

溶剂热法合成 $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$ 固溶体及其光催化分解水制氢性能

马贵军, 雷志斌, 鄢洪建, 宗旭, 李灿

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023)

摘要: 采用乙二胺为溶剂, 硫粉为硫源, 在高压反应釜中于 200 °C 合成了纳米尺度的 $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$ 四元硫化物固溶体. 对产物的晶相转变研究发现, ZnS 中引入少量 In^{3+} 离子即可使 ZnS 由立方相转变为六方相, 而且随着 In^{3+} 引入量的增加, ZnS 的粒径逐渐减小. 在可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射下, 对不同 x 值的 $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_2$ 固溶体催化剂的光催化活性考察发现, $(\text{CuIn})_{0.09}\text{Zn}_{1.82}\text{S}_2$ 催化剂在含有 $\text{S}^{2-}\text{-SO}_3^{2-}$ 牺牲试剂的水溶液中表现出最高的光催化分解水产氢活性. 循环实验表明, 该催化剂反应 20 h 后光催化活性没有明显降低.

关键词: 硫化锌; 固溶体; 溶剂热; 晶相; 光催化; 氢气

中图分类号: O643 文献标识码: A

Photocatalytic Hydrogen Production on $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$ Solid Solution Prepared by Solvothermal Method

MA Guijun, LEI Zhibin, YAN Hongjian, ZONG Xu, LI Can*

(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: Nanocrystalline quaternary sulfide $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$ solid solution was prepared by a solvothermal route in an autoclave at 200 °C using ethylenediamine as the solvent and sulfur powder as the sulfur source. A trace amount of In^{3+} incorporated into ZnS can induce the transformation of the ZnS phase from cubic to hexagonal. The particle size of In-ZnS decreases with increasing amount of In^{3+} in ZnS . Among the $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_2$ solid solution, $(\text{CuIn})_{0.09}\text{Zn}_{1.82}\text{S}_2$ shows the highest photocatalytic H_2 production rate from water with $\text{S}^{2-}\text{-SO}_3^{2-}$ sacrificial agents under visible light ($\lambda > 420 \text{ nm}$) irradiation. No obvious deactivation of the $(\text{CuIn})_{0.09}\text{Zn}_{1.82}\text{S}_2$ catalyst in photocatalytic H_2 production was observed after reaction for 20 h.

Key words: zinc sulfide; solid solution; solvothermal; crystalline phase; photocatalysis; hydrogen

ZnS 作为一种半导体材料, 在光电设备、光伏器件以及光催化材料中的应用备受关注^[1~5]. 有研究表明, ZnS 在有牺牲试剂的水溶液中表现出光催化产氢活性^[5], 但 ZnS 的带隙为 3.5 eV, 只能吸收 $\lambda < 350 \text{ nm}$ 的紫外光, 而紫外光在太阳光谱组成中所占的比例不足 5%. 为了充分利用太阳能, 近几年人们集中研究了如何缩小其禁带宽度^[6~12], 以拓展该催化剂的光吸收范围. 研究表明, 在 ZnS 中分别掺杂 Cu^{2+} , Ni^{2+} 及共掺杂 Pb^{2+} 与 Hg^{2+} 可以在其带

隙中引入杂能级, 使 ZnS 表现出一定的可见光吸收特性. 在 $\lambda > 420 \text{ nm}$ 的可见光照射下, 掺杂了上述过渡金属阳离子的 ZnS 催化剂表现出一定的光催化产氢活性^[7~9]. 然而, 在禁带中引入的杂能级是不连续的, 电子和空穴在这一杂能级上的迁移率也非常低, 而且杂能级对增大半导体光吸收范围的作用非常有限. 为了充分利用半导体的光吸收性质, 需要缩小半导体的禁带宽度, 如降低导带或提升价带^[6, 10~13]. 将一种宽带隙半导体能带变窄的途径

收稿日期: 2008-08-23.

联系人: 李 灿. Tel: (0411) 84379070; Fax: (0411) 84694447; E-mail: canli@dicp.ac.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20503034, 20673112); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2003CB214504); 中国科学院大连化学物理研究所知识创新项目(K2006E2); 中荷战略科学联盟计划(2008DFB50130).

之一是将其与窄带隙半导体形成固溶体. Tsuji 等^[10~12]曾采用高温固相法在 800 °C 合成 AgInS_2 -ZnS, CuInS_2 -ZnS 及 AgInS_2 - CuInS_2 -ZnS 硫化物固溶体, 并报道了这一系列催化剂在含有 S^{2-} - SO_3^{2-} 牺牲试剂水溶液中的光催化活性, 在可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射下, 该类催化剂的量子效率最高可达 25%. 但文献中采用高温烧结来合成固溶体, 所得产物粒径较大, 平均分布在几百纳米到几微米之间, 不利于催化剂的充分利用.

基于水热法及溶剂热法在合成硫化物半导体纳米材料中的广泛应用以及相对温和的反应条件, 我们尝试采用溶剂热法合成 CuInS_2 -ZnS 固溶体, 以期获得纳米尺度的产物. 研究表明, 采用乙二胺溶剂, 在 200 °C 于水热釜中可以合成高结晶度 CuInS_2 -ZnS 固溶体, 平均粒径为 30~50 nm, 而且溶剂热法合成的 CuInS_2 -ZnS 表现出了与固相法合成产物相当的光催化产氢稳定性.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将化学计量比的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及过量 1.1 倍的 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 置于乙二胺中, 搅拌使其完全溶解, 再溶入过量 1.5 倍的单质硫粉, 然后将混合溶液置于内衬聚四氟乙烯的反应釜中, 密封后在烘箱中于 200 °C 反应 20 h. 反应液冷至室温后抽滤, 分别采用水及乙醇洗涤数次, 所得产物 CuInS_2 -ZnS 置于真空烘箱中在 80 °C 干燥.

1.2 催化剂表征

使用 JASCO 公司的 V-550 型紫外-可见分光光度计测定样品的紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis), 其中采用 Kubelka-Munk 公式对数据进行转换, 采集速度为 100 nm/min, 波长范围 200~800 nm. 样品的晶体结构采用日本理学 Mineflex 型 X 射线衍射 (XRD) 仪进行测试, $\text{Cu } K_\alpha$ 靶线 ($\lambda = 0.0154 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$, 扫描速率 $8^\circ/\text{min}$. 扫描电镜 (SEM) 观察在 Quanta 公司的 200FEG 型电镜上进行. 样品的比表面积 (BET) 采用氮气吸附法于 $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测定, 实验在 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2010 型全自动氮吸附仪上进行.

1.3 光催化反应

将一定量的 CuInS_2 -ZnS 及 Na_2S 水溶液置于 Pyrex 玻璃制成的圆筒形反应器内, 搅拌并超声进

行分散. 搅拌下缓慢加入 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ RhCl_3 溶液, 在催化剂表面沉积 Rh_2S_3 共催化剂 (Rh_2S_3 担载量为 0.073%). 最后加入 K_2SO_3 溶液, 控制混合溶液的总容积为 200 ml, Na_2S 的浓度为 0.35 mol/L, K_2SO_3 的浓度为 0.25 mol/L. 反应前将体系抽真空除去氧气, 以 300 W Xe 灯为光源, 采用顶式照法进行光照, 灯泡型号为 Perkin Elmer 生产的 PE300BF. 在光源和反应器间加入滤光片, 除去 $\lambda < 420 \text{ nm}$ 的紫外光. 生成的氢气通过 GC102T 型气相色谱仪 (上海分析仪器厂, 5A 分子筛, TCD 检测器) 在线检测.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征及分析

按照不同的投料比制备出一系列四元硫化物半导体催化剂 $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_2$, 采用 XRD 检测所得化合物的晶相结构, 结果如图 1 所示. 由图可见, 在相同的溶剂热条件下所得的 ZnS 与 CuInS_2 皆为立方相结构, 随着 ZnS 填料中 CuInS_2 的不断增多, XRD 谱图并未出现 ZnS 与 CuInS_2 的混合相, 而是呈现单一的立方或六方相结构. 四元硫化物 $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_2$ 的晶相随着 x 值的增大而发生转变. 同时, XRD 峰位置随着 $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_2$ 中 x

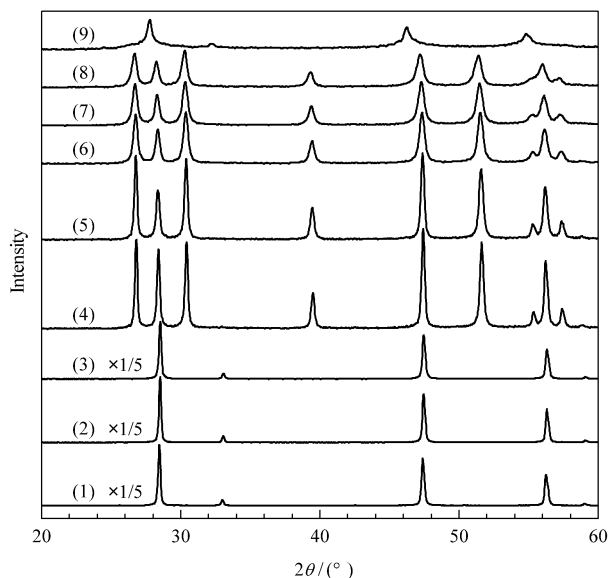


图 1 乙二胺溶剂热法合成的 $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_2$ 催化剂的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_2$ prepared by the solvothermal method using ethylenediamine as the solvent

x value: (1) 0, (2) 0.005, (3) 0.01, (4) 0.03, (5) 0.05, (6) 0.09, (7) 0.14, (8) 0.22, (9) 1

值的增加而向小角度方向偏移,表现出明显的固溶体特征. 这是因为 Cu⁺(0.096 nm)与 In³⁺(0.081 nm)的离子半径大于 Zn²⁺(0.074 nm). 采用 EDS 对 (CuIn)_{0.09}Zn_{1.82}S₂ 的组成进行分析,结果表明, Cu:In:Zn:S 原子比为 0.11:0.12:1.94:2,与投料比相近,说明采用溶剂热方法时,Cu⁺与 In³⁺可以充分进入 CuInS₂-ZnS 固溶体产物当中. 相对于固相法制备的催化剂,溶剂热法所得产物粒径小,比表面积大. 采用乙二醇为溶剂制备的(CuIn)_{0.09}Zn_{1.82}S₂ 的比表面积为 67 m²/g,而采用高温固相法所得催化剂的比表面积仅 3.3 m²/g^[11].

采用 UV-Vis 光谱对 (CuIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ 的光吸收性质进行了表征,结果见图 2. ZnS 的吸收边随着 CuInS₂ 含量的增加而红移,当 x=0.09 时其禁带宽度为 2.0 eV, x=0.14 时为 1.9 eV, x=0.22 时为 1.7 eV. 可见 CuInS₂ 的引入可有效缩小 ZnS 的带宽,使其吸收边由紫外区红移到可见区. 由文献 [11, 12] 可知, ZnS 的 LUMO 及 HOMO 分别由 Zn 4s4p 与 S 3p 轨道组成, CuInS₂-ZnS 吸收边的红移主要是由于 In 5s5p 与 Zn 4s4p 轨道杂化产生新能级,使得导带边电位降低. 而 Cu 3d 轨道可与 S 3p 轨道杂化,从而提高价带边电位. 随着 Cu⁺与 In³⁺引入量的增加,禁带宽度降低的幅度也增大.

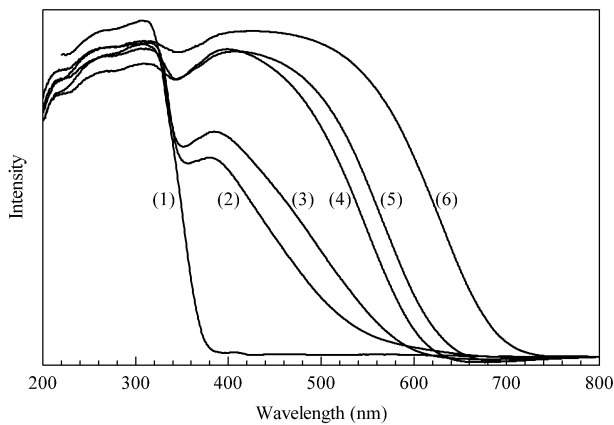


图 2 (CuIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ 的紫外-可见漫反射光谱

Fig 2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of (CuIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ with different x values
x value :(1) 0 ,(2) 0.03 ,(3) 0.05 ,(4) 0.09 ,
(5) 0.14 ,(6) 0.22

在室温下, ZnS 的稳定相是立方相^[14~17],当温度达到 1 020 ℃ 时,其晶相由立方相转变为六方相^[15~17],即使对于纳米级立方相 ZnS (2.8 nm),在真空条件下也要达到 400 ℃ 以上才可转变为六方

相^[15]. Chen 等^[16]采用乙二醇与水的混合溶剂在 180 ℃ 于水热釜中合成了六方 ZnS 纳米棒. Huang 等^[17]在 225 ℃ 的水热处理条件下观察到纳米级 ZnS 由闪锌矿(立方)向纤维锌矿(六方)的转变.

由图 1 可知,当 (CuIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ 固溶体化合物的 x 值达到 0.03 时,化合物的晶相由立方相转变成六方相. 可见,在乙二醇溶剂热反应过程中, Cu⁺与 In³⁺的加入可以诱导 ZnS 发生晶相转变. 为了了解这两个离子的作用,我们在溶剂热法制备 ZnS 的过程中分别引入少量 In³⁺及 Cu⁺,并对其产物进行了 XRD 表征,结果见图 3. Cu⁺的引入并没有引起 ZnS 晶相的转变,而随着 In³⁺引入量的增加, ZnS 的晶相逐渐由立方相转变为六方相. 与图 1 的结果相同,在 In³⁺的投料比达到 0.015 时,晶相由立方相转变为六方相. 由图可见, In_{0.01}-ZnS 与 In_{0.015}-ZnS 是晶相转变的临界点,在立方相的 In_{0.01}-ZnS 的 XRD 谱中已经出现六方 ZnS 的(100) (26.8°), (101) (30.4°) 及(103) (51.6°) 峰,而在六方相的 In_{0.015}-ZnS 中还保留有立方 ZnS 的(200) (32.9°) 峰. 随着 In³⁺含量的继续增加, In-ZnS 转变为标准的六方相结构.

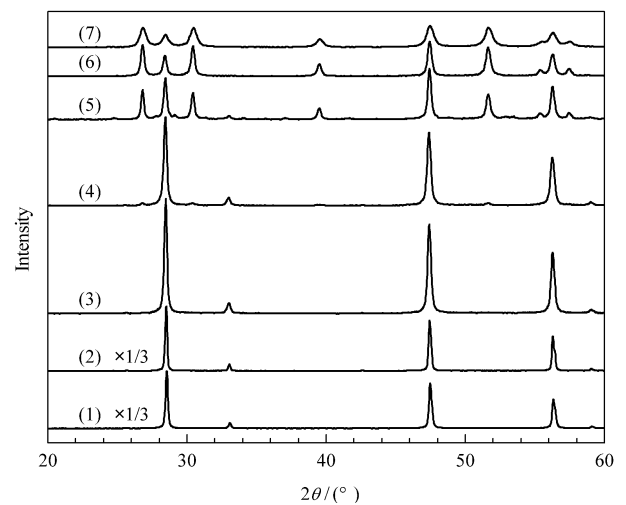


图 3 ZnS 及 M-ZnS 的 XRD 谱

Fig 3 XRD patterns of ZnS and M-ZnS (M = In or Cu)
(1) ZnS ,(2) Cu_{0.045}-ZnS ,(3) In_{0.005}-ZnS ,(4) In_{0.01}-ZnS ,
(5) In_{0.015}-ZnS ,(6) In_{0.025}-ZnS ,(7) In_{0.045}-ZnS

采用 SEM 对不同 In³⁺含量的 ZnS 形貌进行表征,结果如图 4 所示. 由图可见,少量 In³⁺的掺入即可极大减小 ZnS 的粒径. 当 In³⁺的掺入量仅为 0.005 时, ZnS 的粒径就由原来的 1 μm 左右(图 4(a))减小到约 200 nm(图 4(b)),随着 ZnS 中

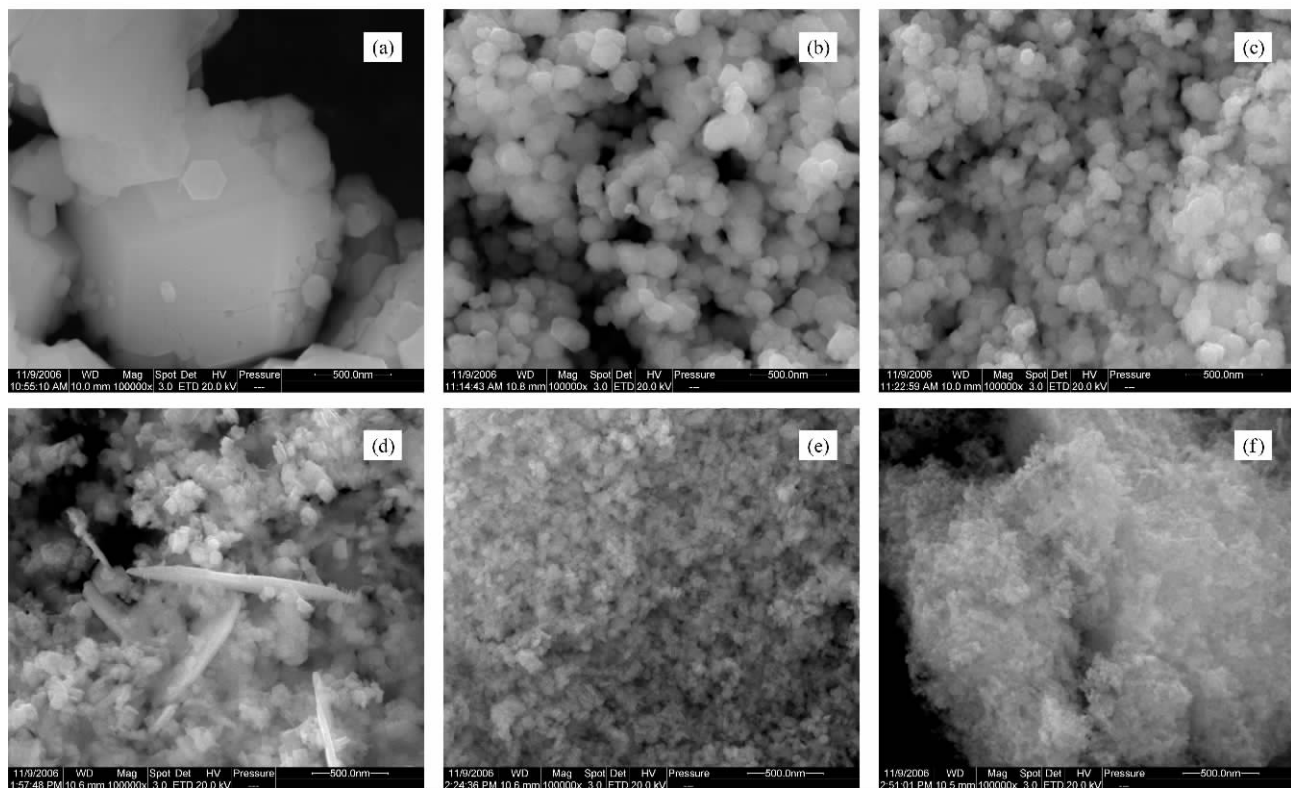
图 4 $\text{In}_x\text{-ZnS}$ 的 SEM 照片

Fig 4 SEM images of $\text{In}_x\text{-ZnS}$ with different x values
 x value : (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.015, (e) 0.025, (f) 0.045

In^{3+} 含量继续增加,产物粒径也不断减小,当 In^{3+} 含量增加到 0.045 时, In-ZnS 的粒径减小到约 30 nm. 相对于 ZnS 本体,含 In 的 ZnS 其粒径分布也均匀得多. 可见,在采用溶剂热法制备 ZnS 的过程中,少量 In^{3+} 的引入可以抑制 ZnS 晶粒的长大. 仔细对比 $\text{In}_{0.045}\text{-ZnS}$ 与 $(\text{CuIn})_{0.045}\text{Zn}_{0.91}\text{S}$ 的 SEM 照片,发现后者的粒径稍大于前者,达到 40 nm 左右.

2.2 光催化活性评价

提高 $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$ 固溶体中 CuInS_2 的比例可缩小禁带宽度,提高光催化剂对入射光的吸收率,从而增加半导体催化剂在光激发下产生电子-空穴对的绝对数量,有利于提高光催化活性. 但随着 $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$ 催化剂禁带宽度的降低,导带边也不断正移,相应的导带上光生电子的还原能力不断降低,不利于光催化还原反应的进行. 因此, $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$ 固溶体催化剂存在一个最佳的组成配比,在该配比下光催化产氢活性最高.

以 $\text{K}_2\text{SO}_3\text{-Na}_2\text{S}$ 的混合溶液作为牺牲试剂,采用沉淀法在催化剂表面担载 Rh_2S_3 作为助催化剂 (Rh_2S_3 担载量为 0.073%), 对不同配比的

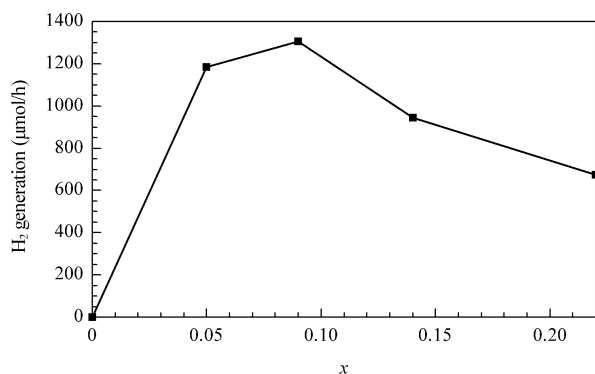
图 5 不同 x 值的 $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_2$ 催化剂的光催化产氢活性

Fig 5 Photocatalytic H_2 evolution under visible-light irradiation over $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_2$

(Reaction conditions : volume of solution, 200 ml ; concentration of Na_2S 0.35 mol/L, K_2SO_3 0.25 mol/L ; amount of catalyst, 0.100 g ; light source, 300-W Xe lamp with a cutoff filter ($\lambda > 420$ nm) ; reaction time, 5 h.)

$(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_2$ 光催化产氢活性进行了评价,反应结果见图 5. 由图可知, ZnS 在 $\lambda > 420$ nm 的可见光照射下并没有表现出光催化产氢活性,随着 CuInS_2 引入量的增加,产氢活性逐步增加,当 x 达到 0.09 时活性达到最大,继续增大 x 值则产氢活

性下降. 实验曲线与理论分析的结果相同. 文献 [11] 采用固相法合成的 (CuIn)_{0.09}Zn_{1.82}S₂ 催化剂的光催化产氢活性为 1 100 μmol/h 左右(0.3 g 催化剂, 负载 0.5% Ru, 其他反应条件与本文相同). 而由图 5 可见, 本文采用溶剂热法合成的催化剂的产氢活性略高于这一结果(由于本文合成的催化剂在反应溶液中分散较好, 催化剂的用量仅为 0.1 g, 继续增加催化剂用量时光催化产氢活性增加不大).

由于硫离子的氧化电位较低, 硫化物半导体存在一定的光腐蚀问题, 即在光照下催化剂自身容易发生氧化分解反应^[5, 6, 18]. 采用高温固相法合成的 (CuIn)_{0.09}Zn_{1.82}S₂ 催化剂在反应 10 h 后没有观察到明显的失活现象^[11]. 但溶剂热法的合成条件要温和得多. 同时, 我们也考察了溶剂热法合成的 (CuIn)_{0.09}Zn_{1.82}S₂ 在光催化产氢反应过程中的稳定性. 图 6 为反复使用的光催化剂的产氢活性随时间的变化曲线, 每一次反应结束后维持反应溶液不变, 将反应体系重新抽空后再进行光照. 由图可见, 在第一次光催化反应结束后催化剂活性有一定的降低, 而在以后的重复使用过程中活性趋于稳定, 在反应 20 h 后没有观察到明显的失活现象, 说明采用溶剂热法合成的 (CuIn)_{0.09}Zn_{1.82}S₂ 催化剂具有与固相法合成的催化剂相当的稳定性.

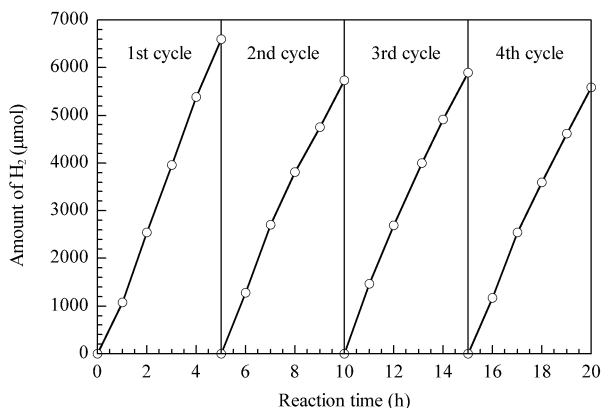


图 6 (CuIn)_{0.09}Zn_{1.82}S₂ 光催化剂的稳定性考察

Fig 6 Recycling of the (CuIn)_{0.09}Zn_{1.82}S₂ catalyst for photocatalytic H₂ evolution

(Reaction conditions: volume of solution, 200 ml; concentration of Na₂S 0.35 mol/L, K₂SO₃ 0.25 mol/L; amount of catalyst, 0.150 g; light source, 300-W Xe lamp with a cutoff filter ($\lambda > 420$ nm). After each cycle, the reaction system was evacuated.)

3 结论

以乙二醇为反应介质, 采用溶剂热法在 200 °C 下合成了一系列高结晶度、大比表面积的 CuInS₂-

ZnS 固溶体纳米粒子. UV-Vis 结果表明, 随着 CuInS₂ 引入量的增大, CuInS₂-ZnS 固溶体的禁带宽度逐步减小. 少量 In³⁺ 离子的引入即可使 ZnS 由立方相转变为六方相, 同时可极大降低 In-ZnS 的颗粒粒径. 在含有 S²⁻ 及 SO₃²⁻ 牺牲试剂的水溶液中, CuInS₂-ZnS 固溶体催化剂在可见光 ($\lambda > 420$ nm) 下具有光催化产氢活性, 其中 (CuIn)_{0.09}Zn_{1.82}S₂ 催化剂产氢速率最高, 具有与固相法合成催化剂相当的光催化反应稳定性.

参 考 文 献

- 1 王宝义, 张仁刚, 万冬云, 王雨田, 魏龙. 材料导报 (Wang B Y, Zhang R G, Wan D Y, Wang Y T, Wei L. *Mater Rev*), 2003, **17**(11): 33
- 2 Shen Q, Kobayashi J, Diguna L J, Toyoda T. *J Appl Phys*, 2008, **103**(8): 084304
- 3 马贵军, 鄢洪建, 宗旭, 马保军, 江宏富, 温福宇, 李灿. 催化学报 (Ma G J, Yan H J, Zong X, Ma B J, Jiang H F, Wen F Y, Li C. *Chin J Catal*), 2008, **29**(4): 313
- 4 Hu J S, Ren L L, Guo Y G, Liang H P, Cao A M, Wan L J, Bai Ch L. *Angew Chem, Int Ed*, 2005, **44**(8): 1269
- 5 Reber J F, Meier K. *J Phys Chem*, 1984, **88**(24): 5903
- 6 Reber J F, Rusek M. *J Phys Chem*, 1986, **90**(5): 824
- 7 Kudo A, Sekizawa M. *Catal Lett*, 1999, **58**(4): 241
- 8 Kudo A, Sekizawa M. *Chem Commun*, 2000, (15): 1371
- 9 Tsuji I, Kudo A. *J Photochem Photobiol A*, 2003, **156**(1-3): 249
- 10 Tsuji I, Kato H, Kobayashi H, Kudo A. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(41): 13406
- 11 Tsuji I, Kato H, Kobayashi H, Kudo A. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(15): 7323
- 12 Tsuji I, Kato H, Kudo A. *Angew Chem, Int Ed*, 2005, **44**(23): 3565
- 13 Lei Zh B, You W Sh, Liu M Y, Zhou G H, Takata T, Hara M, Domen K, Li C. *Chem Commun*, 2003, (17): 2142
- 14 Qian Y T, Su Y, Xie Y, Chen Q W, Chen Z Y, Yang L. *Mater Res Bull*, 1995, **30**(5): 601
- 15 Qadri S B, Skelton E F, Hsu D, Dinsmore A D, Yang J, Gray H F, Ratna B R. *Phys Rev B*, 1999, **60**(13): 9191
- 16 Chen X J, Xu H F, Xu N Sh, Zhao F H, Lin W J, Lin G, Fu Y L, Huang Zh L, Wang H Zh, Wu M M. *Inorg Chem*, 2003, **42**(9): 3100
- 17 Huang F, Banfield J F. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(12): 4523
- 18 Bühler N, Meier K, Reber J-F. *J Phys Chem*, 1984, **88**(15): 3261