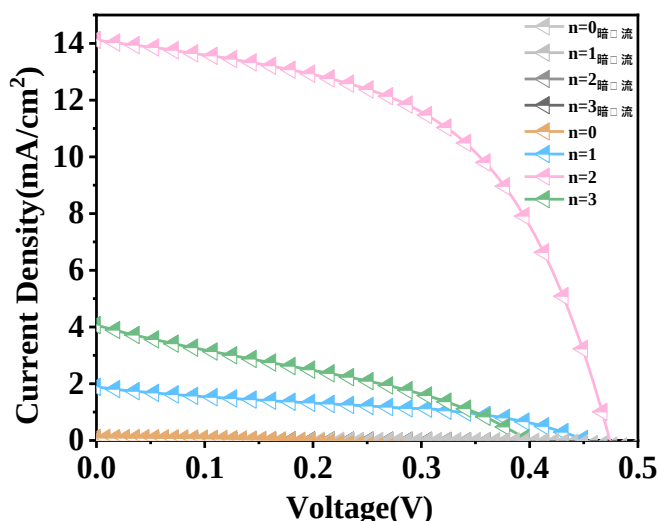


图 4-12 不同 CuInS_2 层厚度的电池器件的 $J-V$ 曲线

Figure 4-12 $J-V$ curves of cell devices prepared with different CuInS_2 layer thicknesses

表 4-5 不同不同 CuInS₂ 层厚度的薄膜电池性能参数Table 4-5 Device performance of thin film cells with different different CuInS₂ layer thicknesses

Reaction time (min)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
n=0	0.087	0.17	39.22	0.0058
n=1	1.87	0.45	40.40	0.34
n=2	14.10	0.47	53.83	3.58
n=3	4.03	0.40	32.57	0.53

4.3.4 CuInS₂ 电池电荷传输机理

利用入射光子-光电流转换效率 (IPCE) 测试可以研究制备的太阳电池中光电流的产生机制^[106]。图 4-13 是基于 CuInS₂ 体型异质结电池的 IPCE 测试结果。CuInS₂ 吸光层制备的太阳电池的响应波长范围从 300-1000 nm, 均展现出了非常宽的光谱响应, 这与 TiO₂-NA/In₂S₃/CuInS₂ 薄膜的紫外-可见光吸收光谱的结果是一致的 (图 4-11 a), 300-450 nm 的 IPCE 高响应主要是由 TiO₂-NA 层和 In₂S₃ 层共同贡献的。450 nm-1000 nm 主要的光吸收来源于 CuInS₂ 层^[183], 说明整个 CuInS₂ 吸收层都可以受到光激发并产生载流子, 并且 450 nm 以下波长的入射光也能够被 TiO₂-NA/In₂S₃ 二元异质结薄膜吸收并分离, 正是 TiO₂-NA、In₂S₃、CuInS₂ 三者的共同作用, 拓宽了薄膜太阳电池对太阳光谱的完整利用, 增加了光电流。

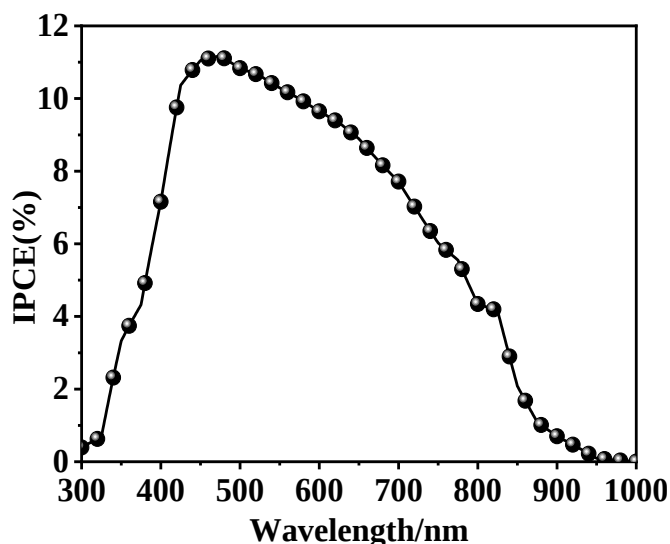
图 4-13 TiO₂-NA/In₂S₃/CuInS₂/Spiro-OMeTAD/Ag 太阳电池入射光子-光电流转换效率图谱Fig. 4-13 IPCE spectra of TiO₂-NA/In₂S₃/CuInS₂/Spiro-OMeTAD/Ag solar cells

图 4-14 是 FTO/TiO₂-NA/In₂S₃/CuInS₂/Spiro-OMeTAD/Ag 太阳电池中各半导体材料的真空能级及 e⁻和 h⁺在太阳光照射下传输的方向与过程。电池中 TiO₂ 纳

米棒阵列, In_2S_3 纳米球阵列, CuInS_2 和 Spiro-OMeTAD 共同构成了能级排布像阶梯一样的 Type-II 型异质结, 这有利于光生载流子的传输和收集。在 CuInS_2 薄膜上产生的光生 e^- 将会经过 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 界面注入到 In_2S_3 纳米球阵列, 同时电荷也会从 In_2S_3 纳米球阵列经过 $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3$ 界面注入到 TiO_2 阵列再传输到 FTO, 空穴向 Spiro-OMeTAD 层迁移扩散, 由 Ag 电极收集, 从而实现光生电子空穴有效分离。在上述注入过程中电子和空穴会发生复合, 光生载流子在进行空间分离和有效的收集对于光伏过程是十分重要的。在光生电子传输收集的过程中, 往往会发生 CuInS_2 薄膜中的体相电荷复合以及在异质结界面的界面电荷复合, 因此往往需要降低薄膜厚度以确保有效的载流子传输和收集, 为了实现充分的光子收集, 同时避免严重的载流子输运损失, 构筑三维体相异质结结构将是一种有效的策略。体相异质结能够降低载流子传输距离以减少电荷复合, 并为有效电荷分离提供更大的异质结界面面积。事实上, 异质结结构已经被广泛应用于各种光电子器件, 表现出构建高性能太阳能电池的巨大潜力。同时, 有研究表明, 在电子传输层 (ETL)/吸收层界面处设计梯度级联能级能够增强载流子提取、减少电荷复合。受这一概念启发, 我们基于富有前景的体相异质结结构, 并利用级联能级合理调控器件中载流子的输运过程, 以期进一步提升铜基硫属薄膜太阳能电池性能。

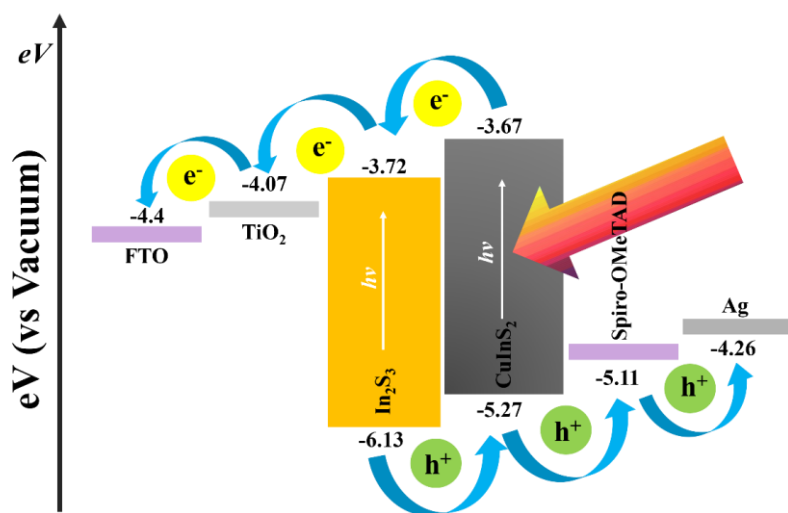


图 4-14 FTO/ $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ 的太阳电池能级示意图

Fig. 4-14 Schematic diagram of FTO/ $\text{TiO}_2\text{-NA}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ solar cells energy level

4.4 本章小结

分别利用溶剂热法和前驱体溶液法制备了 TiO_2 纳米棒阵列和 TiO_2 致密膜,接着利用微波溶液法在 TiO_2 阵列上外延生长了由 In_2S_3 纳米片而自组装形成的纳米球阵列,进一步利用溶胶-凝胶法原位沉积 CuInS_2 形成 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 核-壳结构,组装了 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ 体异质结薄膜太阳能电池,讨论了不同 TiO_2 基底、 In_2S_3 沉积时间和 CuInS_2 厚度对薄膜太阳能电池结构和光伏转化效率的影响,主要结论如下:

(1) 电子传输层讨论了不同 TiO_2 基底的影响,利用前驱体溶液法和溶剂热法分别制备了平面结构的锐钛矿 TiO_2 致密膜和 3D 结构的金红石 TiO_2 纳米棒阵列,结果显示 In_2S_3 的生长会受到 TiO_2 基底的影响,表面平整的 c- TiO_2 为 In_2S_3 的外延取向生长提供了有利的外部环境, In_2S_3 形成了纳米片阵列。表面不平整的 TiO_2 -NA 无法使 In_2S_3 聚集生长,形成了纳米片自组装形成的纳米球阵列,与 c- TiO_2 相比 TiO_2 -NA 具有更强的光吸收能力, J_{sc} 提升了约 2.5 倍。这源于 TiO_2 -NA 为载流子的传输提供了稳定的界面,提高了电荷转移效率,减少了能量损失。

(2) 缓冲层讨论了不同 In_2S_3 沉积时间的影响,利用微波溶液法在 TiO_2 阵列上均相合成了由四方 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 纳米片自组装形成的纳米球阵列,随着沉积时间的增加 In_2S_3 的衍射峰和光吸收能力逐渐增强。 In_2S_3 薄膜的厚度由小球的直径和堆积情况决定,通过改变微波辐照时间,可以有效地控制 In_2S_3 层的厚度,使用 In_2S_3 薄膜作为缓冲层极大的提升了 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 薄膜太阳能电池的光伏转化性能。这源于基于梯度级联能级的设计能够增强载流子提取、减少电荷复合。

(3) 光吸收层讨论了 CuInS_2 厚度的影响,建利用溶胶-凝胶法原位沉积 CuInS_2 形成 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 核-壳结构,随着 CuInS_2 厚度的增加 In_2S_3 的衍射峰逐渐减弱, CuInS_2 的峰逐渐增强,光吸收能力也随着厚度逐渐增强。组装的 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ 体异质结薄膜太阳能电池在 300-1000 nm 波长范围都有较强的光谱响应,最大光电转换效率达到了 3.58%。这源于 CuInS_2 和 In_2S_3 二者的紧密结合,为有效电荷分离以及光生载流子的提取提供了更大的异质结界面面积。

第五章 结论与展望

5.1 结论

本文开展了基于 CuInS_2 的复合材料的制备及光催化、光电转化性能研究。首先为了提高 CuInS_2 的光催化性能,以 3-巯基丙酸对 TiO_2 进行表面改性的基础上制备 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结,并对其进行了光催化降解性能研究。进一步地,为提高异质结粉末光催化剂的可持续使用性能,利用海藻酸钠和聚乙烯吡咯烷酮组成的半互穿交联网络气凝胶为基底材料,并同步造孔对 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结进行固定化,探究了其重复降解性。最后,制备了 $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ 异质结作为载流子通道和接口,组装了 $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 体型异质结太阳电池,系统研究了材料结构与电池光伏转化性能的相关性。结论如下:

(1) 利用 3-巯基丙酸作为表面修饰剂,基于锐钛矿 TiO_2 表面改性的基础上利用微波法原位合成黄铜矿 CuInS_2 纳米颗粒,获得 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 异质结,在紫外-可见波段都具有良好的光吸收能力,相比于单一材料,其具有更高的电荷分离能力,更大的比表面积以及更正的 Zeta 电位。将该异质结用于降解 RhB,相比于 TiO_2 及 CuInS_2 光降解常数 k 分别提高 16 倍和 260 倍,这源于异质结更大的比表面积增加了活性位点,携带更多的正电荷增加了与 RhB 间的静电吸引,更高的电荷分离有利于载流子由体相转移至界面,其载流子的迁移模式可能遵循 Z-scheme 模式。RhB 的降解途径经历了去乙基化、去苯环和开环等过程,直至分解为小分子。

(2) 选择来源丰富、价格低廉的 SA 作为基质,并采取交联同步发泡构建了多孔互连凝胶对高效光催化剂 $\text{TiO}_2\text{-MPA/CuInS}_2$ 进行固定化,制备了催化剂固定化凝胶球。不同的交联剂 SDS、PVP 和 CTAB 影响了 SA 在预凝胶溶液中的状态,直接影响后续的离子交联和制孔进程。其中,基于氢键作用的 PVP 与 SA 形成了半互穿交联网络,不仅增强了材料的机械性能和热稳定性,而且提高了孔隙率和亲水性。进一步,基于造孔剂与酸的作用构建大孔互连通道有利于提高 RhB 的传质能力,在吸附-催化协同作用下,催化剂固定化凝胶球仅仅用了 20 min

就降解了 99.9% 的罗丹明 B，比固定化前时间缩短了一倍。同时，随着循环次数增加，凝胶球降解性能并未发生衰减，具有良好的重复使用性。

(3) 利用溶剂热法制备了 TiO_2 纳米棒阵列，与 c- TiO_2 相比具有更强的光吸收能力， J_{sc} 提升了约 2.5 倍。这源于 TiO_2 -NA 为载流子的传输提供了稳定的界面，提高了电荷转移效率，减少了能量损失。基于 TiO_2 阵列外延生长了 In_2S_3 纳米片自组装形成的纳米球阵列，随着微波沉积时间的增加 In_2S_3 的衍射峰和光吸收能力逐渐增强，薄膜的厚度由小球的直径和堆积情况决定，使用 In_2S_3 薄膜作为缓冲层极大的提升了 $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$ 薄膜太阳能电池的光伏转化性能。这源于基于梯度级联能级的设计能够增强载流子提取、减少电荷复合。利用溶胶-凝胶法原位沉积 CuInS_2 形成 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 核-壳结构，随着 CuInS_2 厚度的增加 In_2S_3 的衍射峰逐渐减弱， CuInS_2 的峰逐渐增强，光吸收能力也随着厚度逐渐增强。组装的 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ 体异质结薄膜太阳能电池在 300-1000 nm 波长范围都有较强的光谱响应，最大光电转换效率达到了 3.58%。这源于 CuInS_2 和 In_2S_3 二者的紧密结合，为有效电荷分离以及光生载流子的提取提供了更大的异质结界面面积。

5.2 展望

本论文主要围绕 CuInS_2 作为光电材料，综合材料本身存在的优势与缺陷，开展了复合材料光催化、粉末光催化剂的固定化和太阳能电池性能研究，虽然已获得一些良好的研究成果，但是，本论文工作仍存在一些不足之处：

(1) TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结具有良好的光生电子-空穴分离作用，极大提高了单一材料的光催化降解性能，扩大材料的光吸收范围。但是其降解污染物的种类较为单一，而环境污水中的污染物种类往往是多样的，这要求我们深入的了解催化机理，优化材料结构，制备能够应用降解广泛且多样化的污水体系。

(2) TiO_2 -MPA/ CuInS_2 异质结凝胶球具优异的光催化降解性能，和重复使用性能，且能够简单回收，但推广其实际应用，可能还需要设计合适的流动相光催化反应器。

(3) 基于前驱体溶液法制备的 CuInS_2 无机薄膜基于 Cu、In 和 S 的空位和替换使其表面存在大量的缺陷，成为了电子陷阱，这些缺陷的分布受化学计量和

合成工艺的影响，导致了电子-空穴对的非辐射复合。我们选用乙二醇甲醚作为溶剂提高了薄膜的致密性，但是高温退火结晶过程仍然存在大量的硫损失。后续工作可以重点研究 CuInS_2 薄膜中的缺陷行为，通过掺杂或硫（硒）化的方法调节 CuInS_2 薄膜的带隙和结晶性。此外，还需要制备 CuInS_2 体型材料，以获得高的填充度，提高薄膜的均匀性并抑制其针孔缺陷的形成，避免器件发生内部漏电，以提高电池效率。

参考文献

- [1] Qi K, Zhuang C, Zhang M, et al. Sonochemical synthesis of photocatalysts and their applications[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 123: 243-256.
- [2] Wang H, Li X, Zhao X, et al. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(2): 178-214.
- [3] Li X, Yu J, Jaroniec M. Hierarchical photocatalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(9): 2603-2636.
- [4] Lotfi S, Fischer K, Schulze A, et al. Photocatalytic degradation of steroid hormone micropollutants by TiO₂-coated polyethersulfone membranes in a continuous flow-through process[J]. *Nature Nanotechnology*, 2022, 17(4): 417-423.
- [5] Lange T, Reichenberger S, Ristig S, et al. Zinc sulfide for photocatalysis: White angel or black sheep?[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 124: 100865.
- [6] Lee D S, Soni V K, Cho E J. N-O Bond Activation by Energy Transfer Photocatalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(17): 2526-2541.
- [7] Cheng Y Y, Hou H Y, Liu Y, et al. α -Acylation of Alkenes by a Single Photocatalyst[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2022, 61(52): 202208831.
- [8] Guan X, Zong S, Shen S. Homojunction photocatalysts for water splitting[J]. *Nano Research*, 2022, 15(12): 10171-10184.
- [9] Khaki M R D, Shafeeyan M S, Raman A a A, et al. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation-A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 198: 78-94.
- [10] 孙玉伟. (001) 晶面高比例暴露 TiO₂ 和 BiOCl 基光催化剂的制备及降解有机污染物的研究[D]. 吉林大学, 2021.
- [11] Yuan Y, Guo R T, Hong L F, et al. A review of metal oxide-based Z-scheme

- heterojunction photocatalysts: actualities and developments[J]. *Materials Today Energy*, 2021, 21: 100829.
- [12] Wu S, Hu H, Lin Y, et al. Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382(15): 122842.
- [13] Lei C, Xiang Q J, Liao Y L, et al. CdS-Based photocatalysts[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(6): 1362-1391.
- [14] Li H, Zheng C, Wang Z, et al. Hydrazine-induced synthesis of CdS nanorings for the application in photodegradation[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2023, 49(7): 2807-2826.
- [15] Rajabi H R, Khani O, Shamsipur M, et al. High-performance pure and Fe³⁺-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250: 370-378.
- [16] Akyüz D. rGO-TiO₂-CdO-ZnO-Ag photocatalyst for enhancing photocatalytic degradation of methylene blue[J]. *Optical Materials*, 2021, 116: 111090.
- [17] Fouad K, Bassyouni M, Alalm M G, et al. Recent developments in recalcitrant organic pollutants degradation using immobilized photocatalysts[J]. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2021, 127(8): 04724.
- [18] Morselli G, Villa M, Fermi A, et al. Luminescent copper indium sulfide (CIS) quantum dots for bioimaging applications[J]. *Nanoscale Horizons*, 2021, 6(9): 676-695.
- [19] Gusain M, Kumar P, Uma S, et al. Synthesis of zincblende CuInS₂ and Fe-substituted CuInS₂ by the reaction of binary colloids[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 481: 269-275.
- [20] Zhang J, Zheng X, Liang L, et al. Phase-controlled CuInS₂ nanocrystals synthesized by an ambient pressure polyol-based solution process and their photovoltaic application[J]. *Materials Letters*, 2015, 160: 96-100.
- [21] 门秋月. CuInS₂ 量子点复合材料的构建及其光降解 2,4-二氯苯酚的研究[D]. 江苏大学, 2020.
- [22] Altaf C T, Sankir N D. Colloidal synthesis of CuInS₂ nanoparticles: Crystal phase

- p>design and thin film fabrication for photoelectrochemical solar cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(34): 18712-18723.
- [23] Yagci Ö, Arat R, Sarier N, et al. Ethanol sensing with pure and boric acid doped electrospun CuInS₂ nanofibers in the presence of relative humidity[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 104: 104651.
- [24] Jung S, Cha J-H, Jung D-Y. Synthesis of oleic acid-capped CuInS₂ nanocrystals from bimetallic hydroxide precursor[J]. Thin Solid Films, 2016, 603: 243-248.
- [25] Wang D, Zheng W, Hao C, et al. General synthesis of I-III-VI₂ ternary semiconductor nanocrystals[J]. Chemical Communications, 2008(22): 2556-2558.
- [26] Liu S, Na W, Pang S, et al. A label-free fluorescence detection strategy for lysozyme assay using CuInS₂ quantum dots[J]. Analyst, 2014, 139(12): 3048-3054.
- [27] Chumha N, Thongtem T, Thongtem S, et al. Effect of different polyol solvents on the synthesis of CuInS₂ nanoparticles by cyclic microwave irradiation[J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2017, 18(12): 871-874.
- [28] Zhang J J, Bifulco A, Amato P, et al. Copper indium sulfide quantum dots in photocatalysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 638: 193-219.
- [29] Esmaeili-Zare M, Behpour M. Influence of deposition parameters on surface morphology and application of CuInS₂ thin films in solar cell and photocatalysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(32): 16169-16182.
- [30] Onwudiwe D C, Oyewo O A, Seheri N H, et al. Synthesis of CuInS₂ nanoparticles and application in the photocatalytic degradation of tetracycline[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology, 2023, 18: 100212.
- [31] Jafarinejad A, Bashiri H, Salavati-Niasari M. Sonochemical synthesis and characterization of CuInS₂ nanostructures using new sulfur precursor and their application as photocatalyst for degradation of organic pollutants under simulated sunlight[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, 15(8): 104007.
- [32] Chumha N, Pudkon W, Chachvalvutikul A, et al. Photocatalytic activity of CuInS₂ nanoparticles synthesized via a simple and rapid microwave heating process[J]. Materials Research Express, 2020, 7(1).
- [33] Haruna A, Abdulkadir I, Idris S O. Photocatalytic activity and doping effects of

- BiFeO₃ nanoparticles in model organic dyes[J]. *Heliyon*, 2020, 6(1): e03237.
- [34] Udayabhanu, Reddy N L, Shankar M V, et al. One-pot synthesis of Cu-TiO₂/CuO nanocomposite: Application to photocatalysis for enhanced H₂ production, dye degradation & detoxification of Cr (VI)[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(13): 7813-7828.
- [35] Mahendran C, Suriyanarayanan N. Effect of zinc doping and temperature on the properties of sprayed CuInS₂ thin films[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2012, 15(5): 522-530.
- [36] Chang Z X, Zhou W H, Qiao Q, et al. CuInS₂ as Photocatalyst for H₂ Evolution: Polyvinylpyrrolidone-Assisted Solvothermal Route to Tuned Microstructures Toward High Performance Photocatalysts[J]. *Science of Advanced Materials*, 2014, 6(12): 2646-2651.
- [37] Liu J, You F, He B, et al. Directing the Architecture of Surface-Clean Cu₂O for CO Electroreduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(27): 12410–12420.
- [38] Vinodgopal K, Kamat P V. Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO₂/TiO₂ Coupled Semiconductor Thin Films[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(3): 841-845.
- [39] 关馨. 卤氧铋系光催化剂的制备及性能研究[D]. 长春理工大学, 2023.
- [40] Stefan M, Leostean C, Toloman D, et al. Spectroscopic and Morpho-Structural Characterization of Copper Indium Disulfide-Zinc Oxide Nanocomposites with Photocatalytic Properties[J]. *Analytical Letters*, 2023, 56(2): 183-199.
- [41] Kaowphong S, Choklap W, Chachvalvutikul A, et al. A novel CuInS₂/m-BiVO₄ p-n heterojunction photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 579: 123639.
- [42] Zhang K, Zhang Y H, Zhang W J. Ultrathin Hexagonal SnS₂ Nanosheets Coupled with Tetragonal CuInS₂ Nanosheets as 2D/2D Heterojunction Photocatalysts Toward High Visible-Light Photocatalytic Activity and Stability[J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(7): 1990-2000.

- [43] Yan Y, Yang M, Shi H, et al. CuInS₂ sensitized TiO₂ for enhanced photodegradation and hydrogen production[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(5): 6093-6101.
- [44] Miyauchi M, Nukui Y, Atarashi D, et al. Selective Growth of n-Type Nanoparticles on p-Type Semiconductors for Z-Scheme Photocatalysis[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(19): 9770-9776.
- [45] Huang H, Xiao K, Zhang T, et al. Rational design on 3D hierarchical bismuth oxyiodides via in situ self-template phase transformation and phase-junction construction for optimizing photocatalysis against diverse contaminants[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, 203: 879-888.
- [46] Huang H, Han X, Li X, et al. Fabrication of Multiple Heterojunctions with Tunable Visible-Light-Active Photocatalytic Reactivity in BiOBr-BiOI Full-Range Composites Based on Microstructure Modulation and Band Structures[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(1): 482-492.
- [47] Mao Y, Wang P, Zhan S. Shedding light on the role of interfacial chemical bond in heterojunction photocatalysis[J]. *Nano Research*, 2022, 15(12): 10158-10170.
- [48] Li S, Zhang L, Zhao W, et al. Designing interfacial chemical bonds towards advanced metal-based energy-storage/conversion materials[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32: 477-496.
- [49] 樊金若. 铋基纳米复合材料光催化剂的固定化与降解有机物研究[D]. 青岛科技大学, 2023.
- [50] Lu J, Wang H, Dong Y, et al. Plasmonic AgX nanoparticles-modified ZnO nanorod arrays and their visible-light-driven photocatalytic activity[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(7): 1113-1125.
- [51] Liu Y, Zhao N, Gao W. Microstructure, growth process and enhanced photocatalytic activity of immobilized hierarchical ZnO nanostructures[J]. *Rsc Advances*, 2013, 3(44): 21666-21674.
- [52] Kim J H, Joshi M K, Lee J, et al. Polydopamine-assisted immobilization of hierarchical zinc oxide nanostructures on electrospun nanofibrous membrane for photocatalysis and antimicrobial activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 513: 566-574.

- [53] She P, Xu K, Yin S, et al. Bioinspired self-standing macroporous Au/ZnO sponges for enhanced photocatalysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 514: 40-48.
- [54] She P, Yin S, He Q, et al. A self-standing macroporous Au/ZnO/reduced graphene oxide foam for recyclable photocatalysis and photocurrent generation[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 246: 35-42.
- [55] Sarwar Z, Ashraf M, Rehman A, et al. Voltage-assisted photocatalytic activity of ZnO nanorods grown on carbon fabric for effluent treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 201: 909-915.
- [56] Ye J, Li X, Hong J, et al. Photocatalytic degradation of phenol over ZnO nanosheets immobilized on montmorillonite[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 39: 17-22.
- [57] Chang C-J, Chao P-Y, Lin K-S. Flower-like BiOBr decorated stainless steel wire-mesh as immobilized photocatalysts for photocatalytic degradation applications[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 492-500.
- [58] Kumar V, Gupta R, Bansal A. Hydrothermal Growth of ZnO Nanorods for Use in Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Acs Applied Nano Materials*, 2021, 4(6): 6212-6222.
- [59] Miranda-Garcia N, Suarez S, Sanchez B, et al. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, 103(3-4): 294-301.
- [60] Srikanth B, Goutham R, Narayan R B, et al. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 200: 60-78.
- [61] Teixeira S, Martins P M, Lanceros-Mendez S, et al. Reusability of photocatalytic TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized in poly(vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 384: 497-504.
- [62] Asgari E, Esrafil A, Jafari A J, et al. The comparison of ZnO/polyaniline nanocomposite under UV and visible radiations for decomposition of

- metronidazole: Degradation rate, mechanism and mineralization[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 128: 65-76.
- [63] Shah A P, Jain S, Mokale V J, et al. High performance visible light photocatalysis of electrospun PAN/ZnO hybrid nanofibers[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 77: 154-163.
- [64] Tissera N D, Wijesena R N, Sandaruwan C S, et al. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticle encapsulated poly(acrylonitrile) nanofibers[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 204: 195-206.
- [65] Rosman N, Salleh W N W, Aziz F, et al. Electrospun Nanofibers Embedding ZnO/Ag₂CO₃/Ag₂O Heterojunction Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity[J]. Catalysts, 2019, 9(7): 9070565.
- [66] Yousef A, Barakat N a M, Al-Deyab S S, et al. Encapsulation of CdO/ZnO NPs in PU electrospun nanofibers as novel strategy for effective immobilization of the photocatalysts[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 401: 8-16.
- [67] Joshi K, Rawat M, Gautam S K, et al. Band gap widening and narrowing in Cu-doped ZnO thin films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 680: 252-258.
- [68] Toe M Z, Le A T, Han S S, et al. Silver nanoparticles coupled ZnO nanorods array prepared using photo-reduction method for localized surface plasmonic effect study[J]. Journal of Crystal Growth, 2020, 547(1): 125806.
- [69] Rosman N, Salleh W N W, Aziz F, et al. Electrospun Nanofibers Embedding ZnO/Ag₂CO₃/Ag₂O Heterojunction Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity[J]. Catalysts, 2019, 9(7): 9070565
- [70] Bai X, Sun C, Liu D, et al. Photocatalytic degradation of deoxynivalenol using graphene/ZnO hybrids in aqueous suspension[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2017, 204: 11-20.
- [71] Xu F, Shen Y, Sun L, et al. Enhanced photocatalytic activity of hierarchical ZnO nanoplate-nanowire architecture as environmentally safe and facilely recyclable photocatalyst[J]. Nanoscale, 2011, 3(12): 5020-5025.
- [72] Li C, Ahmed T, Ma M, et al. A facile approach to ZnO/CdS nanoarrays and their

- photocatalytic and photoelectrochemical properties[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2013, 138: 175-183.
- [73] Pruna A, Wu Z, Zapien J A, et al. Enhanced photocatalytic performance of ZnO nanostructures by electrochemical hybridization with graphene oxide[J]. Applied Surface Science, 2018, 441: 936-944.
- [74] Wang X, Lu H, Liu W, et al. Electrodeposition of flexible stainless steel mesh supported ZnO nanorod arrays with enhanced photocatalytic performance[J]. Ceramics International, 2017, 43(8): 6460-6466.
- [75] Ramirez-Canon A, Medina-Llamas M, Vezzoli M, et al. Multiscale design of ZnO nanostructured photocatalysts[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(9): 6648-6656.
- [76] 韩林毅, 王立平, 李忠. 载体对同晶取代法制备 Cu/ZnO 催化剂结构及催化性能的影响[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2018, 43(01): 40-46.
- [77] Soltani R D C, Rezaee A, Safari M, et al. Photocatalytic degradation of formaldehyde in aqueous solution using ZnO nanoparticles immobilized on glass plates[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 53(6): 1613-1620.
- [78] Krysa J, Novotna P, Kment S, et al. Effect of glass substrate and deposition technique on the properties of sol gel TiO₂ thin films[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2011, 222(1): 81-86.
- [79] Nguyen V H, Quoc Ba T, Xuan Cuong N, et al. Submerged photocatalytic membrane reactor with suspended and immobilized N-doped TiO₂ under visible irradiation for diclofenac removal from wastewater[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 142: 229-237.
- [80] Yadav M, Garg S, Chandra A, et al. Immobilization of green BiOX (X = Cl, Br and I) photocatalysts on ceramic fibers for enhanced photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants and efficient regeneration process[J]. Ceramics International, 2019, 45(14): 17715-17722.
- [81] Koohestani H, Sadrnezhad S K. Photocatalytic Activity of Immobilized Geometries of TiO₂[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015, 24(7): 2757-2763.

- [82] Mojsilovic K, Bozovic N, Stojanovic S, et al. Zeolite-containing photocatalysts immobilized on aluminum support by plasma electrolytic oxidation[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 26: 101307.
- [83] Chang C-J, Lee Z, Wang C-F. Photocatalytic hydrogen production by stainless steel@ZnS core-shell wire mesh photocatalyst from saltwater[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(35): 20754-20763.
- [84] Hsu M-H, Chang C-J. Ag-doped ZnO nanorods coated metal wire meshes as hierarchical photocatalysts with high visible-light driven photoactivity and photostability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278: 444-453.
- [85] Plantard G, Goetz V, Sacco D. TiO₂-coated foams as a medium for solar catalysis[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(2): 231-234.
- [86] Gunes H, Ozbakir Y, Barim S B, et al. A Remarkable Class of Nanocomposites: Aerogel Supported Bimetallic Nanoparticles[J]. *Frontiers in Materials*, 2020, 7: 00018.
- [87] Cheng S, Liu X, Yun S, et al. SiO₂/TiO₂ composite aerogels: Preparation via ambient pressure drying and photocatalytic performance[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(9): 13781-13786.
- [88] Sanli D, Erkey C. Monolithic Composites of Silica Aerogels by Reactive Supercritical Deposition of Hydroxy-Terminated Poly(Dimethylsiloxane)[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(22): 11708-11717.
- [89] Ziegler C, Wolf A, Liu W, et al. Modern Inorganic Aerogels[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, 56(43): 13200-13221.
- [90] Zhan H, Chen J, Zhao H, et al. Biomimetic Difunctional Carbon-Nanotube-Based Aerogels for Efficient Steam Generation[J]. *Acs Applied Nano Materials*, 2020, 3(5): 4690-4698.
- [91] Zhao Q, Chen B. Concurrent enhancement of structure stability and adsorption capacity of freeze-dried graphene oxide aerogels via the removal of oxidation debris nanoparticles on nanosheets[J]. *Environmental Science-Nano*, 2021, 8(4): 1000-1009.
- [92] Zhang Q, Yi G, Fu Z, et al. Vertically Aligned Janus MXene-Based Aerogels for

- Solar Desalination with High Efficiency and Salt Resistance[J]. *Acs Nano*, 2019, 13(11): 13196-13207.
- [93] Gao X, Guo C, Hao J, et al. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 4423-4434.
- [94] Hao D, Shen Q, Liu J, et al. Integration of CdS particles into sodium alginate aerogel with enhanced photocatalytic performance[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 141: 1111-1117.
- [95] He P, Tang X, Chen L, et al. Patterned Carbon Nitride-Based Hybrid Aerogel Membranes via 3D Printing for Broadband Solar Wastewater Remediation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(29): 1801121.
- [96] Ma F, Yuan C-W, Liu J-N, et al. Colorimetric Immunosensor Based on Au@g-C₃N₄-Doped Spongelike 3D Network Cellulose Hydrogels for Detecting α -Fetoprotein[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(22): 19902-19912.
- [97] Sarkar S, Chakraborty S, Bhattacharjee C. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR)[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 121: 263-270.
- [98] Couto S R, Dominguez A, Sanroman A. Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidised bed reactor[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(1): 83-6.
- [99] Benhalima T, Ferfera-Harrar H, Lerari D. Optimization of carboxymethyl cellulose hydrogels beads generated by an anionic surfactant micelle templating for cationic dye uptake: Swelling, sorption and reusability studies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 105: 1025-1042.
- [100] Gadad A P, Patil M B, Naduvanamani S N, et al. Sodium alginate polymeric floating beads for the delivery of cefpodoxime proxetil[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(3): 1921-1926.
- [101] Xiong D, Zhao W, Guo J, et al. Highly efficient and reusable BiOCl photocatalyst modulating by hydrogel immobilization and oxygen vacancies engineering[J].

- Separation and Purification Technology, 2021, 277(15): 119628.
- [102] Chen M, Wu G, Zhang M, et al. A highly efficient nano-graphite electron transport layer for high performance ZnO/Si solar cells[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2018, 2(4): 820-826.
- [103] Huang J, Yang D, Li W, et al. Copassivation of polycrystalline CdTe absorber by CuCl thin films for CdTe solar cells[J]. Applied Surface Science, 2019, 484: 1214-1222.
- [104] Rashwan O, Sutton G, Ji L. Optical modeling of periodic nanostructures in ultra-thin CdTe solar cells with an electron reflector layer[J]. Superlattices and Microstructures, 2021, 149: 106757.
- [105] 朱良欣. 溶液法制备的 Sb_2S_3 基异质结薄膜及其太阳电池研究[D]. 中国科学技术大学, 2023.
- [106] 陈王伟. CuInS_2 基无机异质结薄膜的制备及其太阳电池性能研究[D]. 中国科学技术大学, 2021.
- [107] Vijayan K, Vijayachamundeeswari S P, Sivaperuman K, et al. A review on advancements, challenges, and prospective of copper and non-copper based thin-film solar cells using facile spray pyrolysis technique[J]. Solar Energy, 2022, 234: 81-102.
- [108] 余纳. 铝掺杂的铜锌锡硫硒薄膜太阳电池的制备与研究[D]. 云南师范大学, 2023.
- [109] Lee D, Yong K. Non-vacuum deposition of CIGS absorber films for low-cost thin film solar cells[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013, 30(7): 1347-1358.
- [110] Azimi H, Hou Y, Brabec C J. Towards low-cost, environmentally friendly printed chalcopyrite and kesterite solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(6): 1829-1849.
- [111] Fukamizu S, Kondo T, Oda Y, et al. Surface Morphology and Device Performance of CuInS_2 Solar Cells Prepared by Single-and Two-Step Evaporation Methods[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2011, 50(4): 11-13.
- [112] Kai S, Jo K, Ilka L, et al. Efficient CuInS_2 solar cells from a rapid thermal process

- (RTP)[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 67: 159-166.
- [113] John T T, Mathew M, Kartha C S, et al. CuInS₂/In₂S₃ thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, 89(1): 27-36.
- [114] Dehghani M, Parvazian E, Tehrani N A, et al. A novel low-temperature growth of uniform CuInS₂ thin films and their application in selenization/sulfurization-free CuInS₂ solar cells[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 26: 102050.
- [115] Cheshmekhavar A H, Mahjoub A R, Fakhri H, et al. An all solution-based process for the fabrication of superstrate-type configuration CuInS₂ thin film solar cells[J]. *RSC advances*, 2015, 5(118): 97381-97390.
- [116] Ahn S, Kim C, Yun J H, et al. CuInSe₂ (CIS) Thin Film Solar Cells by Direct Coating and Selenization of Solution Precursors[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(17): 8108-8113.
- [117] Liu W, Mitzi D B, Yuan M, et al. 12% Efficiency CuIn(Se,S)₂ Photovoltaic Device Prepared Using a Hydrazine Solution Process[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 1010-1014.
- [118] Li L, Coates N, Moses D. Solution-Processed Inorganic Solar Cell Based on in Situ Synthesis and Film Deposition of CuInS₂ Nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(1): 22-23.
- [119] Uhl A R, Rajagopal A, Clark J A, et al. Solution-Processed Low-Bandgap CuIn(S,Se)₂ Absorbers for High-Efficiency Single-Junction and Monolithic Chalcopyrite-Perovskite Tandem Solar Cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(27): 1801254.
- [120] Chen W, Qi J, Dong C, et al. Solution-Processed in Situ Growth of CuInS₂ Nanoparticle Films for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells with a Dual Nature of Charge Generation[J]. *Acs Applied Energy Materials*, 2019, 2(7): 5231-5242.
- [121] Zhou Y, Game O S, Pang S, et al. Microstructures of Organometal Trihalide Perovskites for Solar Cells: Their Evolution from Solutions and Characterization[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(23): 4827-

4839.

- [122] Kong R, Kim J-E, Yeo J-S, et al. Optimized Organometal Halide Perovskite Planar Hybrid Solar Cells via Control of Solvent Evaporation Rate[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(46): 26513-26520.
- [123] Hendriks K H, Van Franeker J J, Bruijnaers B J, et al. 2-Methoxyethanol as a new solvent for processing methylammonium lead halide perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(5): 2346-2354.
- [124] Koe W S, Lee J W, Chong W C, et al. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(3): 2522-2565.
- [125] Li F, Dong B. Construction of novel Z-scheme $\text{Cu}_2\text{O}/\text{graphene}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotube arrays composite for enhanced photocatalytic activity[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(17): 16007-16012.
- [126] Li Y, Liu F-T, Chang Y, et al. High efficient photocatalytic activity from nanostructuralized photonic crystal-like p-n coaxial hetero-junction film photocatalyst of $\text{Cu}_3\text{SnS}_4/\text{TiO}_2$ nanotube arrays[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 770-780.
- [127] Drew K, Girishkumar G, Vinodgopal K, et al. Boosting fuel cell performance with a semiconductor photocatalyst: $\text{TiO}_2/\text{Pt-Ru}$ hybrid catalyst for methanol oxidation[J]. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 2005, 109(24): 11851–11857.
- [128] Qi K, Cheng B, Yu J, et al. A review on TiO_2 -based Z-scheme photocatalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(12): 1936-1955.
- [129] Chakrabarti S, Dutta B K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112(3): 269-278.
- [130] Shiraishi Y, Kanazawa S, Sugano Y, et al. Highly Selective Production of Hydrogen Peroxide on Graphitic Carbon Nitride (g- C_3N_4) Photocatalyst Activated by Visible Light[J]. *Acs Catalysis*, 2014, 4(3): 774-780.
- [131] Zhang N, Yang M-Q, Tang Z-R, et al. CdS-graphene nanocomposites as visible light photocatalyst for redox reactions in water: A green route for selective

- p>transformation and environmental remediation[J]. Journal of Catalysis, 2013, 303: 60-69.
- [132] Sayama K, Hayashi H, Arai T, et al. Highly active WO₃ semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxo-tungstic acid for the degradation of various organic compounds[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2010, 94(1-2): 150-157.
- [133] Song C, Wang X, Zhang J, et al. Enhanced performance of direct Z-scheme CuS-WO₃ system towards photocatalytic decomposition of organic pollutants under visible light[J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 788-795.
- [134] Aguilera-Ruiz E, Zambrano-Robledo P, Vazquez-Arenas J, et al. Photoactivity of nanostructured spheres of BiVO₄ synthesized by ultrasonic spray pyrolysis at low temperature[J]. Materials Research Bulletin, 2021, 143: 111447.
- [135] Li D, Wang S, Wang J, et al. Synthesis of CdTe/TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(10): 4283-4286.
- [136] Wang C, Yang K, Wei X, et al. One-pot solvothermal synthesis of carbon dots/Ag nanoparticles/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance[J]. Ceramics International, 2018, 44(18): 22481-22488.
- [137] Saldanha P L, Lesnyak V, Manna L. Large scale syntheses of colloidal nanomaterials[J]. Nano Today, 2017, 12: 46-63.
- [138] Morillo D, Uheida A, Perez G, et al. Arsenate removal with 3-mercaptopropionic acid-coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 438: 227-234.
- [139] He Z, Que W, Chen J, et al. Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts after post-thermal treatment: XPS and FTIR characterization[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013, 74(7): 924-928.
- [140] Shen L, Xing Z, Zou J, et al. Black TiO₂ nanobelts/g-C₃N₄ nanosheets Laminated Heterojunctions with Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 41978.
- [141] Dai F, Zhuang Q, Huang G, et al. Infrared Spectrum Characteristics and

- Quantification of OH Groups in Coal[J]. *Acs Omega*, 2023, 8(19): 17064-17076.
- [142] Javidparvar A A, Naderi R, Ramezanzadeh B. L-cysteine reduced/functionalized graphene oxide application as a smart/control release nanocarrier of sustainable cerium ions for epoxy coating anticorrosion properties improvement[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122135.
- [143] Noh S-I, Park D-W, Shim H-S, et al. Fabrication and Photovoltaic Properties of Heterostructured TiO₂ Nanowires[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 12(7): 6065-6068.
- [144] Xu F, Zhang J, Zhu B, et al. CuInS₂ sensitized TiO₂ hybrid nanofibers for improved photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 230: 194-202.
- [145] Cao H, Deng H, Zhou W, et al. Investigation of microstructural and optical properties of Cu(In, Al)Se₂ thin films with various copper content[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 651: 208-213.
- [146] Yang Y, Que W, Zhang X, et al. Facile synthesis of ZnO/CuInS₂ nanorod arrays for photocatalytic pollutants degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 430-439.
- [147] Chang J, Waclawik E R. Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(45): 23505-23527.
- [148] Wang Q, Huang J, Sun H, et al. Uniform carbon dots@TiO₂ nanotube arrays with full spectrum wavelength light activation for efficient dye degradation and overall water splitting[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(41): 16046-16058.
- [149] Han Jie Huan , Dan Zhen Li , Qiang Lin , et al. Efficient Degradation of Benzene over LaVO₄/TiO₂ Nanocrystalline Heterojunction Photocatalyst under Visible Light Irradiation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43: 4164-4168.
- [150] Wei C, Guo W, Yang J, et al. Facile solvothermal synthesis of 3D flowerlike β -In₂S₃ microspheres and their photocatalytic activity performance[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(92): 50456-50463.
- [151] Zheng C F, Wang Z Y, Li H X, et al. In situ synthesis of In₂S₃ on the aerogel with

- sodium alginate and starch for the photodegradation[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2023, 109: 318–329.
- [152] Li L, Yin X, Sun Y. Facile synthesized low-cost MoS₂/CdS nanodots-on-nanorods heterostructures for highly efficient pollution degradation under visible-light irradiation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 212: 135-141.
- [153] Tahmasebi N, Maleki Z, Farahnak P. Enhanced photocatalytic activities of Bi₂WO₆/BiOCl composite synthesized by one-step hydrothermal method with the assistance of HCl[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 89: 32-40.
- [154] Sarwan B, Pare B, Acharya A D. The effect of oxygen vacancies on the photocatalytic activity of BiOCl nanocrystals prepared by hydrolysis and UV light irradiation[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 25: 89-97.
- [155] Maleki H, Hüsing N. Current status, opportunities and challenges in catalytic and photocatalytic applications of aerogels: Environmental protection aspects[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 530-555.
- [156] Yang J S, Han S Y, Zheng H C, et al. Preparation and application of micro/nanoparticles based on natural polysaccharides[J]. Carbohydrate polymers, 2015, 123: 53-66.
- [157] Zhu Y P, Ren T Z, Ma T Y, et al. Hierarchical Structures from Inorganic Nanocrystal Self-Assembly for Photoenergy Utilization[J]. International Journal of Photoenergy, 2014, 2014: 1-15.
- [158] Yang J, Chen S, Fang Y. Viscosity study of interactions between sodium alginate and CTAB in dilute solutions at different pH values[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(2): 333-337.
- [159] Jiao L, Qi P, Liu Y, et al. Fe₃O₄ Nanoparticles Embedded Sodium Alginate/PVP/Calcium Gel Composite for Removal of Cd²⁺[J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015.
- [160] Zheng C, Wang Z, Li H, et al. In situ synthesis of In₂S₃ on the aerogel with sodium alginate and starch for the photodegradation[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2023, 0.9: 318–329.

- [161] Fu G-B, Xie R, Qin J-W, et al. Facile Fabrication of Photocatalyst-Immobilized Gel Beads with Interconnected Macropores for the Efficient Removal of Pollutants in Water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(24): 8762-8775.
- [162] Sanli O, Bicer E, Isiklan N. In vitro release study of diltiazem hydrochloride from poly(vinyl pyrrolidone)/sodium alginate blend microspheres[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 107(3): 1973-1980.
- [163] Wang W, Wang A. Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly(sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80(4): 1028-1036.
- [164] Wang X-L, Qin W, Wang L-X, et al. Desalination of dye utilizing carboxylated TiO₂/calcium alginate hydrogel nanofiltration membrane with high salt permeation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 253(15): 117475.
- [165] Al-Muntaser A A, Althobiti R A, Morsi M A, et al. MoO₃ nanoplates reinforced the structural, electrical, mechanical, and antibacterial characteristics of polyvinyl pyrrolidone/sodium alginate polymer blend for optoelectronics and biological applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 254(2): 127894.
- [166] Çaykara T, Demirci S, Kantoğlu Ö. Thermal, Spectroscopic, and Mechanical Properties of Blend Films of Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone) and Sodium Alginate[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2007, 46(7): 737-741.
- [167] Chen M, Jiang J, Guan W, et al. Sustainable and Rapid Water Purification at the Confined Hydrogel Interface[J]. *Advanced Materials*, 2024, 22: 2311416.
- [168] Eiselt P, Yeh J, Latvala R K, et al. Porous carriers for biomedical applications based on alginate hydrogels[J]. *Biomaterials*, 2000, 21(19): 1921-1927.
- [169] Kaygusuz H, Evingur G A, Pekcan O, et al. Surfactant and metal ion effects on the mechanical properties of alginate hydrogels[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 92: 220-224.
- [170] El-Din H M N, Ibraheim D M, Rabie A G M. Characterization and drug delivery characters of nanocomposite hydrogels based on gamma-radiation

- copolymerization of poly (vinyl pyrrolidone) (PVP)/sodium alginate (AG)/silver NPs[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 234(15): 123674.
- [171] Louf J-F, Lu N B, O'connell M G, et al. Under pressure: Hydrogel swelling in a granular medium[J]. Science Advances, 2021, 7(7): abd2711.
- [172] Xu J, Song W, Wu N, et al. Preparation and characterization of chitosan/polyvinyl porous alcohol aerogel microspheres with stable physicochemical properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 187: 614-623.
- [173] Patel N, Lalwani D, Gollmer S, et al. Development and evaluation of a calcium alginate based oral ceftriaxone sodium formulation[J]. Progress in Biomaterials, 2016, 5: 117-133.
- [174] Naskar P, Chakraborty D, Mondal A, et al. Immobilization of α -amylase in calcium alginate-gum odina (CA-GO) beads: An easily recoverable and reusable support[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 258(2): 129062.
- [175] Liu Y, Xu X W, Liu K, et al. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin-film solar cells from nanoparticles by a non-vacuum mechanical ball milling and rapid thermal processing[J]. Micro & Nano Letters, 2020, 15(13): 887-891.
- [176] Chen B F, Niu W Z, Lou Z R, et al. Improving the photovoltaic performance of the all-solid-state TiO_2 NR/ CuInS_2 solar cell by hydrogen plasma treatment[J]. Nanotechnology, 2018, 29(27): 275402.
- [177] Chen W W, Qi J J, Dong C, et al. Solution-processed in situ growth of CuInS_2 nanoparticle films for efficient planar heterojunction solar cells with a dual nature of charge generation[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(7): 5231-5242.
- [178] Benjamin M, Graemem W. A density functional theory + U study of oxygen vacancy formation at the (110), (100), (101), and (001) surfaces of rutile TiO_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 7322-7238.
- [179] Reddy V, Vattikuti P S V, Shim J. Synthesis, structural and optical properties of CdS nanoparticles with enhanced photocatalytic activities by photodegradation of organic dye molecules[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics,

2016, 27(8): 7799-7808.

- [180] Gao F, Hong W, Zhao Z, et al. The construction of a three-dimensional donor/acceptor interface based on a bilayered titanium dioxide nanorod array-flower for perovskite solar cells[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(2): 490-496.
- [181] Asian F, Adam G, Stadler P, et al. Sol-gel derived In_2S_3 buffer layers for inverted organic photovoltaic cells[J]. *Solar Energy*, 2014, 108: 230-237.
- [182] Azimi H, Heumueller T, Gerl A, et al. Relation of Nanostructure and Recombination Dynamics in a Low-Temperature Solution-Processed CuInS_2 Nanocrystalline Solar Cell[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(12): 1589-1596.
- [183] Yue W, Han S, Peng R, et al. CuInS_2 quantum dots synthesized by a solvothermal route and their application as effective electron acceptors for hybrid solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(35): 7570-7578.

攻读学位期间发表的论文和专利情况

发表论文:

- 1、Qingfeng Xu, Chaofan Zheng (共同一作), Ziyao Wang, Ziyang Zhang, Xing Su, Bingjian Sun, Guangjun Nie*, Wenjin Yue*, Synthesis of Various Morphologies of Sb_2S_3 Based on Amorphous-crystalline Transition with Related Photodegradation, *Journal of Material Science*. 2022, 57(15), 7531-7546.
- 2、Chaofan Zheng, Ziyao Wang, Jialong Yuan, Qingfeng Xu, Haixin Li, Xiaoyi Lu, Jiangang Gao*, and Wenjin Yue*, A facile synthesis of highly efficient In_2S_3 photocatalysts for the removal of cationic dyes with size-dependent photocatalysis, *RSC Advances*. 2023, 13, 4273.
- 3、Haixin Li, Chaofan Zheng (共同一作), Zhen Wang, Qingfeng Xu, Fanshuang Meng, Zijun Bai, Wenjin Yue*, Guangjun Nie*, Hydrazine-induced synthesis of CdS nanorings for the application in photodegradation, *Research on Chemical Intermediates*. 2023, 49, 2807-2826.
- 4、Chaofan Zheng, Ziyao Wang, Haixin Li, Gang Liu, Jiaqi Wang, Jiawen Shao, Wenjin Yue*, In situ synthesis of In_2S_3 on the aerogel with sodium alginate and starch for the photodegradation, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2024, 109, 318-329.
- 5、Fenglan Peng, Chaofan Zheng, Haixin Li, Yuyue Tao, Hengbo Guo, Xiaoyi Lu, Wenjin Yue*, The transformation of In_2S_3 film from flower-like to net-like structure by tunable microwave reaction for buffer layer in $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$ solar cells, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2024, 178, 108426.

致谢

研究生之业既毕，论文既成，回首往事，感慨良多。饮水流者思其源，学其成者念其师，首先感谢我的导师岳文瑾教授。论文的选题、构思、撰写至修改，皆是在老师悉心指导下完成。老师严谨治学、勤勉工作的精神，给我留下了深刻的印象，一直是我学习的榜样。在老师的言传身教下，我不仅获得了丰富的专业知识，更学会了如何独立思考和解决问题。再一次衷心的感谢老师，老师的无私帮助使我得以登高望远，窥见学术之真谛。我将秉承老师严谨求实的精神，继续前行于学术之路。

十月胎恩重，三生报答轻，感谢我的父母，你们见证了我的成长，教会我正直、真诚的对待他人。感谢你们一路以来默默的陪伴，在我迷茫的时候做我最坚定的靠山，让我能够自信地面对人生的挑战和机遇。我会继续努力，不辜负你们的期望，让你们为我感到骄傲和自豪。

山水一程，三生有幸，感谢我的师姐徐晴枫，师兄王子尧，师弟李海昕和师妹彭凤兰。一路走来幸得你们的陪伴，你们给予我无限的包容、安慰与鼓励，帮助我克服困难，在科研之路上，你们的陪伴让我感到温暖和安心，你们的支持让我有勇气面对一切挑战，感谢我的朋友们，愿我们的友谊长存。

作者：郑超凡

时间：2024年4月10日