

# Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S 光催化剂的制备及 光解水制氢性能研究<sup>①</sup>

邵珠旺 蒲锡鹏 张大凤 曾甜甜 何银娜 杨雅楠

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

**摘要** 为提高 Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S 的光解水制氢活性, 采用沉淀法, 原位合成了 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S 光催化剂. 采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、固体紫外漫反射和气相色谱等测试方法表征了样品的结构、形貌、光吸收性能以及光催化制氢性能. 研究了 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的含量对光催化性能的影响, 并探讨了其作为助催化剂的内在机制. 结果表明, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中的 Cu<sup>2+</sup> 可以被 Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S 迁移出来的电子还原成 Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup>, 从而加速 Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S 的产氢速率. 当 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与 Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S 的摩尔比为 0.25% 时, 光催化产氢量最高.

**关键词** Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 助催化剂; 光解水; 机理

**中图分类号** O643

**文献标识码** A

## 0 引言

近年来, 环境与能源问题日益重要, 已成为世界的焦点<sup>[1-6]</sup>. 为此, 将无尽的太阳能转化为清洁的氢能源以满足人类的生活生产需要是一种极具建设性的工作. 自前人开创用 TiO<sub>2</sub> 光电催化以来<sup>[7]</sup>, 其得到了广泛的探索. 但是 TiO<sub>2</sub> 的带隙较宽(锐钛矿 3.2 eV) 只能响应紫外光(占太阳光能量的 5%), 而不能有效利用可见光(占 50%) 和近红外(占 45%) 构成的大部分太阳光能, 导致了 TiO<sub>2</sub> 光催化剂对无法充分吸收可见光, 这极大的限制了 TiO<sub>2</sub> 的应用<sup>[8,9]</sup>. 因此, 研究者又将目光投放到其他的半导体上, 于是在过去的几十年中, 合成了众多类型的光催化剂, 包括金属氧化物、氮氧化物、金属硫化物和卤氧化物催化剂等. 其中, 金属硫化物固溶体(Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S)<sup>[10-13]</sup> 颇受关注, 因为它具有适宜的禁带宽度, 而且导带可以调节到更适宜还原氢质子的位置. 为提高 Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S 的光催化活性, 研究者引入其它半导体材料或助催化剂制备了一系列复合光催化材料, 如 Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[14]</sup>, Ni<sub>2</sub>P-Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>S/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[15]</sup>, CoP-Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S<sup>[16]</sup> 等.

本文将 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为助催化剂与 Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S 复合, 制备了 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S 复合光催化材料, 研究了 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 最佳的负载量对光催化制氢性能的影响规律及机理.

## 1 实验部分

### 1.1 Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S 的制备

取适量的 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 加入到 50 mL 二次水中, 搅拌溶解. 将混合溶液加热直到水分全部蒸发. 然后将前驱体于 350℃ 煅烧 13 min, 此过程中硝酸盐和硫脲发生氧化还原反应, 最终生成 Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S.

### 1.2 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S 的制备

取 0.5 g Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S 和 50 mL Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液于烧杯中剧烈搅拌, 将 10 mL Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液逐滴加到

① 收稿日期: 2018-01-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51303076); 山东省自然科学基金项目(ZR2018MEM019)资助

通讯作者: 蒲锡鹏, 男, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 新型能源材料, E-mail: puxipeng@lccu.edu.cn.

悬浮液中,其中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的摩尔比为 3:2. 用 0.25 mol/L 的  $\text{NaOH}$  将溶液的 pH 调至 8, 继续搅拌 6 h. 调节  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的用量, 分别制备出具有不同  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  与  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  摩尔比 (0, 0.05, 0.125, 0.25, 0.5, 2 和 100%) 的样品, 分别标记为 C0, C0.05, C0.125, C0.25, C0.5, C2 和 C100.

### 1.3 样品性能测试

利用 D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD) 来表征催化剂的物相组成, X 光源为  $\text{Cu K}_\alpha$ , 扫描速度  $12^\circ/\text{min}$ , 扫描角度  $10\text{--}80^\circ(2\theta)$ ; 利用 Supera 55 型扫描电子显微镜 (SEM) 表征催化剂的微观形貌; 利用 UV-3600 紫外-可见分光光度计来测试催化剂的紫外可见漫反射光谱 (DRS); 利用 GC-7900 气相色谱测试催化性能.

### 1.4 光解水实验

采用型号为 CEL-SPH2N-D9 的光催化评价系统 (北京中教金源公司产品), 进行光解水实验. 称取 0.1 g 样品放入 100 mL 0.25 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{S}$  和 0.35 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的混合液中. 超声 10 min 后置于反应容器中, 将光解水系统抽成真空状态后开始实验, 每隔 30 min 检测一次气体产量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的物相分析

图 1 所示为  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  和多个比例复合样品的 XRD 图谱. 已知制备的  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  的 PDF 卡片为 [JCPDS No. 41-1390]. 复合样品的所有衍射峰均与六方相  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  的 PDF 卡片 [JCPDS No. 89-2943] 相一致. 复合样品中未能显示  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  的峰, 是因为负载量太低. 复合材料中  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  的衍射峰没有偏移, 说明  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  并没有进入  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  的晶格内.

### 2.2 样品的形貌分析

图 2 分别为  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  和  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  的 SEM 图. 图 2(a) 中表明  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  具有多孔的形貌, 说明样品表面积大, 可以提供较多的反应活性位点. 由图 2(b) 可以看出, 较小的颗粒附着在了  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  的表面, 根据样品的 XRD 图谱, 这些小颗粒应该是  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ .

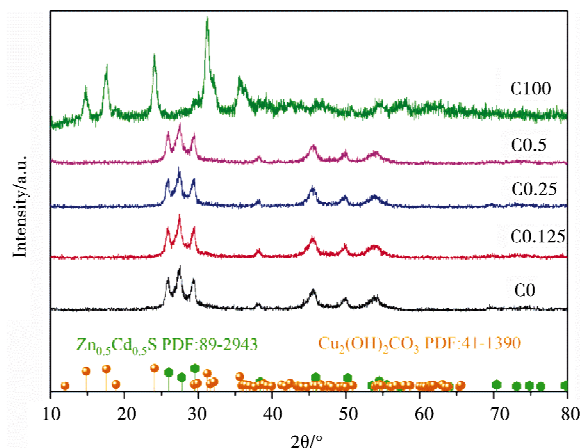


图 1 样品的 XRD 图谱

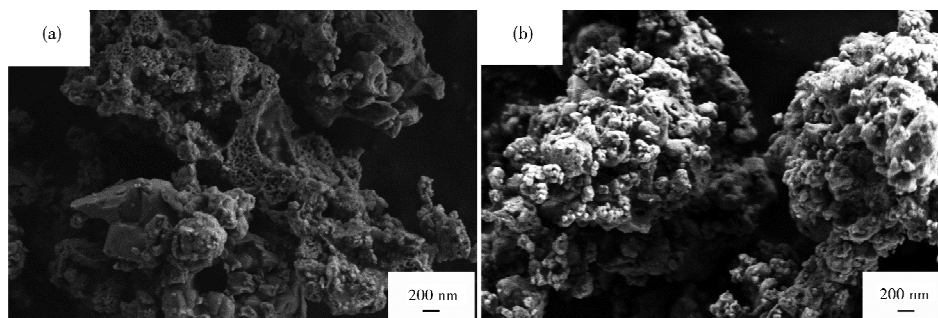


图 2 (a)  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  和 (b) 0.25%  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  的 SEM 图

### 2.3 样品的光吸收能分析

图 3(a) 为样品的固体漫反射光谱 (DRS), 对样品的光吸收进行了研究. 由光谱得知, 对于纯  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  (C0), 本身的带隙吸收从 500 nm 开始急剧的增加, 正好对应于本征吸收边. 对于复合材料, 500-800 nm 范围内的吸收明显加强, 且强度随着  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  负载量的增加而增加, 这表明在该体系内  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  可以提高  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  对可见光的吸收, 这有利于光解水产氢. 此外, 为了更好的理解两种物质复合后禁带宽度的变化, 我们通过 Tauc plots 图计算了复合材料的禁带宽度, 如图 3(b) 所示, 得知 C0,

C0.05, C0.125, C0.25, C0.5, C2 的禁带宽度分别为 2.61, 2.58, 2.57, 2.56, 2.55, 2.54 eV, 说明随着  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  负载量的增加复合材料的带隙逐渐降低。

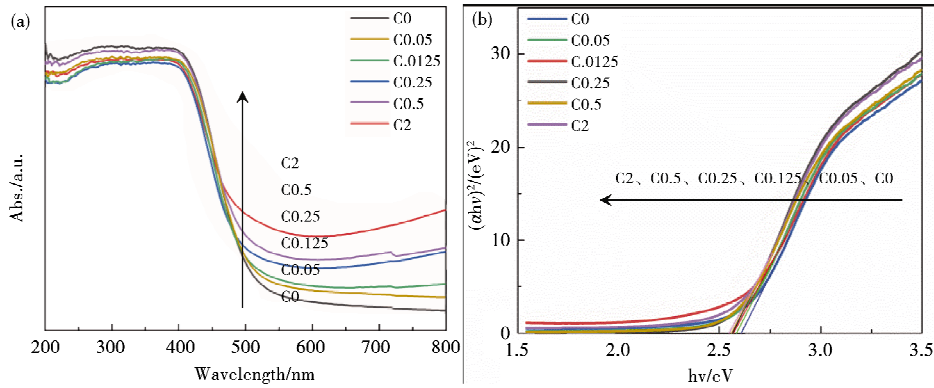


图 3 (a) 样品的 DRS 图谱, (b)  $(\alpha hv)^2-h\nu$  图

2.4 光解水性能分析

图 4(a) 所示为光催化 1 h 产氢线性图。可知纯  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  的产氢速率较低, 随着  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  的负载量的增加而增加, 当  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  与  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  的摩尔比达到 0.25% 时产氢速率达到最高, 此后比例再增大速率开始下降。而且前 0.5 h 产氢速率(斜率)远低于后 0.5 h, 这涉及到该实验的产氢机理, 此部分于机理讨论中叙述。

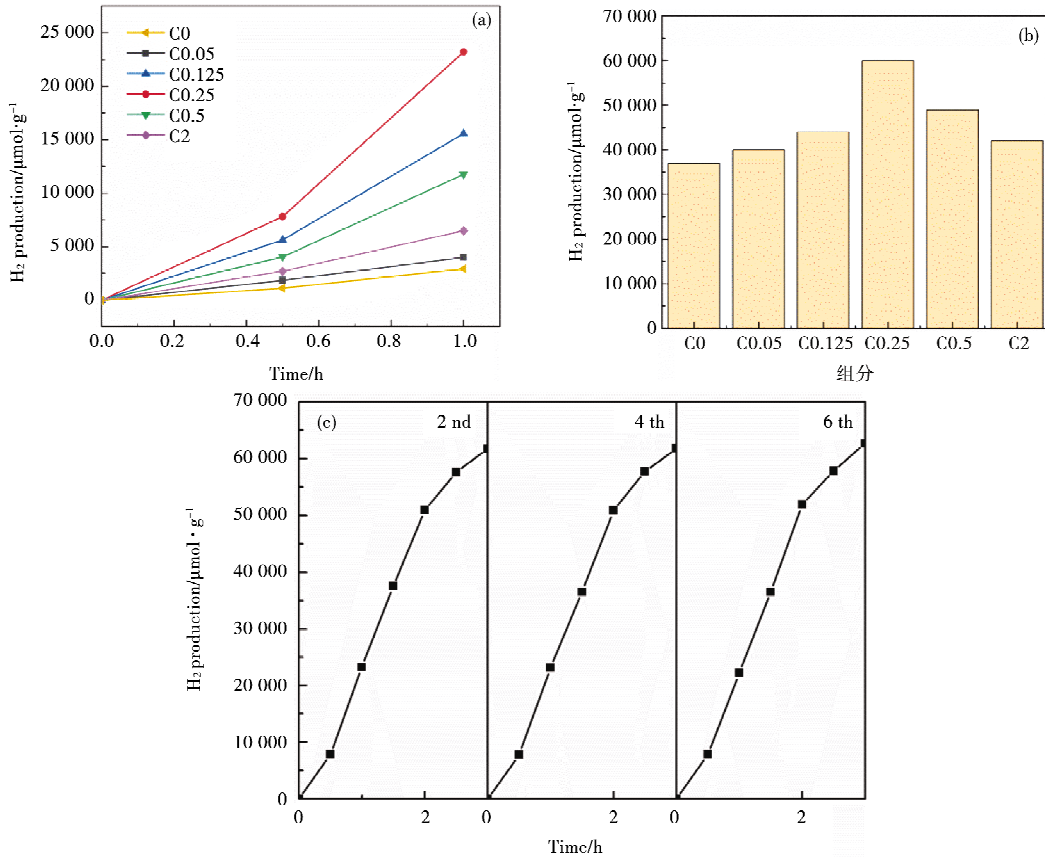


图 4 (a) 样品的光催化产氢性能曲线, (b) 光催化产氢 3h 的柱状图, (c) 产氢循环实验

图 4(b) 所示为光催化 3 h 产氢总量柱状图, 其产氢量的规律与图 4 的规律完全一致, 两者相互作证, 证明 0.25 mol% 是最佳的负载比例, 同时证明  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  是较为理想的助催化剂。为检验该催化剂的稳定性, 进行了光催化产氢循环实验, 实验结果如图 4(c) 示。每组循环 3 h, 共循环 6 次。实验结果表明, 当反应两小时后, 产氢速率明显降低, 这代表牺牲剂两小时后所剩较少。同时说明, 该光催化剂具有很好的稳定性。

## 2.5 光催化机理

根据实验结果,可以得出以下光催化机理<sup>[17]</sup>,如图5所示,一方面,在光照下, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ 的电子由VB被激发到CB,随后转移到 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 上.另一方面, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ 的电子会从VB通过界面电荷转移路径直接传递给 $Cu^{2+}$ .随后,部分 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 会被得到的电子还原成 $Cu^+/Cu^0$ .已得到的 $Cu^0$ 可以起到降低水的还原过电势的作用,并且能加速 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ 中CB上的电子转移到 $Cu_2(OH)_2CO_3/Cu^+/Cu^0$ 簇上,提高了产氢反应速率. $Cu_2(OH)_2CO_3/Cu^+/Cu^0$ 体系的构建平衡需要一段时间,相当于反应启动时间,在该体系形成之前,光催化产氢效率还是比较低的,这便解释了图4中前0.5 h产氢速率低于后0.5 h的现象.而且,在光催化结束之后, $Cu^+/Cu^0$ 重新被氧化为 $Cu_2(OH)_2CO_3$ ,这确保了该催化剂的稳定性和可持续性.

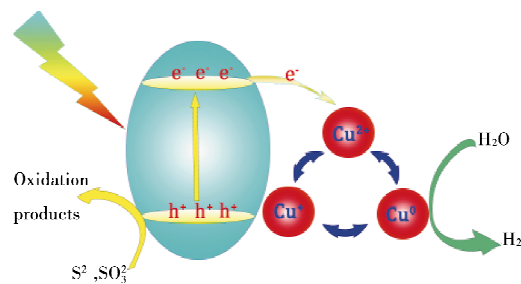


图5 光催化机理图

## 3 结论

本实验采用沉淀法,原位合成了 $Cu_2(OH)_2CO_3-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ 光催化剂.根据XRD图谱所示,得到预期的相组成,结晶良好且无其他杂相生成. $Cu_2(OH)_2CO_3-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ 具有多孔形貌, $Cu_2(OH)_2CO_3$ 均匀分布在 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ 颗粒表面.材料的DRS结果表明,在可见光区域内,光吸收强度随着 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 负载量的增加而增加.通过控制 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 的负载量,研究了 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 的含量对光催化产氢性能的影响,结果表明, $Cu_2(OH)_2CO_3$ 的摩尔比为0.25%时,材料具有最高的产氢效率.归因于 $Cu^+/Cu^0$ 和 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 的可持续性转换,该材料具有较强的稳定性,在常见的光催化材料中较为突出.这使得该材料具有较大的潜力以投入到实际使用当中.

## 参 考 文 献

- [1] Zhou P, Yu J, Jaroniec M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(29): 4920-4935.
- [2] Yang J, Wang D, Han H, et al. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(8): 1900-1909.
- [3] Preeethi V, Kanmani S. Photocatalytic hydrogen production[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, 16(3): 561-575.
- [4] Hisatomi T, Kubota J, Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(22): 7520-7535.
- [5] 张冰冰, 张大风, 蒲锡鹏, 等.  $\beta-Bi_2O_3$ 的制备及光催化性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2016, 29: 33-36.
- [6] 张彤彤, 邵珠旺, 汤云祥, 等. NaOH用量对BiOCl形貌及光催化性能的影响[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2017, 30(3): 79-82.
- [7] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [8] Yu H, Liu W, Wang X, et al. Promoting the interfacial  $H_2$ -evolution reaction of metallic Ag by  $Ag_2S$  cocatalyst: A case study of  $TiO_2/Ag-Ag_2S$  photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 415-423.
- [9] Yu J, Ran J. Facile preparation and enhanced photocatalytic  $H_2$ -production activity of  $Cu(OH)_2$  cluster modified  $TiO_2$ [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1364-1371.
- [10] Zhao H, Ding X, Zhang B, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution along with byproducts suppressing over Z-scheme  $Cd_xZn_{1-x}S/Au/g-C_3N_4$  photocatalysts under visible light[J]. *Science Bulletin*, 2017, 62(9): 602-609.
- [11] 刘建秀, 张彤彤, 张大风, 等. Ag的掺杂量对 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/Ag$ 半导体材料光催化性能的影响[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2015, 28: 34-36.
- [12] 刘建秀, 张大风, 王彦杰, 等. 硫脲用量对 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ 光催化性能的影响[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2013, 26(4): 45-48.
- [13] 刘建秀, 张大风, 蒲锡鹏, 等.  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S:Eu^{3+}$ 半导体材料的燃烧法制备及发光性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2014, 27(2): 56-59.
- [14] Wang X, Chen J, Guan X, et al. Enhanced efficiency and stability for visible light driven water splitting hydrogen production over  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/g-C_3N_4$  composite photocatalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(24): 7546-7552.
- [15] Qin Z, Xue F, Chen Y, et al. Spatial charge separation of one-dimensional  $Ni_2P-Cd_{0.9}Zn_{0.1}S/g-C_3N_4$  heterostructure for high-quantum-yield photocatalytic hydrogen production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217: 551-559.
- [16] Wang P, Zhan S, Wang H, et al. Cobalt phosphide nanowires as efficient co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution over  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 230: 210-219.

## Solving Reverse Logistic Problem in Prefabricate System by a Discrete Artificial Bee Colony Algorithm

LI Jun-qing

(School of Computer Science, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract** In this paper, we propose a hybrid discrete artificial bee colony (HDABC) algorithm for solving the location allocation problem in reverse logistic network system in a typical distributed prefabricated system. In the hybrid algorithm, a two level vector based integral encoding method is proposed. Eight neighborhood structures considering the problem structure and the ABC algorithm features are designed. Then, the proposed algorithm is tested on two realistic instances. The performance comparisons with other efficient algorithms are provided. It is concluded that the proposed algorithm holds efficient performance for the problem considered, in terms of searching quality, robustness and convergence ability.

**Key words** Prefabricate system; reverse logistic; distributed scheduling; artificial bee colony algorithm

(上接第 90 页)

[17] He Z, Fu J, Cheng B, et al.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  clusters: novel noble-metal-free cocatalysts for efficient photocatalytic hydrogen production from water splitting[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 205: 104-111.

## Preparation of $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ Photocatalysts and Their Performances of Photocatalytic Hydrogen Production from Water Splitting

SHAO Zhu-wang PU Xi-peng ZHANG Da-feng ZENG Tian-tian HE Yin-na YANG Ya-nan

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract** To improve photocatalytic hydrogen production activity of  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  photocatalysts was in-situ synthesized via a precipitation method. The structure, morphology, optical absorption properties and properties of photocatalytic hydrogen production were characterized by XRD, SEM, DRS and GC. The influence of the  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  content on photocatalytic performance was studied and its mechanism as cocatalyst was discussed. The results showed that  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  could be reduced to  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  by obtained  $\text{e}^-$  from  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ , thus accelerating the hydrogen production rate of  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ . The sample with the molar ratio of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3/\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  of 0.25% has the highest photocatalytic performance.

**Key words**  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ; cocatalysts; photocatalytic water splitting; mechanism

(上接第 96 页)

## A Dual Chemosensor for Detecting $\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Hg}^{2+}$ based on Fluorescein Functionalized Water-soluble Polymer

BAI Li-ping QIN Xiu-zhi LI Xiu ZHOU Na TAO Fa-rong LI Guang

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract** A novel fluorescein functionalized polyethylene glycol PEGSFl was synthesized by the polymer-modification strategy. The detection properties of PEGSFl for metal ions in pure aqueous solution were characterized using UV-vis absorption spectra and Fluorescent spectra. As a colorimetric chemosensor, PEGSFl could selective detect  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$ , and PEGSFl also showed remarkable selectivity towards  $\text{Hg}^{2+}$  as a fluorescent chemosensor. The high selectivity of PEGSFl to  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  was not influenced by other competitive metal ions. Furthermore, test papers were fabricated facilely using PEGSFl for convenient and qualitative detection of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$ .

**Key words**  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Hg}^{2+}$ ; water-soluble polymer; fluorescein; test paper