

ZnS纳米片修饰Brookite TiO₂光催化降解环丙沙星性能研究

唐姗姗, 徐瑾蕾*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年1月9日; 录用日期: 2026年2月18日; 发布日期: 2026年2月24日

摘要

采用水热法合成了板钛矿TiO₂, 并以此为基底与片状ZnS进行了复合, 成功制备了ZnS/brookite复合材料。采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外可见漫反射光谱(DRS)对制备的复合材料进行了表征测试, 分析了样品的晶型组成、形貌及带隙结构。以盐酸环丙沙星(CIP)污染物, 在可见光照射下测试了复合材料的光催化活性。结果表明, 经可见光照射120 min, 3 mol% ZnS/brookite复合材料对CIP的降解率达到78%。通过自由基捕获实验证实了h⁺和•O₂⁻是该反应的主要活性物质。

关键词

ZnS, 板钛矿, 光催化降解

Study on the Photocatalytic Degradation Performance of Ciprofloxacin by Brookite TiO₂ Modified with ZnS Nanosheets

Shanshan Tang, Jinlei Xu*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: January 9, 2026; accepted: February 18, 2026; published: February 24, 2026

Abstract

Brookite TiO₂ was synthesized by the hydrothermal method and then combined with flake ZnS to successfully prepare ZnS/brookite composites. The prepared composites were characterized by X-

*通讯作者。

ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The crystal phase composition, morphology and band gap structure of the samples were analysed. The photocatalytic activity of the composites was tested under visible light irradiation using ciprofloxacin hydrochloride (CIP) as the pollutant. The results showed that after 120 min of visible light irradiation, the degradation rate of CIP by 3 mol% ZnS/brookite composites reached 78%. The free radical capture experiment confirmed that h^+ and $\bullet O_2^-$ were the main active substances in this reaction.

Keywords

ZnS, Brookite, Photocatalytic Degradation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)是一种典型的第二代氟喹诺酮类合成抗生素, 因其具有广谱、高效的抗菌活性, 被广泛应用于人类医疗、畜牧及水产养殖业中[1] [2]。然而, 正是这种广泛的生产与使用, 导致了 CIP 在环境中的大量排放与赋存。这不仅会诱导环境中微生物产生抗性基因, 破坏生态平衡, 还可能通过食物链富集最终威胁人类健康, 因此环丙沙星被视为一种典型的新兴水体微污染物[3]。光催化技术作为一种高效, 绿色且可持续的氧化技术, 在废水处理中具有广阔的应用前景[4]。

光催化技术常使用半导体作为光催化剂, 其中, TiO_2 由于其独特的光带结构、环境生物相容性和优异的化学稳定性, 一直是光催化应用研究最广泛的材料[5] [6]。 TiO_2 具有多种晶型, 其中板钛矿因其制备困难, 热稳定性差而未受到广泛研究。近年来, 随着现代技术的发展, 板钛矿的制备问题已经得到解决, 并且在光催化方面得到了广泛研究[7]。然而, 板钛矿的带隙较宽(3.2 eV~3.4 eV), 因此其仅对紫外光有响应, 这极大地限制了板钛矿在实际生活中的应用[8] [9]。半导体复合不仅可以通过促进光生电子和空穴向相反方向转移来提高电子的有效利用率, 而且可以将复合材料的光谱响应范围扩大到可见光甚至近红外区域[10] [11], 因此, 在提升板钛矿性能的研究中受到广泛使用。在常用改性半导体中, 硫化锌(ZnS)作为一种 n 型半导体, 具有高电子迁移率、良好的热稳定性且成本相对较低[12]。通过构建 ZnS/ TiO_2 异质结, 能够促进电荷分离, 增强光催化活性。Santhi 等人[13]报道了通过一步水热法合成 ZnS/ TiO_2 纳米复合材料, 通过光催化降解亚甲基蓝(MB)评估了材料的光催化活性, 在可见光照射下 60 分钟后, 亚甲基蓝溶液的降解效率达到 93%。Zhang 等人[14]采用简单水热法制备了 ZnS 修饰 TiO_2 异质结构(TiO_2 /ZnS), 光催化实验表明, 与原始 TiO_2 和 ZnS 相比, TiO_2 /ZnS 优化了电荷分离、活性位点增加, 表现出更好的四环素降解效率, 并且循环实验表明, 经过 5 次循环后, TiO_2 /ZnS 的活性仍保持在 94% 以上。

本文以 $TiCl_4$ 为钛源, NaOH 为 pH 调节剂, 采用水热法制备了高纯度的板钛矿 TiO_2 。进而以板钛矿为研究对象, 二次水热制备了 ZnS/板钛矿复合材料, 并用 XRD, FESEM 等对合成材料进行了表征测试。最后以盐酸环丙沙星为污染物, 对 ZnS/板钛矿复合材料的光催化性能进行了评估。

2. 实验部分

2.1. 材料

实验中所使用的所有化学试剂均为分析纯级。所有的化学物质都没有经过进一步的净化。四氯化钛

(TiCl₄)、氢氧化钠(NaOH)、六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)、硫脲(CH₄N₂S)、无水乙醇(C₂H₆O)、异丙醇(C₃H₈O, TPA)、过硫酸钾(K₂S₂O₈)、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)、对苯醌(C₆H₄O₂, BQ)。环丙沙星氯化钠(CIP, C₁₇H₂₁ClFN₃O₄)由上海麦科林生物化学技术有限公司提供。

2.2. 板钛矿的制备

板钛矿的制备方法如下: 向 40 毫升冰水混合物中滴加一定量的 TiCl₄。搅拌至冰完全融化后, 向其中滴加 2 M 的氢氧化钠调节 pH。将混合物转入反应釜, 在 200℃条件下加热处理 12 小时。冷却至室温后, 通过离心(8000 rpm)得到白色沉淀物。然后用去离子水和无水乙醇清洗沉淀物, 并在 60℃下干燥过夜。将产物命名为 BTR。

2.3. ZnS/Brookite 的制备

将 Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 CH₄N₂S 以 1:2 的摩尔比加入 75 mL 水中搅拌溶解, 待溶解后加入 0.5 g 板钛矿 TiO₂。搅拌均匀后, 将溶液置于 100 mL 的不锈钢反应釜中, 180℃下反应 12 h。冷却至室温, 用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤数次, 然后在 60℃的烘箱中干燥 12 h, 得到 ZnS/brookite 复合材料, 根据 ZnS 的复合摩尔比不同命名为 x mol% ZTR。

2.4. 光催化活性

在 120 cm² 的光反应器中加入 100 mL 浓度为 10 mg/L 的 CIP 溶液, 添加 0.05 g 光催化剂, 在黑暗下搅拌 30 min, 达到吸附-解吸平衡。采用 300 W 氙灯($\lambda \geq 400$ nm)作为光源。30 min 后开启光源, 进行光反应。每隔固定时间取 5 mL 反应液, 滤去催化剂。使用紫外可见分光光度计测量环丙沙星溶液在最大吸收波长($\lambda = 272$ nm)下的吸光度, 结合 CIP 标准曲线计算其降解率。光催化降解效率根据公式(1)进行计算:

$$\text{效率 } \eta(\%) = (1 - C_t / C_0) \times 100\% \quad (1)$$

其中, C_0 为 CIP 的初始浓度(mg/L), C_t 为光催化 t 分钟后 CIP 的残留浓度(mg/L)。

3. 结果与讨论

通过 XRD 分析系统地研究了原始板钛矿 TiO₂ 和 ZnS/brookite TiO₂ 复合材料的晶相, 相应的衍射图谱如图 1 所示。在 $2\theta = 25.376^\circ$ 、 25.725° 和 30.841° 处的衍射峰分别对应于纯板钛矿的(120)、(111)和(121)晶面(JCPDS No 29-1360)。未检测到其他 TiO₂ 多晶型的特征衍射峰, 表明成功制备了高纯度的板钛矿。对于不同摩尔比的 ZnS/brookite TiO₂ 复合材料(ZTR), XRD 图谱同时显示出两种组分的明显衍射特征。在 $2\theta = 28.57^\circ$ 、 47.51° 和 56.38° 处的特征峰, 对应于 ZnS 相, 这些峰分别对应于 ZnS 的(014)、(113)、和(205)晶面(JCPDS No89-2157)。这些发现最终证明了通过水热合成成功制备了 ZnS/brookite TiO₂ 复合材料, 且未引发相变或形成次生相。XRD 数据为复合材料中结晶态 ZnS 和 brookite TiO₂ 的共存提供了确凿证据。

采用 FESEM 对 brookite TiO₂ 和 ZTR 的微观结构特征进行了表征。结果如图 2(a)~(d)所示。图 2(a)为纯相米状 brookite 的 SEM 图, 图中的大多数颗粒呈现出米粒状的形态, 具有清晰光滑的表面, 尺寸分布相对均匀, 长度在 200 nm 左右。图 2(b)~(d)显示复合材料中纳米片和米粒状结构共存。米粒状结构对应于板钛矿, 而纳米片状结构则属于 ZnS。ZnS 纳米片的大小约为 500 nm, 尺寸均匀性极佳。在引入少量 ZnS 后, 观察到分散的 ZnS 纳米片上附着部分米粒状板钛矿。在整个过程中, BTR 颗粒保持了其初始的形态完整性。当 ZnS 含量提高到 5 mol% 时, ZnS 表面的米状 brookite 颗粒数量均显著增加。这一发现表

明了 ZnS 复合量在影响这些纳米材料结构方面所起的关键作用。

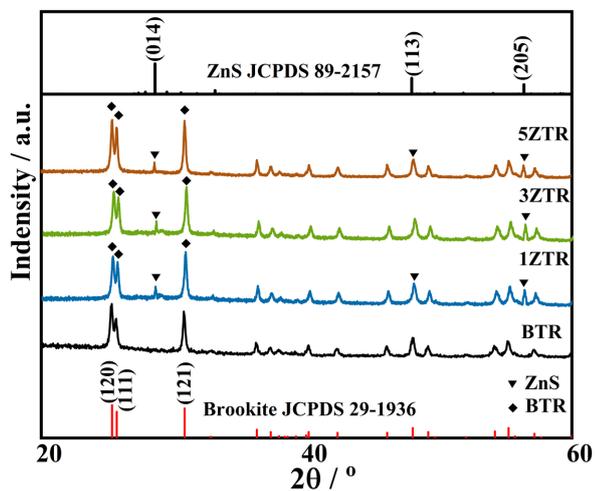


Figure 1. XRD diagram of BTR and ZTR materials

图 1. BTR 和 ZTR 材料的 XRD 图

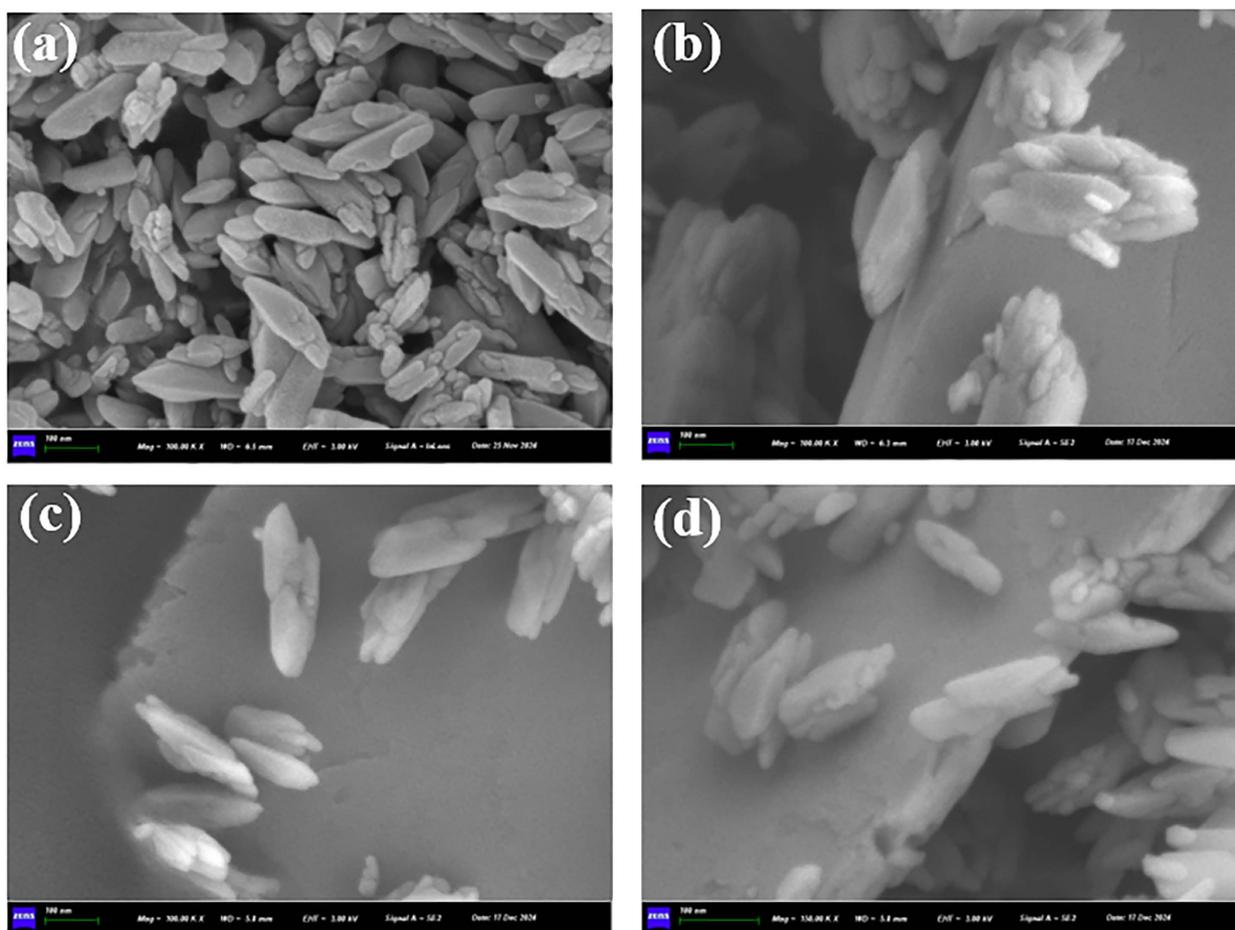


Figure 2. FESEM images of BTR (a), 1ZTR (b), 3ZTR (c) and 5ZTR (d) samples

图 2. BTR (a)、1ZTR (b)、3ZTR (c)和 5ZTR (d)样品的 FESEM 图像

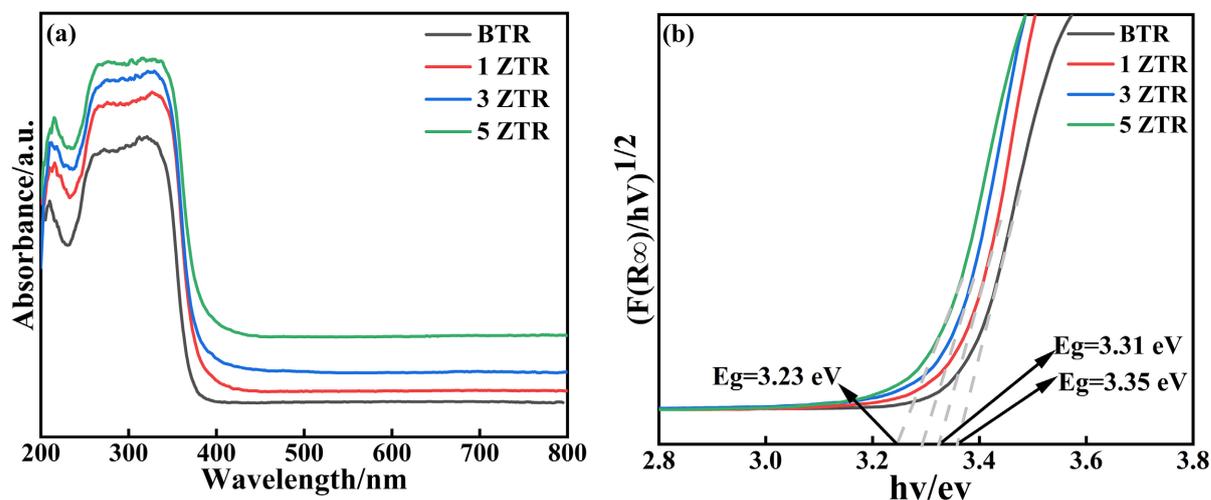


Figure 3. UV-Vis DRS of the BTR and ZTR sample (a) and band gap diagram (b)

图 3. BTR 及 ZTR 样品的 UV-vis DRS (a)及带隙图(b)

通过测量 BTR 和 ZTR 复合材料的 UV-Vis DRS, 证实了通过在 brookite 上引入 ZnS 可以有效增强 brookite 的光捕获能力, 实验结果如图 3 所示。与 brookite 相比, ZTR 的光谱吸收范围向可见光区域拓展。ZnS 的加入拓宽了 brookite 的光吸收边界, 使得复合材料在可见光下被激发。样品的禁带宽度(E_g)可以根据带隙图 3(b)来估计, BTR 及 ZTR 复合材料的禁带宽度分别为 3.35、3.31、3.28、3.23 eV。这一结果表明, 在 brookite 中引入 ZnS 可以减小 brookite 的禁带宽度, 增强其可见光响应活性, 使其在可见光下可以被激发。并且, 带隙图也证实了所制备出的复合材料的禁带宽度比 brookite 小, 进一步证实了 brookite 与 ZnS 之间形成了异质结, 增强了光生电子的传递速率。

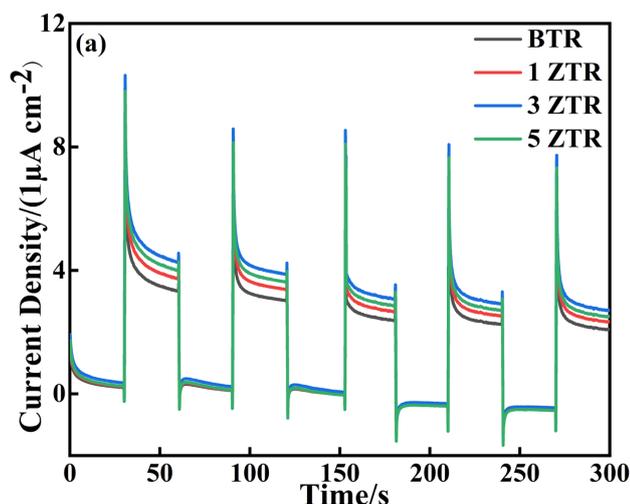


Figure 4. Photocurrent-time response curves of BTR and its ZnS/brookite with different molar ratios

图 4. BTR 及其不同摩尔比的 ZnS/板钛矿复合材料的光电流 - 时间响应曲线

为了阐明 ZnS 复合对 brookite 光电化学性能的影响, 我们采用常规的三电极配置, 在相同的实验参数下对 BTR 和 ZTR 纳米材料进行了光电流 - 时间(I-t)分析。如图 4 所示, 3ZTR 复合材料表现出比所有评估样本更高的瞬时光电生电流密度, 与 BTR 对比有显著提升。这种显著的提升证实了 ZnS/brookite 异

质结的形成显著优化了在可见光照射下的电荷分离效率和界面转移动力学。这种增强的电荷管理能力成为了能够持续实现高效光驱动氧化还原反应的高性能光催化系统的根本前提。

在可见光照射($\lambda > 400 \text{ nm}$)下测定了 ZTR 纳米复合材料对 CIP 的光催化降解程度。如图 5(a)所示, brookite 的性能较差, 120 min 后仅降解 35%, 这可归因于其固有的宽带隙。在与 ZnS 复合之后, ZnS 与 brookite 之间形成的异质结显著提高了 ZTR 的光催化性能。值得注意的是, 在 120 min 可见光照射后, 3% ZnS/brookite 复合材料实现了 78% 的最佳降解效率, 比 brookite 高出 43%。这种性能的提升源于适度掺入 ZnS 时, 两相之间异质结界面的协同效应。为了更深入地了解 ZnS/brookite 纳米材料在 CIP 降解过程中的动力学行为, 使用一级动力学模型对反应动力学进行了严格分析。如图 5(b)所示, 得出的动力学参数表明, 3ZTR 的降解速率常数为 $1.31 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 与 brookite 相比, 速率常数显著提高。

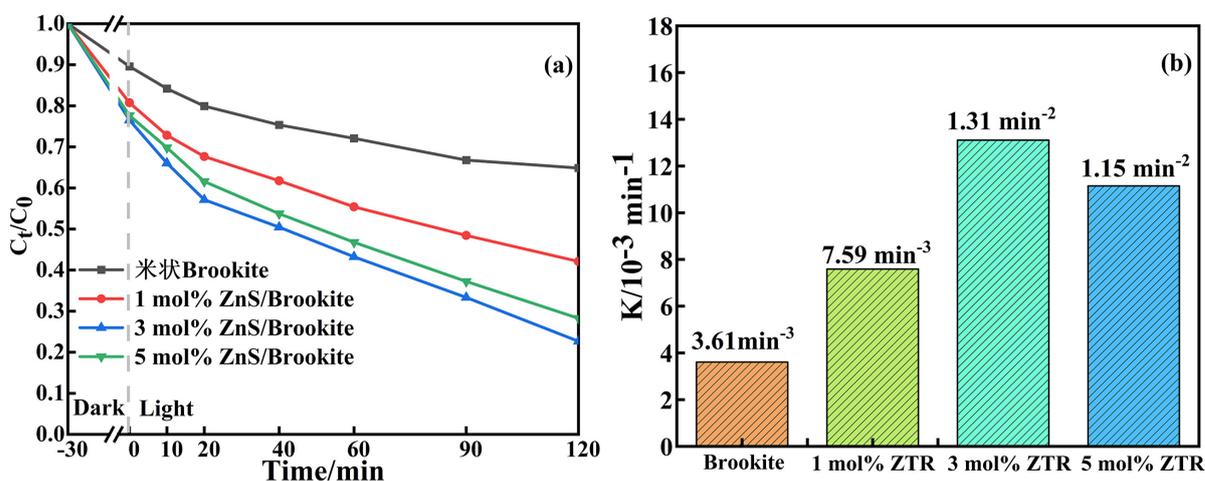


Figure 5. The performance diagram of CIP degradation by ZTR materials under visible light (a); the reaction kinetic rate constant diagram of degrading CIP under visible light (b)

图 5. 可见光下 ZTR 材料降解 CIP 性能图(a); 可见光下降解 CIP 的反应动力学速率常数图(b)

上述结果表明, 由于复合了 ZnS, BTR 价带中受激发的电子从 ZnS 的导带定向迁移至 brookite 的导带, 从而促进了 e^-h^+ 的分离, 提高了 ZTR 复合材料的光催化效率。此外, 随着 ZnS 复合量的增加, ZTR 复合材料的光催化活性呈上升趋势。其中, 3ZTR 复合材料表现出最佳的光催化性能。然而, 当 ZnS 的复合量增加到 5% 时, 复合材料的降解性能呈下降趋势。这可能是由于适量的 ZnS 复合量能够提高 e^-h^+ 的分离速率, 从而使材料的光催化性能呈上升趋势。过量的 ZnS 会成为 e^-h^+ 的复合中心, 从而使材料的光催化性能下降。

在五个循环中测量了 3ZTR 对 CIP 的降解效率。图 6(a)显示了经过五个循环后 3ZTR 的降解效率。在经过五次循环后降解率仍有 74%。结果表明 3ZTR 纳米材料具有良好的光催化降解活性。图 6(b)显示了五次光催化降解实验前后 3ZTR 纳米材料的 XRD 图谱。图中没有发现额外的衍射峰。这表明, 循环实验后材料的相结构与循环实验前相比没有明显变化, 进一步证实了 3ZTR 纳米材料的光化学稳定性。

为了揭示 ZTR 纳米催化剂的光降解机理, 在反应体系中加入不同的捕获剂, 捕获反应过程中的活性物质。以性能最佳的 3ZTR 复合材料为光催化剂, 使用 BQ、IPA、 $K_2S_2O_8$ 和 EDTA-2Na 分别捕获 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$ 、 e^- 和 h^+ 。如图 7 所示, 在加入 IPA 和 $K_2S_2O_8$ 后, 3ZTR 对于 CIP 的降解率基本保持不变, 说明 $\cdot OH$ 和 e^- 不是参与光催化降解过程的主要活性物质。加入 BQ 和 EDTA-2Na 后, CIP 的降解率均显著降低, 说明 $\cdot O_2^-$ 和 h^+ 是主要活性物质, 在 3ZTR 纳米催化剂光催化降解 CIP 中发挥了关键作用。

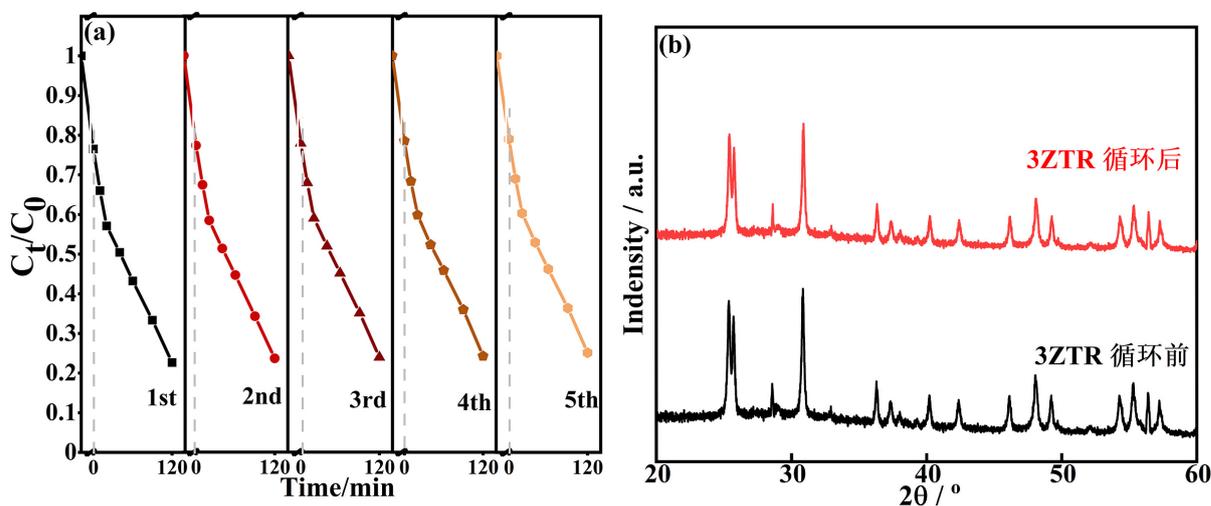


Figure 6. Cycling experiment of 3ZTR for degrading CIP (a) and XRD patterns before and after cycling (b)
图 6. 3ZTR 降解 CIP 的循环实验(a)及循环前后的 XRD (b)

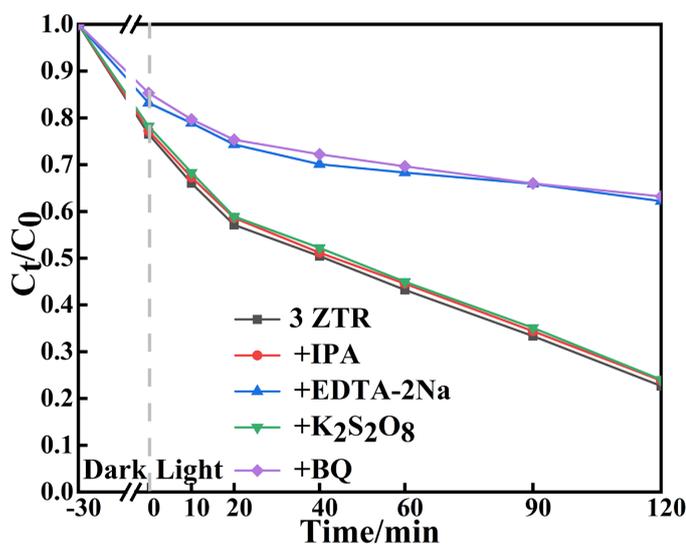


Figure 7. Free radical experiment of 3ZTR degrading CIP
图 7. 3ZTR 降解 CIP 的自由基实验

4. 结论

本文使用简单的一锅水热法制备了板钛矿(BTR)。同时,采用 ZnS 进行复合,制备了 ZnS/brookite (ZTR)。在可见光照射下, ZnS/brookite 对 CIP 的光催化性能优于 brookite, 这证实了与 ZnS 复合使得 BTR 的光催化性能得到显著提升。自由基实验表明, 该光催化反应的主要活性物质为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 。光电化学实验证实了 ZnS/brookite 具有良好的光生电子空穴分离效率。与 ZnS 复合后, 两相之间形成异质结, 能够提供更多的反应活性位点, 从而使得 ZnS/brookite 对于 CIP 的光催化降解速率得到显著提升。这项工作对于光催化处理抗生素废水具有重要意义。

参考文献

- [1] Nawaz, A., Ali, S.M., Rana, N.F., Tanweer, T., Batool, A., Webster, T.J., *et al.* (2021) Ciprofloxacin-Loaded Gold Na-

- nanoparticles against Antimicrobial Resistance: An *in Vivo* Assessment. *Nanomaterials*, **11**, Article No. 3152. <https://doi.org/10.3390/nano11113152>
- [2] Badawy, S., Yang, Y., Liu, Y., Marawan, M.A., Ares, I., Martinez, M., *et al.* (2021) Toxicity Induced by Ciprofloxacin and Enrofloxacin: Oxidative Stress and Metabolism. *Critical Reviews in Toxicology*, **51**, 754-787. <https://doi.org/10.1080/10408444.2021.2024496>
- [3] Dong, H., Chen, Y., Wang, J., Zhang, Y., Zhang, P., Li, X., *et al.* (2021) Interactions of Microplastics and Antibiotic Resistance Genes and Their Effects on the Aquaculture Environments. *Journal of Hazardous Materials*, **403**, Article ID: 123961. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123961>
- [4] Ren, G., Han, H., Wang, Y., Liu, S., Zhao, J., Meng, X., *et al.* (2021) Recent Advances of Photocatalytic Application in Water Treatment: A Review. *Nanomaterials*, **11**, Article No. 1804. <https://doi.org/10.3390/nano11071804>
- [5] Navidpour, A.H., Abbasi, S., Li, D., Mojiri, A. and Zhou, J.L. (2023) Investigation of Advanced Oxidation Process in the Presence of TiO₂ Semiconductor as Photocatalyst: Property, Principle, Kinetic Analysis, and Photocatalytic Activity. *Catalysts*, **13**, Article No. 232. <https://doi.org/10.3390/catal13020232>
- [6] Madkhali, N., Prasad, C., Malkappa, K., Choi, H.Y., Govinda, V., Bahadur, I., *et al.* (2023) Recent Update on Photocatalytic Degradation of Pollutants in Waste Water Using TiO₂-Based Heterostructured Materials. *Results in Engineering*, **17**, Article ID: 100920. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100920>
- [7] Jiang, L., Li, Y., Yang, H., Yang, Y., Liu, J., Yan, Z., *et al.* (2017) Low-Temperature Sol-Gel Synthesis of Nitrogen-Doped Anatase/Brookite Biphasic Nanoparticles with High Surface Area and Visible-Light Performance. *Catalysts*, **7**, Article No. 376. <https://doi.org/10.3390/catal7120376>
- [8] Li, Z., Cong, S. and Xu, Y. (2014) Brookite vs Anatase TiO₂ in the Photocatalytic Activity for Organic Degradation in Water. *ACS Catalysis*, **4**, 3273-3280. <https://doi.org/10.1021/cs500785z>
- [9] Zou, Y., Huang, X., Yu, T., Tong, X., Li, Y., Lian, X., *et al.* (2020) Cu-Doped TiO₂ Brookite Photocatalyst with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Materials Science-Poland*, **38**, 644-653. <https://doi.org/10.2478/msp-2020-0074>
- [10] Zhang, W., Xiao, X., Li, Y., Zeng, X., Zheng, L. and Wan, C. (2016) Liquid-Exfoliation of Layered MoS₂ for Enhancing Photocatalytic Activity of TiO₂/g-C₃N₄ Photocatalyst and DFT Study. *Applied Surface Science*, **389**, 496-506. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.154>
- [11] Yang, L., Gao, M., Dai, B., Guo, X., Liu, Z. and Peng, B. (2016) Synthesis of Spindle-Shaped AgI/TiO₂ Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Performance. *Applied Surface Science*, **386**, 337-344. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.043>
- [12] Rose, A., Shunmugapriya, B., Maiyalagan, T. and Vijayakumar, T. (2020) Investigation on the Electrochemical Properties of Hydrothermally Synthesized Pure and Nickel Doped Zinc Sulfide Microspheres for Supercapacitor Electrode Applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**, 19204-19212. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04456-7>
- [13] Santhi, K., Harish, S., Navaneethan, M. and Ponnusamy, S. (2023) Enhanced Photocatalytic Activities of TiO₂ through Metal Chalcogenides Based Nanocomposites (ZnS/TiO₂) for Methylene Blue Degradation. *Surfaces and Interfaces*, **41**, Article ID: 103205. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103205>
- [14] Zhang, Y., Su, A., Ding, Y., Wu, Y., Tan, Y. and Chang, J. (2025) Construction of Hollow TiO₂/ZnS Heterojunction Photocatalysts for Highly Enhanced Photodegradation of Tetracycline Hydrochloride. *Molecules*, **30**, Article No. 3644. <https://doi.org/10.3390/molecules30173644>