

文章编号 1672-6634(2023)02-0001-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2022090001

NiMoO₄/ZnIn₂S₄ S-scheme 异质结的制备 及光催化产氢性能增强机制

李 艳,李 卓,刘恩周

(西北大学 化工学院、西安特种能源材料重点实验室,陕西 西安 710069)

摘 要 首先通过水热法制备得到 NiMoO₄·xH₂O 前驱体,再经高温煅烧得到 NiMoO₄ 纳米棒,最后通过超声混合及溶剂蒸干处理将 NiMoO₄ 与 ZnIn₂S₄ 复合构建了 NiMoO₄/ZnIn₂S₄ S-scheme 异质结光催化剂。研究表明,NiMoO₄ 质量分数为 10.7%时,复合材料(10.7-NiMoO₄/ZnIn₂S₄)具有较好的载流子分离效率,较低的界面电荷转移阻力和较大的电化学活性面积。在 300 W 氙灯照射下,其产氢速率可达 29.04 mmol·g⁻¹·h⁻¹,约为单体 ZnIn₂S₄ (5.58 mmol·g⁻¹·h⁻¹)的 5.20 倍。自由基捕获实验及能带结构分析表明,NiMoO₄ 和 ZnIn₂S₄ 之间形成了 S-scheme 电荷转移机制,不仅促进了载流子的分离与迁移,而且保留了较强的氧化还原能力。此外,NiMoO₄ 的引入提高了异质结的电化学活性面积,以上因素协同提高了体系的光催化析氢性能。

关键词 NiMoO₄;ZnIn₂S₄;S-scheme 异质结;光催化产氢

中图分类号 O643

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation of NiMoO₄/ZnIn₂S₄ S-Scheme Heterojunctions and Enhancement Mechanism of Photocatalytic Hydrogen Production

LI Yan,LI Zhuo,LIU Enzhou

(School of Chemical Engineering,Xi'an Key Laboratory of Special Energy Materials,
Northwest University,Xi'an 710069,China)

Abstract In this work,NiMoO₄·xH₂O precursor was prepared by a hydrothermal method,and then NiMoO₄ nanorod was obtained after calcination of NiMoO₄·xH₂O precursor.Finally,the NiMoO₄/ZnIn₂S₄ S-scheme heterojunction was constructed by combining ZnIn₂S₄ with NiMoO₄ using a solvent evaporation process.The results show that 10.7%-NiMoO₄/ZnIn₂S₄ with a NiMoO₄ mass ratio of 10.7% has better carrier separation efficiency,lower interface charge transfer resistance,and larger electrochemical active area.The highest hydrogen production rate can reach 29.04 mmol·g⁻¹·h⁻¹ under 300 W Xe lamp irradiation,which is about 5.20 times of the ZnIn₂S₄ (5.58 mmol·g⁻¹·h⁻¹).The experimental results of radical trapping and band structure analysis suggest that S-scheme charge transfer route was formed between NiMoO₄ and ZnIn₂S₄,which not only promotes the separation and migration of charge carriers,but also retains strong

收稿日期:2022-09-02

基金项目:国家自然科学基金项目(21676213,11974276,22078261);陕西省自然科学基金基础研究计划(2020JM-422)资助

通讯作者:刘恩周,男,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:光催化,E-mail:liuenzhou@nwu.edu.cn。

REDOX capacity of charge carriers. In addition, the introduction of NiMoO_4 improved the electrochemical active area of the heterojunction, and the above factors jointly improved the photocatalytic hydrogen evolution rate of the system.

Key words NiMoO_4 ; ZnIn_2S_4 ; S-scheme heterojunction; photocatalytic H_2 production

1 引言

氢能因其来源丰富、绿色环保、能量密度高,已成为全球新能源重要载体之一^[1-3]。目前,从碳排放角度考虑,使用可再生能源制氢是一种理想的绿氢生产技术,不仅能够减少化石能源的使用,而且能减缓环境污染和温室气体排放,是实现双碳目标的有效途径之一^[4-7]。1972年日本科学家 Fujishima A 和 Honda K 首次发现 TiO_2 电极在紫外光照射下可以实现电催化分解水产氢,从此揭开了利用太阳能驱动半导体光催化分解水的序幕^[8]。此后,半导体光催化分解水制氢受到广泛关注,探索吸光能力强、光生载流子迁移和分离快,稳定性好的半导体仍是目前的主要研究方向^[9,10]。

近年来,三元硫系化合物 ZnIn_2S_4 因廉价易得,具有可见光响应、独特的层状结构和适于分解水产氢的能带结构等在光催化领域备受关注^[11-13]。然而,和大多数单组分催化剂一样,其光催化活性受到许多因素限制,比如,空穴会氧化硫化物导致结构不稳定、光生电荷容易复合、比表面积低和活性位点少^[14-18]。通常,借助形貌调控、元素掺杂、缺陷工程和构建异质结等克服以上问题。其中,构建异质结是一种有效可行的改性策略^[19-22]。Gao 等在苯甲酸的辅助下,将胺化的 3D ZnIn_2S_4 纳米花和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片耦合,可见光照射 3 h,复合材料的产氢量为 $1\,061.40\,\mu\text{mol}$,明显高于二者单体催化剂性能^[23];Chen 等通过溶剂热法成功地构建了 2D ZnIn_2S_4 纳米片与 2D 介孔磷掺杂氮化碳 II 型异质结,有效地减少了电子-空穴对的复合,提高了复合样品的光催化活性^[24]。然而,传统的 I 型或 II 型异质结,尽管改善了电荷分离,但降低了光生电荷的氧化还原能力。2019 年, Yu 等发现 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ S-scheme 异质结在动力学和热力学角度均有利于载流子迁移与分离,并成为当前异质结领域新的热点话题^[25]。Li 等制备了 1D/2D $\text{TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ S-scheme 异质结,复合样品的产氢速率可达到 $6\,030\,\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$,是 ZnIn_2S_4 的 2 倍^[26];Su 等合成的 Mo 掺杂 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{MoO}_3$ S-scheme 异质结也具有优异的光催化产氢活性($5\,500\,\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$),研究发现,Mo 的掺杂、Mo-S 键的形成降低了 ΔG_{H}^* 及 S-scheme 异质结的构建提高了载流子的分离效率^[27]。目前,构建 ZnIn_2S_4 基 S-scheme 异质结有利于发现高效的光催化体系。

近年来,过渡金属钼酸盐(MMoO_4)($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$)广泛应用于烷烃氧化脱氢、光化学降解和电化学储能/转化等领域^[28-31]。其中, NiMoO_4 (E_{g} 为 $2.5\sim 3.0\,\text{eV}$)具有良好的可见光活性,其热化学稳定性好、合成简单、能带结构适宜,是一种潜在的可见光响应光催化剂。此外, NiMoO_4 的导带(CB)和价带(VB)位置明显低于 ZnIn_2S_4 ^[32-35],这说明 NiMoO_4 和 ZnIn_2S_4 具备形成 S-scheme 异质结的基础,值得研究。

本文首先通过水热法制备了 $\text{NiMoO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体,经过高温煅烧得到 NiMoO_4 纳米棒,随后通过超声混合及溶剂蒸干处理制备了 $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料,采用不同表征手段分析了复合材料的晶型组成、光电化学性质,并结合自由基捕获实验和能带结构分析,探究了二者复合后的光催化产氢活性增强机制。

2 实验部分

2.1 试剂

实验所用的化学试剂醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$),氯化铟(InCl_3),硫代乙酰胺($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$),钼酸钠(Na_2MoO_4),六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)纯度均为分析纯,实验用水为去离子水。

2.2 样品制备

2.2.1 ZnIn_2S_4 纳米片的制备。室温下将 $0.5\,\text{mmol}\,\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, $1\,\text{mmol}\,\text{InCl}_3$, $4\,\text{mmol}\,\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 依次加入到 $50\,\text{mL}$ 水中,搅拌 $30\,\text{min}$ 后置于水热反应釜中, $180\,^\circ\text{C}$ 保持 $18\,\text{h}$ 。待冷却至室温后,用水和无水乙醇交替洗涤沉淀 4 次后将固体粉末在 $60\,^\circ\text{C}$ 下干燥 $12\,\text{h}$,得到 ZnIn_2S_4 黄色粉末。

2.2.2 NiMoO_4 纳米棒的制备。将 $2\,\text{mmol}\,\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\,\text{mmol}\,\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 分别加入到 $20\,\text{mL}$ 水

中,搅拌 30 min 后混合,然后置于水热反应釜中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 6 h。待冷却至室温后,用水和无水乙醇交替洗涤沉淀 4 次,干燥后 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 得到 NiMoO_4 粉末。

2.2.3 $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料的制备。通过简便的超声混合及溶剂蒸干,制备不同 NiMoO_4 质量分数(3.8%、7.4%、10.7%、13.8%)的 $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料(图 1)。首先,在 20 mL 水中分别加入 100 mg ZnIn_2S_4 和 12 mg NiMoO_4 ,超声处理 30 min 后将上述两种分散液混合,随后在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴持续搅拌,蒸干溶剂得到 $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合样品。通过改变 NiMoO_4 用量可得到不同质量分数的复合样品,标记为 $x\%$ - $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ($x\%$ 是 NiMoO_4 的质量分数)。

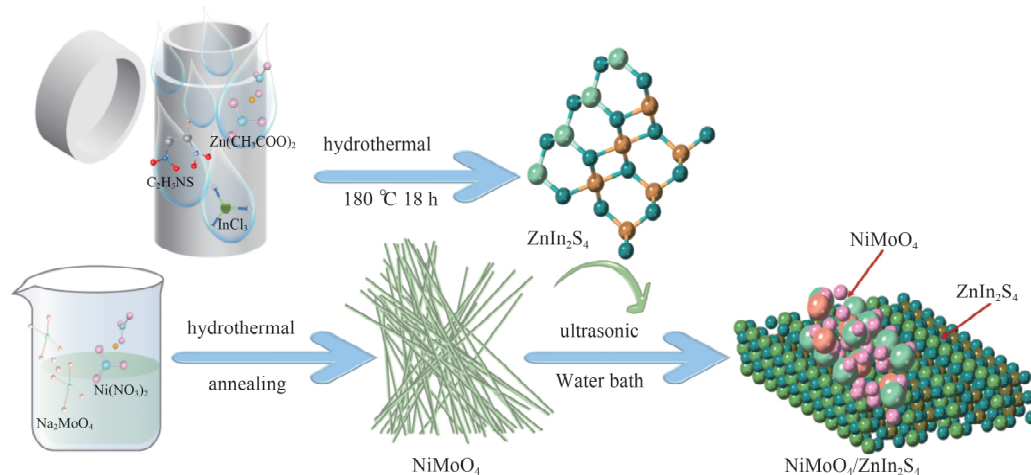


图 1 $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合样品的制备流程示意图

2.3 样品表征

借助 X 射线衍射仪(XRD, SmartLAB SE)测定样品的晶型;利用扫描电镜(FESEM, SIGMA)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2F20)观察样品的微观形貌;利用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-3600)测试样品的光吸收性能;利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, AXIS NOVA)检测样品的化学元素组成和价态;采用荧光光谱仪(Hitachi-F7000)测定样品的荧光光谱;利用电化学工作站(CHI-660E, 上海辰华)测试样品的电化学性能;利用气相色谱(GC7900, 上海天美科学仪器)测试样品的产氢性能。

2.4 光催化产氢实验

本实验采用北京泊菲莱光解水制氢装置评价样品的产氢活性。首先,将 80 mL 水和 20 mL 三乙醇胺(TEOA)溶液置于石英反应器中,同时加入 10 mg 催化剂,将反应器密封后抽真空排除空气。随后接通循环水,保证反应在恒温下进行。选用 300 W Xe 灯为光源,使入射光垂直照射反应器,采用在线气相色谱每隔 30 min 检测系统内的氢气流。

2.5 活性自由基捕获实验

超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)可用四唑蓝氯离子(NBT)检测,其与 NBT 发生反应可以降低 NBT 在 259 nm 处的紫外光吸收强度。操作如下,10 mg 催化剂分散在 50 mL NBT 溶液($0.025\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)中。黑暗处搅拌 30 min 后打开 300 W Xe 灯垂直照分散液,每隔 10 min 取上清液,采用紫外-可见分光光度计检测 NBT 吸收强度,间接对 $\cdot\text{O}_2^-$ 进行定性分析。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 2 是样品的 XRD 图谱。对于 ZnIn_2S_4 样品,位于 21.55° 、 27.54° 、 47.45° 、 52.19° 、 55.82° 和 76.28° 处的衍射峰分别源于六方晶型 ZnIn_2S_4 (JCPDS No. 65-2023) 的 (006)、(102)、(110)、(116)、(022) 和 (213) 晶面。由图可知纯 NiMoO_4 结晶度良好,其衍射峰与标准卡片(JCPDS No. 86-0361)吻合良好^[36]。在复合样中可同时观察到 ZnIn_2S_4 和 NiMoO_4 的衍射峰,表明复合样品中二者

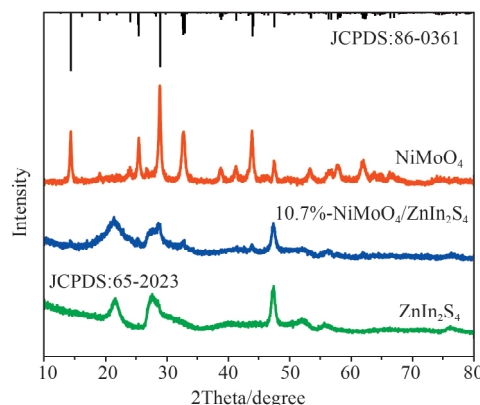


图 2 ZnIn_2S_4 、 NiMoO_4 和 10.7%- $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 样品的 XRD 谱

均存在。

3.2 XPS 分析

利用 X 射线光电电子能谱(XPS)分析了样品表面化学组成及价态。图 3(a)中结合能为 161.7 和 162.9 eV 的两个峰分别对应于 S^{2-} 的 $S\ 2p_{3/2}$ 和 $S\ 2p_{1/2}$ 轨道^[37]。图 3(b)中 444.9 和 452.4 eV 处的两个信号分别源于 In^{3+} 的 $In\ 3d_{3/2}$ 和 $In\ 3d_{5/2}$ 轨道。图 3(c) Zn^{2+} 的 $Zn\ 2p_{3/2}$ 和 $Zn\ 2p_{1/2}$ 的结合能分别位于 1021.9 和 1044.9 eV 处。相比于纯的 $ZnIn_2S_4$, 在 10.7%- $NiMoO_4/ZnIn_2S_4$ 中, $S\ 2p$, $In\ 3d$ 和 $Zn\ 2p$ 的结合能都发生了正偏移, 这可能是由于二者结合形成强的相互作用导致电荷发生转移。此外, 图 3(d)中, 位于 232.4 和 235.5 eV 处的两个衍射峰分别对应于 $Mo\ 3d_{5/2}$ 和 $Mo\ 3d_{3/2}$ 轨道, 峰间距为 3.1 eV, 证明存在 +6 价的 Mo。如图 3(e)所示, 530.5 eV 和 532.1 eV 处的两个信号分别对应于 10.7%- $NiMoO_4/ZnIn_2S_4$ 中的晶格氧(M-O-M)和吸附氧。对于 $Ni\ 2p$, 存在 855.8 eV、862.0 eV、873.2 eV 和 880.2 eV 四个信号峰, 其中 855.8 eV 和 873.2 eV 归属于 $Ni\ 2p_{3/2}$ 和 $Ni\ 2p_{1/2}$ 轨道, 862.0 eV 和 880.2 eV 的峰为卫星峰^[38]。根据以上的分析以及结合能的偏移, 表明复合物中二者之间形成了强烈的界面相互作用^[39,40]。

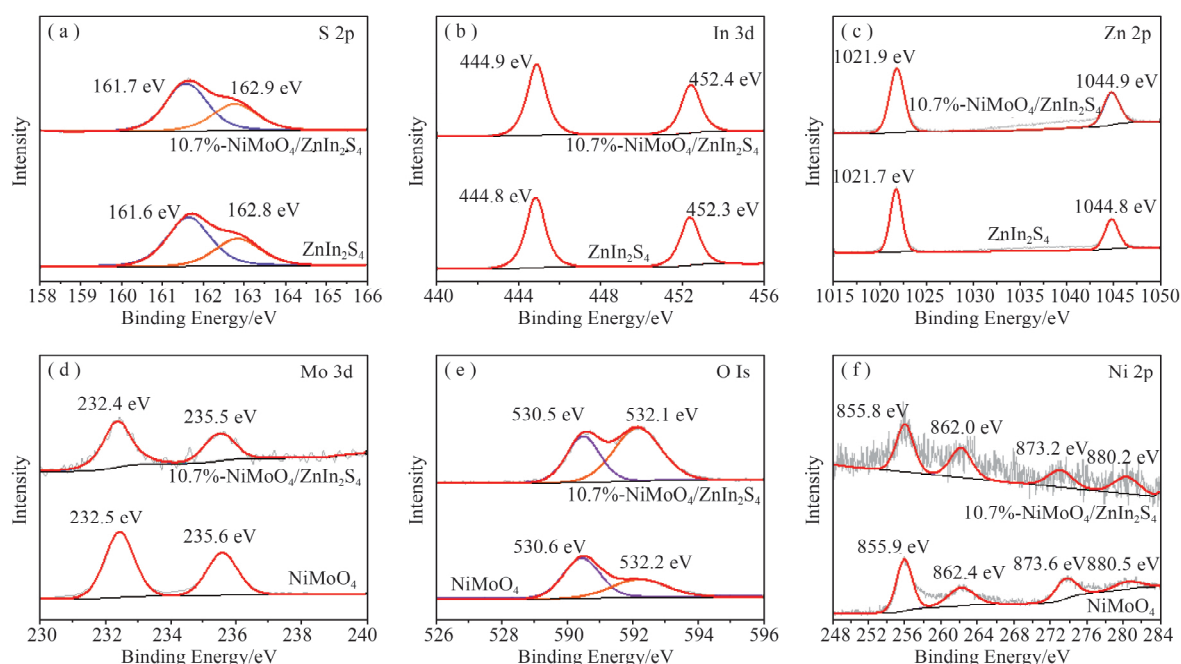


图 3 $ZnIn_2S_4$ 、 $NiMoO_4$ 和 10.7%- $NiMoO_4/ZnIn_2S_4$ 的 XPS 谱图:(a) $S\ 2p$;(b) $In\ 3d$;(c) $Zn\ 2p$;
(d) $Mo\ 3d$;(e) $O\ 1s$ 和(f) $Ni\ 2p$

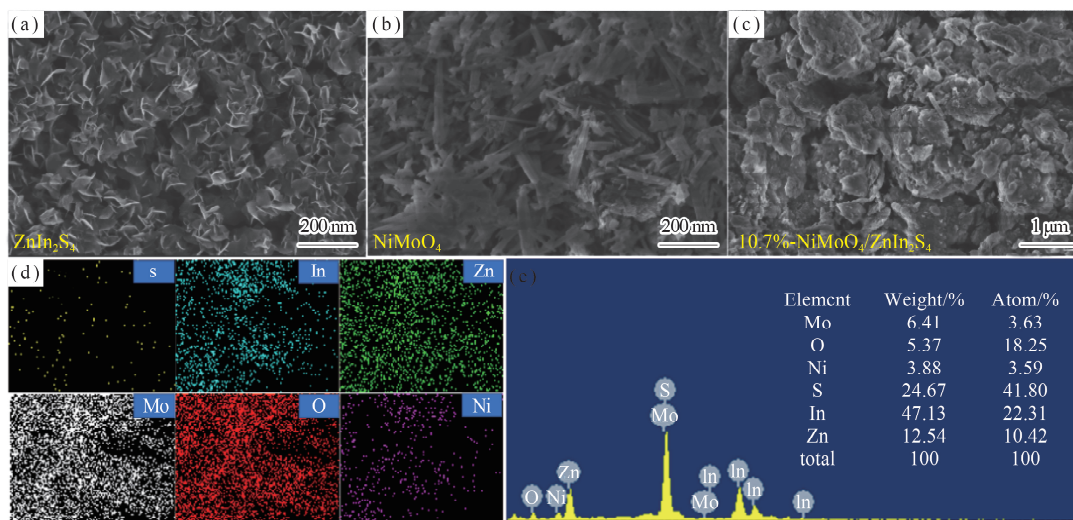


图 4 (a) $ZnIn_2S_4$;(b) $NiMoO_4$;(c) 10.7%- $NiMoO_4/ZnIn_2S_4$ 的 SEM 图;
(d) 10.7%- $NiMoO_4/ZnIn_2S_4$ 的元素分布图和(e) EDS 能谱图

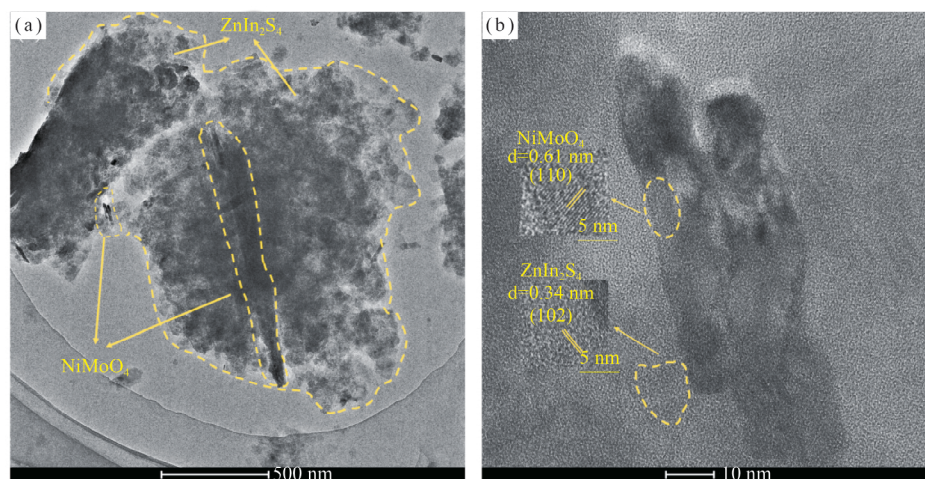


图 5 $10.7\%-\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 的 TEM 图(a)和(b)局部放大 HRTEM 图

3.3 微观形貌分析

图 4(a-c)为样品的 SEM 图,图中 ZnIn_2S_4 呈纳米片状结构, NiMoO_4 呈纳米棒状,从复合样中难以直接区分出 ZnIn_2S_4 和 NiMoO_4 。但图 4(d-e)中 EDS 能谱和元素分布图表明复合样品中含有 Ni、Mo、Zn、In、S 和 O 六种元素,这与 XRD、XPS 分析结果一致。从图 5 的 TEM 图像可看出 NiMoO_4 纳米棒与 ZnIn_2S_4 纳米片呈堆叠结构,从 HRTEM 中可以观察到明显的晶格条纹,间距为 0.34 nm 和 0.61 nm 的晶格分别对应于 ZnIn_2S_4 (102)和 NiMoO_4 (110)晶面。上述结果表明成功制备了 $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合光催化剂。

3.4 光催化产氢性能测试

以 300 W Xe 灯为光源,以体积分数为 20%的三乙醇胺(TEOA)溶液为牺牲剂,探究了样品的光催化产氢活性。如图 6(a)所示, NiMoO_4 仅有微弱的产氢活性,纯 ZnIn_2S_4 的产氢速率为 $5.58 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, NiMoO_4 引入后复合样品的活性明显提高,刚开始随着 NiMoO_4 负载量的增加,复合样品的产氢活性不断提高,其中 $10.7\%-\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 的复合样品产氢活性最佳,其产氢速率可达到 $29.04 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,约为纯 ZnIn_2S_4 的 5.20 倍。但是,当负载量过多时,样品的析氢速率也反而下降,这可能与复合组分的光吸收及光生电荷的迁移平衡有关。此外,如图 6(b)所示,评价了 $10.7\%-\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合样品的稳定性,从 3 h 的连续产氢实验可以看出复合样品具有较好的催化稳定性。

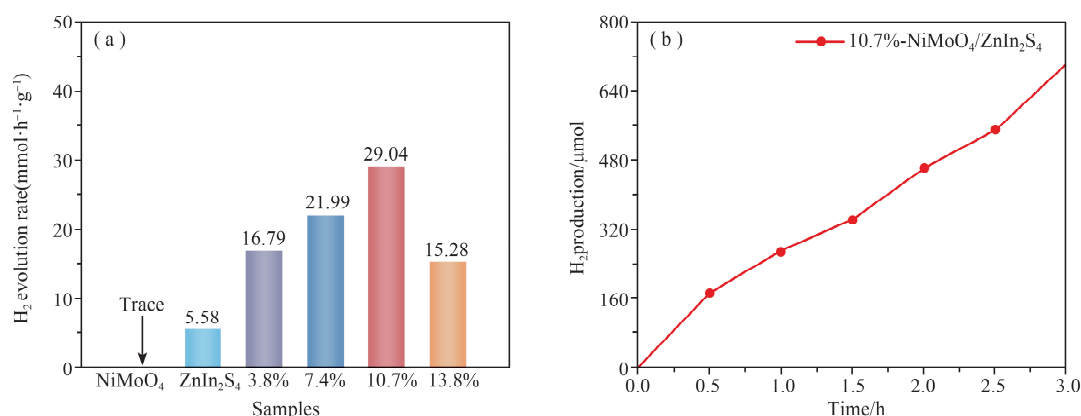


图 6 (a)不同样品的析氢活性和(b) $10.7\%-\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 样品的产氢稳定性实验

3.5 电化学测试和荧光分析

使用三电极体系在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液中对样品的系列光电化学性质进行测试。如图 7(a)所示, $10.7\%-\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 样品的瞬态光电流密度为 $\sim 10.31 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,分别是 NiMoO_4 ($\sim 0.25 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)和 ZnIn_2S_4 ($\sim 1.50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)的 41.24 倍和 6.87 倍,表明复合样品能产生更多的光生载流子。图 7(b)是样品的电化学阻抗(EIS)图,Nyquist 曲线的曲率半径越小表示样品的阻抗越小, $10.7\%-\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合样

品的阻抗显著低于 ZnIn_2S_4 和 NiMoO_4 , 表明其具有较低的电荷转移阻力, 有利于光生电子-空穴对的快速分离和迁移, 进而提高体系的光催化析氢性能。

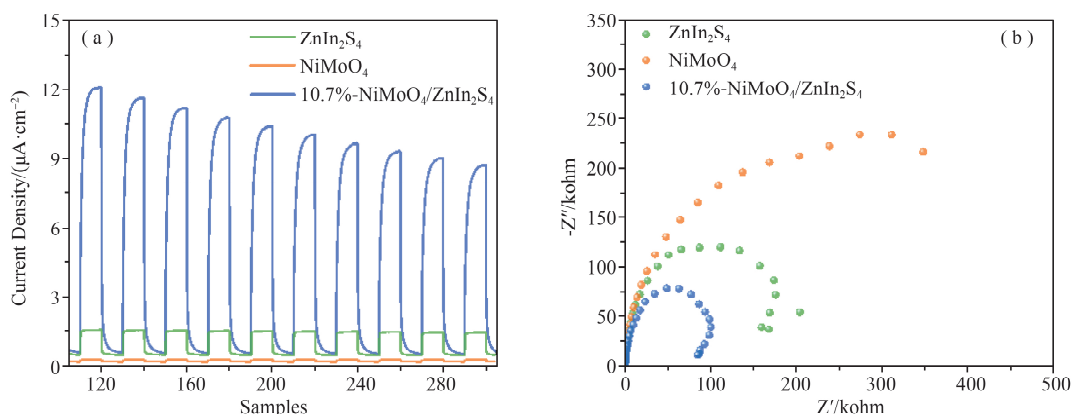


图7 样品的(a)瞬态光电流响应图和(b)电化学阻抗图谱

为评价材料的真实催化活性位点, 借助双电层电容分析了样品的电化学活性比表面积。图 8(a~c) 为不同扫描速率下电势与电流密度的曲线, 对以上数据拟合可得图 8(d)。根据拟合曲线的斜率可以确定样品的双层电容 (C_{dl}), 10.7%- $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 的 C_{dl} 为 $18.62 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 为纯 ZnIn_2S_4 的 C_{dl} ($12.89 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的 1.4 倍, 说明引入 NiMoO_4 可以增加样品的电化学活性表面积, 产生更多的活性位点, 有利于表面析氢反应。

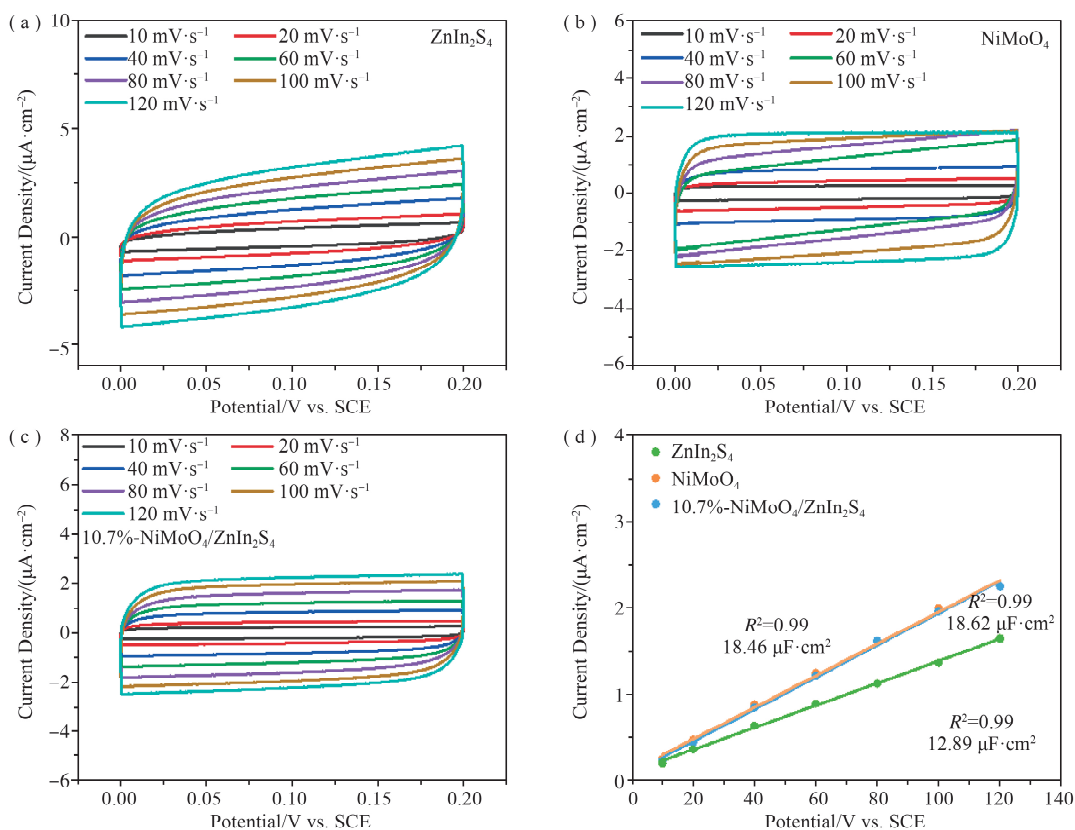


图8 样品的(a) ZnIn_2S_4 、(b) NiMoO_4 、(c) 10.7%- $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 的 CV 曲线和 (d) 各样品的电流密度与扫描速率的拟合曲线

利用稳态荧光光谱(PL)研究载流子的复合情况。通常, 荧光强度越弱, 载流子复合率越少, 如图 9 所示, ZnIn_2S_4 具有一个明显的 PL 发射峰, 表明其自身载流子复合率相对较高。引入 NiMoO_4 后, 复合样品的 PL 强度明显降低, 说明 NiMoO_4 与 ZnIn_2S_4 的协同作用有助于提高电荷分离效率, 抑制载流子快速复合。

3.6 光催化机理分析

采用紫外-可见漫反射吸收光谱、Tauc 曲线和 Mott-Schottky (MS) 曲线分析催化剂的光吸收能力和能带结构。如图 10 (a) 所示,与纯 ZnIn₂S₄ 相比,10.7%-NiMoO₄/ZnIn₂S₄ 的复样对可见光的吸收明显增强。根据 Kubelka-Munk 公式可得到 NiMoO₄ 与 ZnIn₂S₄ 的带隙分别为 2.99 eV 和 2.39 eV [图 10(b)和图 10(c)]^[41-44]。

采用 Mott-Schottky (MS) 曲线对半导体类型及其平带电位 (E_{fb}) 进行了测试,如图 11 (a) 和 11 (b), NiMoO₄ 和 ZnIn₂S₄ 的 MS 曲线斜率均为正值,说明二者均为 n 型半导体。此外, ZnIn₂S₄、NiMoO₄ 的 E_{fb} 分别为 -0.81 V、-0.57 V (vs. SCE)。一般,对于 n 型半导体, E_{CB} 比 E_{fb} 负 0.2 V, 根据公式 (1), 计算出 ZnIn₂S₄、NiMoO₄ 的 E_{CB} 分别为 -0.36 V、-0.12 V (vs. NHE pH=0), 同时根据公式 (2) 计算出 ZnIn₂S₄、NiMoO₄ 的 E_{VB} 位置分别为 2.03 V、2.87 V (vs. NHE pH=0)。

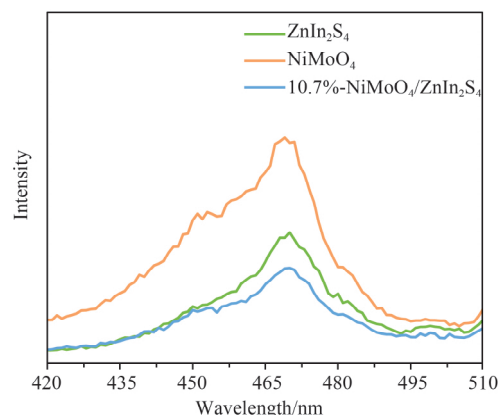


图 9 样品的稳态荧光光谱图

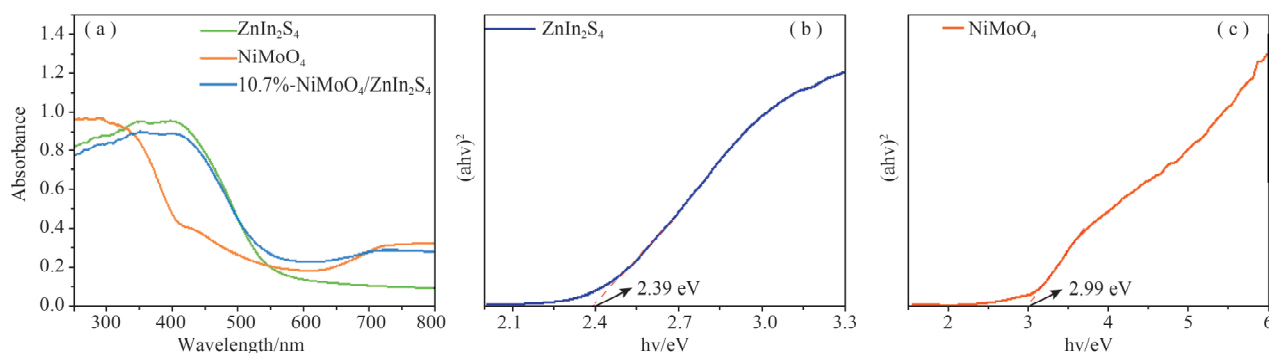


图 10 样品的 (a) 紫外-可见漫反射光谱图; (b) ZnIn₂S₄ 和 (c) NiMoO₄ 的 Tauc 曲线

$$E_{NHE\ pH=0} = E_{SCE} + 0.24 + 0.059\ 2pH, \quad (1)$$

$$E_g = E_{VB} - E_{CB}. \quad (2)$$

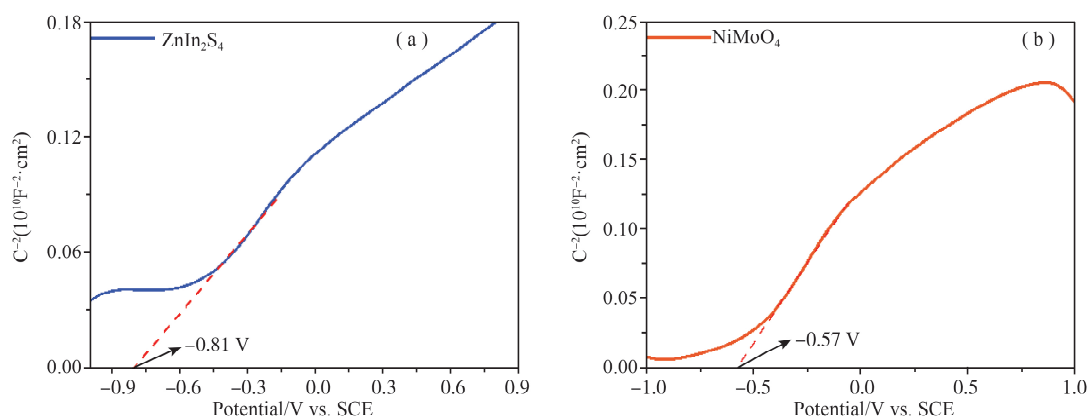


图 11 样品的 (a) ZnIn₂S₄ 和 (b) NiMoO₄ 的 Mott-Schottky 曲线

为了进一步研究光催化产氢的增强机制,以 NBT 作为 $\cdot O_2^-$ 捕获剂,对 $\cdot O_2^-$ 生成量进行了间接检测, ZnIn₂S₄、NiMoO₄ 和 10.7%-NiMoO₄/ZnIn₂S₄ 样品悬浮液中 NBT 浓度随光照时间的变化如图 12 所示,从图中可以清楚地看出 NiMoO₄ 几乎不产 $\cdot O_2^-$,这是由于其导带电子还原能力较弱。而 ZnIn₂S₄ 和 10.7%-NiMoO₄/ZnIn₂S₄ 复合样品的紫外吸收强度不断降低,说明二者产生的 $\cdot O_2^-$ 与 NBT 发生反应降低了 NBT 在 259 nm 处的紫外吸收强度,这是由于 ZnIn₂S₄ 导带比 $O_2/\cdot O_2^-$ (-0.33 V) 的还原电位更负,不论是纯 ZnIn₂S₄ 还是复合样品,电子都保留在 ZnIn₂S₄ 的导带,均可以还原 O_2 生成 $\cdot O_2^-$ [45,46]。

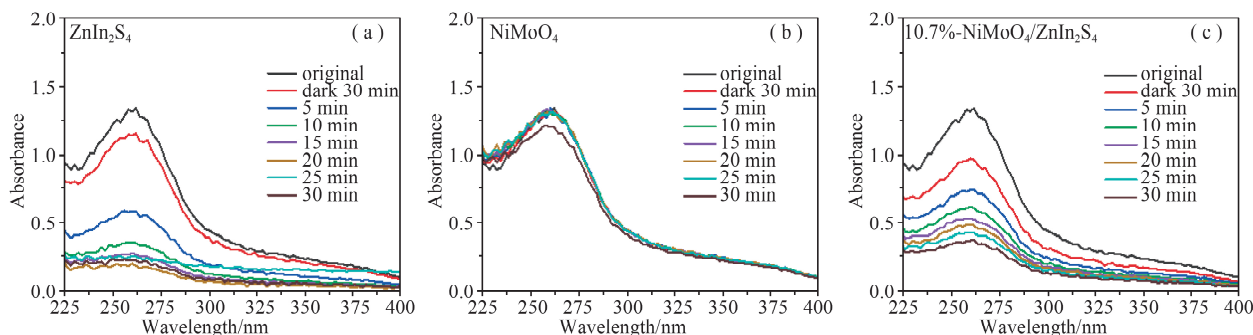
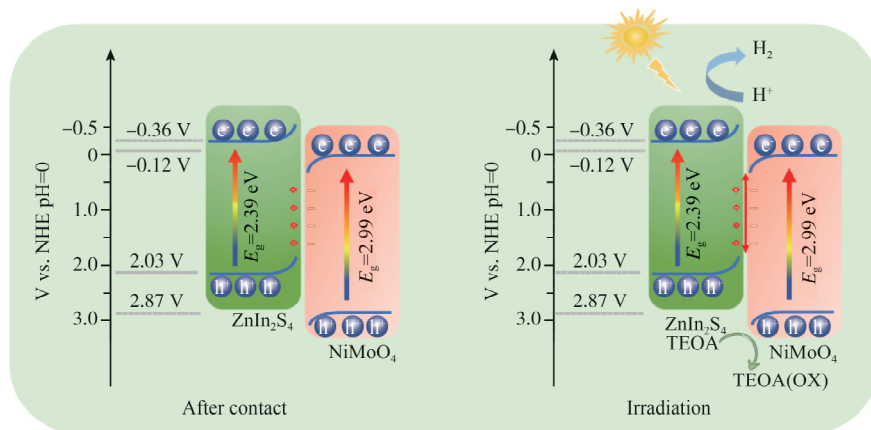


图 12 各样品的 NBT 浓度随光照时间变化的关系

根据以上能带结构的分析,二者结合可能形成传统的 II 型异质结。在电势差的作用下, ZnIn_2S_4 导带上的电子向 NiMoO_4 转移,同时 NiMoO_4 价带上的光生空穴转移至 ZnIn_2S_4 。这种电荷转移路径尽管可以实现光生电子-空穴对的有效分离,但降低了体系的氧化还原能力,且 NiMoO_4 导带的电子并不足以将 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$,所以 II 型机理与产氢实验、自由基捕获实验的结果相矛盾。基于此,本文采用 S-scheme 电荷转移路径来解释 $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结光催化析氢活性的增强,如图 13 所示。由于费米能级(E_f)差异,二者接触时 ZnIn_2S_4 内部的自由电子会自发地转移到 NiMoO_4 上直至费米能级达到平衡。当 E_f 达到平衡时, NiMoO_4 由于电子聚集而带负电, ZnIn_2S_4 因电子密度下降而带正电,在二者界面处形成内部电场。同时, ZnIn_2S_4 因失电子能带向上弯曲, NiMoO_4 因得到电子能带向下弯曲。在光照下, NiMoO_4 和 ZnIn_2S_4 的电子均由 VB 激发到 CB,在内部电场、能带弯曲及库仑引力的相互作用下, NiMoO_4 导带上的电子更倾向于与 ZnIn_2S_4 价带上的空穴相结合,保留 ZnIn_2S_4 导带中还原能力最强的电子参与析氢反应,在提高光生载流子的分离效率同时,使体系保持最佳的氧化还原活性,最终实现光催化活性的提高。

图 13 $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ S 型异质结光催化产氢机理

4 结论

本文通过超声混合及溶剂蒸干处理制备了 $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ S-scheme 异质结光催化剂,光电测试结果表明 10.7%- $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合物的载流子迁移能力强,界面电荷转移阻力低,电化学活性面积大,说明 NiMoO_4 的引入能够有效提高 ZnIn_2S_4 的光电性能;产氢实验结果表明: NiMoO_4 质量分数为 10.7% 时, $\text{NiMoO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 的产氢速率可达到 $29.04 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,约为纯 ZnIn_2S_4 ($5.58 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 的 5.20 倍;自由基捕获实验结果表明 NiMoO_4 和 ZnIn_2S_4 接触形成 S-scheme 异质结,在内建电场、能带弯曲及库仑引力的作用下, NiMoO_4 导带上的电子和 ZnIn_2S_4 价带上的空穴相结合,此异质结的形成不仅促进了光生电荷的有效分离,而且保留了体系的氧化还原能力。这项工作对设计开发新型高效 S-scheme 异质结光催化剂具有一定的借鉴意义。

参 考 文 献

- [1] ZHANG D F, LIU X H, WANG S C, et al. Enhanced charges separation to improve hydrogen production efficiency by organic piezoelectric film polarization[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869: 159390.
- [2] 祁育, 章福祥. 太阳能光催化分解水制氢[J]. *化学学报*, 2022, 80(6): 827-838.
- [3] 李亮荣, 彭建, 付兵, 等. 碳中和愿景下绿色制氢技术发展趋势及应用前景分析[J]. *太阳能学报*, 2022, 43(6): 508-520.
- [4] 胡兵, 徐立军, 何山, 等. 碳达峰与碳中和目标下 PEM 电解水制氢研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(9): 4595-4604.
- [5] MEI Z H, WANG G H, YAN S D, et al. Rapid microwave-assisted synthesis of 2D/1D $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ S-scheme heterojunction for catalyzing photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2022, 37(6): 2009097.
- [6] WANG X H, WANG X H, HUANG J F, et al. Interfacial chemical bond and internal electric field modulated Z-scheme $\text{Sv-ZnIn}_2\text{S}_4/\text{MoSe}_2$ photocatalyst for efficient hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 4112.
- [7] YU T Q, XU Q L, CHEN J L, et al. Boosting urea-assisted water splitting by constructing sphere-flower-like $\text{NiSe}_2\text{-NiMoO}_4$ heterostructure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 197791.
- [8] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [9] GUO L L, CHI J Q, ZHU J W, et al. Dual-doping NiMoO_4 with multi-channel structure enable urea-assisted energy-saving H_2 production at large current density in alkaline seawater[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320: 121977.
- [10] ZUO G C, WANG Y T, TEO W L, et al. Direct Z-scheme $\text{TiO}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ nanoflowers for cocatalyst-free photocatalytic water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120126.
- [11] ZHANG S Q, ZHANG Z F, SI Y M, et al. Gradient hydrogen migration modulated with self-adapting S vacancy in copper-doped ZnIn_2S_4 nanosheet for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ACS Nano*, 2021, 15: 15238-15248.
- [12] ZHANG L Y, ZHANG J J, YU J G, et al. Emerging S-scheme photocatalyst[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34: 2107668.
- [13] DHINGRA S, SHARMA M, KRISHNAN V, et al. Design of noble metal-free $\text{NiTiO}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ heterojunction photocatalyst for efficient visible-light-assisted production of H_2 and selective synthesis of 2,5-Bis(hydroxymethyl) furan[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 615: 346-356.
- [14] WANG M, ZHANG G X, GUAN Z J, et al. Spatially separating redox centers and photothermal effect synergistically boosting the photocatalytic hydrogen evolution of ZnIn_2S_4 nanosheets[J]. *Small*, 2021, 17: 2006952.
- [15] DING L, LI D, SHEN H Q, et al. 2D $\beta\text{-NiS}$ as electron harvester anchors on 2D ZnIn_2S_4 for boosting photocatalytic hydrogen production[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 853: 157328.
- [16] HAO C C, TANG Y B, SHI W L, et al. Facile solvothermal synthesis of a Z-Scheme 0D/3D $\text{CeO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ heterojunction with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128168.
- [17] PAN J W, ZHANG G X, GUAN Z J, et al. Anchoring Ni single atoms on sulfur-vacancy-enriched ZnIn_2S_4 nanosheets for boosting photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 58: 408-414.
- [18] CHACHVALVUTIKUL A, LUANGWANTA T, PATTISSON S, et al. Enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants and hydrogen production by a visible light-responsive $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ heterojunction[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 544: 148885.
- [19] ZHANG D, YANG Z Z, HAO J Y, et al. Boosted charge transfer in dual Z-scheme $\text{BiVO}_4@/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ heterojunctions: Towards superior photocatalytic properties for organic pollutant degradation[J]. *Chemosphere*, 2021, 276: 130226.
- [20] JANANI R, SUMATHI S, GUPTA B, et al. Development of CdTe quantum dot supported ZnIn_2S_4 hierarchical microflowers for improved photocatalytic activity[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 107030.
- [21] LIA C X, CHEA H N, YAN Y S, et al. Z-scheme $\text{AgVO}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ photocatalysts: "One Stone and Two Birds" strategy to solve photocorrosion and improve the photocatalytic activity and stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125523.
- [22] JIN Z Z, LI J R, LIU D, et al. Effective promotion of spacial charge separation of dual S-scheme (1D/2D/0D) $\text{WO}_3@/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ heterojunctions for enhanced photocatalytic performance under visible light[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 284: 120207.
- [23] GAO Z Q, CHEN K Y, WANG L, et al. Aminated flower-like ZnIn_2S_4 coupled with benzoic acid modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets via covalent bonds for ameliorated photocatalytic hydrogen generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118462.
- [24] CHEN W, LIU T Y, HUANG T, et al. Novel mesoporous P-doped graphitic carbon nitride nanosheets coupled with ZnIn_2S_4 nanosheets as efficient visible light driven heterostructures with remarkably enhanced photo-reduction activity[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(6): 3711-3719.
- [25] FU J W, XU Q L, LOW J X, et al. Ultrathin 2D/2D $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ step-scheme H_2 -production photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 556-565.
- [26] LI J M, WU C C, LI J, et al. 1D/2D $\text{TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ S-scheme heterojunction photocatalyst for efficient hydrogen evolution[J]. *Chinese Jour-*

- nal of Catalysis, 2022, 43(2): 339-349.
- [27] SU H, LOU H M, ZHAO Z P, et al. In-situ Mo doped ZnIn_2S_4 wrapped MoO_3 S-scheme heterojunction via Mo-S bonds to enhance photocatalytic HER[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430(2): 132770.
- [28] KEERTHANA S, JANSI RANI J B, YUVAKKUMAR R, et al. NiMoO_4 nanorods photocatalytic activity comparison under UV and visible light[J]. Environmental Research, 2021, 197: 111073.
- [29] LIU Y, XU J, LI X H, et al. High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Production by Nanorods NiMoO_4 Supported NiCoP Nanosheets[J]. Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science, 2022, 219(8): 2100766.
- [30] LI X H, XU J, ZHOU X Y, et al. Amorphous CoS modified nanorod NiMoO_4 photocatalysis for hydrogen production[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(1): 182-195.
- [31] RAY S K, HUR J. A critical review on modulation of NiMoO_4 -based materials for photocatalytic applications[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 278(1): 111562.
- [32] ZHANG Z Y, YE S, JI J, et al. Core/shell-structured NiMoO_4 @ MoSe_2 /NixSey Nanorod on Ni Foam as a Bifunctional Electrocatalyst for Efficient Overall Water Splitting[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 599: 124888.
- [33] RAYA S K, PANT B, PARK M, et al. Cavity-like hierarchical architecture of $\text{WS}_2/\alpha\text{-NiMoO}_4$ electrodes for supercapacitor application[J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 19022-19027.
- [34] THANH TRUC N T, PHAM T D, NGUYEN M V, et al. Advanced NiMoO_4 /g- C_3N_4 Z-scheme heterojunction photocatalyst for efficient conversion of CO_2 to valuable products[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 842: 155860.
- [35] JIANG R Q, MAO L, ZHAO Y L, et al. Spatial carrier separation in cobalt phosphate deposited ZnIn_2S_4 nanosheets for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 606(1): 317-327.
- [36] LI L J, XU J, ZHAO S, et al. Construction of p-n type heterojunction for effective photo-generated electron separation and visible light hydrogen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46: 1934-1944.
- [37] WU X J, XIE S J, ZHANG H K, et al. Metal Sulfide Photocatalysts for Lignocellulose Valorization[J]. Advanced Materials, 2021, 50(33): 2001129.
- [38] LAI L J, XING F S, CHENG C C, et al. Hierarchical 0D NiSe_2 /2D ZnIn_2S_4 Nanosheet-Assembled Microflowers for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution[J]. Advanced Materials, 2021, 8(9): 2100052.
- [39] LIA P, LIU M L, LIA J Q, et al. Atomic heterojunction-induced accelerated charge transfer for boosted photocatalytic hydrogen evolution over 1D CdS nanorod/2D ZnIn_2S_4 nanosheet composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 604: 500-507.
- [40] LIU H, ZHANG Y Y, LI D, et al. Design and preparation of a $\text{CeVO}_4/\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(2): 2474-2483.
- [41] JIA W L, LI W J, YUAN H Y, et al. Surface Cu^+ modified ZnIn_2S_4 for promoted visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 74: 341-348.
- [42] XING F S, YU H, CHENG C C, et al. Interfacial microenvironment-regulated cascade charge transport in $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2\text{-MoO}_2\text{-CoNC@ZnIn}_2\text{S}_4$ photocatalyst for efficient hydrogen evolution[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138130.
- [43] XUE W H, SUN H L, HU X Y, et al. UV-VIS-NIR-induced extraordinary H_2 evolution over $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$: Surface plasmon effect coupled with S-scheme charge transfer[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(2): 234-245.
- [44] ZHANG B, HU X Y, LIU E Z, et al. Novel S-scheme 2D/2D $\text{BiOBr/g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(9): 1519-1529.
- [45] HUANG W Q, FU Z Y, HU X Y, et al. Efficient photocatalytic hydrogen evolution over $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{TiO}_2$ p-n heterojunction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 904(25): 164089.
- [46] LI S J, WANG C C, LIU Y P, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic by a novel $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ S-scheme heterojunction: Performance, mechanism insight and toxicity assessment[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132519.

(责任编辑:蒲锡鹏)