

文章编号 1672-6634(2024)01-0036-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023050002

Mo-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S@NiCo₂S₄ 掺杂-异质结体系的 制备及其双功能光催化性能研究

牛 杰,王 亮,孟祥超,李春虎

(中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘 要 采用溶剂热与水热法制备了 Mo-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S@NiCo₂S₄ 掺杂-异质结光催化剂,系统表征了光催化剂的晶体结构、元素组成、微观形貌和光电性能,通过差分电荷密度的计算并阐释了电子转移方向。结果表明,Mo 的掺杂改变了 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 的晶格和能带结构,异质结的构筑增加了光催化活性位点,加快了电子转移速率。在可见光照射下,通过降解四环素(TC)溶液同时产氢来考察双功能光催化剂的活性。60 min 内,TC 的降解率可达 75%,氢气产量达 1 146.72 μmol/g/h。

关键词 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S; NiCo₂S₄; 光催化剂; 异质结; 产氢; 光降解

中图分类号 TQ426.9

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation of Mo-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S@NiCo₂S₄ Doped- Heterojunction System and Its Bifunctional Photocatalytic Performance

NIU Jie, WANG Liang, MENG Xiangchao, LI Chunhu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract The Mo-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S@NiCo₂S₄ doped-heterojunction system was prepared by solvent thermal and hydrothermal methods, and the crystal structure, surface composition, microscopic morphology and photovoltaic properties of the photocatalyst were systematically analyzed, and transient photocurrent characterization methods, and the electron transfer direction was elucidated by differential charge calculation. The results showed that the doping of Mo changed the lattice and energy band structure of Zn_{0.5}Cd_{0.5}S, and the construction of heterojunctions increased the photocatalytic active sites and accelerated the electron transfer rate. The photocatalytic activity was investigated by degrading tetracycline (TC) solution with H₂ evolution under visible light irradiation. The optimal TC degradation of 75% and H₂ evolution rate of 1 146.72 μmol/g/h were achieved within 60 min.

Key words Zn_{0.5}Cd_{0.5}S; NiCo₂S₄; photocatalyst; heterojunction; hydrogen evolution; photodegradation

收稿日期:2023-05-07

基金项目:国家自然科学基金项目(22002146)资助

通信作者:王亮,男,汉族,博士,副教授,研究方向:光电催化技术,E-mail:wangliang_good@163.com;孟祥超,男,汉族,博士,教授,博士生导师,山东省“泰山学者”青年专家,研究方向:光/电催化,E-mail:mengxiangchao@ouc.edu.cn.

0 引言

氢能源因其具有零污染、高效等特点被作为潜在的清洁能源之一^[1]。光催化制氢技术因其成本低和零污染,被众多研究者认为是未来最具发展潜力的环保技术之一^[2]。然而,在不添加牺牲剂的条件下,光催化分解水效率很低,而昂贵的牺牲剂又制约其大规模应用。有机污染物可作为一种价格低廉的电子供体,在光催化反应中,有机污染物被光生空穴等氧化,因此可以充当水分解过程中的“牺牲剂”。如果能让产氢与降解两个过程同时进行,既可解决牺牲剂成本高的问题,又能在产氢的同时处理有机废水,实现整个系统中光能的高效利用。

非贵金属硫化物被认为是光催化中最合适的半导体之一^[3]。在众多非贵金属硫化物中,三元硫化物 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 既具有 ZnS 的耐光腐蚀性能,又具有 CdS 良好的可见光响应性能。针对其光生载流子复合过快等问题,可通过金属离子掺杂有效解决。例如,Mei 等人^[4]证明通过 Cu²⁺ 掺杂 Zn_xCd_{1-x}S, Cu²⁺ 可以捕获电子,减少电子空穴对的复合,提高光水解的效率。She 等^[5]证明了 Ni 掺杂 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 之后,光催化剂的颜色和吸附性能发生改变,从而提高了对可见光的利用率;同时,光生载流子在掺杂材料中扩散距离较短,减少了复合几率,从而提升了光催化活性。

NiCo₂S₄ 是一种双过渡金属硫化物固溶体,因其导电性良好、能量密度高且稳定性好,被广泛应用于电化学和储能领域。作为一种半导体材料,因自身能带结构的限制,无法作为析氢光催化剂单独使用。但关于 NiCo₂S₄ 与其他半导体材料耦合应用于光催化产氢的报道却并不罕见,例如,Wang 等^[6]构筑了 Mn_{0.5}Cd_{0.5}S@NiCo₂S₄ 异质结体系,结果表明:NiCo₂S₄ 可以加速电荷的转移和分离,并且能够从动力学方面促进产氢反应的发生,其可见光产氢效率达到了原始 ZnIn₂S₄ 的 2.1 倍。Zhao 等^[7]构筑了 Z 型 NiCo₂S₄@Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 异质结,通过对 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 的能带结构进行调控,诱导电子转移模式转换成 Z 型,有效提高了光生载流子的分离效率,在牺牲剂存在的条件下,异质结体系产氢效率相较于原始 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 提高 5.81 倍。

本文通过溶剂热法制备了 NiCo₂S₄,并通过一步水热法构筑了 Mo-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S@NiCo₂S₄ 异质结。采用一系列表征手段对其晶体结构、表面组成、微观形貌、能带结构等进行了分析研究。采用了光催化产氢同时降解四环素(TC)的方法考察了其光催化活性。进行了自由基捕获实验,分析了光催化剂的活性物种,结合密度泛函理论(DFT)计算提出了 Mo-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S@NiCo₂S₄ 异质结体系中电子的传输路径,揭示了光催化活性得到提高的主要原因与机理。

1 实验部分

1.1 NiCo₂S₄ 异质结制备方法

实验所用药品均购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。称取 290 mg Ni(NO₃)₂·6H₂O、580 mg Co(NO₃)₂·6H₂O 溶于 60 mL 乙二醇中,搅拌 10 min 使其溶解。称取 200 mg C₂H₃NaO₂ 和 380 mg CH₄N₂S 加入上述溶液,搅拌 30 min 后,装入 100 mL 水热釜,在 200 °C 下反应 15 h。沉淀物经洗涤后,在 60 °C 烘箱中干燥 10 h,得黑色粉末,标记为 NCS。

1.2 Mo-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S@NiCo₂S₄ 异质结制备方法

称取 200 mg NCS 加到 60 mL 去离子水中,常温下搅拌 1 h。称取 0.32 g Cd(CH₃COO)₂·2H₂O、0.26 g Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 溶于上述溶液中,常温下搅拌 10 min。按照摩尔分数为 4% 的 Mo 含量称取 0.1 mmol Na₂MoO₄·2H₂O,加入上述溶液中,常温下搅拌 2 h。加入 5 mmol 硫脲,充分搅拌溶解后,装入 100 mL 的水热釜,在 200 °C 下反应 24 h。冷却后采用抽滤或离心洗涤的方式获得沉淀物,在 60 °C 烘箱中干燥 10 h,得到 NCS 和 ZCM₄S 质量比例为 0.8 : 1 的 ZCM₄S-NCS,标记为 ZCM₄S-NCS80。ZCM₄S 为相同条件下不添加 NiCo₂S₄ 制得。纯 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 样品在不添加 Na₂MoO₄·2H₂O 和 NiCo₂S₄ 的条件下用与上述相同的方法合成,记作 ZCS。

1.3 光催化剂的表征

采用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析光催化剂的晶体结构;采用美国 Ther-

mo Fisher Scientific 公司生产的 EscaLab 250XI 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对其表面组成和元素价态进行分析;采用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)分析样品的微观形貌、尺寸和晶格间距;采用日本岛津公司生产的 UV-3600 型紫外-可见光谱仪(UV-vis DRS)表征样品的光吸收性能;采用日本 Hitachi 公司 F-7000 型荧光光谱仪(PL)分析其光生载流子的分离情况;采用科思特 CS350M 型电化学工作站测试样品的瞬态光电流(TPR)。

1.4 光催化剂的性能评价

在 Labsolar-6A 在线微量气体分析系统(北京泊菲莱科技有限公司)上进行光催化析氢实验。准确称取 50 mg 光催化剂样品分散于 75 mL 去离子水中,量取 25 mL 配好的 TC 溶液(40 mg/L),混合后加入石英反应器,不添加牺牲剂。实验开始前对系统抽真空 15 min,确保系统中无杂质气体。反应系统的光源为 300 W 氙灯(PLS-SXE 300),使用 $\lambda > 420$ nm 的截止滤光片。调整光源与石英反应器的距离为 5 cm,距离反应溶液液面约 15 cm。采用冷却循环水将反应的温度控制在 25 °C。每 30 min 系统自动收集气体,并用气相色谱仪(GC-7806)对光催化反应产生的氢气进行分析,载气为氩气。产氢速率由式(1)计算得到

$$v = \frac{n}{m_{\text{cat}} \times t}, \quad (1)$$

式中 v 为产氢速率($\mu\text{mol/g/h}$), n 为累计产氢量(μmol), m_{cat} 为催化剂用量(g), t 为产氢时间(h)。

2 结果与分析讨论

2.1 晶体结构分析

对 ZCS ($\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$)、 ZCM_4S (4% Mo 掺杂的 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$)、NCS (NiCo_2S_4)、 $\text{ZCM}_4\text{S-NCS80}$ (Mo- $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}@\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 中二者含量为 1 : 0.8)进行了 XRD 分析,结果如图 1 所示。图 1(a)为 Mo 掺杂 ZCS 前后 2θ 在 $22^\circ \sim 32^\circ$ 的放大图,在图中可以看到,Mo 掺杂后的 ZCS 的(002)晶面衍射峰位置向更高的 2θ 发生了偏移。根据布拉格定律 $\lambda = 2d \sin\theta$,衍射峰向更高角度偏移表明该晶面的晶面间距减小^[8],这是由于 Mo^{6+} 的离子半径小于 Zn^{2+} 与 Cd^{2+} , Mo^{6+} 成功掺杂后对 ZCS 的晶格造成一定影响。(002)晶面衍射峰的偏移证明了 Mo 元素的成功掺杂^[9]。NCS 采用溶剂热法合成,从图 1(b)中可以看到在 $2\theta = 26.81^\circ$ 、 31.65° 、 38.31° 、 55.32° 处存在典型衍射峰,分别对应 NiCo_2S_4 (PDF # 73-1704)的(220)、(311)、(400)和(440)晶面^[7],与标准图谱匹配良好,说明 NCS 材料制备成功,且相纯度较高。 $\text{ZCM}_4\text{S-NCS80}$ 样品与 ZCM_4S 样品的峰型与峰位置基本一致,说明 NCS 的加入并未改变 ZCM_4S 原有的晶格结构。同时, $\text{ZCM}_4\text{S-NCS80}$ 在 31.65° 和 55.32° 处的特征峰分别对应 NiCo_2S_4 的(311)和(440)晶面,说明二者的耦合可能发生在 NCS 的(311)和(440)晶面上。基于以上结果得出,通过溶剂热与水热法成功制备了 $\text{ZCM}_4\text{S-NCS80}$ 。

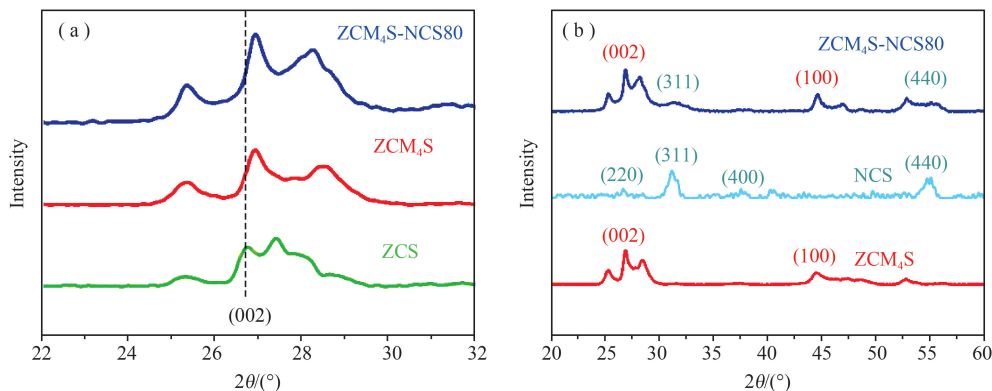


图1 (a) ZCS、 ZCM_4S 、 $\text{ZCM}_4\text{S-NCS80}$ 局部 XRD 放大图;(b) NCS、 ZCM_4S 、 $\text{ZCM}_4\text{S-NCS80}$ 的 XRD 谱图

Fig. 1 (a) The magnified view of XRD patterns and (b) XRD patterns of NCS, ZCM_4S , $\text{ZCM}_4\text{S-NCS80}$

2.2 微观形貌分析

图 2 展示了 ZCS、 ZCM_4S 、NCS、 $\text{ZCM}_4\text{S-NCS80}$ 的形貌特征与晶格结构。图 2(a)和 2(b)分别为 ZCS 与

ZCM₄S 的 SEM 图,从图中可以看出 ZCS 与 ZCM₄S 均为球状颗粒,直径为 50~100 nm,颗粒大小并未随 Mo 的掺杂发生明显变化。图 2(c)和 2(d)为 ZCM₄S-NCS80 的 SEM 和 TEM 图,图中明亮区域为 NCS,直径在 200~300 nm 之间,较暗区域为 ZCM₄S,且均匀分布在 NCS 的表面^[7]。图 2(e)为 ZCS 的高分辨 TEM 图,从图中可以看到 0.336 nm 的晶格条纹,对应 ZCS 的(002)晶面^[10]。ZCM₄S-NCS80 的晶格条纹结构如图 2(f)所示,从图中可以观察到不同取向的晶格条纹,分别代表 ZCM₄S 与 NCS 不同的晶面。根据明暗程度可以看出,较暗区域为 ZCM₄S,红色部分对应 ZCM₄S 的(002)晶面,晶面间距为 0.318 nm,这是由于半径更小的 Mo 元素掺杂进入 ZCS 的晶格后,其晶格结构发生了变化,晶面间距减小,造成了所观测到的(002)晶面的晶格条纹减小了 0.018 nm,这与 XRD 结果一致,证实了 Mo 的成功掺杂;明亮区域为 NCS,白色和黄色部分的晶面间距分别为 0.281 和 0.233 nm,分别对应 NCS 的(311)和(440)晶面^[7,11],这与 XRD 分析一致,证实了 ZCM₄S 与 NCS 的耦合发生在 NCS 的(311)和(440)晶面。基于以上结果可得出,通过水热法成功合成了 ZCM₄S 掺杂体系,并通过水热法成功构筑了 ZCM₄S-NCS 异质结结构。

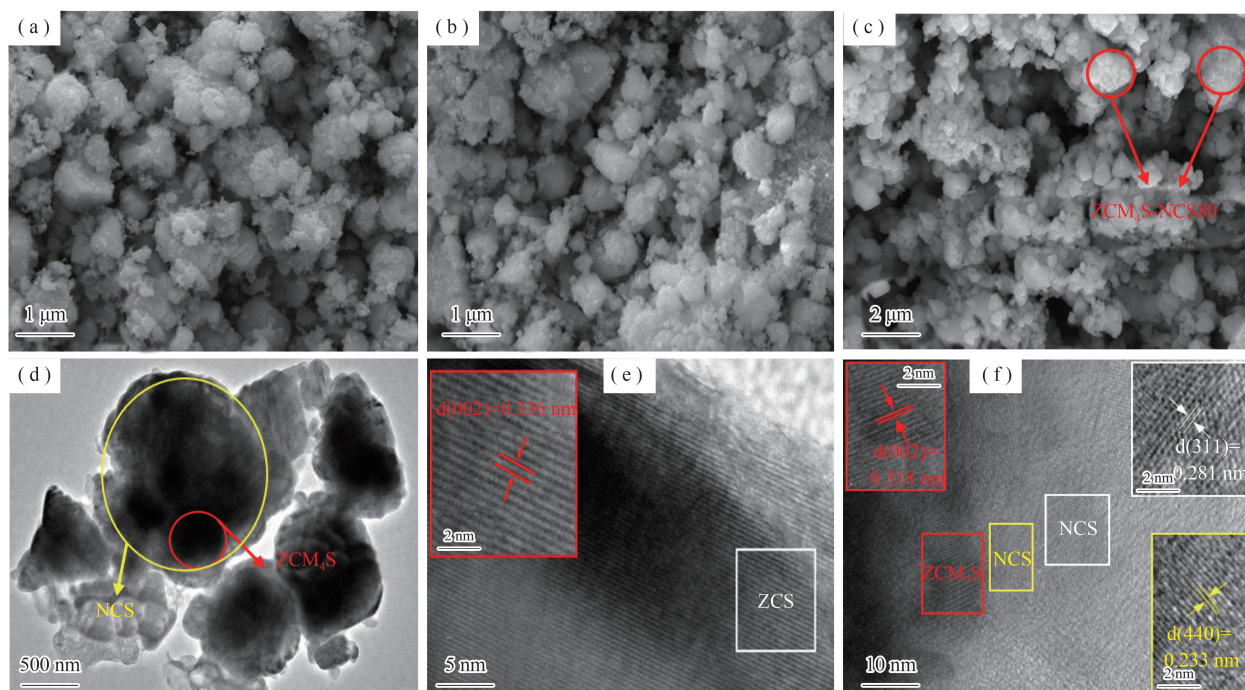


图 2 (a) ZCS、(b) ZCM₄S 和(c) ZCM₄S-NCS80 的 SEM 图;(d) ZCM₄S-NCS80 的 TEM 图;

(e) ZCS 和(f) ZCM₄S-NCS80 的高分辨 TEM 图

Fig. 2 SEM images of (a) ZCS, (b) ZCM₄S, (c) ZCM₄S-NCS80; TEM images of (d) ZCM₄S-NCS80;

HRTEM images of (e) ZCS, (f) ZCM₄S-NCS80

2.3 表面组成分析

XPS 表征可以分析光催化剂的表面组成和元素价态,ZCM₄S-NCS80 的 XPS 表征结果如图 3 所示。图 3(a)为 S 2p 的 XPS 谱图,在结合能 162.0 和 160.8 eV 处的两个特征峰分别对应 S²⁻的 S 2p_{1/2} 和 S 2p_{3/2}。图 3(b)为 Ni 2p 的 XPS 谱图,从图中可以看到六个特征峰,包括两对自旋轨道分裂峰和一对卫星峰^[11,12];在结合能分别为 870.6 和 853.3 eV 的两个特征峰分别对应 Ni²⁺的 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2};在结合能分别为 874.1 和 855.8 eV 的两个特征峰分别对应 Ni³⁺的 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2}。图 3(c)为 Co 2p 的 XPS 图谱,与 Ni 2p 的 XPS 谱图类似,从图中也可以看到六个特征峰,包括两对自旋轨道分裂峰和一对卫星峰^[7,13];在结合能分别为 797.4 和 781.7 eV 的两个特征峰分别对应 Co²⁺的 Co 2p_{1/2} 和 Co 2p_{3/2};在结合能分别为 793.5 和 778.6 eV 的两个特征峰分别对应 Co³⁺的 Co 2p_{1/2} 和 Co 2p_{3/2}。以上结果与文献描述一致,证明了 NCS 的存在。Mo 3d 的 XPS 谱图如图 3(d)所示,位于 235.4 和 232.8 eV 的两个特征峰分别对应于 Mo⁶⁺的 Mo 3d_{3/2} 和 Mo 3d_{5/2},位于 229.3 和 227.9 eV 的两个特征峰分别对应于 Mo⁴⁺的 Mo 3d_{3/2} 和 Mo 3d_{5/2},位于 225.8 eV 的特征峰对应于 S²⁻的 S 2s。Mo 的两种价态^[14]表明,Mo 以掺杂的形式进入到 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 的晶

格中,显示为 Mo^{6+} ;另有少部分 Mo^{4+} 的存在,是由于加入的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在水热过程中有少部分被还原为 Mo^{4+} ,与体系中过量的硫脲反应生成 MoS_2 。图 3(e)为 Zn 2p 的 XPS 谱图,结合能分别为 1 044.3 eV 和 1 021.9 eV^[15] 的两个特征峰分别对应 Zn^{2+} 的 Zn 2p_{1/2} 和 Zn 2p_{3/2}。图 3(f)为 Cd 3d 的 XPS 谱图,结合能分别为 411.2 和 404.3 eV^[15] 的两个特征峰分别对应 Cd^{2+} 的 Cd 3d_{3/2} 和 Cd 3d_{5/2}。以上结果可以确定 ZCM_4S 的存在。此外,相比于图 3(g,h)中纯 ZCM_4S 的 Zn 与 Cd 的特征峰,形成异质结后两者均发生了不同程度的偏移,表明 NCS 与 ZCM_4S 之间存在相互作用,表明二者之间形成了异质结。

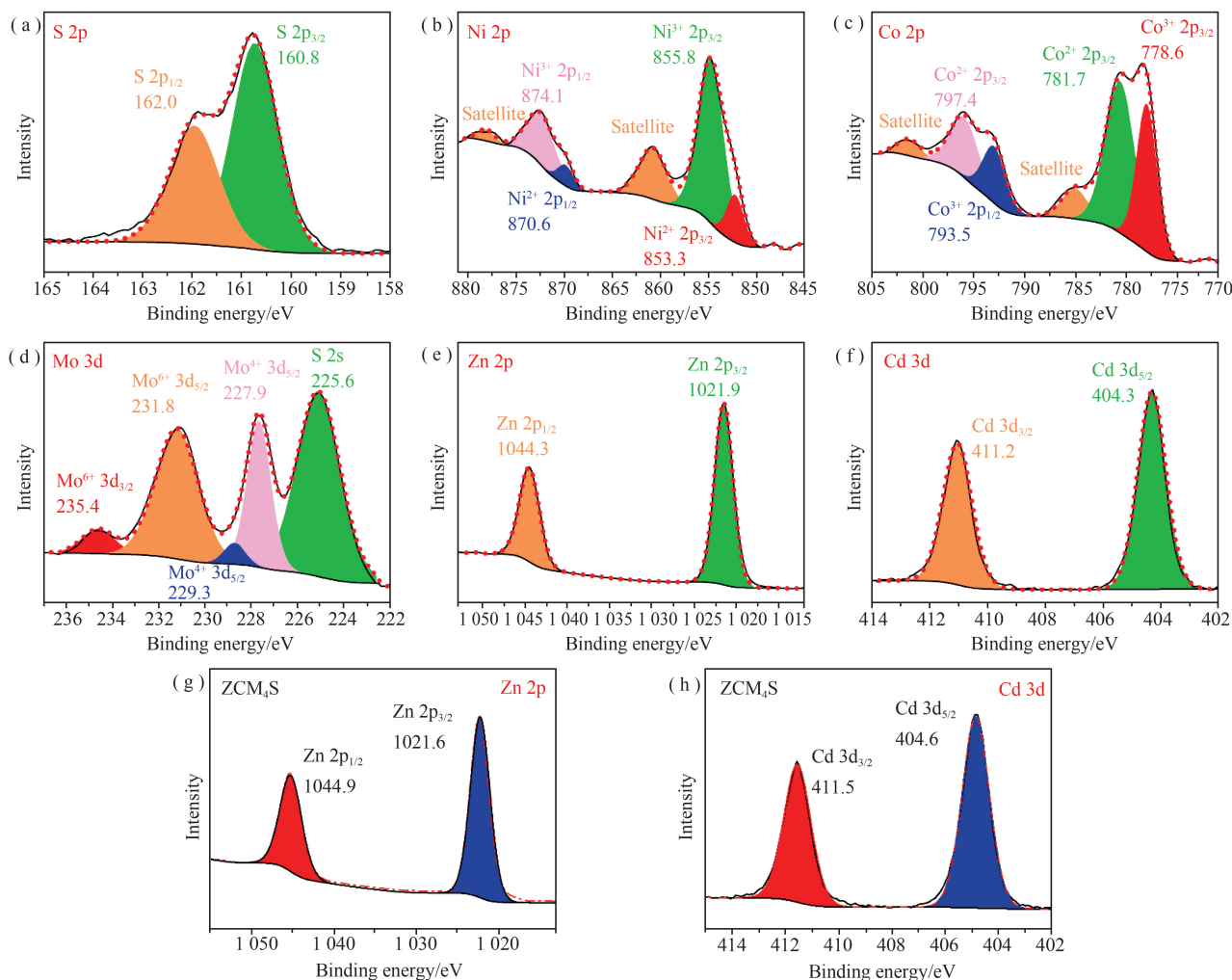


图 3 ZCM_4S -NCS80 与 ZCM_4S 的 XPS 谱图。(a) S 2p; (b) Ni 2p; (c) Co 2p; (d) Mo 3d; (e) Zn 2p; (f) Cd 3d; (g) Zn 2p; (h) Cd 3d

Fig. 3 XPS spectra of ZCM_4S -NCS0 and ZCM_4S . (a) S 2p, (b) Ni 2p, (c) Co 2p, (d) Mo 3d, (e) Zn 2p, (f) Cd 3d, (g) Zn 2p, (h) Cd 3d

2.4 能带结构分析

对 NCS、 ZCM_4S 在 1 000 Hz 的频率下进行 Mott-Schottky 曲线测试,得到其平带电位(E_{fb}),见图 4(a)。从图中可以看出,NCS 和 ZCM_4S 的曲线斜率为正,说明二者均为 n 型半导体^[16]。NCS 与 ZCM_4S 的平带电位分别为 -0.72 和 -0.51 eV (vs. NHE),可近似当作其导带电位(E_{CB})。

图 4(b)为样品的紫外-可见漫反射(UV-vis DRS)光谱。可见,所有样品均具有良好的吸光能力。由于 NCS 为黑色粉末,吸光能力较强,故其在全波段都表现出很强的光吸收能力。相比于吸收边缘约为 600 nm 的纯 ZCM_4S , ZCM_4S -NCS80 的光吸收范围几乎覆盖了全波段。这是由于 ZCM_4S 均匀分布在纯黑色的 NCS 表面,催化剂整体的颜色进一步加深,其吸光范围和吸光能力都得到了增强,具有类似 NCS 的吸收图谱。

基于 DRS 数据,采用 Kubelka-Munk 方法^[17] 计算 NCS、 ZCM_4S 、 ZCM_4S -NCS80 的禁带宽度,NCS 与

ZCM₄S 同为 n 型间接带隙半导体,其 n 值为 4^[7,18]。计算结果如图 4(c)所示,NCS、ZCM₄S、ZCM₄S-NCS80 的禁带宽度分别为 1.63、2.18 和 2.01 eV。进一步可得 NCS 和 ZCM₄S 的价带电位(E_{VB})分别为 0.91 和 1.67 eV。综合以上,可得出 NCS 与 ZCM₄S 的能带结构图,见图 4(d)。

基于以上表征结果,光催化剂光吸收能力的提升归因于能带结构的变化,Mo⁶⁺ 取代部分 Cd²⁺ 的局部 d 电子后,与 ZCS 的轨道电子发生强烈的 s-d 和 p-d 交换作用,能带构成发生改变^[19,20],使得掺杂体系的光吸收能力增强。同时,异质结的构建对 ZCM₄S 的能带结构有一定的调控作用,光催化剂的禁带宽度减小,光吸收性能增强。

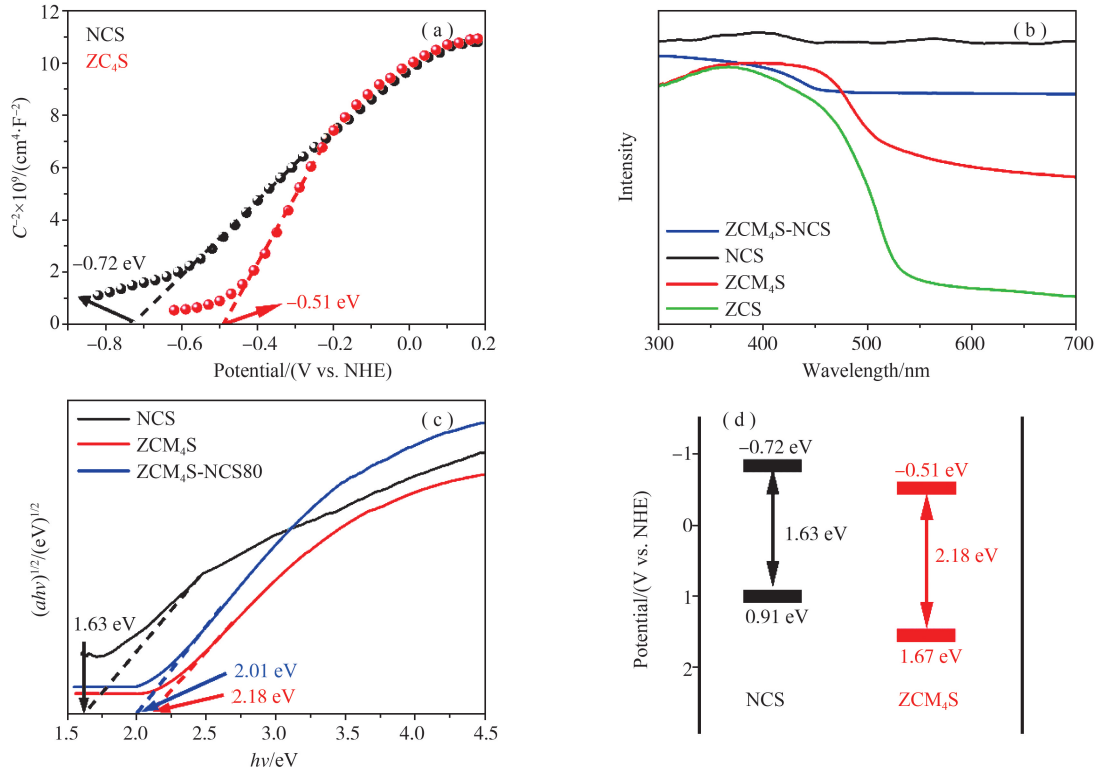


图 4 样品的(a) Mott-Schottky 曲线、(b) UV-vis DRS 光谱和(c) $(ah\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系图;(d) NCS 与 ZCM₄S 的能带结构图

Fig. 4 (a) Mott-Schottky plots, (b) UV-vis DSR spectra, (c) $(ah\nu)^{1/2}$ - $h\nu$ curves, (d) band structure of samples

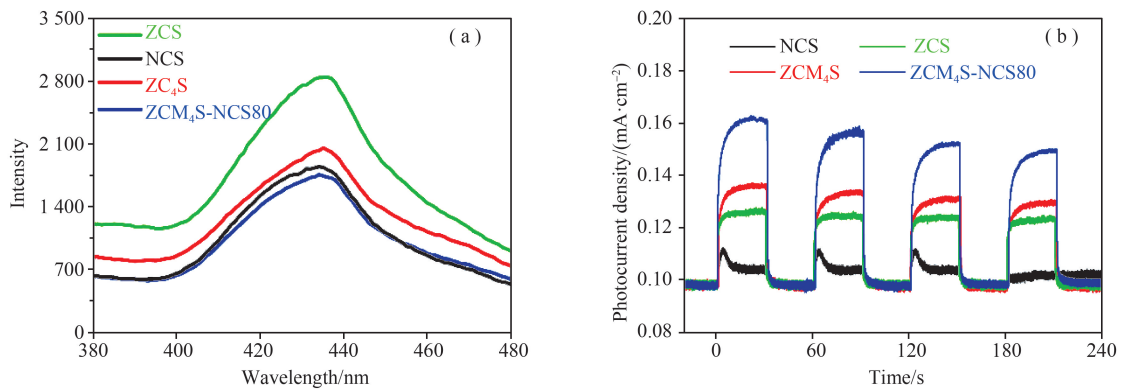


图 5 样品的(a) PL 光谱和(b) 瞬态光电流曲线

Fig. 5 (a) PL spectra, and (b) TPR curves of samples

2.5 光电性能分析

为探究 Mo-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S@NiCo₂S₄ 异质结光电性能,对 NCS、ZCM₄S、ZCM₄S-NCS80 进行了 PL 荧光光谱和光电流测试。光生载流子的复合率可以通过荧光强度来观察。一般来说,荧光强度越强,光生载流子的复合率越高。光电流密度的大小可以直接反映出光生载流子的密度大小,光电流越大,光生载流子分离效率越高,光催化剂的活性越高。从图 5(a)可以看出,在 400~500 nm 范围内,所有样品均表现出相似的发射信

号,光催化剂荧光强度由大到小为 ZCS、ZCM₄S、NCS、ZCM₄S-NCS80。ZCM₄S-NCS80 具有最低的荧光强度,即其光生载流子复合效率在四种催化剂中最低。从图 5(b)可以看出四种光催化剂的光电流从大到小依次为 ZCM₄S-NCS80、ZCM₄S、ZCS、NCS。这是由于 Mo 的掺杂加速了光生载流子的分离,光生载流子在掺杂材料中的扩散长度短、速度快,从而减小了其复合几率。形成异质结后,由于 NCS 具有良好的导电能力,当附着在 NCS 表面的 ZCM₄S 受光激发后,产生的光生载流子可以快速在 ZCM₄S 与 NCS 之间转移分离。由以上结果可以得出,Mo 的掺杂与异质结的构建均有利于提高光生载流子的分离,从而提高光催化剂的活性。

2.6 DFT 计算结果

为探究 ZCM₄S-NCS80 异质结的界面电荷转移,进行了差分电荷密度的计算,结果如图 6 所示。图中红色部分带正电,吸电子能力较强;蓝色部分带负电,失电子能力较强。从图中可以明显看出,异质结体系中,电子在 NCS 上聚集。这进一步印证了前文所述,异质结体系中,ZCM₄S 导带电子与 NCS 价带空穴结合,NCS 保留了其较强的还原性,其导带成为电子富集区,有利于还原反应发生。

2.7 光催化性能评价

在可见光($\lambda > 400\text{ nm}$)的辐照下,对不同 NCS 负载量的 ZCM₄S-NCS 以及纯 ZCS、NCS、ZCM₄S 的进行了 3 次光催化产氢同时降解 TC 性能评价试验,3 次实验平均结果如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出,纯 NCS 几乎不产氢,这是由于 NCS 的自身能带结构无法驱动完整的氧化还原发生。掺杂 Mo 的 ZCS 产氢效果有较大提升,约为纯 ZCS 的 3.32 倍。ZCM₄S-NCS80 产氢效率为 $1\,146.72\text{ }\mu\text{mol/g/h}$,达到了纯 ZCS 的 5.81 倍,ZCM₄S 的 1.76 倍。这是由于在二者的协同作用下,光催化剂的吸光能力增强,光生载流子的分离效率得到提升,活性位点增加,极大提高了光催化剂的光催化活性。从图 7(b)中可以看出,相较于纯 ZCS,Mo 的掺杂与 NCS 的负载均可以提升其降解能力,在二者的协同作用下,ZCM₄S-NCS80 的降解效果(60 min 降解率:75%)相比于纯 ZCS(60 min 降解率:54%)得到了较大的提升。图 7(c)与表 1 为三种不同光催化剂的降解一级动力学拟合图与 k 值。

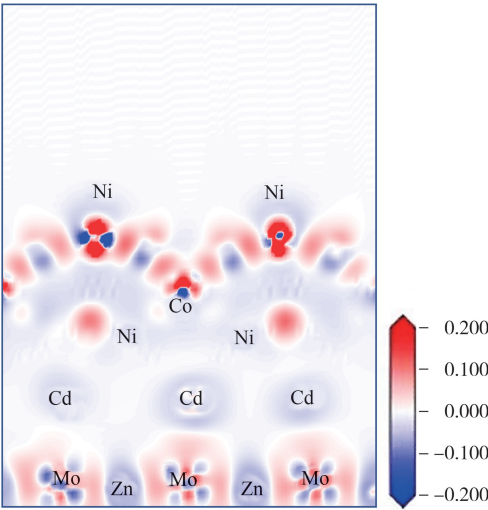


图 6 ZCM₄S-NCS80 的差分电荷密度图

Fig. 6 Differential charge density diagram of ZCM₄S-NCS80

表 1 催化剂的一级反应动力学参数对比

Table 1 First-order reaction kinetic parameters of samples

Sample	ZCS	ZCM ₄ S	ZCM ₄ S-NCS80
$k/(\text{min}^{-1})$	0.009 00	0.010 66	0.014 50
R^2	0.997	0.999	0.987

光催化剂在可见光辐照下的可重复性和稳定性是评价其光催化活性的重要指标之一。如图 8 所示,对效果最佳的 ZCM₄S-NCS80 的产氢与降解性能进行了 4 次循环实验。光催化剂通过抽滤后干燥的方式回收,由于回收过程有催化剂的损耗,故四次实验光催化剂的投加量分别为 50、43、31 和 26 mg。图 8(a)为同一组光催化剂 4 次循环产氢实验结果图,从图中可以看出,4 次循环实验中效果最好的为第二次循环试验,氢气产量达 $1\,126.74\text{ }\mu\text{mol/g/h}$ 。效果最差的为第四次循环实验,氢气产量为 $1\,065.29\text{ }\mu\text{mol/g/h}$ 。通过以上数据,可以看出四次循环实验后,光催化剂的产氢能力下降了约 8%,仍具有良好的产氢效果。图 8(b)为同一组光催化剂 4 次循环降解实验结果图,可以看出,4 次实验对于 10 mg/L 的 TC 降解率逐渐降低。这是由于回收过程催化剂有损耗,随着循环次数的增加,光催化剂的投加量越来越少,致使 TC 在相同时间内的降解率越来越低。

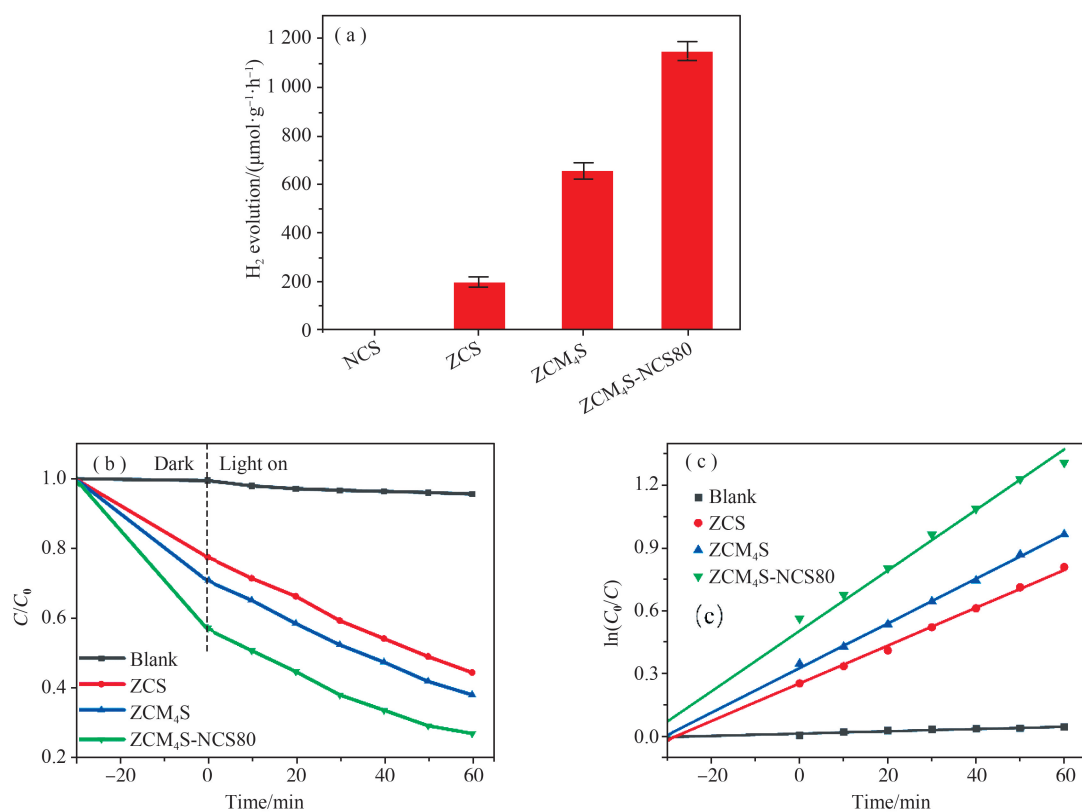


图 7 样品的(a) 产氢效率;(b) 降解效率和(c) 一级反应动力学拟合曲线

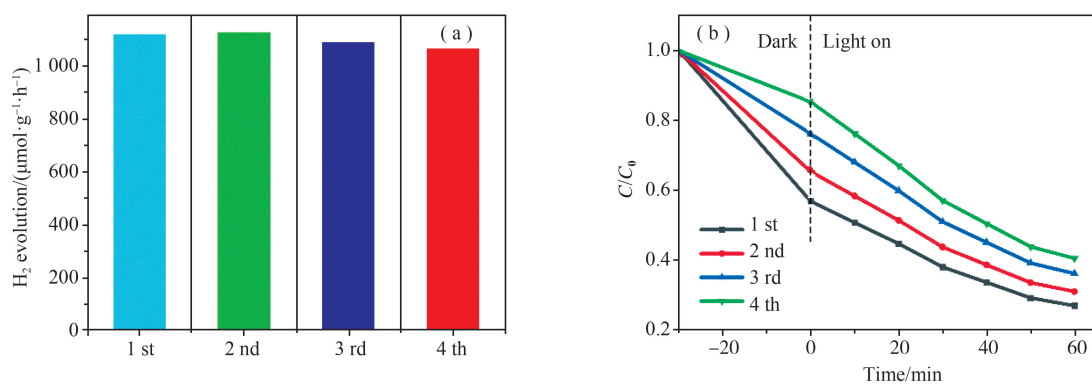
Fig. 7 (a) The H_2 evolution rate, (b) degradation efficiency and (c) first-order reaction kinetic fitting of samples

图 8 (a) 循环产氢效率;(b) 循环降解曲线

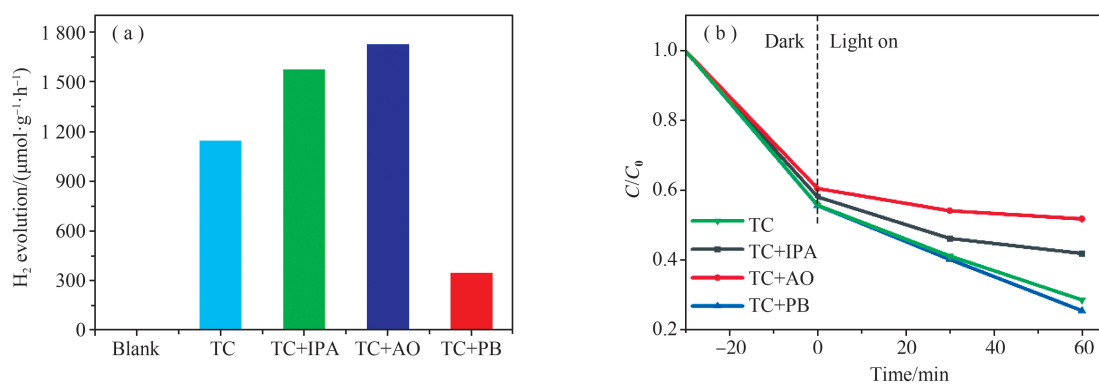
Fig. 8 (a) Cyclic H_2 evolution, (b) Cyclic degradation efficiency

图 9 (a) 光催化产氢的自由基捕获实验;(b) 光催化降解 TC 的自由基捕获实验

Fig. 9 (a) H_2 evolution rate, (b) degradation of TC in the presence of various scavengers

2.8 光催化产氢与降解机理分析

产氢半反应一般为光生电子还原 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ 生成 H_2 , 而降解主要有三种活性物质: 超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、空穴 (h^+)。由于整个反应在真空状态下进行, 故不讨论超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 的作用。使用了 1 mmol/L 的异丙醇 (IPA)^[21]、草酸铵 (AO)^[22]、溴酸钾 (PB) 分别作为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、空穴 (h^+) 和电子 (e^-) 捕获剂, 结果如图 9 所示。从两图可以看出, IPA 和 AO 的加入均抑制了 TC 的降解并且使产氢效率提高, 相较于 IPA 和 AO 的加入变化更为明显。这说明 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 为降解的主要活性物质, 空穴除直接氧化 TC 外, 还间接生成了氧化能力更强的 $\cdot\text{OH}$, 二者协同完成 TC 的降解。两图中还显示了 PB 加入后, 产氢效率大幅下降, 这是由于大量电子被加入的 PB 捕获无法还原 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ 生成 H_2 , 而 PB 作为电子捕获剂对 h^+ 等活性物质并无影响, 因此降解效率几乎不发生变化。综上, 在可见光的照射下, $\text{ZCM}_4\text{S-NCS80}$ 的光催化产氢途径为光生电子直接还原光催化剂表面吸附的 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$, 而异质结的构筑提高了电子空穴对的分离效率, 大幅提升了氢气产量。同时, $\text{ZCM}_4\text{S-NCS80}$ 的降解主要依靠 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 两种活性物种完成, 一部分 h^+ 直接降解氧化电位较低的有机物, 一部分 h^+ 直接或间接生成了 $\cdot\text{OH}$ 降解氧化电位较高的有机物, 故而光催化剂的降解能力得到了提升。

基于以上分析结果, $\text{ZCM}_4\text{S-NCS80}$ 可能的光催化产氢同时降解 TC 的机理如下图 10 所示, 反应路径可以通过式 (2) ~ (6) 进行。

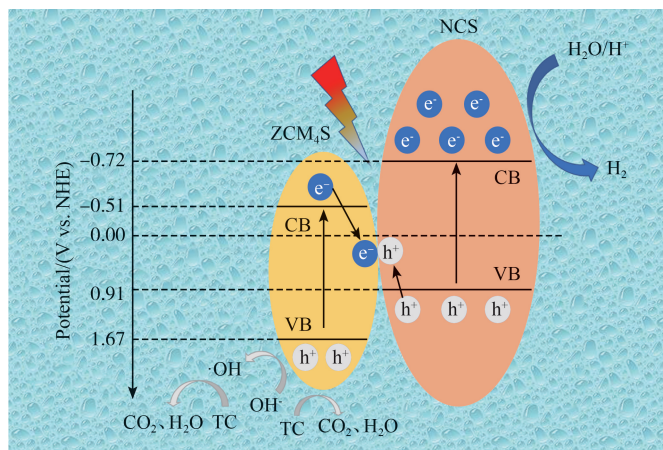
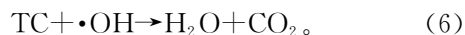
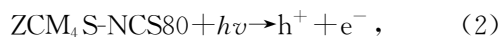


图 10 $\text{ZCM}_4\text{S-NCS80}$ 光催化反应机理示意图

Fig. 10 Photocatalytic reaction mechanism of $\text{ZCM}_4\text{S-NCS80}$

3 结论

通过溶剂热法与水热法成功制备了 $\text{Mo-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}@\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 掺杂-异质结光催化剂, 表征分析了晶体结构、形貌特征及光电化学性能等, 通过计算差分电荷密度分析了光生电荷的传输。结果证明: Mo 的掺杂导致了 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 晶格结构的变化, 提高了光吸收能力和光生载流子的分离效率; 异质结体系中, ZCM_4S 纳米颗粒均匀分布在 NCS 上, 异质结加速了电荷在两组元间的传输, 保留了 ZCM_4S 中 h^+ 较强的氧化性与 NCS 中 e^- 较强的还原性。NCS 的深色属性也使光催化剂在 200 ~ 800 nm 波长范围内具有较强的光吸收能力, 同时 NCS 的引入也增强了体系的导电性, 加速了光生载流子的迁移与分离。对其产氢同时降解 TC 进行了性能评价, 在 60 min 的可见光辐照下, 光催化剂表现出 $1\,146.72\, \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的产氢效率, 对 10 mg/L 的 TC 溶液的降解率达 75%。自由基捕获实验证明, h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 是降解有机污染物的主要活性物质, e^- 是还原水产氢的主要活性物质。

参 考 文 献

- [1] HUSSAIN M Z, VAN D L, YANG Z X, et al. Bimetal-organic framework derived multi-heterostructured $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{C}$ nanocomposites with superior photocatalytic H_2 generation performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(7): 4103-4116.
- [2] REN X H, WEI S R, WANG Q, et al. Rational construction of dual cobalt active species encapsulated by ultrathin carbon matrix from MOF for boosting photocatalytic H_2 generation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 286: 119924.
- [3] CHONG W K, NG B J, KONG X Y, et al. Non-metal doping induced dual p-n charge properties in a single ZnIn_2S_4 crystal structure pro-

- voking charge transfer behaviors and boosting photocatalytic hydrogen generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 325: 122372.
- [4] MEI Z W, ZHANG B K, ZHENG J X, et al. Tuning Cu dopant of Zn_{0.5}Cd_{0.5}S nanocrystals enables high-performance photocatalytic H₂ evolution from water splitting under visible-light irradiation[J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 405-416.
- [5] SHE H D, SUN Y D, LI S B, et al. Synthesis of non-noble metal nickel doped sulfide solid solution for improved photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 439-447.
- [6] WANG C X, MA X Y, FU Z Y, et al. Highly efficient photocatalytic H₂ evolution over NiCo₂S₄/Mn_{0.5}Cd_{0.5}S: Bulk twinned homojunctions and interfacial heterojunctions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 592: 66-76.
- [7] ZHAO S, XU J, MAO M, et al. NiCo₂S₄@Zn_{0.5}Cd_{0.5}S with direct Z-scheme heterojunction constructed by band structure adjustment of Zn_xCd_{1-x}S for efficient photocatalytic H₂ evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 528: 147016.
- [8] YANG H J, SUN Y D, PEI W L, et al. Insight into energy level modulation via Mn doping solid solutions for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 135: 109041.
- [9] LI P S, BI J H, LIU J Y, et al. p-d Orbital hybridization induced by p-block metal-doped Cu promotes the formation of C²⁺ products in ampere-level CO₂ electroreduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(8): 4675-4682.
- [10] GUO P Y, ZHANG D G, LIU X Y, et al. In situ self-assembly of mesoporous Zn-Cd-Mo-S quaternary metal sulfides with double heterojunction synergistic charge transfer for boosting photocatalytic hydrogen production[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 921: 166066.
- [11] WANG W J, HOU T, WU J K, et al. Unique NiCo₂S₄@ZnS/CdS yolk-shell heterojunction for efficient visible-light-driven photocatalytic water splitting[J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 21(11): 6437-6447.
- [12] LI Z Z, XU J, LIU Z L, et al. 2D NiCo₂S₄ decorated on ZnIn₂S₄ formed S-scheme heterojunction for photocatalytic hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(9): 3466-3477.
- [13] LI W, MA H Y, LIU Z F, et al. In situ electronic redistribution tuning of ZnIn₂S₄ nanosheets on NiCo₂S₄ hollow tube for boosted photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 598: 153801.
- [14] WEI Z, XU M, LIU J, et al. Simultaneous visible-light-induced hydrogen production enhancement and antibiotic wastewater degradation using MoS₂@Zn_xCd_{1-x}S: Solid-solution-assisted photocatalysis[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(1): 103-113.
- [15] WANG A X, ZHANG L H, LI X L, et al. Synthesis of ternary Ni₂P@UiO-66-NH₂/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S composite materials with significantly improved photocatalytic H₂ production performance[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(5): 1295-1305.
- [16] LI C X, CHE H N, YAN Y S, et al. Z-scheme AgVO₃/ZnIn₂S₄ photocatalysts: "One Stone and Two Birds" strategy to solve photocorrosion and improve the photocatalytic activity and stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125523.
- [17] FAN W J, CHANG H, PANG W J, et al. Ultra-thin nanosheet assembled 3D honeycomb-like Zn_{0.5}Cd_{0.5}S for boosting photocatalytic H₂ evolution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 309: 123102.
- [18] NG B J, PUTRI L K, KONG X Y, et al. Sub-2 nm Pt-decorated Zn_{0.5}Cd_{0.5}S nanocrystals with twin-induced homojunctions for efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 360-367.
- [19] NAZ H, ALI R N, LIU Q, et al. Niobium doped zinc oxide nanorods as an electron transport layer for high-performance inverted polymer solar cells[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 512: 548-554.
- [20] HAO H, QIN M, LI P. Structural, optical, and magnetic properties of Co-doped ZnO nanorods fabricated by a facile solution route[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 515: 143-148.
- [21] AO Y H, WANG K K, WANG P F, et al. Synthesis of novel 2D-2D p-n heterojunction BiOBr/La₂Ti₂O₇ composite photocatalyst with enhanced photocatalytic performance under both UV and visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 157-168.
- [22] AN R S, ZHAO Y, BAI H C, et al. Decoration of Au NPs on hollow structured BiOBr with surface oxygen vacancies for enhanced visible light photocatalytic H₂O₂ evolution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 306: 122722.

(责任编辑:蒲锡鹏)