

Cu₃P 修饰改性 CdS 光催化析氢性能研究

李 腾, 张利君, 李小红, 王暄普, 靳治良

(北方民族大学 化学与化学工程学院, 宁夏 银川 750021)

摘 要 助催化剂的负载是提高催化剂光生电子-空穴对分离效率的有效策略之一。通过水热法成功得到了 CdS 纳米棒, 基于形貌调控策略将不同质量的 Cu₃P 纳米颗粒通过溶剂热法与 CdS 纳米棒成功复合。两种材料复合之后大大降低了 Cu₃P 的团聚程度。一系列实验表明, Cu₃P 颗粒的引入显著提高了 CdS 的光捕获能力, 这为激发 CdS 产生更多的光生载流子提供了条件。基于实验结果提出了可能的光催化裂解水析氢的机理, Cu₃P 的有效负载为 CdS 提供了表面反应活性中心, 进一步抑制了 CdS 光生载流子的复合, 加快了光催化析氢反应, 快速地将生成的氢气释放。该工作为改善 CdS 光催化析氢活性提供了合理的手段和策略。

关键词 磷化铜; 硫化镉; 助催化剂; 光催化析氢

中图分类号 TQ116.2

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Study on Cu₃P as a Cocatalyst to Improve the Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance of CdS

LI Teng, ZHANG Lijun, LI Xiaohong, WANG Xuanpu, JIN Zhiliang

(School of Chemistry Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract The loading of cocatalysts is one of the effective strategies to improve the separation efficiency of photogenerated carriers in catalysts. In this work, CdS nanorods were successfully synthesized through a hydrothermal method, and then Cu₃P nanoparticles of different masses were successfully coupled with CdS nanorods by a solvothermal method based on morphology regulation strategy. The composite of the two materials greatly reduced the degree of Cu₃P agglomeration. A series of experiments showed that the introduction of Cu₃P particles significantly improved the light capture ability of CdS, which provided the conditions for stimulating CdS to generate more photocarriers. A possible mechanism for the photocatalytic splitting of water for hydrogen evolution was proposed based on the experimental results. The effective loading of Cu₃P provides surface reactivity for CdS and further inhibits the recombination of CdS photogenerated carriers, which accelerates the process of photocatalytic hydrogen evolution. This work provides a reasonable means and strategy for improving the photocatalytic hydrogen evolution activity of CdS.

Key words Cu₃P; CdS; cocatalysts; photocatalytic hydrogen evolution

收稿日期: 2022-03-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(22062001)资助

通讯作者: 靳治良, 男, 汉族, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 清洁能源, E-mail: zlj-jin@nun.edu.cn。

1 引言

硫化镉(CdS)作为经典的硫化物家族成员,由于其具有合适的带隙和良好的光吸收性能而表现出优异的光催化性能,被广泛应用在光催化领域^[2]。但其自身严重的光生载流子复合现象导致其光催化性能并不稳定。通过构建异质结,负载贵金属和掺杂等策略均可降低 CdS 光生载流子的复合率^[3]。然而,考虑到贵金属成本高的问题,近年来部分过渡金属磷化物因其良好的光催化性能和储量大等优势被逐渐用作助催化剂来替代贵金属的角色,并在光催化领域表现出较好的性能^[4,5]。过渡金属磷化物因其可逆结合和有利解离 H₂ 的优点而受到广泛关注。另外,过渡金属磷化物具有将电子空穴对快速分离和运输的能力。磷化铜因其价格低廉而成为光催化析氢的理想助催化剂^[6]。大量的研究也证明了过渡金属磷化物在光催化析氢领域具有助催化剂的性能,例如 NiP_x、CoP_x、CoNiP_x 和 FeP^[7]。磷化铜(Cu₃P)作为众多过渡金属磷化物之一,具有导电性,可以接收光电子,从而引发了相关学者的关注。因此,Cu₃P 作为光催化活性位点可以夺取更多的电子参与 H⁺ 的还原反应,进而加快光催化的析氢速率。

利用形貌调控策略可以充分发挥催化剂的形貌特征,使催化剂的形貌优势被充分发挥并有望大大改善催化剂的光催化性能^[8,9]。基于以上理论基础,在本工作中,基于形貌调控的思想将 Cu₃P 纳米颗粒负载在 CdS 纳米棒上。单一 Cu₃P 以团聚的状态存在,但将其与 CdS 复合后能明显降低自身的团聚程度,使自身均匀地分布在 CdS 之间。负载 Cu₃P 一方面增强了 CdS 的光吸收能力,这将促使 CdS 产生更多的光生电子-空穴对;另一方面可以作为光催化活性位点去夺取 CdS 的光生电子,使更多的电子参与光催化析氢反应。光电化学和光致荧光分析表明 Cu₃P 的负载可以有效地降低 CdS 的光生载流子的复合率;电化学阻抗谱图显示 Cu₃P 的引入能够大大降低了 CdS 光生电子的迁移阻力。光催化析氢动力学显示 15%-CPCS 在 5 h 内的析氢量(1 934.02 μmol)是纯 CdS(265.62 μmol)的 7.28 倍,光催化析氢循环实验表明 15%-CPCS 具有优异的耐久性和稳定性。本工作为改善 CdS 的光催化性能和合理设计复合催化剂提供了有效的策略和方法。

2 实验

2.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯。硫脲(CH₄N₂S)购自萨恩化学技术(上海)有限公司;二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O)购自天津市凯通化学试剂有限公司;次亚磷酸钠(NaH₂PO₂)购自天津市登峰化学试剂厂;硫化钠(Na₂S)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇(C₂H₅OH)购自天津市大茂化学试剂厂;四水合硝酸镉购(Cd(NO₃)₂·4H₂O)自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙二胺(C₂H₈N₂)购自天津市博迪化工有限公司;去离子水自制。

2.2 CdS 的合成

利用典型的水热法制备了 CdS 纳米棒。取 3.68 g Cd(NO₃)₂·4H₂O 溶解在 50 mL 乙二胺中,在室温条件下通过磁力搅拌器搅拌 1 h 得到均匀溶液。随后,向溶液中加入 2.85 g 硫脲,继续搅拌 1 h,然后将其转移至 100 mL 的内衬特氟隆的高压釜中,并在 160 °C 下保持 24 h。待冷却室温后用去离子水和乙醇洗涤数次得到黄色沉淀,然后将产物置于烘箱内,在 60 °C 的条件下干燥 12 h,最后将干燥后的块状物研磨得到棒状的 CdS。

2.3 Cu₃P 的合成

将 0.50 g CuCl₂·2H₂O 和 2.50 g 次亚磷酸钠置于研钵中充分研磨,使药品混合均匀。将混合物置于瓷舟中(不盖盖子),随后将瓷舟置于管式炉中,以 2 °C/分钟的升温速率加热至 300 °C 并保持 2 h,全程在氮气的氛围下完成,氮气速率为 50 mL/min。待温度下降至室温后,用去离子水和乙醇将样品洗涤数次,最后沉淀物置于烘箱内 60 °C 干燥 12 h,研磨后得到 Cu₃P 颗粒。

2.4 复合催化剂 x%-CPCS 的合成

取 1.00 g 上述制备的 CdS 纳米棒与 0.15 g Cu₃P 颗粒样品均匀分散在 30 mL 无水乙醇中搅拌 2 h,然后

超声处理 30 min,随后将分散均匀的溶液置于水浴锅内 80 °C 搅拌蒸干,最后放置在烘箱内干燥处理 6 h 后研磨得到 15%-CPCS。采用上述方法,通过加入不同量的 CdS 纳米棒,制备得到 5%-CPCS、10%-CPCS 和 20%-CPCS。

2.5 表征仪器与方法

在扫描电子显微镜(SEM,JSM-6701F)和透射电子显微镜(TEM,JEM-1200EX JEOL)下分别观察了 Cu₃P、CdS 和 15%-CPCS 的表观形貌和微观特征。使用 X 射线衍射仪(XRD,HORIBA Scientific, France)检测了催化剂的晶体结构,在 40 kV 和 30 mA 条件下进行扫描,扫描范围为 10°~80°。X 射线光电子能谱(XPS,ESCALAB 250Xi)测试了催化剂表面的元素组成和元素价态。原位辐照 X 射线光电子能谱测试了复合催化剂在光照条件下电子的转移方向。用 UV-2550(Shimadzu)光谱仪对样品进行了紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)表征,其中以 BaSO₄ 粉末做为参比背景。在 77 K 下利用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)(ASAP2020M)测量所有催化剂的比表面积,并用氮气吸附-解吸等温曲线表示。催化剂 Cu₃P、CdS 和 15%-CPCS 的电化学实验是在三电极电化学工作站上执行的,其中三电极分别为饱和甘汞电极、铂电极和 FTO 导电玻璃。电解液是 0.2 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液,入射光源是 420 nm 波长的 300 W 氙灯。

2.6 光催化析氢实验

在石英光催化析氢瓶中进行光催化剂的光催化析氢动力学实验。以 CdS 为例,准确量取 30 mL 体积分数为 10%的乳酸溶液置于石英光催化析氢瓶(65 mL)中,称取 10 mg CdS 放入石英反应瓶,超声 20 min 得到均相悬浮液。然后,用氮气将瓶内空气排尽并形成无氧环境条件。最后,将石英光催化析氢瓶置于光催化反应系统中,用功率为 300 W 的氙灯作为模拟太阳光的光源,每隔 1 h 使用注射器抽取 0.5 mL 气体置于气相色谱(Tianmei GC7900,TCD,13 Xcolumn,N₂ 为载体)分析 CdS 的光催化析氢量。光催化析氢的稳定性实验是经过 5 h 的析氢过程后,用氮气将瓶内的氢气排出,使氮气充满石英光催化析氢瓶,随后进行新一轮光催化实验,共重复 4 次。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的物相结构与形貌分析

催化剂 Cu₃P、CdS 和 15%-CPCS 的物相结构和微观形貌分别通过 XRD、SEM 和 TEM 被检测和观测。如图 1(a)所示,样品 Cu₃P 和 CdS 分别与 Cu₃P(PDF # 71-2261)和 CdS(PDF # 65-3414)的标准卡片相吻合,表明 Cu₃P 和 CdS 被成功合成。在 Cu₃P 的 XRD 谱图中,2θ 值位于 35.99°、39.08°、41.56°、45.09°、46.14°、47.32°和 66.52°分别对应 Cu₃P 的(102)、(202)、(211)、(300)、(113)、(212)和(214)晶面。同样的,在 CdS 的 XRD 谱图中,处于 24.90°、26.45°、28.18°、36.61°、43.79°、47.76°、51.04°、51.91°、52.90°和 66.77°的衍射峰分别对应于 CdS 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)和(203)晶面。上述结果充分表明 Cu₃P 和 CdS 的结晶度和相纯度非常高。复合催化剂 15%-CPCS 的 XRD 谱图如图 1(b)所示,从图中可以看出复合催化剂 15%-CPCS 的 XRD 谱图由 Cu₃P 和 CdS 共同组成,这表明 Cu₃P 与 CdS 被成功组装。另外,可以看出在 15%-CPCS 的 XRD 谱图中 Cu₃P 的 XRD 特征峰并不是很强,这是由于 Cu₃P 的含量较低导致的。

CdS 的微观形貌特征如图 1(c)所示,CdS 呈现出一种长短不一的棒状结构(长度约为 3 μm)。图 1(d)为 Cu₃P 的微观结构,经过磷化后,Cu₃P 呈现出不规则的颗粒状(直径约为 400 nm),并有团聚特征。经过溶剂热法得到的复合催化剂 15%-CPCS 的形貌特征如图 1(e,f)所示。可以看出,Cu₃P 颗粒与 CdS 纳米棒充分接触,这表明 Cu₃P 与 CdS 不仅成功结合,而且降低了 Cu₃P 的团聚程度。复合催化剂的 TEM 和高分辨 TEM(HRTEM)结果如图 1(g,h)所示。从图 1(g)图中可以看出 Cu₃P 颗粒与 CdS 纳米棒有较好的接触,这也进一步表明 Cu₃P 与 CdS 组装成功。复合催化剂 15%-CPCS 的微观特征如图 1(h)所示,明显地可以看出 Cu₃P 与 CdS 之间有一个明显的界面,这为电子的迁移提供了保障。除此之外,在界面的两侧有明显的晶格

条纹,晶格间距分别为 0.358 nm 和 0.227 nm,分别对应于 CdS 纳米棒的(100)面和 Cu_3P 的(210)面。上述分析一方面说明 CdS 与 Cu_3P 之间存在界面,另一方面表明 CdS 和 Cu_3P 均具有较好的晶型,这与 XRD 分析结果相对应。

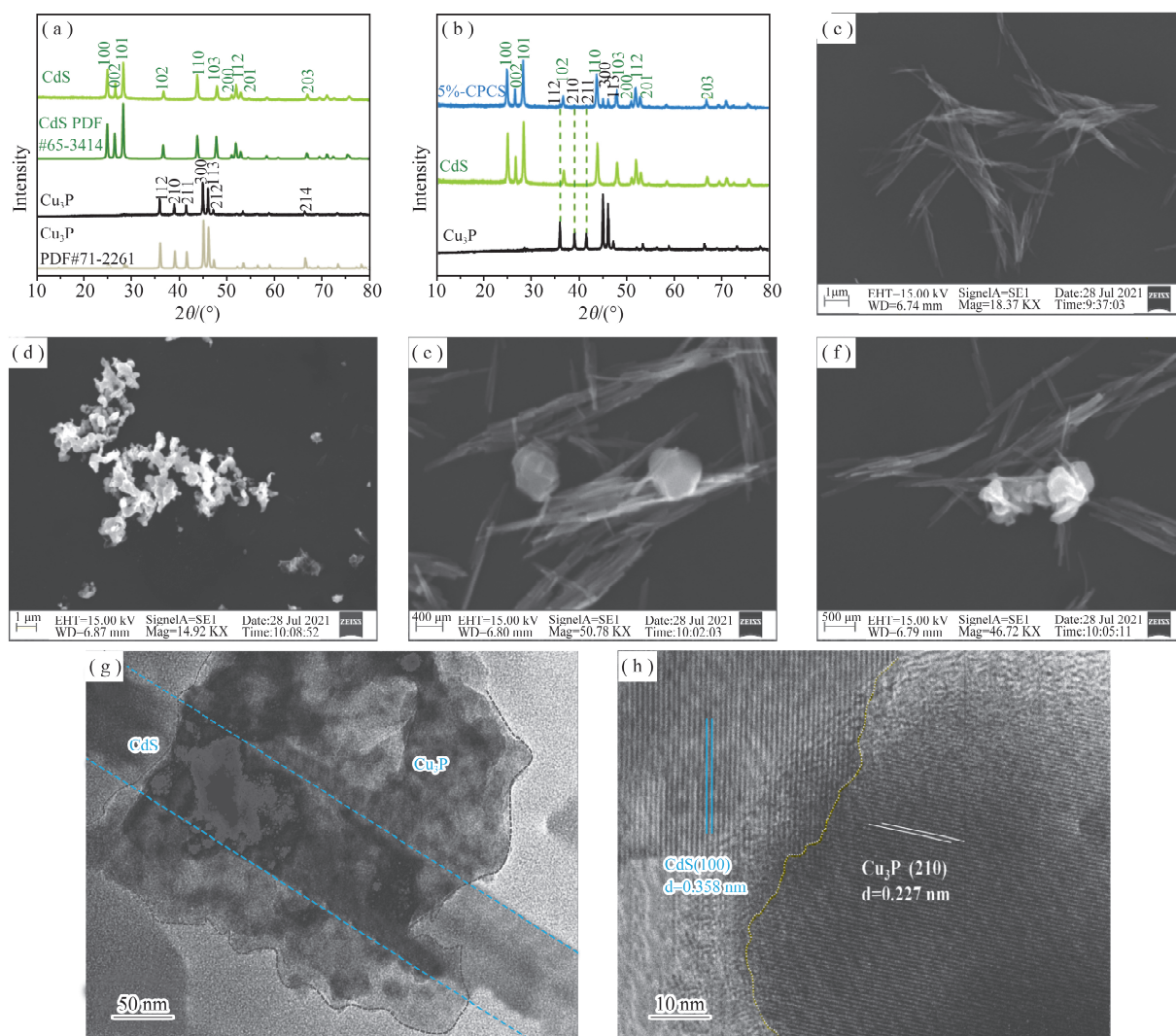


图1 (a) Cu_3P , CdS 和 (b) 15%-CPCS 的 XRD 谱图; (c) CdS、(d) Cu_3P 和 (e, f) 复合催化剂 15%-CPCS 的 SEM 图像; 15%-CPCS 的 (g) TEM 和 (h) HRTEM 图

3.2 催化剂的元素组成和价态分析

复合催化剂 15%-CPCS 的元素组成及元素价态通过 XPS 技术进行详细分析。图 2(a) 为 15%-CPCS 的 XPS 全谱图,可以看出复合催化剂 15%-CPCS 是由 Cd、S、Cu、P 和 C 元素组成,这进一步说明 CdS 与 Cu_3P 被成功组装。图 2(b) 是复合催化剂 15%-CPCS 中 Cd 3d 的 XPS 精细谱图, Cd 3d 出现位于 411.34 和 404.59 eV 的两个卷积峰,分别归因于 Cd 3d_{3/2} 和 Cd 3d_{5/2} [3]。15%-CPCS 中 S 2p 的 XPS 精细谱图如图 2(c) 所示,处于 162.15 和 160.95 eV 的特征峰分别是 S²⁻ 的 S 2p_{1/2} 和 S 2p_{3/2} 引起的 [10]。图 2(d) 展示的是复合催化剂 15%-CPCS 中 Cu 2p 的 XPS 精细谱图, Cu 2p 出现了四个卷积峰,结合能位于 952.19 和 931.87 eV 的两个特征峰分别归因于 Cu_3P 中的 Cu 2p_{1/2} 和 Cu 2p_{3/2} [4]。而位于 954.55 (Cu²⁺ 2p_{1/2}) 和 934.51 eV (Cu 2p_{3/2}) 处的两个特征峰可能对应催化剂表面氧化的铜(II) [11]。复合催化剂 15%-CPCS 中 P 2p 的 XPS 精细谱图如图 2(e) 所示, P 2p 在结合能位于 133.12、130.19 和 128.49 eV 出现三个特征峰,它们分别是由磷化物种 (P 2p_{3/2} 和 P 2p_{1/2}) 和氧化物种 (P₂O₅ 或 PO₄³⁻) 引起的 [4]。除此之外,图 2(f) 为 15%-CPCS 的 C 1s 精细谱峰,所有 XPS 数据均是由碳校正 (284.80 eV) 之后完成的。

3.3 催化剂的光催化析氢性能

所有样品的光催化析氢活性通过析氢动力学被进一步研究。如图 3(a)所示,纯 CdS 的光催化析氢速率为 $53.12 \mu\text{mol/h}$ 。负载 Cu₃P 后,15%-CPCS 的光催化析氢速率达到了 $386.80 \mu\text{mol/h}$,这是纯 CdS 析氢量的 7.28 倍。15%-CPCS 之所以具有如此优异的光催化活性,这可以归功于 Cu₃P 的负载。Cu₃P 的负载一方面提升了 CdS 的光捕获能力,另一方面 Cu₃P 可以有效地夺取 CdS 的光生电子,这大大降低了 CdS 光生载流子的复合率。为了进一步优化 Cu₃P 的负载量,如图 3(b)所示,可以明显看出随着 Cu₃P 负载量的增加,复合催化剂的光催化活性先增强后降低,当 Cu₃P 的负载量达到 15% 时,复合催化剂的光催化活性达到了最高。随着 Cu₃P 负载量的增加,复合催化剂的光催化活性却降低,这可能由于 Cu₃P 过量负载屏蔽了 CdS 的光吸收性能^[12]。

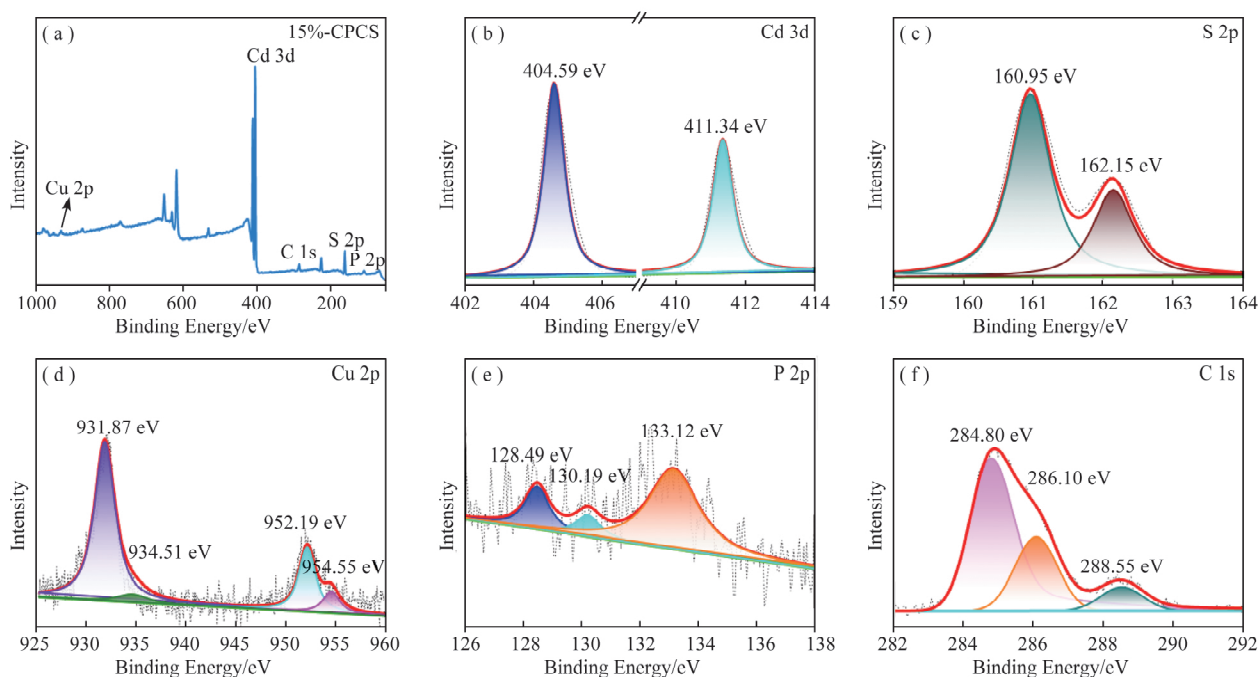


图 2 (a) 15%-CPCS 的 XPS 全谱图; 15%-CPCS 中 (b) Cd 3d; (c) S 2p; (d) Cu 2p; (e) P 2p 和 (f) C 1s 的 XPS 精细谱图

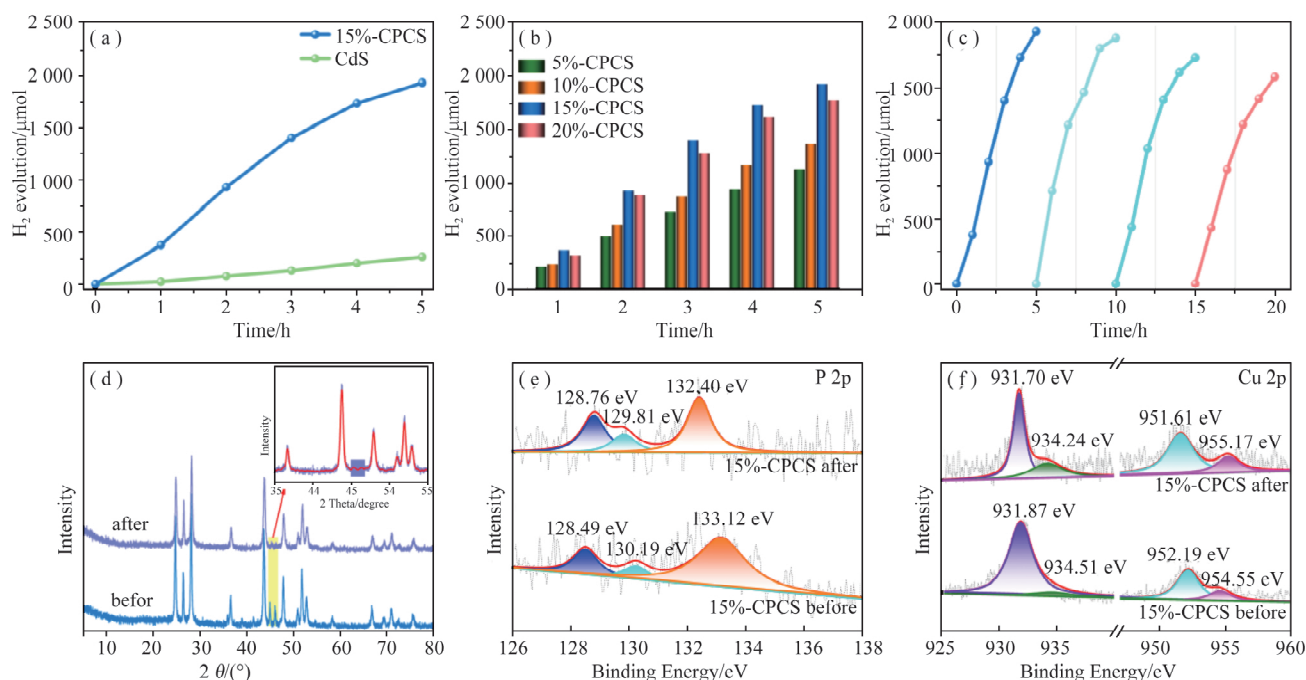


图 3 (a) CdS 和 15%-CPCS 的光催化析氢活性; (b) 不同 Cu₃P 负载量的光催化析氢活性对比; (c) 15%-CPCS 的光催化循环析氢性能; (d) 15%-CPCS 光催化析氢前后的 XRD 对比图, (e) P 2p 和 (f) Cu 2p XPS 精细谱对比图

为了进一步探究复合催化剂的稳定性及耐久性,进行了 15%-CPCS 的光催化析氢循环实验。如图 3(c) 所示 15%-CPCS 在经过四个循环后仍然保持 82% 的光催化析氢活性,这表明复合催化剂 15%-CPCS 的光催化活性相对稳定。为了进一步研究 15%-CPCS 光催化活性略微降低的原因和光催化析氢后其物相结构是否发生变化,复合催化剂 15%-CPCS 在光催化析氢后的 XRD 被进一步检测。如图 3(d) 所示,15%-CPCS 光催化析氢后的 XRD 谱图基本没有发生变化,然而 Cu_3P 的特征峰强度却发生了降低,这可能是由于长时间的光催化使得部分 Cu_3P 颗粒从 CdS 纳米棒上发生了脱落,这可能是 15%-CPCS 在经过四个循环析氢后析氢总量发生略微降低的内在原因。为了进一步证明 Cu_3P 依旧存在于复合催化剂中,我们对 15%-CPCS 产氢后的催化剂进行了 XPS 测试。如图 3(e) 所示,在反应后 P 2p 的 XPS 谱未发生明显变化。图 3(f) 展示的是复合催化剂反应前后 Cu 2p 的 XPS 精细谱谱图,同样可以看出复合催化剂 15%-CPCS 在光催化析氢后依旧保持 Cu 2p 的原有状态,上述分析结果表明复合催化剂 15%-CPCS 具有优良的稳定性。

3.4 催化剂的光学性能分析

CdS 和 Cu_3P 的光吸收性能利用紫外可见漫反射光谱进行分析。如图 4(a) 所示,CdS 纳米棒的光吸收阈值为 600 nm 左右,吸收带边为 520 nm 左右^[13]。而 Cu_3P 表现出极好的光吸收性能。在引入 Cu_3P 后,复合催化剂 15%-CPCS 的光吸收性能相对于纯 CdS 有明显提升,在大于 515 nm 后的吸收性能有明显的提高。如图 4(b) 所示,CdS 和复合催化剂 15%-CPCS 的光学带隙通过 Kubelka-Munk 评估均为 2.37 eV,这表明 Cu_3P 的负载并不会影响 CdS 的带隙。

利用稳态荧光技术定性衡量了催化剂的光生载流子分离效率。荧光强度越强,说明催化剂的光生载流子的分离效率越低^[14]。如图 4(c) 所示,在负载 Cu_3P 后,15%-CPCS 相对于纯 CdS 在荧光强度方面有了明显的降低,这表明 Cu_3P 的负载对降低 CdS 光生载流子复合率有促进作用,这归因于助催化剂 Cu_3P 具有夺取光生电子的功能。利用时间分辨光致发光谱(TRPL)探究了载流子的动力学^[15]。方程中的衰减曲线作为时间的函数,采用双指数衰减动力学函数方程(1)拟合^[16]

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3), \quad (1)$$

式中 t 为时间, $I(t)$ 为 t 时间时的强度, τ_1 、 τ_2 和 τ_3 为寿命, A_1 、 A_2 和 A_3 为系数。

同时利用方程(2)计算催化剂的平均荧光寿命

$$\langle \tau_{\text{ave}} \rangle = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2 + A_3 \tau_3^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3), \quad (2)$$

式中 τ_{ave} 为平均荧光寿命, τ_1 、 τ_2 和 τ_3 为荧光寿命, A_1 、 A_2 和 A_3 为系数。

样品 Cu_3P 和 CdS 的平均荧光寿命经过双指数拟合分别为 1.44 和 1.95 ns,详细信息见表 1。与纯 CdS 相比,15%-CPCS 的平均寿命显著提高,这说明 Cu_3P 的负载为 CdS 的光生电子提供了迁移路径,从而提高了光生电子的利用率,进一步提高了 15%-CPCS 的光催化析氢性能^[17]。荧光寿命的提升得益于催化剂之间的界面接触,这为电子的快速分离和迁移提供了条件。

表 1 纯 CdS 和 15%-CPCS 的衰变寿命

样品	τ/s	Rel(%)	$\langle \tau_{\text{ave}} \rangle/\text{ns}$	χ^2
CdS	6.16×10^{-10}	35.72	1.44	1.95
	3.86×10^{-9}	43.01		
	5.42×10^{-8}	21.27		
	4.96×10^{-9}	35.04		
15%-CPCS	1.33×10^{-7}	26.73	1.95	1.74
	8.71×10^{-10}	38.23		

3.5 催化剂的 BET 分析

利用 N_2 吸附-解吸等温线测定了 Cu_3P CdS 和 15%-CPCS 在 77 K 条件下的 BET 比表面积和孔径分布曲线。如图 5(a) 所示,根据 IUPAC 的类别可以判定 Cu_3P 、CdS 和 15%-CPCS 的 N_2 吸附-脱附等温线为 IV

型,这表明说明 Cu₃P、CdS 和 15%-CPCS 均存在介孔结构^[18]。表 2 显示了 Cu₃P、CdS 和 15%-CPCS 的比表面积、孔体积和孔径之间的变化。结合图 5(b)和表 2,所有催化剂都显示出介孔结构。另外,与 CdS 相比,15%-CPCS 的比表面积有所增大,这可能是由于 Cu₃P 引入后自身的团聚程度发生了降低引起的。上述结果说明 Cu₃P 的引入有利于增大催化剂的比表面积,这有利于提高催化剂与牺牲试剂的接触面积,进一步加快反应的进行。

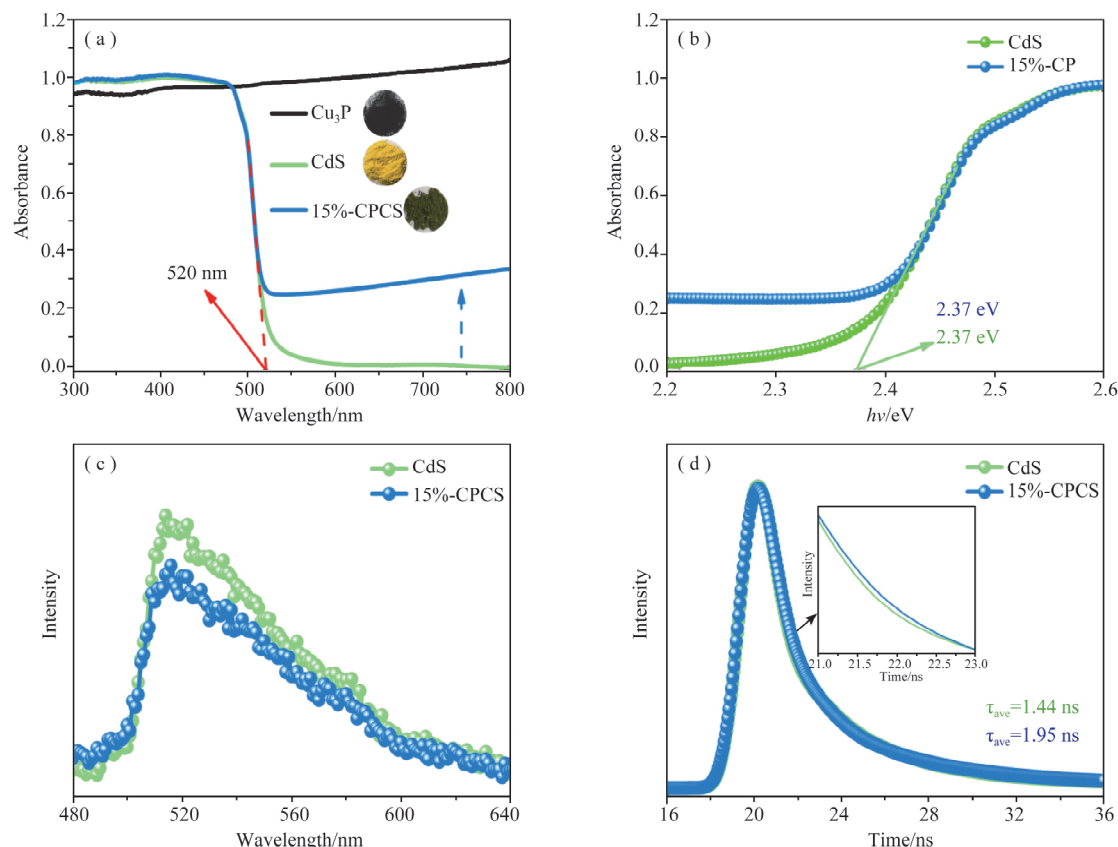


图 4 (a, b) Cu₃P、CdS 和 15%-CPCS 的紫外可见漫反射光谱; (c) CdS 和 15%-CPCS 的荧光光谱; (d) CdS 和 15%-CPCS 的瞬态荧光光谱

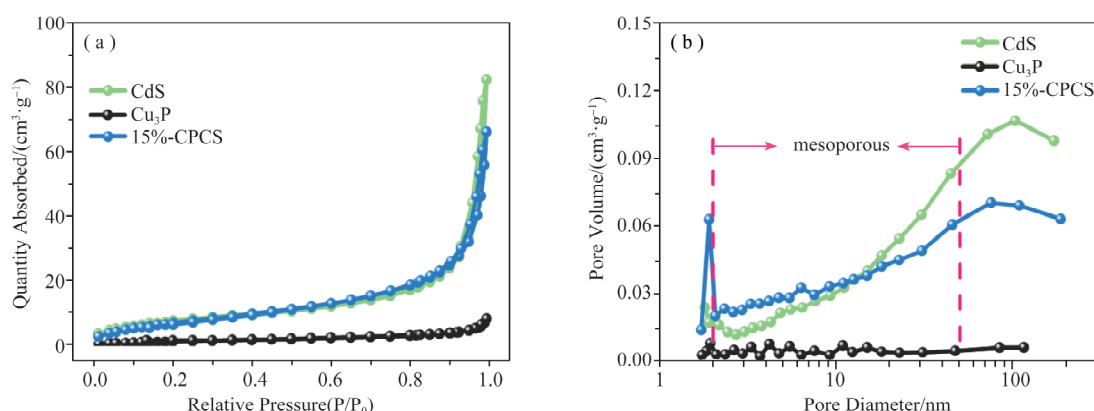


图 5 (a) Cu₃P、CdS 和 15%-CPCS 的氮吸附-脱附等温线和(b)孔尺寸分布曲线

表 2 催化剂的比表面积,孔体积和平均孔径

样品	比表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积 / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 / nm
Cu ₃ P	4.7	0.01	8.5
CdS	26.9	0.13	20.3
15%-CPCS	27.3	0.10	13.4

3.6 催化剂的电化学分析

催化剂 Cu_3P 、 CdS 和 15%-CPCS 的电化学表征如图 6 所示。利用光电流响应来进一步探究催化剂的光生电子-空穴的分离效率^[19]。光电流响应越强,催化剂的光生载流子分离效率越高。如图 6(a)所示,复合催化剂 15%-CPCS 相对于 Cu_3P 和 CdS 具有最强的光电流响应,这表明 Cu_3P 的引入可以降低 CdS 光生载流子的复合率,这与稳态荧光分析结果一致。催化剂的过电位利用线性扫描伏安(LSV)曲线进一步研究。如图 6(b)所示, Cu_3P 的电流响应最弱,这是在极大的负压下将 H^+ 还原为氢气所激发的阴极电流所导致。而 15%-CPCS 表现出最大的电流密度,这与图 6(a)结果分析一致。催化剂内部电子的迁移阻力利用电化学阻抗(EIS)光谱进行分析。曲率半径的大小决定催化剂内部电子迁移的阻力大小^[20]。如图 6(c)所示, Cu_3P 和 CdS 均表现出较大的曲率半径,这表明电子在 Cu_3P 和 CdS 内部的迁移阻力较大。在 Cu_3P 与 CdS 结合后,15%-CPCS 的曲率半径相对于 CdS 大大减小,这表明 Cu_3P 负载在 CdS 结合后, Cu_3P 可以加速捕获 CdS 的光生电子,这将促使光催化析氢的进程,与光催化析氢动力学结果一致。 CdS 的莫特-肖特基曲线如图 6(d)所示,可以看出 CdS 的莫特-肖特基曲线斜率为正,这说明 CdS 是典型的 n 型半导体。相对于饱和甘汞电极(SCE), CdS 的平带电势(E_{fb})为 -0.90 eV 。在标准氢电极(NHE)下,半导体的导带(CB)值相对于 SCE 更正 0.24 eV ,因此 CdS 的 CB 值为 -0.66 eV 。根据 $E_g = E_{VB} - E_{CB}$ ^[21] 计算的 CdS 的价带为 1.71 eV 。复合催化剂 15%-CPCS 的莫特-肖特基曲线如图 6(e)所示,经过计算后 15%-CPCS 的导带和价带分为 -0.76 和 1.61 eV 。催化剂 CdS 和 15%-CPCS 的塔菲尔斜率(Tafel)如图 6(f)所示, CdS 的 Tafel 斜率为 $540\text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$,在引入 Cu_3P 之后,复合催化剂 15%-CPCS 的 Tafel 斜率降为 $236\text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$,Tafel 斜率越小说明反应的速率随着电位的增加越快,这表明 15%-CPCS 具有显著的析氢效率,与光催化析氢结果一致。

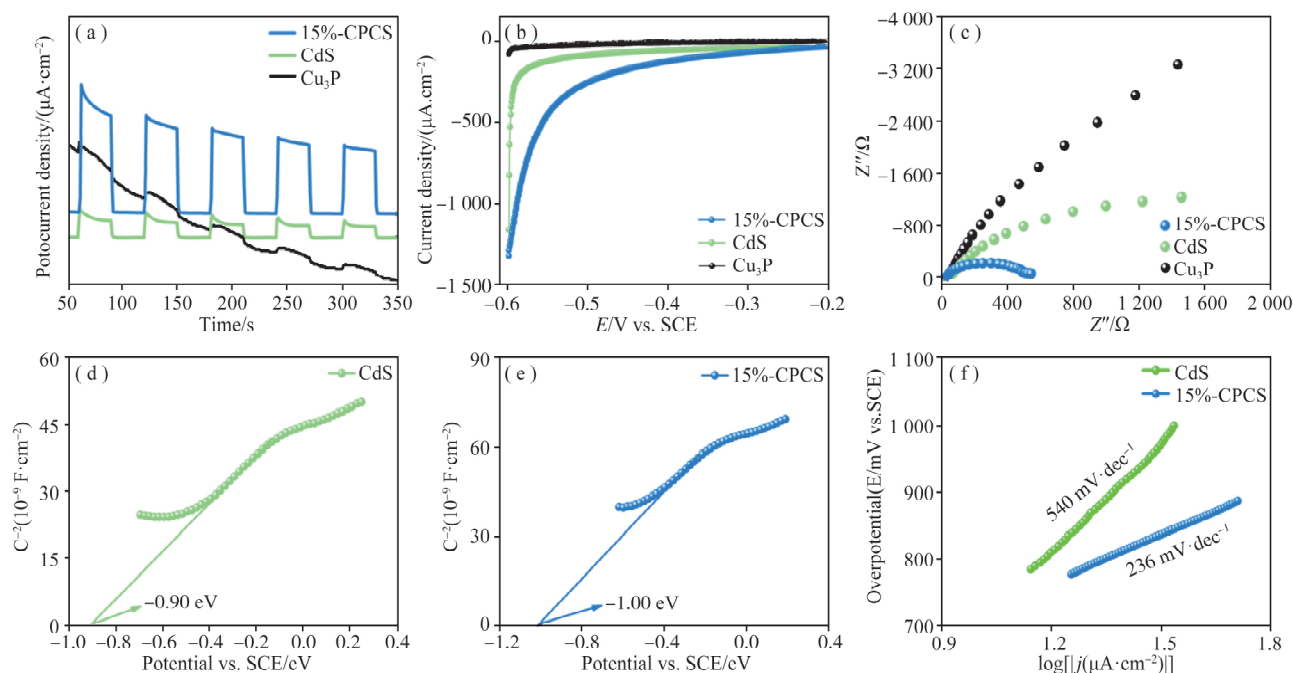


图 6 (a) Cu_3P 、 CdS 和 15%-CPCS 的光电流响应; (b) LSV 和 (c) EIS 谱图; (d) CdS 和 (e) 15%-CPCS 的莫特-肖特基曲线, (f) CdS 和 15%-CPCS 的 Tafel 曲线

3.7 电子迁移路径分析

利用原位辐照 XPS 技术来进一步探究光催化过程中光生电子的迁移路径^[22,23]。如图 7(a)所示,复合催化剂 15%-CPCS 中 S 2p 的位置在光照后向较大的结合能偏移。复合催化剂 15%-CPCS 中 Cd 3d 在光照前后的变化如图 7(b)所示,结合能位于 404.82 和 411.56 eV 的两个特征峰发生了不同程度的偏移,两个特征峰均向结合能较大的位置偏移。结合能增大,电子密度降低,这表明在光照的条件下 CdS 的光生电子被转移。复合催化剂 15%-CPCS 中 P 2p 和 Cu 2p 相应的图谱如图 7(c,d)所示,在光照的条件下 P 2p 和 Cu

2p 的特征峰在不同程度上发生了偏移,并且均向结合能较小的方向偏移,这表明 Cu₃P 在复合催化剂中获得了光生电子。以上分析结果表明,复合催化剂 15%-CPCS 在光照的条件下,CdS 的光生电子转移至 Cu₃P,而 Cu₃P 作为优异的助催化剂为复合催化剂提供丰富的活性位点,Cu₃P 的负载加速光催化析氢的进程。

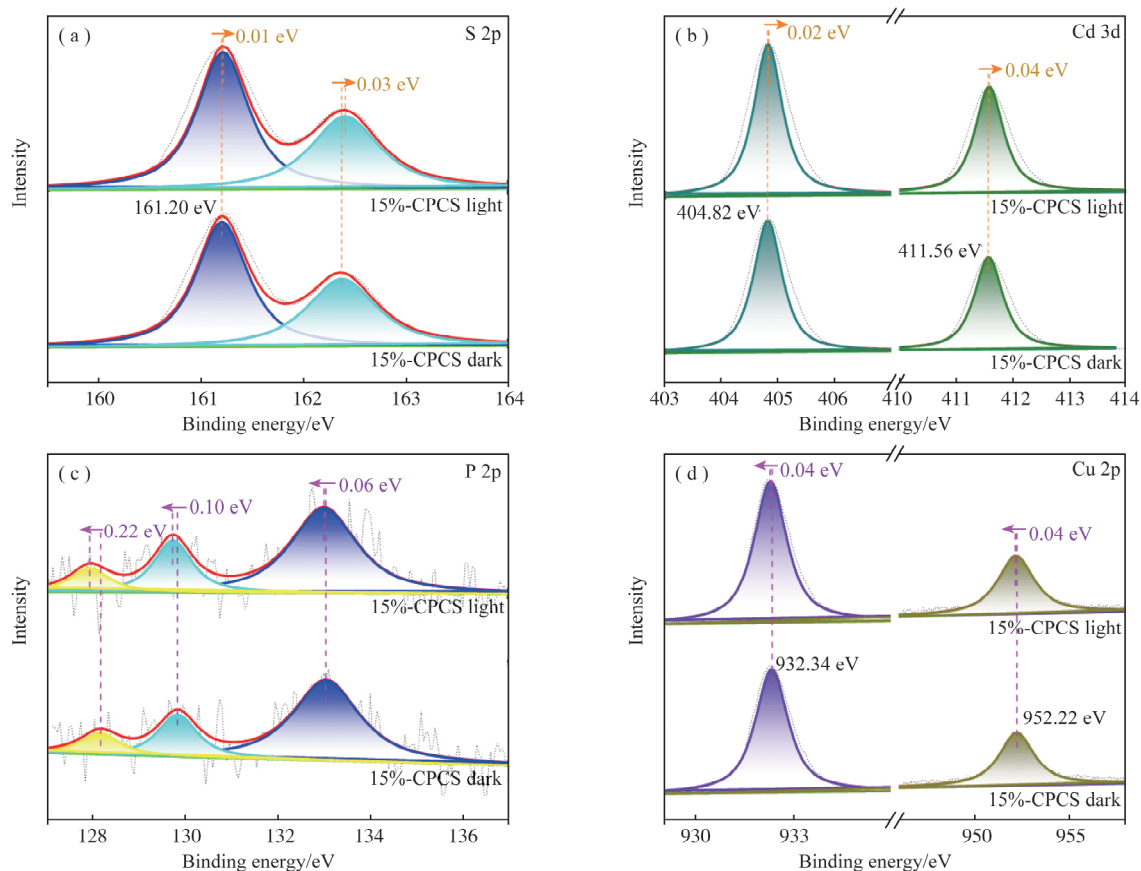


图 7 (a) 复合催化剂 15%-CPCS 中 S 2p; (b) Cd 3d; (c) Cu 2p 和 (d) P 2p 的原位辐照 XPS 光谱

3.8 可能的的光催化析氢机制

Cu₃P 中的 P 原子一方面对质子具有较强的吸引力,Cu₃P 利用捕获的光生电子将 H⁺ 还原生成氢气。

另一方面磷化物表面的 P 原子可以解吸氢,这为氢的分离提供了条件^[24,25]。因此可以得出结论:助催化剂 Cu₃P 的负载不仅为 CdS 提供了光催化析氢位点,也为氢气的逸出提供了必要的条件。另外,我们利用原位辐射 XPS 表征探究了复合催化剂 15%-CPCS 在光照条件下光生电子的迁移路径。基于所有表征技术,我们提出了 15%-CPCS 可能的的光催化

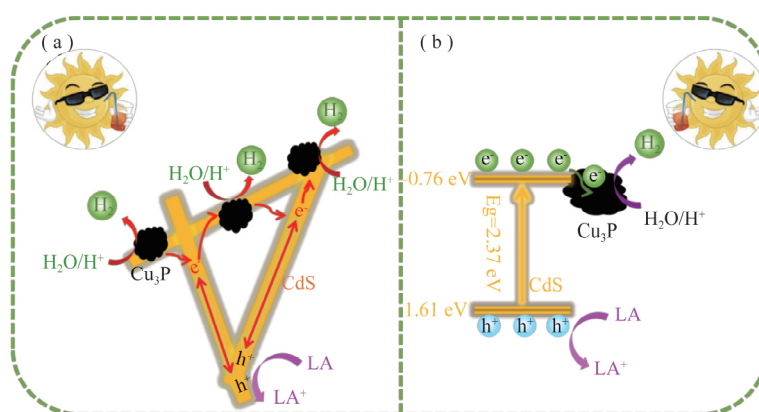


图 8 (a)CPCS 的光生载流子转移路线和(b)可能的反应机理

析氢机理。如图 8(a,b)所示,在可见光的照射下 CdS 被激发出光生载流子,光生电子(e⁻)在吸收光能后跃迁至 CdS 的导带位置,同时在 CdS 的价带位置留下相对应的空穴(h⁺)。由于 Cu₃P 具有能够有效地捕获光生电子的能力,因此,跃迁至 CdS 导带上的电子被 Cu₃P 快速捕获并参与光催化析氢反应。与此同时,残留在 CdS 价带上的空穴被牺牲试剂乳酸(LA)消耗生成了 LA⁺。

4 结论

基于形貌调控策略,利用典型的溶剂热法得到了复合催化剂 15%-CPCS。 Cu_3P 的负载大大提高了 CdS 的光吸收性能,这为促进光催化剂产生更多的光生载流子奠定了基础。通过荧光光谱和光电流响应证明了 Cu_3P 的引入可以有效地抑制 CdS 光生载流子的复合。通过电化学表征证明了 Cu_3P 的引入可以有效地降低电子在催化剂内部的迁移阻力。光催化析氢动力学表明 15%-CPCS 具有优异的光催化析氢活性,15%-CPCS 在 5 h 内的析氢量($1\,934.02\,\mu\text{mol}$)是纯 CdS($265.62\,\mu\text{mol}$)的 7.28 倍。循环实验表明 15%-CPCS 具有较好的耐久性,并通过产氢后样品的 XRD 和 XPS 表征验证了 15%-CPCS 的结构稳定性。利用原位辐射 XPS 技术分析了复合催化剂在光照条件下电子的迁移路径,为可能的光催化析氢机理提供了有力的证据。本工作为 CdS 的应用以及改善 CdS 的光催化活性提供了一种可行策略。

参 考 文 献

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 238, 37-38.
- [2] DONG Y, HU Q, LI B, et al. Aminated silicon dioxide enriching iron-containing polyoxometalate catalyst confined in CdS for efficient H_2 evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 304: 120998.
- [3] JIN Z, LI T, ZHANG L, et al. Construction of a tandem S-scheme GDY/CuI/CdS-R heterostructure base on morphology-regulated graphdiyne ($\text{g-C}_n\text{H}_{2n-2}$) for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10: 1976-1991.
- [4] SHEN R, XIE J, DING Y, et al. Carbon nanotube-supported Cu_3P as high-efficiency and low-cost cocatalysts for exceptional semiconductor-free photocatalytic H_2 evolution[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7: 3243-3250.
- [5] SUN W, FU Z, SHI H, et al. Cu_3P and Ni_2P co-modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet with excellent photocatalytic H_2 evolution activities[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2020, 95: 3117-3125.
- [6] ZHOU H, CHEN R, HAN C, et al. Copper phosphide decorated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalysts for highly efficient photocatalytic H_2 evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 610: 126-135.
- [7] ZHANG L, WANG G, HAO X, et al. MOFs-derived $\text{Cu}_3\text{P}@/\text{CoP}$ p-n heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125113.
- [8] SAYED M, YU J, LIU G, et al. Non-noble plasmonic metal-based photocatalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122: 10484-10537.
- [9] YAN T, LIU H, JIN Z. Graphdiyne based ternary GD-CuI-NiTiO₃ S-scheme heterojunction photocatalyst for hydrogen evolution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 24896-24906.
- [10] GUAN S, FU X, ZHANG Y, et al. β -NiS modified CdS nanowires for photocatalytic H_2 evolution with exceptionally high efficiency[J]. *Chemical Science*, 2018, 9: 1574-1585.
- [11] WANG R, DONG X, DU J et al. MOF-derived bifunctional Cu_3P nanoparticles coated by a N,P-codoped carbon shell for hydrogen evolution and oxygen reduction[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1703711.
- [12] LI T, JIN Z. Unique ternary Ni-MOF-74/ $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_x$ composite for efficient photocatalytic hydrogen production; Role of Ni_2P for accelerating separation of photogenerated carriers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 605: 385-397.
- [13] WANG B, CHEN C, JIANG Y, et al. Rational designing 0D/1D Z-scheme heterojunction on CdS nanorods for efficient visible-light-driven photocatalytic H_2 evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128690.
- [14] ZOU J, ZHOU W, HUANG L, et al. Photocatalytic H_2 evolution integrated with selective amines oxidation promoted by NiS_2 decorated CdS nanosheets[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 400: 347-354.
- [15] TSAI K, HSU Y. Graphene quantum dots mediated charge transfer of CdSe nanocrystals for enhancing photoelectrochemical hydrogen production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164: 271-278.
- [16] BIAN Z, TACHIKAWA T, ZHANG P, et al. A nanocomposite superstructure of metal oxides with effective charge transfer interfaces [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3038.
- [17] YU H, YUAN R, GAO D, et al. Ethyl acetate-induced formation of amorphous MoS_x nanoclusters for improved H_2 -evolution activity of TiO_2 photocatalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121934.

(下转第 42 页)

- [24] LIU L, CHENG L, CHEN B, et al. Dependence of optical temperature sensing and photo-thermal conversion on particle size and excitation wavelength in β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 741: 927-936.
- [25] 王祺, 廖金生, 郭江飞, 等. 水热合成 LuF₃:Yb³⁺, Er³⁺ 微晶及其上转换发射与温度传感特性 [J]. 无机化学学报, 2018, 34(3): 579-588.
- [26] CHEN W, HU F, WEI R, et al. Optical thermometry based on up-conversion luminescence of Tm³⁺ doped transparent Sr₂YF₇ glass ceramics [J]. Journal of Luminescence, 2017, 192: 303-309.
- [27] KSHETRI Y, REGMI C, CHAUDHARY B, et al. BiVO₄ ceramics for high-sensitivity and high-temperature optical thermometry [J]. Journal of Luminescence, 2021, 230: 117739.
- [28] ZHENG K, SONG W, HE G, et al. Five-photon UV upconversion emissions of Er³⁺ for temperature sensing [J]. Optics Express, 2015, 23(6): 7653-7658.
- [29] MAHATA M, KUMAR K, RAI V. Er³⁺-Yb³⁺ doped vanadate nanocrystals: A highly sensitive thermographic phosphor and its optical nanoheater behavior [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 209: 775-780.
- [30] SONI A, KUMARI A, RAI V. Optical investigation in shuttle like BaMoO₄: Er³⁺-Yb³⁺ phosphor in display and temperature sensing [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2015, 216: 64-71.
- [31] CHENG X, YANG K, WANG J, et al. Up-conversion luminescence and optical temperature sensing behaviour of Yb³⁺/Er³⁺ codoped CaWO₄ material [J]. Optical Materials, 2016, 58: 449-453.
- [32] YANG X, FU Z, YANG Y, et al. Optical temperature sensing behavior of high-efficiency upconversion: Er³⁺-Yb³⁺ co-doped NaY(MoO₄)₂ phosphor [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(8): 2595-2600.
- [33] GAVRILOVIĆ T, JOVANOVIĆ D, LOJPUR V, et al. Multifunctional Eu³⁺- and Er³⁺/Yb³⁺-doped GdVO₄ nanoparticles synthesized by reverse micelle method [J]. Scientific Reports, 2014, 4: 4209.
- [34] MIKALAUSKAITE I, PLECKAITYTE G, SKAPAS M, et al. Emission spectra tuning of upconverting NaGdF₄: 20% Yb, 2% Er nanoparticles by Cr³⁺ co-doping for optical temperature sensing [J]. Journal of Luminescence, 2019, 213: 210-217.
- [35] DU P, LUO L, HUANG X, et al. Ultrafast synthesis of bifunctional Er³⁺/Yb³⁺-codoped NaBiF₄ upconverting nanoparticles for nano-thermometer and optical heater [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 514: 172-181.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 34 页)

- [18] LI T, WANG X, JIN Z. MoC quantum dots modified by CeO₂ dispersed in ultra-thin carbon films for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Molecular Catalysis, 2021, 513: 111829.
- [19] CHEN P, LIU F, DING H, et al. Porous double-shell CdS@C₃N₄ octahedron derived by in situ supramolecular self-assembly for enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 252: 33-40.
- [20] JIANG J, XIONG Z, WANG H, et al. Sulfur-doped g-C₃N₄/g-C₃N₄ isotype step-scheme heterojunction for photocatalytic H₂ evolution [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 108: 15-24.
- [21] HU X, SONG J, ZHENG S, et al. Insight into the defective sites of TiO₂/sepiolite composite on formaldehyde removal and H₂ evolution [J]. Materials Today Energy, 2022, 24: 100932.
- [22] Liuyang Zhang, Jianjun Zhang, Huogen Yu, et al. Emerging S-scheme photocatalyst[J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2107668.
- [23] LI T, ZHANG L, WANG X, et al. Design and synthesis of phosphating bimetallic CeCo-MOF for substantially improved photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10: 8750-8761.
- [24] LIU P, RODRIGUEZ J A. Catalysts for hydrogen evolution from the [NiFe]hydrogenase to the Ni₂P(001) surface: the importance of ensemble effect[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127: 14871-14878.
- [25] LI Q MENG H, YU J, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen-production performance of graphene-Zn_xCd_{1-x}S composites by using an organic S source[J]. Chemistry-A European Journal, 2014, 20: 1176-1185.

(责任编辑:蒲锡鹏)