

制备方法对 $\text{Cd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{Zn}_{0.89}\text{S}$ 光催化剂 产氢性能的影响

刘冠杰, 郭烈锦

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 通过共沉淀法、水热法以及高温硫化法分别合成了 $\text{Cd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{Zn}_{0.89}\text{S}$ 新型光催化剂, 并通过 XRD、SEM 和 UV-vis 吸收光谱等技术对催化剂进行了表征. 从 UV-vis 吸收光谱可以发现, Cu^{2+} 的加入都引起了催化剂吸收边不同程度的红移. 在产氢测试中发现, 高温合成的催化剂产氢能力反而下降. 在 3 种催化剂中, 共沉淀法合成的催化剂具有最高的产氢活性, 无负载时在可见光照射下产氢速率为 $350 \mu\text{mol/h}$, 而水热法和高温硫化法合成的催化剂的产氢速率分别只有 $120 \mu\text{mol/h}$ 和 $13 \mu\text{mol/h}$.

关键词: 光催化剂; 可见光; 氢气

中图分类号: TQ426.62 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)03-0381-04

Study on Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution over $\text{Cd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{Zn}_{0.89}\text{S}$ Catalysts by Different Synthesis Methods

LIU Guanjie, GUO Liejin

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: $\text{Cd}_x\text{Cu}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{S}$ photocatalysts were prepared by coprecipitation, hydrothermal and thermal sulfidation methods. They were characterized by XRD, SEM, BET and UV-vis spectra. The UV-vis spectra showed that the absorption edge of the photocatalysts which contained Cu^{2+} had a red shift compared with that of $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$. It was found that the photoactivity decreased when the temperature in the preparing process increased. The photocatalyst prepared by coprecipitation method had the highest photoactivity. Its rate of hydrogen production without any co-catalysts was $350 \mu\text{mol/h}$ under visible light irradiation. Moreover, the rates of the photocatalysts prepared by hydrothermal and thermal sulfidation methods were only $120 \mu\text{mol/h}$ and $13 \mu\text{mol/h}$, respectively.

Keywords: photocatalyst; visible light; hydrogen

光催化分解水制氢被认为是有望解决世界范围内的能源和污染问题的途径, 但是目前已有的光催化剂大多数只能在紫外光照射下分解水^[1-2], 而太阳能主要集中在可见光部分, 要有效利用太阳能必须发展对可见光有响应的光催化剂. 令人遗憾的是, 目前能够在可见光照射下分解水的催化剂依然很少^[3-4].

要实现光催化剂对可见光的响应, 一个最基本的条件就是要有较窄的禁带. 实现这一目标一般通过对宽禁带的光催化剂进行掺杂或合成固溶体来实现. 催化剂掺杂较为典型的有 Ni、Ta 共掺杂 TiO_2 ^[5], Cu、Ni 掺杂 ZnS ^[6-7], 同时固溶体合成光催化剂的方法越来越受到关注, 而且取得了很大的进展, 比如 ZnS-CdS ^[8-10]、 $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ ^[11]、 $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$ ^[12] 等.

ZnS^[12]、AgInS₂-CuInS₂-ZnS^[13]和 GaN-ZnO^[14]. 若将 Cu²⁺ 掺杂在 Cd_xZn_{1-x}S 中, 对其价带进行调整, 可能在 Cd 含量较少时仍可获得带隙较窄的催化剂, 同时由于其高的导带使催化剂中的光生电子具有较强的还原能力, 从而得到光催化产氢能力较高的催化剂.

本文通过不同的制备方法合成了 Cd_{0.1}Cu_{0.01}Zn_{0.89}S 光催化剂, 并研究了不同制备方法对催化剂的物理性质以及产氢活性的影响.

1 实验部分

1.1 化学原料

Zn(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂、Cd(NO₃)₂、Na₂S 以及硫脲均为国产试剂且为分析纯, 硫化氢利用启普发生器通过稀硫酸与硫化亚铁发生反应来制取, 水为去离子水.

1.2 催化剂合成

1.2.1 共沉淀法 将 Zn(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂ 和 Cd(NO₃)₂ 按化学计量比混合后溶于去离子水, 在搅拌的条件下滴入 Na₂S 溶液. 为保证反应完全, Na₂S 过量. 滴完后继续在搅拌下反应 12 h, 将产物过滤、洗涤几次后于 60 °C 干燥 12 h, 得到黄色催化剂 C-C.

1.2.2 水热法 将 Zn(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂、Cd(NO₃)₂ 按化学计量比溶于水, 加入硫脲(金属盐的量的两倍). 溶液体积为聚四氟乙烯容器容积的 80%. 反应温度为 150 °C, 反应时间为 6 h. 将合成的固体过滤洗涤, 得到橙黄色催化剂 C-H.

1.2.3 氧化物高温硫化法 将 Zn(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂、Cd(NO₃)₂ 按化学计量比溶于水, 80 °C 蒸发后得到粉末. 研磨后在 400 °C 条件下置于空气中煅烧 4 h, 再将得到的粉末研磨后通 H₂S 在 400 °C 下反应 4 h, 得到灰黄色催化剂 C-S.

1.3 催化剂表征

XRD 分析采用 PANalytical 公司的 X'pert MPD Pro X 射线衍射仪(Cu 靶、40 kV、40 mA); 催化剂表面形貌通过 JEOL JSM-6500FE 型扫描电子显微镜观察; 紫外-可见漫反射光谱分析在 HITACHI U-4100 型分光光度计上进行; 比表面测试在 Beckman Coulter SA3100 plus 比表面及孔径分析仪上进行; 气体成分检测在北京北分瑞利集团 SP2100 气相色谱仪上进行.

1.4 光催化活性的测定

光催化反应在一个容积为 250 mL 的 Pyrex 玻

璃瓶中进行, 将 0.3 g 光催化剂加入 200 mL Na₂S (浓度为 0.2 mol/L) 与 Na₂SO₃ (浓度为 0.3 mol/L) 的混合溶液中, 光源为 350 W 氙灯, 用滤光片滤掉波长 λ 在 430 nm 以下的光, 在磁力搅拌器搅拌下反应. 氢气生成量用气相色谱检测.

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 为催化剂的 XRD 图谱. 从图中可以发现, C-C 与 C-H 的图谱类似, 这说明它们为多晶型态, 纳米级的粒径导致了衍射峰的宽化. 通过 Scherrer 公式可以估算出其粒径大概为 3.4 nm. 28.6°、47.6°、56.3° 处的 3 个衍射峰说明 C-C 和 C-H 都为闪锌矿结构, C-S 尖锐的衍射峰说明其具有较好的晶型, 它的主晶相为闪锌矿, 而 26.9° 和 30.2° 处的 2 个较弱的衍射峰说明 C-S 开始向纤锌矿结构转变.

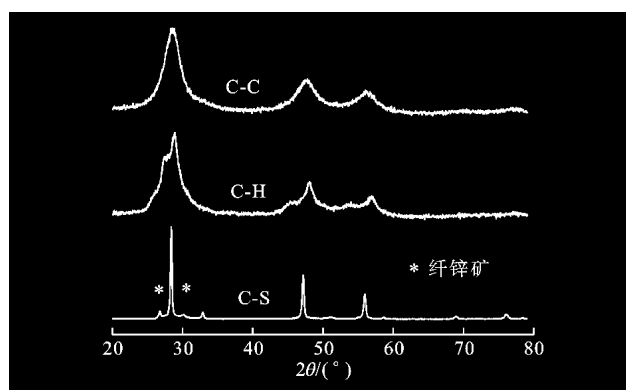


图1 催化剂的 XRD 图谱

2.2 形貌分析

图 2 给出了不同方法制备的催化剂的 SEM 图. 从图中可以发现, 不同方法制备出的催化剂具有不同的粒径和表面形貌, C-C 的粒径最大, 这与 XRD 图谱估算的粒径(3.4 nm)相差很大, 但通过透射电镜观察发现, 催化剂颗粒是由 3~5 nm 的纳米晶粒团聚而成, 这也可以从其高的比表面(150 m²/g)得到验证. 从图中还可以发现, C-S 没有规则的形貌, 粒径大概在 300~600 nm 范围内, 其比表面为 0.28 m²/g, 而 C-H 是由纳米晶团聚成的均匀的微米球体, 其比表面测试结果为 1.33 m²/g. 可见, 不同合成方法对催化剂的表面形态具有很大的影响.

2.3 紫外-可见吸收光谱分析

图 3 给出了不同方法制备的催化剂的紫外-可见吸收光谱. 从图中可以发现, 虽然合成方法不同, 相对于催化剂 Cd_{0.1}Zn_{0.9}S, Cu²⁺ 的加入都导致了催化剂吸收边的红移, 其中 C-C 的吸收边波长达到

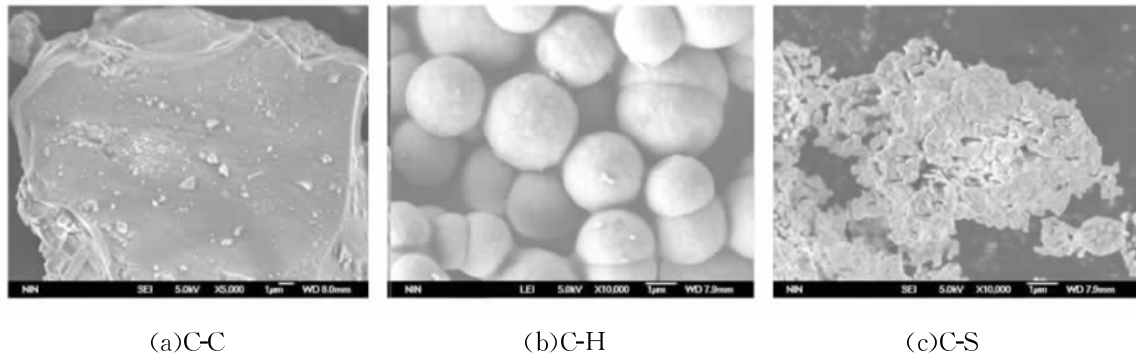


图2 不同方法制备的催化剂的 SEM 图

了 560 nm, C-H 的吸收边波长达到了 590 nm. 从 $\lambda > 600$ nm 的吸收系数可以发现, 不同的合成方法导致了催化剂不同程度的杂质吸收. 在 C-C、C-H 中, Cu^{2+} 加入的主要作用是使催化剂吸收红移, 这说明 Cu^{2+} 在能带中起着杂质能级的作用. 经过高温处理的 C-S, 虽然吸收也一定程度上红移, 但 $\lambda > 600$ nm 的杂质吸收也显著增加, 这可能是由于高温处理使掺杂 Cu^{2+} 后的催化剂体内缺陷增多而引起的.

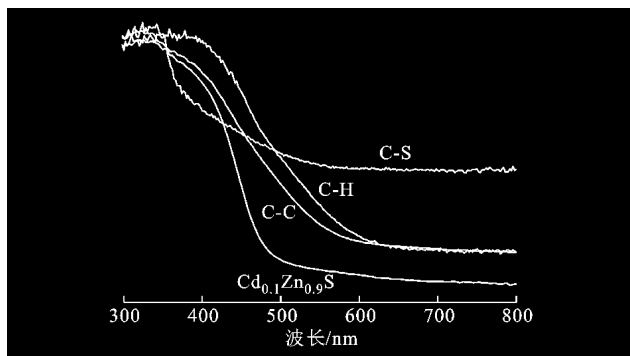


图3 不同方法合成的光催化剂的紫外-可见吸收光谱

2.4 产氢活性分析

图4给出了不同催化剂的产氢能力对比. 从图中可以看出, 共沉淀法制备的催化剂产氢能力最高, 达到了 $350 \mu\text{mol/h}$, 而水热法和高温硫化法合成的催化剂的产氢速率分别只有 $120 \mu\text{mol/h}$ 和 $13 \mu\text{mol/h}$. 从产氢能力随合成温度的变化趋势发现, 高温合成条件不利于催化剂的产氢. 一般来说, 催化剂的合成温度较高时晶型越好, 产氢能力也越高. 该类在高温下合成的催化剂产氢能力较差的主要原因可能是由于 Cu^{2+} 的加入. Kudo 等人曾报道 Cu^{2+} 掺杂 ZnS 光催化剂在高温处理后产氢出现明显的下降^[6], 这与本文的实验结果一致.

图5是 C-C 的长时间产氢图. 从图中可以发现, 催化剂在 10 h 产氢后没有明显的活性下降, 说明催化剂的稳定性较好. $\text{Zn}_{0.957}\text{Cu}_{0.043}\text{S}$ 被报道由

于 Cu^{2+} 的原因存在较为严重的光腐蚀^[6], 但是 $\text{Cd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{Zn}_{0.89}\text{S}$ 却只存在轻微的光腐蚀, 这可能是由于 Cu^{2+} 的掺杂量比较小, 从而使催化剂相对比较稳定.

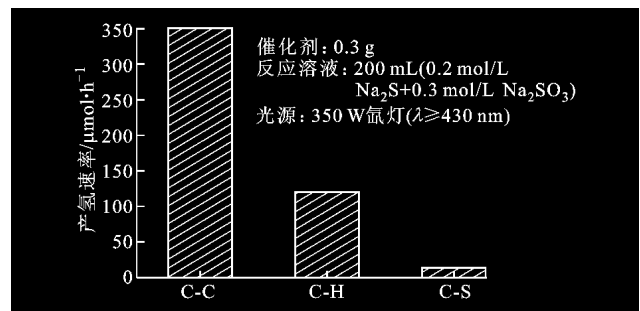


图4 不同催化剂产氢速率对比图

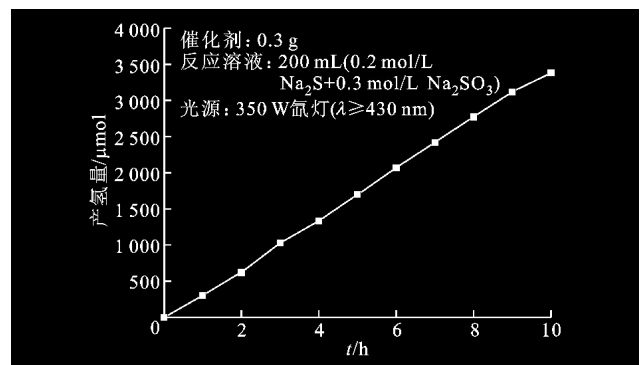


图5 C-C 长时间产氢图

3 结论

本文报道了不同合成方法对 $\text{Cd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{Zn}_{0.89}\text{S}$ 新型光催化剂的结构以及产氢能力的影响, 虽然水热法合成的催化剂具有规整的形貌以及高温硫化法合成的催化剂具有良好的结晶, 但是由于 Cu^{2+} 的存在使得催化剂经过高温处理反而产氢能力下降. 对比发现, 通过共沉淀法合成的催化剂具有最高的产氢活性, 无任何负载时可见光产氢速率即达到 $350 \mu\text{mol/h}$.

参考文献:

- [1] DOMEN K, KUDO A, OHNISHI T. Mechanism of photocatalytic decomposition of water into H_2 and O_2 over NiO-SrTiO₃[J]. J Catal, 1986, 102(1): 92-98.
- [2] KATO H, ASAKURA K, KUDO A. Highly efficient water splitting into H_2 and O_2 over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(10):3082-3089.
- [3] ZOU Zhigang, YE Jinhua, SAYAMA K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst[J]. Nature, 2001, 414(6864): 625-627.
- [4] HITOKI G, TAKATA T, KONDO J, et al. An oxynitride, TaON, as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation ($\lambda \leq 500$ nm)[J]. Chem Commun, 2002(16): 1698-1699.
- [5] NIISHIRO R, KATO H, KUDO A. Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts with visible-light response for H_2 or O_2 evolution from aqueous solutions[J]. Phys Chem Chem Phys, 2005, 7(10):2241-2245.
- [6] KUDO A, SEKIZAWA M. Photocatalytic H_2 evolution under visible light irradiation on Zn_{1-x}Cu_xS solid solution[J]. Catal Lett, 1999, 58(4): 241-243.
- [7] KUDO A, SEKIZAWA M. Photocatalytic H_2 evolution under visible light irradiation on Ni-doped ZnS[J]. Chem Commun, 2000(15): 1371-1372.
- [8] REBER J F, RUSEK M. Photocatalytic hydrogen production with platinized suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide[J]. J Phys Chem, 1986, 90(5): 824-834.
- [9] YOUN H C, BARAL S, FENDLER J. Dihexadecyl phosphate, vesicle-stabilized and in situ generated mixed CdS and ZnS semiconductor particles: preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation[J]. J Phys Chem, 1988, 92(22):6320-6327.
- [10] XING Chanjuan, ZHANG Yaojun, YAN Wei, et al. Band structure-controlled solid solution of Cd_{1-x}Zn_xS photocatalyst for hydrogen production by water splitting[J]. Int J Hydrogen Energy, 2006, 31(14):2018-2024.
- [11] TSUJI I, KATO H, KOBAYASHI H, et al. Photocatalytic H_2 evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(41):13406-13413.
- [12] TSUJI I, KATO H, KOBAYASHI H, et al. Photocatalytic H_2 evolution under visible-light Irradiation over band-structure-controlled (CuIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ solid solutions[J]. J Phys Chem: B, 2005, 109(15): 7323-7329.
- [13] TSUJI I, KATO H, KUDO A. Visible-light-induced H_2 evolution from an aqueous solution containing sulfide and sulfite over a ZnS-uInS₂-AgInS₂ solid-solution photocatalyst[J]. Angew Chem, 2005, 44(23):3565-3568.
- [14] MAEDA K, TERAMURA K, LU Daling, et al. Photocatalyst releasing hydrogen from water[J]. Nature, 2006, 440(7082):295.

(编辑 荆树蓉 赵大良)