

反应性模板制备 ZnS/ZnO 复合结构及其光催化和超级电容器性能

刘红婷¹, 杨贝娜², 刘顺强^{1*}, 张萍¹, 陈建², 解明江^{2*}

(1. 连云港职业技术学院江苏省可见光催化材料工程研究中心, 江苏连云港 222006;
2. 黄冈师范学院催化材料制备及应用湖北省重点实验室, 湖北黄冈 438000)

摘要:开发了一种反应性模板方法用于制备 ZnS/ZnO 复合结构,以廉价的氧化镁为前体,通过水合反应和阳离子交换生成 Zn(OH)₂,再经阴离子交换制备不同 ZnO 与 ZnS 比例的复合结构。该复合结构呈纳米片状,元素分布均匀,具有优异的光催化还原 CO₂ 性能,最佳 ZnS/ZnO 比例为 2:1,还原产物为 CH₄ 和 CO。作为超级电容器电极,其硫化后比电容达 342 F/g,能量密度达 37.8 Wh/kg。此方法操作简单、环境友好,无需额外热源和碱源,可扩展至其他金属氧化物或硫化物纳米结构的制备。

关键词:离子交换;氧化锌;硫化锌;二氧化碳;超级电容器

中图分类号:O474;O643

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)08-0191-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.034

Preparation of ZnS/ZnO composite structure by reactive template and study on its photocatalytic and supercapacitor performances

LIU Hong-ting¹, YANG Bei-na², LIU Shun-qiang^{1*}, ZHANG Ping¹, CHEN Jian²,
XIE Ming-jiang^{2*}

(1. Jiangsu Provincial Engineering Research Center of Visible Light Catalytic Materials, Lianyungang Technical College, Lianyungang 222006, China; 2. Hubei Key Laboratory for Processing and Application of Catalytic Materials, Huanggang Normal University, Huanggang 438000, China)

Abstract: A novel reactive template method is developed and employed in the synthesis of ZnS/ZnO composite structure in this study. The process involves the use of inexpensive magnesium oxide as a precursor, which undergoes a hydration reaction and cation exchange to produce Zn(OH)₂. Subsequently, composite structure with varying ZnO to ZnS ratios is prepared through anion exchange. The resulting composite structure is in the form of nanosheets, exhibiting uniform distribution of elements and displaying exceptional photocatalytic activity in CO₂ reduction. The optimal ZnS/ZnO ratio is determined to be 2:1, leading to the production of CH₄ and CO as reduction products. Furthermore, as a supercapacitor electrode, ZnS/ZnO composite structure after vulcanization has a specific capacitance of 342 F/g, and an energy density of 37.8 Wh/kg. Notably, this synthesis method is straightforward, environmentally friendly, and does not require additional heat or alkali sources. Moreover, it holds potential for extension to the fabrication of various other metal oxide or sulfide nano-structure.

Key words: ion-exchange; zinc oxide; zinc sulfide; carbon dioxide; supercapacitor

自然资源开发、燃料的燃烧及汽车尾气的排放,使空气中 CO₂ 的含量逐渐增加,造成了能源危机和全球变暖等一系列问题^[1]。利用光催化材料还原 CO₂,既可以缓解环境污染和温室效应,又可以将 CO₂ 转化成 CH₄ 等有价值的化学物质^[2]。硫化锌(ZnS)是一种常用光催化剂^[3-4],具有自然丰度高和还原活性强的优点。然而单一组分的 ZnS 存在光催化活性不足、氧化还原能力和化学稳定性差的问题。

近年来,研究者发现通过构造 ZnS/ZnO 复合异质结,可以有效地提高硫化锌的光催化活性^[5-6]。ZnS/ZnO 复合异质结构具有较强的光吸收能力、宽光吸收范围、高光利用率、高电荷分离效率、较高的化学稳定性和具有良好的光电性能^[7-9]。

截至目前,通过水热^[10-12]、溶剂热^[13-14]、低温固相^[8]、焙烧^[15-17]、球磨^[18]、微波辅助或沉积工艺^[19-21]都可以实现 ZnS/ZnO 复合异质结构的制备,

收稿日期:2024-10-21;修回日期:2025-06-12

基金项目:江苏省可见光催化材料工程研究中心开放课题(JECVCM202202);江苏省职业教育纳米新材料“双师型”名师工作室项目(20220813)

作者简介:刘红婷(1974-),女,硕士,高级工程师,主要研究方向为新材料的制备及应用,27309423@qq.com;刘顺强(1972-),男,博士,教授,主要研究方向为功能材料的制备与应用,通讯联系人,njulsq@163.com;解明江(1979-),男,博士,教授,研究方向为材料的制备与应用,通讯联系人,xiemingjiang@smail.nju.edu.cn。

已报道的纳米结构包括量子点、纳米带、纳米片等。然而,现有方法普遍存在着制备工艺复杂、成本高的问题。为了获得性能良好的 ZnS/ZnO 复合材料,需要较为复杂的制备过程和精确的控制条件,如化学气相沉积(CVD)方法制备复合材料,导致成本相对较高。因此,开发一种过程简单、成本低的绿色合成方法用于制备具有高光催化性能的 ZnS/ZnO 复合材料非常必要。

本文开发了一种室温离子交换的方法,以氧化镁(MgO)为原料,锌离子(Zn^{2+})为锌源,先通过阳离子交换反应, $Zn^{2+} + MgO + H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + Mg^{2+}$,制备氢氧化锌($Zn(OH)_2$),然后将合成的 $Zn(OH)_2$ 与硫化钠(Na_2S)进行阴离子交换反应制备具有不同氧化锌和硫化锌比例的复合材料。该方法步骤简单,不需要额外的热源和碱源,适合于大规模材料制备。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

MgO、氯化锌($ZnCl_2$)、 Na_2S 为分析纯,均为国药集团生产。

1.2 光催化剂的制备

取一定物质的量的 MgO,加入到 1000 mL 蒸馏水中,搅拌 1 h。然后,向其中加入与 MgO 摩尔比为 1:1 的 $ZnCl_2$,调节 pH 为 6~7,继续搅拌 24 h、抽滤、60℃ 烘干 24 h,获得 $Zn(OH)_2$ 粉末。取一定物质的量的 $Zn(OH)_2$,按摩尔比例与 Na_2S 混合,加入到 500 mL 蒸馏水中,搅拌 24 h。其中进行离子交换的 $Zn(OH)_2$ 与 S^{2-} 的比例分别为:3:1、2:1、1:1 和 1:5。然后抽滤,150℃ 烘干,研磨得到不同比例的 ZnS/ZnO 复合催化剂,所得催化剂分别记为 ZnOS3-1, ZnOS2-1, ZnOS1-1 和 ZnS。

1.3 光催化性能测试

将 2.0 mg 制备的催化剂分散于 0.8 mL 去离子水中,然后将分散液滴到石英玻璃($2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$)上。自然空气干燥后,将样品放入反应池中,并向反应池底部滴加 0.3 mL 去离子水。反应容器系统的体积约为 100 mL,先用高纯度 CO_2 (99.999%) 和 H_2O 蒸气对反应池充气 25 分钟,以排出反应器中的空气,然后恢复到大气压。通过循环冷却水系统将反应系统的温度控制在室温。反应器通过 1.0 mL 的定量环连接到气相色谱(GC)的进口和出口,用于光催化过程的光源是 300 W 氙灯,电流为 12.0 A。

1.4 超级电容器性能测试

将电活性物质(氧化钴,氧化铜,铜钴复合氧化物)与炭黑导电剂和聚四氟乙烯(PTFE)按照 75:25:5 的质量比混合,分散于乙醇中研磨均匀,得到浆料。将浆料涂敷于面积为 1.0 cm^2 的泡沫镍上,于 10 MPa 压力下压实,得到工作电极。以 6.0 M KOH 为电解质,铂片为对电极,采用循环伏安法(CV)、恒电流充放电法(GCD)测试三电极的性能。非对称电容器的组装是将金属复合氧化物作为正极,商业活性炭作为负极,6.0 M KOH 为电解质,正负极的质量比根据电荷平衡公式 $Q_+ = Q_-$ 进行计算。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜图像(SEM)和透射电镜(TEM)分析

图 1 是不同比例 ZnS/ZnO 复合材料的 SEM 图。如图 1 所示,不同比例的 ZnS/ZnO 都呈现明显的片层结构,片层厚度均一但边缘形状不规则。随着硫化程度的加深,片状形貌被逐渐破坏,完全硫化后的样品纳米片的形貌被严重破坏,说明硫化过程会影响样品的微观形貌。图 2(a)~(c)为样品 ZnOS1-1 不同放大倍数的 TEM 图,图像显示材料内部呈现多孔结构。为了得到 ZnOS1-1 样品的元素分布情况,

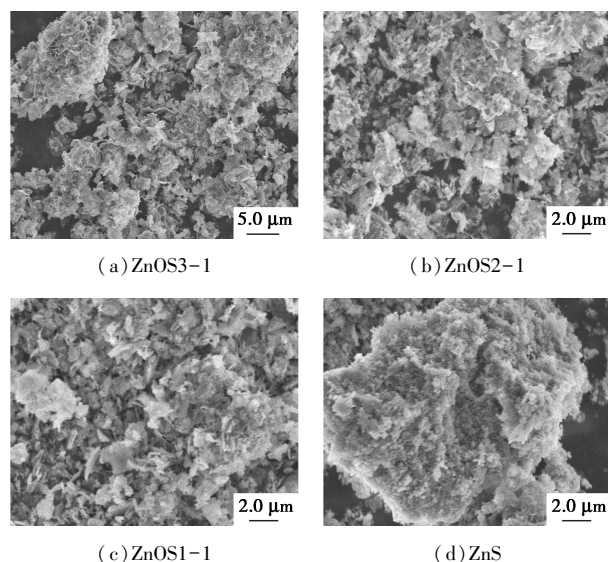
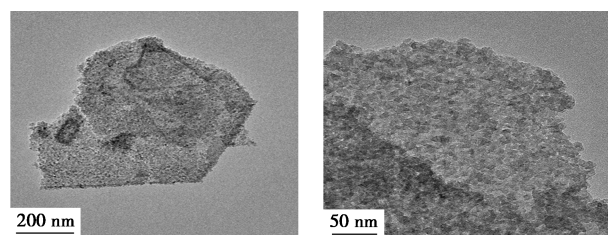


图 1 不同 ZnS 和 ZnO 比例的样品 SEM 图



(a) 5 万倍 HAADF 图

(b) 5 万倍 TEM 图

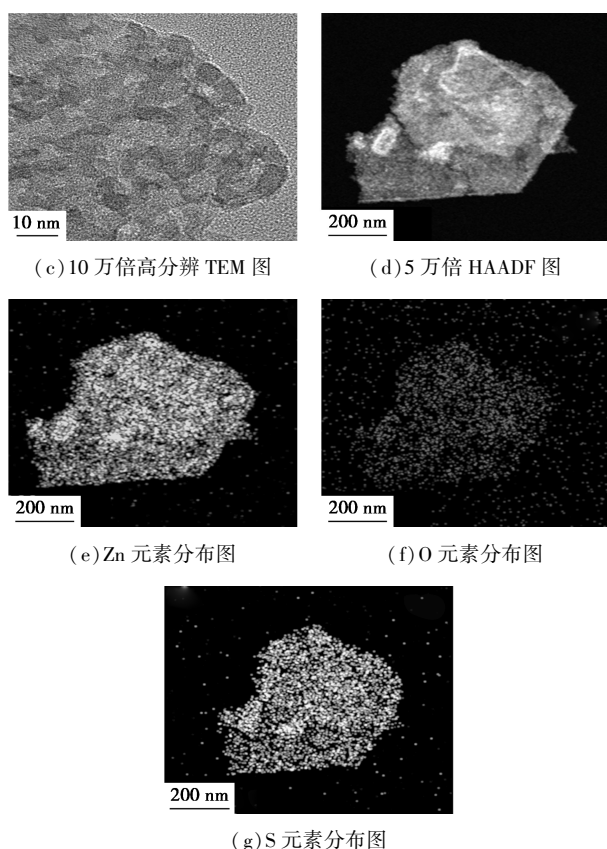


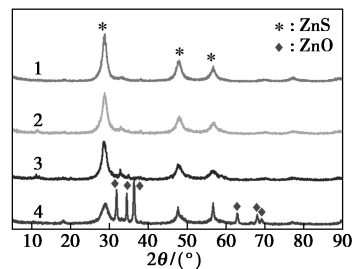
图2 样品 ZnOS1-1 不同放大倍数下的 TEM 图

利用 TEM 元素成像技术测试了样品中各元素分布。图 2(d)~(g) 分别为 ZnOS1-1 的高角环形暗场像 (HAADF) 照片及 Zn、O、S 元素面分布图,从图中可以看出 Zn、O 和 S 元素图谱与初始 STEM 图像形状相似,表明在整个 ZnOS1-1 中元素分布均匀,透射电镜结果表明本文开发的离子交换法可成功制备部分硫化的氧化锌。

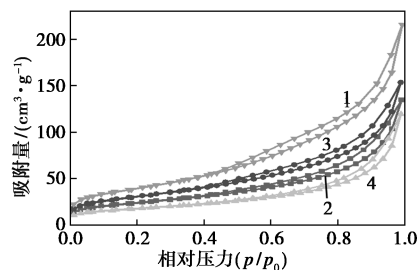
2.2 X 射线衍射图谱 (XRD) 和比表面分析

所有样品的晶体结构和孔结构性质如图 3 所示。所制备的不同比例复合材料的晶体结构通过 XRD 进行表征。从图 3(a) 中可以看出, $2\theta = 28.5^\circ$ 、 47.5° 、 56.3° 时的衍射峰对应于 ZnS (标准卡片: JCPDS No.05-0566) 的 (111)、(220)、(311) 晶面。其余的衍射峰对应于 ZnO (标准卡片: JCPDS No.36-1451) 的 (100)、(002)、(101)、(103)、(112)、(201) 晶面。XRD 分析表明,利用室温离子交换的方法可以实现由氢氧化锌到硫化锌的逐步硫化,证明了该方案的可行性。在所有样品中,除了 ZnS 和 ZnO 的峰外,没有检测到其他峰,表明该离子交换法不会引入杂质。图 3(b) 为不同材料的氮气吸/脱附等温曲线,曲线表明这 4 种样品的氮气吸附等温线都属于 IV 型等温线,在 $P/P_0 = 0.5 \sim 1.0$ 的相对压力下有滞

后环,表明产品中存在介孔结构。表 1 列出了氮气吸附等温线测试结果,ZnOS1-1 的总表面积和孔体积为 $85 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.21 \text{ m}^3/\text{g}$,ZnOS2-1 的总表面积和孔体积为 $109 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.23 \text{ m}^3/\text{g}$,ZnOS3-1 的总表面积和孔体积为 $62 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.18 \text{ m}^3/\text{g}$,ZnS 的总表面积和孔体积为 $141 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.33 \text{ m}^3/\text{g}$ 。



(a) XRD 图



(b) 氮气吸附等温线

1—ZnS;2—ZnOS1-1;3—ZnOS2-1;4—ZnOS3-1

图3 样品的 XRD 和氮气吸附等温线分析结果

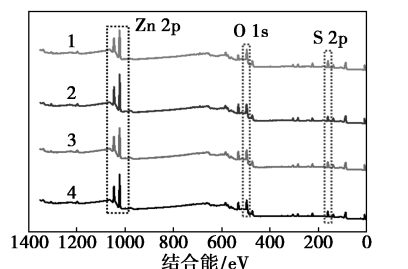
表1 所制备样品的氮气吸附等温线测试结果

样品	总表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	除微孔外表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
ZnOS3-1	62	0.18	6	56
ZnOS2-1	109	0.23	2	107
ZnOS1-1	85	0.21	4	81
ZnS	141	0.33	3	138

2.3 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

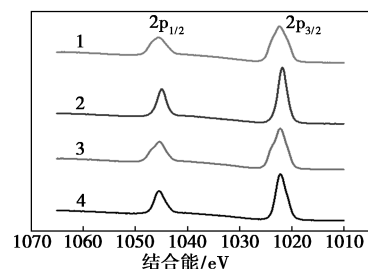
利用 XPS 研究了 ZnS/ZnO 复合材料的组成变化和表面性质。图 4(a) 显示了 4 种不同硫化程度的 ZnS/ZnO 的 XPS 全范围图谱,表明产物主要由 Zn、O、S 组成。图 4(b) 显示,ZnS、ZnOS3-1、ZnOS2-1、ZnOS1-1 样品均在 1045、1022 eV 附近出现 Zn 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 峰。图 4(c)~(f) 显示了不同硫化程度的高分辨 S 2p 图谱,ZnOS3-1 的 S $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 峰在 162.2 eV 和 160.9 eV,ZnOS2-1 的 S $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 峰在 162.1 eV 和 161.0 eV 处,ZnOS1-1 的 S $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 峰在 162.3 eV 和 161.15 eV 处,ZnS 的 S $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 峰在 162.35 eV 和 161.15 eV 处。XPS 的分

析结果再次表明该离子交换方法成功实现了氧化锌和硫化锌复合结构的制备。



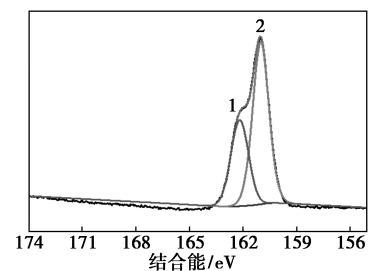
1—ZnS; 2—ZnOS1-1; 3—ZnOS2-1; 4—ZnOS3-1

(a) 全范围 XPS 谱图



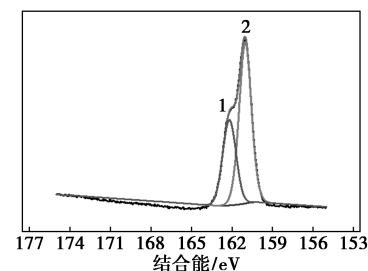
1—ZnS; 2—ZnOS1-1; 3—ZnOS2-1; 4—ZnOS3-1

(b) Zn 2p XPS 图谱和高分辨 S 2p 图谱



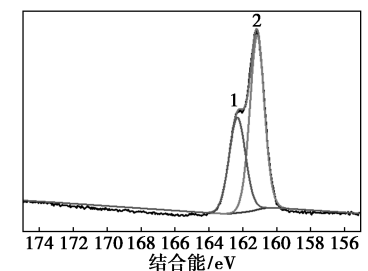
1—S 2p_{1/2}; 2—S 2p_{3/2}

(c) ZnOS3-1



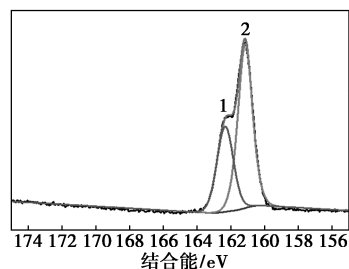
1—S 2p_{1/2}; 2—S 2p_{3/2}

(d) ZnOS2-1



1—S 2p_{1/2}; 2—S 2p_{3/2}

(e) ZnOS1-1



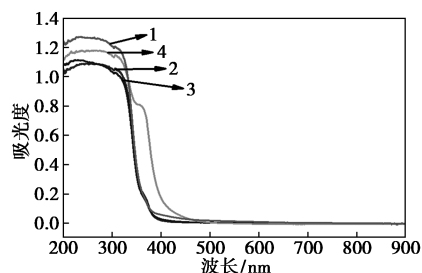
1—S 2p_{1/2}; 2—S 2p_{3/2}

(f) ZnS

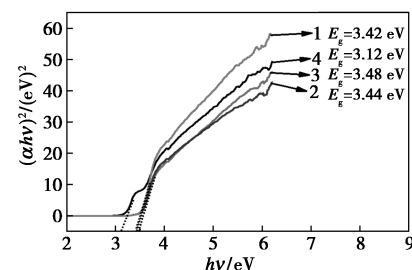
图 4 不同硫化程度样品的 X 射线光电子能谱

2.4 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 分析

图 5(a) 为所制备样品的紫外-可见吸收光谱, UV-Vis 光谱表明, ZnS 在 350 nm 附近呈现出近乎垂直的光吸收边, ZnS/ZnO 复合材料呈现出两条光吸收边。根据 UV-Vis 曲线计算出 Tauc 图, 可以通过 x 轴上的切线的截距解析带隙 (E_g)。ZnOS3-1、ZnOS2-1、ZnOS1-1 和 ZnS 的 E_g 估计值分别为 3.12、3.48、3.44 eV 和 3.42 eV, 该结果与文献报道 [4] 的结果一致, 表明本文的方法成功实现了复合结构的制备。



(a) UV-Vis



(b) Tauc 曲线

1—ZnS; 2—ZnOS1-1; 3—ZnOS2-1; 4—ZnOS3-1

图 5 不同硫化程度样品的紫外-可见吸收光谱和 Tauc 曲线

2.5 瞬态光电流 (TPC) 分析

利用瞬态光电流响应分析研究了 4 个不同硫化程度材料的光电流响应性能, 用于评估光电极中光生电子-空穴分离的情况, 光电流越大, 分离效率越高。图 6 所示的是 4 个样品的 TPC 谱, 当没有光照

时,光电极的电流密度几乎为零,当加入光照时,电流瞬间升高,表明增加的电流是由于光照的引入而产生的。图谱显示不同硫化程度的样品都具有光电流响应性能,其中样品 ZnOS3-1 的光电流稳定在 1.86 mA/cm^2 , ZnOS2-1 的光电流稳定在 3.28 mA/cm^2 , ZnOS1-1 的光电流稳定在 2.51 mA/cm^2 , ZnS 的光电流稳定在 1.76 mA/cm^2 ,由 TPC 的表征结果表明氧化锌和硫化锌的比例为 2:1 时所得的复合材料具有最佳的光电流响应性能,表明该比例的混合具有最佳的光生电子-空穴分离的性能。

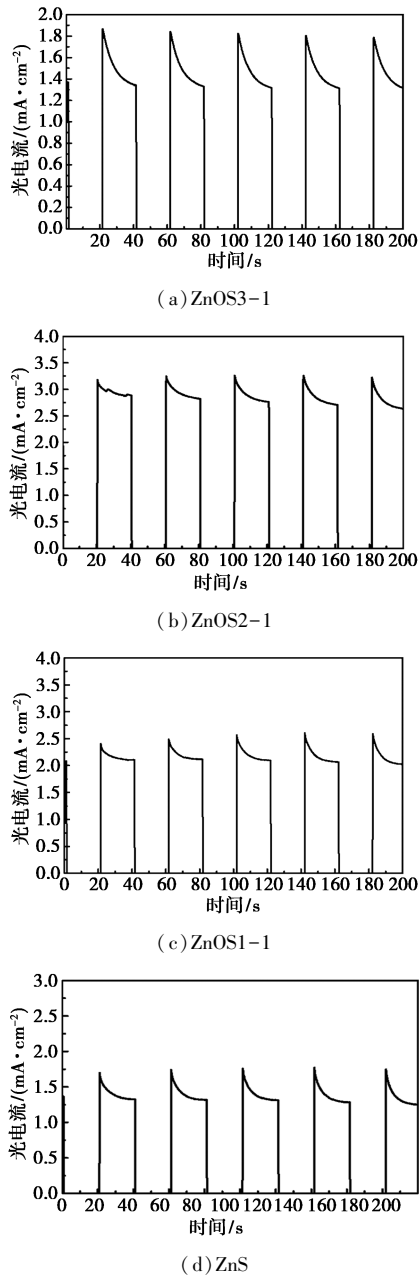


图6 不同硫化程度样品的瞬态光电流响应曲线

2.6 光催化性能

通过光催化还原 CO_2 检验所制备样品的光催

化性能,在所有样品的 CO_2 光还原过程中,得到的还原产物为 CH_4 和 CO 。光催化性能如图7所示,在反应时间为 5 h 的情况下, ZnOS3-1、ZnOS2-1、ZnOS1-1 和 ZnS 的 CH_4 的累积产量为 14.56、16.07、15.73 $\mu\text{mol/g}$ 和 14.58 $\mu\text{mol/g}$, CO 的累积产量为 10.365、9.78、10.02 $\mu\text{mol/g}$ 和 9.15 $\mu\text{mol/g}$,光催化还原 CO_2 的催化性能测试结果表明氧化锌和硫化锌的比例为 2:1 时光催化性能最佳,这可归结为该比例的复合材料具有最高的光电响应性能,从而提供更多的电子-空穴对用于催化转化 CO_2 。

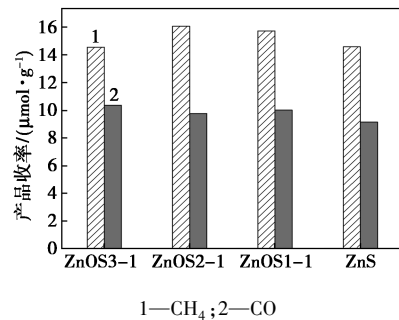
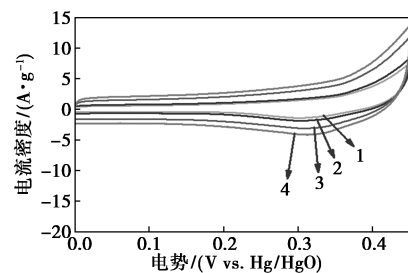


图7 不同硫化程度样品的光催化还原二氧化碳性能(反应时间为 5 h)

2.7 超级电容器性能

以所制备的不同硫化程度的样品为工作电极,系统研究了材料的超级电容器性能。图8(a)~(d)是4个样品的三电极测试的循环伏安图(CV),所有的CV图在0.4~0.5 V之间存在氧化还原峰,呈现法拉第电化学反应,表明材料的电容主要来自于表面电化学位点与电解液的法拉第反应。图8(e)~(h)为4个电极的恒电流充放电(GCD)曲线,在0.3~0.45 V之间存在充放电平台,进一步表明了法拉第活性,这与CV的分析结果一致。三电极测试条件下,4个电极的比容量通过公式 $C = (I\Delta t) / (m\Delta V)$ (I : 电流密度, A; Δt : 放电时间, s; m : 活性物质质量, g; ΔV : 电压窗口, V) 进行计算并绘图,如图9(a)所示。4个电极中,基于 ZnOS1-1 的比容量最大,在电流密度为 1 A/g 时,比电容高达 342 F/g,远



1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s

(a) ZnOS3-1 的 CV 曲线

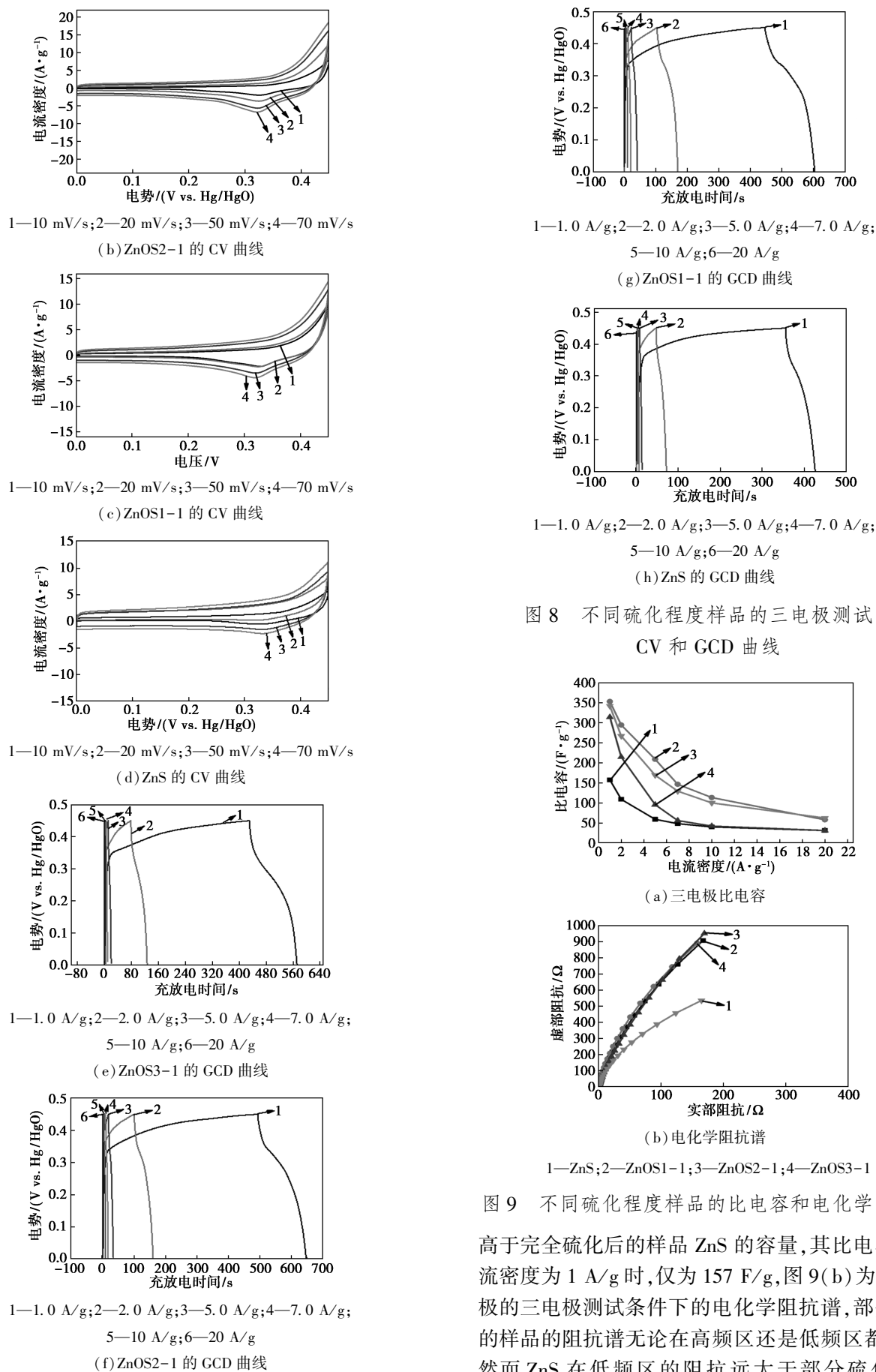
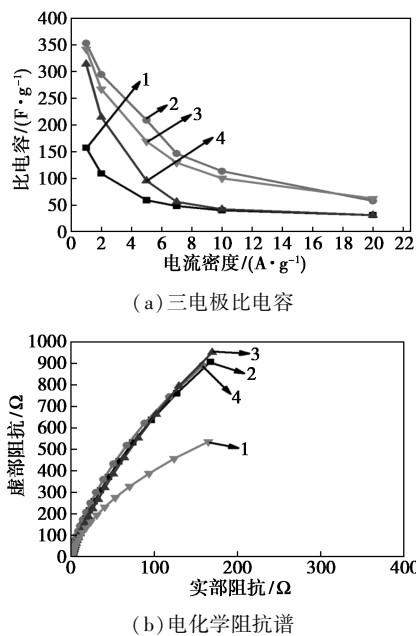


图 8 不同硫化程度样品的三电极测试的 CV 和 GCD 曲线

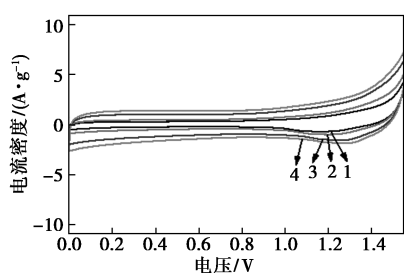


1—ZnS; 2—ZnOS1-1; 3—ZnOS2-1; 4—ZnOS3-1

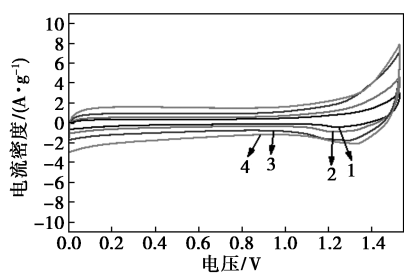
图 9 不同硫化程度样品的比电容和电化学阻抗谱高于完全硫化后的样品 ZnS 的容量,其比电容在电流密度为 1 A/g 时,仅为 157 F/g,图 9(b)为 4 个电极的三电极测试条件下的电化学阻抗谱,部分硫化的样品的阻抗谱无论在高频区还是低频区都接近,然而 ZnS 在低频区的阻抗远大于部分硫化的样

品,说明电解质在其表面的扩散阻力大,导致其比容量小。

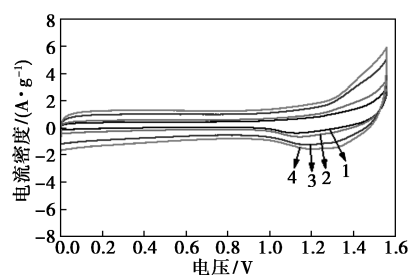
通过组装不对称电容器,测试了4个样品在超级电容器中的实际储能能力,图10(a)~(d)为4个不对称电容器的CV曲线,均表现出了电化学双层电容(EDLC)和法拉第电容的协同特征,其中EDLC来自于负极活性炭,法拉第容量则由正极锌基硫氧化物提供。图10(e)~(h)的GCD曲线显示,器件在1.20~1.55 V区间存在充放电平台,再次表明了法拉第贡献,这与CV分析结果一致。4个电极的比容量通过公式 $C = (I\Delta t)/(m\Delta V)$ (I : 电流密度, A; Δt : 放电时间, s; m : 活性物质质量, g; ΔV : 电压窗口, V) 进行计算并绘图,如图11(a)所示。与三电极测试结果不同的是,基于 ZnOS3-1 的不对称电容器的容量最大,在电流密度为 1 A/g 时,容量为 112 F/g。这种不同于三电极的性能趋势可归结于不对称电容器得容量需要平衡正负极的容量,三电极容量大的电极需要更多质量的负极材料来匹配,负极活性炭质量的增加导致其内部孔道利用率降低,无法有效的发挥出其实际的存储容量,从而导致不对称电容器的整体容量下降。利用不对称电容器器件的不同功率密度下的能量密度图进一步衡量器件的能量存储能力,如图11(b)所示,基于 ZnOS3-1 的不对称电容器的在功率密度为 780 W/kg 时的能量密度高达 37.8 Wh/kg,高于其他比例的硫氧化物和 ZnS 的不对称电容器,也优于文献报道的相关电容器的能量存储能力^[22]。



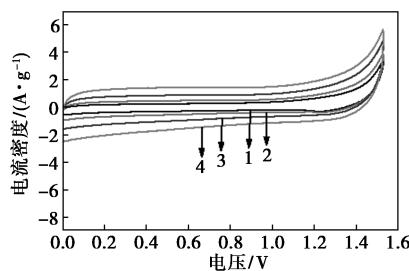
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s
(a) ZnOS3-1 不对称电容器 CV 曲线



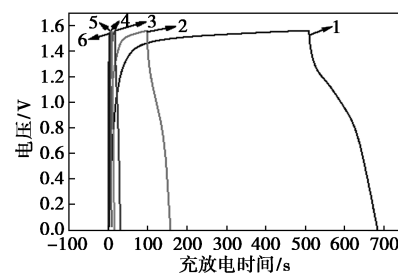
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s
(b) ZnOS2-1 不对称电容器 CV 曲线



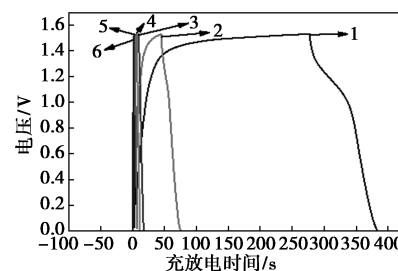
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s
(c) ZnOS1-1 不对称电容器 CV 曲线



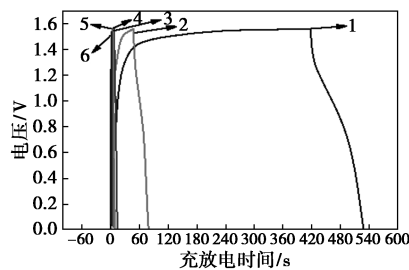
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—70 mV/s
(d) ZnS 不对称电容器 CV 曲线



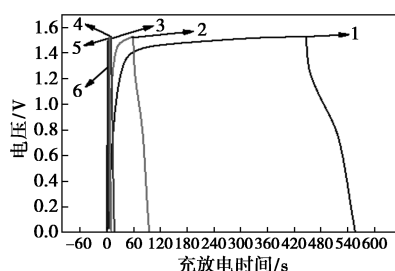
1—1.0 A/g; 2—2.0 A/g; 3—5.0 A/g; 4—7.0 A/g;
5—10 A/g; 6—20 A/g
(e) ZnOS3-1 不对称电容器 GCD 曲线



1—1.0 A/g; 2—2.0 A/g; 3—5.0 A/g; 4—7.0 A/g;
5—10 A/g; 6—20 A/g
(f) ZnOS2-1 不对称电容器 GCD 曲线

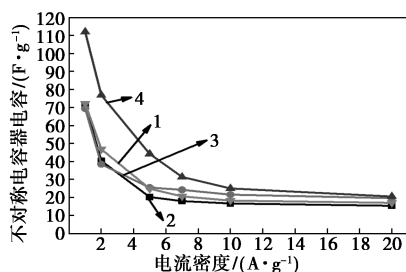


1—1.0 A/g; 2—2.0 A/g; 3—5.0 A/g; 4—7.0 A/g;
5—10 A/g; 6—20 A/g
(g) ZnOS1-1 不对称电容器 GCD 曲线

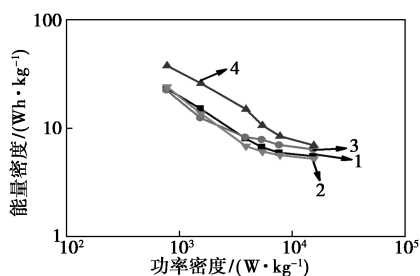


1—1.0 A/g; 2—2.0 A/g; 3—5.0 A/g; 4—7.0 A/g;
5—10 A/g; 6—20 A/g
(h) ZnS 不对称电容器 GCD 曲线

图 10 不同硫化程度样品的不对称电容器的 CV 和 GCD 曲线



(a) 不对称电容器容量



(b) 能量密度图

1—ZnS; 2—ZnOS1-1; 3—ZnOS2-1; 4—ZnOS3-1

图 11 不同硫化程度样品的不对称电容器比电容和不同功率密度下的能量密度图

3 结论

本文开发了一种反应性模板法制备 ZnS/ZnO 复合结构,以廉价的氧化镁为前体,通过阳离子交换反应制备 $Zn(OH)_2$,再经阴离子交换将其转变为具有不同 ZnO 和 ZnS 比例的复合结构。系统表征分析表明,所制备的复合结构具有纳米片状形貌、均匀的元素分布、可调控的 ZnO 与 ZnS 的比例和优异的光催化还原二氧化碳性能,还原产物为 CH_4 和 CO 。作为超级电容器电极时,硫化后的氧化锌电极的比电容高达 $342 F/g$,用于不对称超级电容器的能量密度高达 $37.8 Wh/kg$ 。该合成路线具有操作简单和

环境友好的特点,且不需要额外的热源和碱源,可拓展至其他单一或复合金属氧化物或硫化物纳米结构的制备,进而为该类材料在催化、吸附、传感器、能源存储和转化等领域的应用提供了技术支持。

参考文献

- [1] Devi P, Verma R, Singh J P. Advancement in electrochemical, photocatalytic, and photoelectrochemical CO_2 reduction: Recent progress in the role of oxygen vacancies in catalyst design[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2022, 65: 102211.
- [2] Xue Z H, Luan D, Zhang H, *et al.* Single-atom catalysts for photocatalytic energy conversion[J]. Joule, 2022, 6(1): 92-133.
- [3] 李合, 孙瑞祥, 郭茂德, 等. $ZnO_{(1-x)}S_x$ 异质结光催化降解有机染料的综合实验设计[J]. 实验技术与管理, 2024, 41(4): 66-72.
- [4] Luo W Q, Li A, Yang B P, *et al.* Synthesis of a hexagonal phase ZnS photocatalyst for high CO selectivity in CO_2 reduction reactions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(12): 15387-15395.
- [5] Ma X H, Li D Y, Xie J, *et al.* Confined space and heterojunction dual modulation of ZnS/ZnO for boosting photocatalytic CO_2 reduction[J]. Solar RRL, 2023, 7: 2201093.
- [6] Li D Y, Zhang H P, Xie S Z, *et al.* Lattice distortion in a confined structured ZnS/ZnO heterojunction for efficient photocatalytic CO_2 reduction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(30): 36324-36333.
- [7] Chankhanittha T, Watcharakitti J, Piyavarakorn V, *et al.* ZnS/ZnO photocatalyst from thermal treatment of ZnS: Influence of calcination temperature on development of heterojunction structure and photocatalytic performance[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2023, 179: 111393.
- [8] Jin X K, Chen J J, Chen F J, *et al.* Solid-state synthesis of ZnS/ZnO photocatalyst with efficient organic pollutant degradation performance[J]. Catalysts, 2022, 12(9): 1-15.
- [9] Li W J, Song G, Xie F, *et al.* Preparation of spherical ZnS/ZnO core/shell particles and the photocatalytic activity for methyl orange[J]. Materials Letters, 2013, 96: 221-223.
- [10] Zhang Y M, Yang X Y, He N, *et al.* One-step hydrothermal fabrication of erythrocyte-like ZnS/ZnO composite with superior visible light photocatalytic performance[J]. Materials Letters, 2018, 228: 305-308.
- [11] Mazhar M E, Tahir M U, Ahmad J, *et al.* Hydrothermally synthesized pure and Mn-Doped ZnS/ZnO nanoparticles as potential candidate in capacitive devices[J]. Journal of Electronic Materials, 2023, 52: 7962-7971.
- [12] Ren H J, Ye K, Chen H Y, *et al.* ZnO@ZnS core-shell nanorods with homologous heterogeneous interface to enhance photocatalytic hydrogen production[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 652: 129844.

(下转第 208 页)

- nol in a microreactor [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44: 7972–7975.
- [11] Chen Y Z, Zhao Y C, Han M. Safe, efficient and selective synthesis of dinitro herbicides via a multifunctional continuous-flow microreactor; One-step dinitration with nitric acid as agent [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15: 91–94.
- [12] 姜圣坤, 韩博, 赵鑫. 微通道反应器中甲苯过量连续绝热硝化制备单硝基甲苯 [J]. *化工进展*, 2022, 41(6): 2910–2914.
- [13] Prati M K C, Soma D, Luis R D. Understanding local electrophilicity-nucleophilicity activation through a single reactivity difference index [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012, 10: 2855–2861.
- [14] Tian Y, Zhang F, Xie J, *et al.* Electrophilic substitution reactivity prediction of crown ether derivatives [J]. *The Journal of Physical Organic Chemistry*, 2023, 36(8): 4509–4520.
- [15] Peter P, Jane S M, Felipe A B. Average local ionization energy: A review [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2010, 16: 1731–1742.
- [16] Bernd E, Bodo M, Anselm H C, *et al.* Local molecular properties and their use in predicting reactivity [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2003, 9: 342–347.
- [17] Jane S M, Tore B, Peter P. Average local ionization energies on the molecular surfaces of aromatic systems as guides to chemical reactivity [J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1990, 68(8): 1440–1443.
- [18] Lu T, Chen F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 580–592.
- [19] Domingo L R, Aurell M J. Quantitative characterization of the global electrophilicity power of common diene/dienophile pairs in Diels-Alder reactions [J]. *Tetrahedron*, 2002, 58: 4417–4423.
- [20] Yang W T, Robert G. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1985, 82: 6723–6725. ■

(上接第 198 页)

- [13] Piña-Pérez Y, Samaniego-Benítez E, Sierra-Urbe J H, *et al.* Ethylenediamine-assisted solvothermal synthesis of ZnS/ZnO photocatalytic heterojunction for high-efficiency hydrogen production [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31: 36118–36135.
- [14] Zhu B Y, Zhang Q, Li X Y, *et al.* Facile synthesis of ZnS/ZnO nanosheets with enhanced photocatalytic activity [J]. *Physica Status Solidi A-Applied Research*, 2018, 215(23): 1800359.
- [15] Zou Z M, Yang X Y, Zhang P, *et al.* Trace carbon-hybridized ZnS/ZnO hollow nanospheres with multi-enhanced visible-light photocatalytic performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775: 481–489.
- [16] Li P, He T. Common-cation based Z-scheme ZnS@ZnO core-shell nanostructure for efficient solar-fuel production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 518–524.
- [17] Li X Y, Li X, Zhu B Y, *et al.* Synthesis of porous ZnS, ZnO and ZnS/ZnO nanosheets and their photocatalytic properties [J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 30956–30962.
- [18] Oskanbay A, Salikhov D, Rofman O, *et al.* Solid-state synthesis of ZnS/ZnO nanocomposites and their decoration with NiS cocatalyst for photocatalytic hydrogen production [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(19): 32246–32260.
- [19] Wang C F. Fabrication and optical-electrical characteristics of ZnS/ZnO films by pulsed laser deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2023, 780: 139971.
- [20] 赵小波, 韦中华, 张旭, 等. 化学气相沉积 ZnS、ZnSe 研究进展 [J]. *人工晶体学报*, 2023, 52(12): 2125–2134.
- [21] 林佳纯, 熊宸玮, 陶克文, 等. 热蒸发沉积法制备硫化锌纳米材料的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2024, 52(2): 37–42.
- [22] Hussin I, Mohapatra D, Dhakal G, *et al.* Uniform growth of ZnS nanoflakes for high-performance supercapacitor applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 36: 102408. ■

(上接第 203 页)

- [3] Sun L, Wang Y, Chen H, *et al.* Direct synthesis of hierarchical ZnZSM-5 with addition of CTAB in a seeding method and improved catalytic performance in methanol to aromatics reaction [J]. *Catalysis Today*, 2018, 316: 91–98.
- [4] Mintova S, Gilson J P, Valtchev V. Advances in nanosized zeolites [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(15): 6693–6703.
- [5] Jiao Y, Forster L, Xu S, *et al.* Creation of Al-enriched mesoporous ZSM-5 nanoboxes with high catalytic activity: Converting tetrahedral extra-framework Al into framework sites by post treatment [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(44): 19478–19486.
- [6] Na K, Choi M, Park W, *et al.* Pillared MFI zeolite nanosheets of a single-unit-cell thickness [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(12): 4169–4177.
- [7] Xu D, Jing Z, Cao F, *et al.* Surfactants with aromatic-group tail and single quaternary ammonium head for directing single-crystalline mesostructured zeolite nanosheets [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(15): 4612–4619.
- [8] Zhang Q, Mayoral A, Terasaki O, *et al.* Amino acid-assisted construction of single-crystalline hierarchical nano zeolites via oriented-aggregation and intraparticle ripening [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(9): 3772–3776.
- [9] Serrano D P, Aguado J, Escola J M, *et al.* Effect of the organic moiety nature on the synthesis of hierarchical ZSM-5 from silanized protozeolitic units [J]. *Journal of materials chemistry*, 2008, 18(35): 4210–4218.
- [10] Shirazi L, Jamshidi E, Ghasemi M R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size [J]. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2008, 43(12): 1300–1306.
- [11] 刘春燕. ZSM-5 沸石水热合成中的晶粒度调控 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [12] 朱鹏. 不同形貌 ZSM-5 分子筛的调控合成与催化性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2022.
- [13] Hamidzadeh M, Komeili S, Saeidi M. Seed-induced synthesis of ZSM-5 aggregates using the Silicate-1 as a seed: Characterization and effect of the Silicate-1 composition [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 268: 153–161. ■