

文章编号 1672-6634(2024)01-0052-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023090011

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ S 型异质结的构筑 及其光解水产氢性能研究

于佳慧,姚欣彤,苏 萍,王仕凯,张大凤,葛 博,蒲锡鹏

(聊城大学 材料科学与工程学院,山东 聊城 252059)

摘 要 采用超声辅助研磨煅烧法制备了 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ S 型异质结光催化剂,通过 X 射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱、固体紫外漫反射等测试技术表征了样品的物相、形貌、化学元素组成以及光吸收能力等物理化学性质。在可见光加近红外光照射下进行了光催化析氢性能测试,结果表明, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ 复合材料的光解水产氢性能均优于纯相的 $\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ 和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$,其中 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的质量分数为 1% 的 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ 显示出最佳的产氢速率($1.554 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$),是 $\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ 的 5.5 倍。且经过四次循环实验后仍保持较好的光催化活性。此外,根据电化学测试以及红外热成像结果提出了合理的机理, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的光热效应与 S 型异质结的协同作用是 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ 光催化活性提高的关键。

关键词 光解水产氢;S 型异质结; $\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$; $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$;光热效应

中图分类号 TQ116.2; O643.36; O644.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Construction of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ S-Scheme Heterojunction for Photocatalytic Hydrogen Production via Water Splitting

YU Jiahui, YAO Xintong, SU ping, WANG Shikai,
ZHANG Dafeng, GE Bo, PU Xipeng

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

Abstract A S-scheme heterojunction photocatalyst $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{Mn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ was synthesized using an ultrasonic assisted grinding-calcination method. The physical and chemical properties of samples, such as crystal phase, morphology, chemical elemental composition, and optical absorption ability were characterized through X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and solid-state UV-visible diffuse reflectance and other characterization techniques. The photocatalytic hydrogen production experiment was carried out under visible and near-infrared light irradiation. The results

收稿日期:2023-09-19

基金项目:国家自然科学基金项目(52305196);山东省自然科学基金项目(ZR2022ME179)资助

通信作者:张大凤,女,汉族,硕士,副教授,研究方向:新能源材料,E-mail:dafengzh@hotmail.com;蒲锡鹏,男,汉族,博士,教授,研究方向:新能源材料,E-mail:puxipeng@lcu.edu.cn.

showed that the photocatalytic hydrogen production performance of Cu₃Mo₂O₉/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S composited material was superior to both Mn_{0.3}Cd_{0.7}S and Cu₃Mo₂O₉. Among them, The Cu₃Mo₂O₉/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S with a mass fraction of 1% Cu₃Mo₂O₉ demonstrated the highest photocatalytic activity, with a hydrogen production rate of 1.554 mmol · h⁻¹ · g⁻¹, which is 5.5 time of Mn_{0.3}Cd_{0.7}S. Notably, even after undergoing four cycling experiments, it retained remarkable photocatalytic performance. Furthermore, according to the results of electrochemical test and infrared thermal imaging, a plausible mechanism was proposed, and the synergistic effects of the S-scheme heterojunction and the photothermal effect of Cu₃Mo₂O₉ is the key to improve the photocatalytic activity of Cu₃Mo₂O₉/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S.

Key words hydrogen production via water splitting; S-scheme heterojunction; Mn_{0.3}Cd_{0.7}S; Cu₃Mo₂O₉; photothermal effect

0 引言

在化石燃料过度开采和使用带来的能源短缺和环境污染的双重压力下,清洁可再生绿色能源受到越来越多的关注^[1]。半导体光催化技术能够将可再生的太阳能直接转化成能量密度高、清洁的绿色氢能,被认为是一种极具发展潜力的技术^[2,3]。但高的载流子复合率和有限的光响应范围制约着光催化技术的应用^[4]。因此,开发具有高载流子分离效率和高太阳光利用率的光催化剂成为重要的研究方向。

固溶体硫化锰镉(Mn_xCd_{1-x}S)是一种 n 型半导体,具有较窄的禁带宽度(2.4 eV)、良好的可见光响应和优异的光催化性能等优点,而受到广泛关注^[5]。然而,单相 Mn_xCd_{1-x}S 在实际应用中面临着光腐蚀、光生载流子复合率高等问题^[6]。为了解决上述问题,科研人员开发出了多种应对策略,如负载助催化剂、形貌调控、构建异质结等^[7-9]。其中,构建异质结是常用的有效手段。

最近,Yu 等提出了一种不局限于半导体类型的阶梯型(S 型)异质结方案,由两个具有交错能级的氧化光催化剂(RP)和还原光催化剂(OP)组成,构建 S 型电子转移的必要条件是 RP 的导带与费米能级(E_F)位置均高于 OP^[10]。当具有不同 E_F 的半导体接触时,电子将从 RP 转移到 OP,直至两者 E_F 达到平衡,在界面处形成内电场并引起能带边缘弯曲。在内电场与能带弯曲的共同作用下,光生电子趋向于从 OP 的导带流向 RP 的价带并与空穴复合,在增强光生电荷分离的同时保留了具有更强氧化还原能力的光生电子空穴对,具有更强的光催化活性^[11]。此外,利用材料本身具有的光热转换能力,实现热辅助光催化成为研究热点^[12]。本课题组在之前的研究中发现,CuWO₄ 具有优异的光热性能,可以提高太阳光利用率并促进光催化反应进行。过渡金属钨酸盐与过渡金属钼酸盐具有许多相似的性质,从而推测钼酸铜同样具有光热转换加速光催化反应的能力^[13]。Cu₃Mo₂O₉ 是一种 p 型半导体,也是一种可见光光催化剂,已被广泛应用于催化、发光、储能等领域^[14]。但单一的 Cu₃Mo₂O₉ 材料催化性能较差,无法单独应用。将 Cu₃Mo₂O₉ 与合适的半导体光催化剂相结合构筑 S 型异质结,可以将 S 型异质结和光热效应的优点结合在一起,形成光热辅助光催化剂,从而提升光催化效率。

基于以上分析,将 p 型半导体 Cu₃Mo₂O₉ (CMO)与 n 型半导体 Mn_xCd_{1-x}S(MCS)耦合构筑 S 型异质结,有望在提高电荷迁移速率、抑制光生电子-空穴对的复合的同时保留更强的氧化还原能力,从而提高光催化析氢活性。同时集成 CMO 的光热转换能力进一步增强光催化性能。通过超声辅助研磨煅烧的方法制备了 Cu₃Mo₂O₉/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S(CMO/MCS)复合材料。在可见光和红外光照射下,评价了其光催化分解水产氢性能。采用相关表征手段,详细研究了 CMO/MCS 的相组成、微观形貌、光热效应、光电化学性质和能带结构,探究了可能的机理。

1 实验部分

1.1 样品制备

所有试剂均为分析纯,购自上海麦克林公司。

(1) MCS 的制备。将 1.47 g Mn(CH₃CHOO)₂ · 4H₂O、3.73 g Cd(CH₃CHOO)₂ · 2H₂O 和 1.88 g C₂H₅NS 依次加入 60 mL 乙二胺的水溶液(去离子水和乙二胺的体积比为 1 : 1)中,搅拌 30 min 后转移到

100 mL 水热釜中,在 200 °C 下反应 24 h。冷却至室温后,收集亮黄色产物,用去离子水 and 无水乙醇洗涤数次,在 60 °C 下干燥 12 h,即得到 MCS。

(2) CMO 的制备。将 0.16 g 聚乙烯吡咯烷酮和 0.726 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 30 mL 去离子水中,得到溶液 A。将 30 mL CuSO_4 溶液(0.1 mol/L)逐滴加入溶液 A 中,搅拌 15 min 后转移到 100 mL 水热釜中,在 110 °C 下反应 10 h 得到前驱体。将淡绿色前驱体洗涤干燥后置于坩埚中,放入马弗炉中,在 500 °C 下煅烧 3 h,得到土黄色的 CMO。

(3) CMO/MCS 复合材料的制备。将 0.4 g MCS 和一定量的 CMO 加入适量无水乙醇中,超声 15 min 后转移到玛瑙研钵中研磨至半干。将半干的固体粉末置于坩埚中,在 160 °C 下煅烧 2 h,得到 CMO/MCS 复合材料。通过改变 CMO 的加入量,制备了一系列 CMO/MCS 复合材料,标记为 $x\%$ -CMO/MCS (x 为 CMO 的质量分数)。

1.2 样品物理表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司 D8 Advance)测定样品的物相组成。采用 Gemini 扫描电子显微镜(SEM,德国 Zeiss 公司)和透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司 JEM-2100)表征样品的微观形貌。采用 ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)表征样品的化学元素组成和化学价态。采用 UV3600 紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司)记录样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)。采用 F7000 荧光分光光谱仪(PL,日本 Hitachi 公司)记录样品在 415 nm 激发光下的光致发光光谱。采用红外热成像仪(美国 Fluke 公司 TiS60+)测量光照下样品的表面温度变化。

1.3 光电化学测量

采用 CHI660D 电化学工作站(中国上海辰华公司),分别以铂丝和饱和甘汞电极作为对电极和参比电极,0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液($\text{pH}=6$)作为电解液,在标准三电极体系下测定了样品的光电流响应曲线、电化学阻抗谱(EIS)和莫特肖特基(M-S)曲线。工作电极的制备:取 20 mg 光催化剂分散于 1 mL 混合溶液中(异丙醇和去离子水的体积比为 1:4),取 30 μL 悬浮液滴于掺杂氟的二氧化锡导电玻璃电极上,室温自然干燥 24 h。

1.4 光催化分解水实验

采用 CEL-SPH2N-D9 光催化活性评价系统(中国北京中教光源有限公司)进行光催化析氢实验。光源为配有全反射片和高通滤光片(400 nm)的 300 W 氙灯。将 50 mg 光催化剂分散到 100 mL 体积分数为 10% 的乳酸溶液中,超声 10 min 后转移至 250 mL 石英反应器中,脱气 30 min。打开光源,每隔 30 min 检测一次系统内的氢气含量。

2 结果与讨论

2.1 物相和元素状态分析

图 1(a)为样品的 XRD 图谱。从图 1(a)中可以看出,CMO 的所有特征峰与正交相 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的标准 PDF 卡片(JCPDS # 70-1495)一一对应,没有其他杂峰,说明无其他杂相生成。MCS 的特征衍射峰相对于六方相 CdS 的标准卡片(JCPDS # 77-2306)整体向更高角度偏移,这是由于半径较小的 Mn^{2+} (0.046 nm)成功取代 Cd^{2+} (0.097 nm)进入晶格,导致 MCS 晶面间距减小^[15];另外,未观察到新的衍射峰,表明引入的 Mn^{2+} 没有导致第二相生成,说明成功制备了 MCS 固溶体。所有 CMO/MCS 复合材料的 XRD 衍射图谱均与 MCS 一致,并未观察到 CMO 的特征峰,这是因为 CMO 负载量太少。

利用 XPS 分析了样品中的表面化学元素组成及价态。如图 1(b)所示,1%-CMO/MCS 复合样品含有 Mn、Cd、S、O、Cu 和 Mo 元素,与预期元素组成一致。图 1(c~h)为所含元素的高分辨 XPS 图谱。如图 1(c)所示,对于纯相 MCS,在 652.2 和 640.0 eV 处的特征峰分别对应 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2},同时 Mn 2p XPS 图谱中存在两个卫星峰^[16]。与 MCS 相比,1%-CMO/MCS 中 Mn 2p 的特征峰向高结合能方向偏移(652.4 和 640.4 eV)。如图 1(d)所示的 Cd 3d 的 XPS 图谱中,MCS 位于 411.7 和 405.0 eV 的两个特征峰分别归属于 Cd^{2+} 的 Cd 3d_{3/2} 和 Cd 3d_{5/2}^[17]。图 1(e)是 S 2p 的 XPS 图谱,结合能位于 162.5 和 161.3 eV 处的特征峰分别对应于 MCS 中 S^{2-} 的 S 2p_{1/2} 和 S 2p_{3/2}^[18]。与图 1(c)相似,1%-CMO/MCS 中 S 2p 的 XPS 特征峰向

更高结合能偏移。图 1(f)展示了 Cu 2p 的 XPS 图谱,CMO 的 Cu 2p 出现三组特征峰,其中 945.3/952.2 eV 和 934.5/932.5 eV 分别对应于 Cu 2p_{1/2} 和 Cu 2p_{3/2}^[19]。此外,Cu 2p XPS 图谱中也存在一组卫星峰。在图 1(g)中,位于 235.4 和 232.2 eV 结合能处的特征峰对应于 Mo⁶⁺ 的 Mo 3d_{3/2} 和 Mo 3d_{5/2}^[20]。对于 CMO 的 O 1s XPS 图谱[图 1(h)],530.6 和 531.7 eV 结合能处的两个峰分别归属于 CMO 晶格氧和表面吸附氧^[21]。与图 1(c, e)显示的趋势相反,与 CMO 相比,1%-CMO/MCS 的 Cu 2p,Mo 3d 和 O 1s 特征峰向低结合能方向偏移。CMO/MCS 结合能的偏移表明成功形成了异质结,并且一旦 CMO 与 MCS 接触,电子将从 MCS 流向 CMO,直至两者 E_F 达到平衡^[22]。

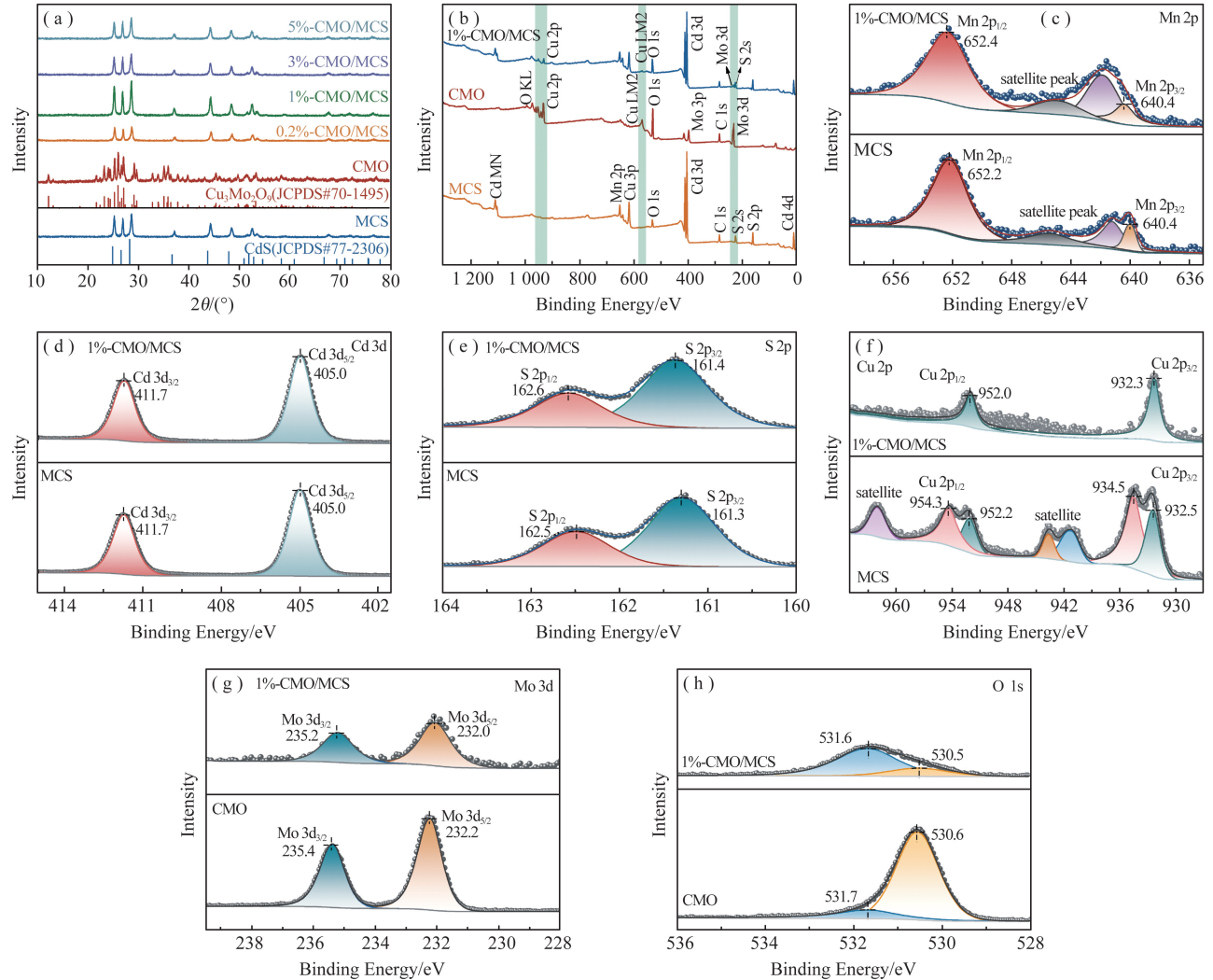


图 1 MCS、CMO 和 CMO/MCS 样品的(a) XRD 图谱, (b) XPS 图谱, 高分辨 XPS 图谱(c) Mn 2p、(d) Cd 3d、(e) S 2p、(f) Cu 2p、(g) Mo 3d 和(h) O 1s

Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) survey XPS spectra of MCS, CMO and CMO/MCS; High-resolution XPS spectra of (c) Mn 2p, (d) Cd 3d, (e) S 2p, (f) Cu 2p, (g) Mo 3d and (h) O 1s

2.2 微观形貌分析

通过 SEM 和 TEM 观察了样品的表面形貌。从图 2(a)中能够看出 MCS 呈现细长棒状形貌。图 2(b)展示出 CMO 具有短棒状形貌,且棒状中间存在凹槽。1%-CMO/MCS 复合材料的形貌如图 2(c)和图 3(a)所示,CMO 分布在 MCS 棒中与 MCS 形成接触。元素分布图[图 2(d)]与 X 射线能谱[图 2(e)]结果表明,1%-CMO/MCS 复合样品中存在 Cd、Mn、S、Cu、Mo 和 O,与组成元素一致。此外,Cu 和 O 表现出的不均匀分布揭示了 CMO 的位置。图 3(b)中能够观察到晶面间距为 0.331 nm、0.240 nm 和 0.313 nm 的晶格条纹,分别对应于 CMO 的(1 4 0)晶面、MCS 的(1 0 2)和(1 0 1)晶面^[23]。以上结果表明,CMO 与 MCS 之间形成了紧密界面,这有利于光生电荷的分离和传输。

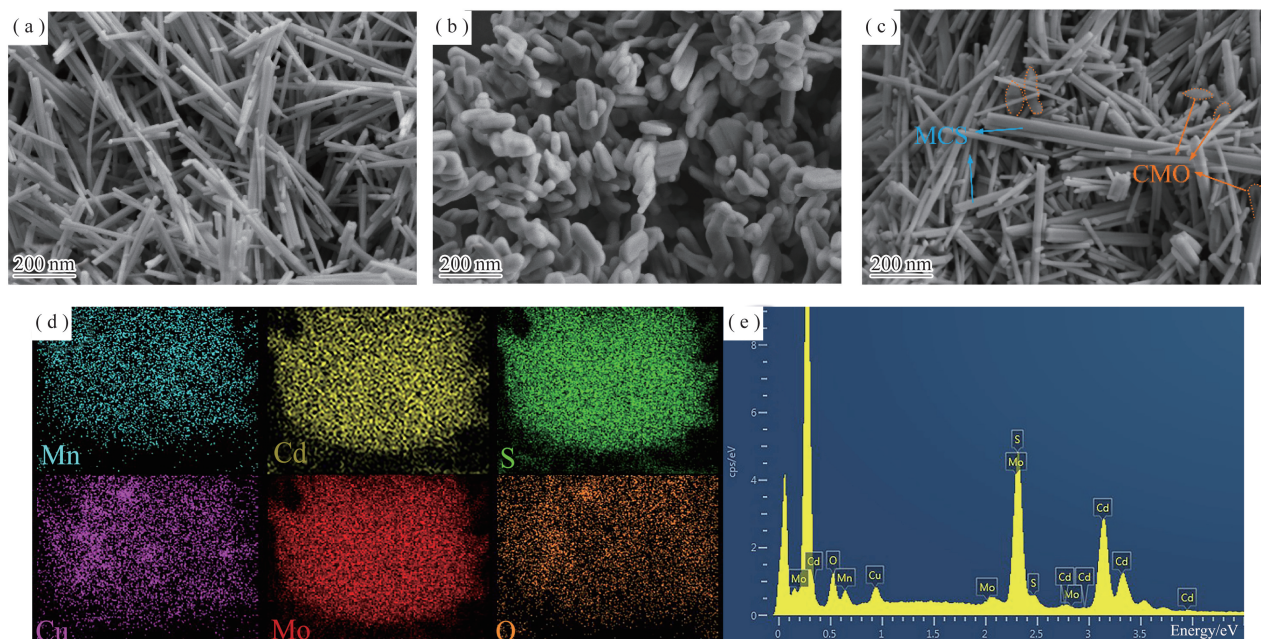


图2 (a) MCS, (b) CMO, (c) 1%-CMO/MCS 的 SEM 图; 1%-CMO/MCS 的(d) 元素分布图和(e) 能量色散 X 射线谱

Fig. 2 SEM images of (a) MCS, (b) CMO and (c) 1%-CMO/MCS; (d) elemental mapping images and (e) energy dispersive spectra of 1%-CMO/MCS

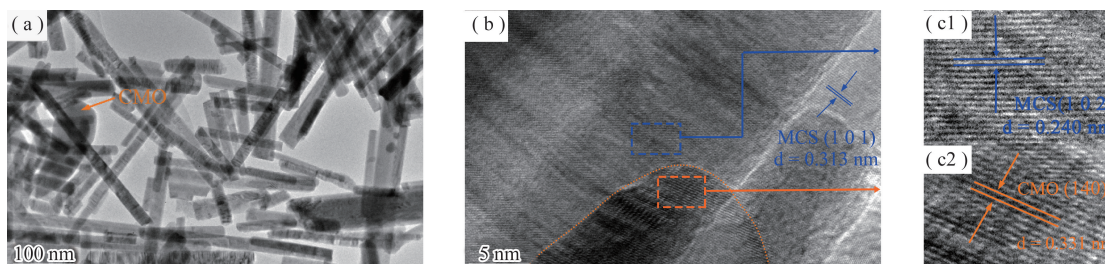


图3 1%-CMO/MCS 的(a) TEM 图、(b) 高分辨 TEM 图和(c) 相应的局部放大图

Fig. 3 (a) TEM, (b) High-resolution TEM and (c) corresponding local enlarged images of 1%-CMO/MCS

2.3 光吸收性能分析

采用 UV-Vis DRS 对 MCS、CMO 和 CMO/MCS 样品的光吸收能力进行了表征。如图 4(a)所示, MCS 与 CMO 的吸收带边分别约为 520 和 620 nm, 这是样品的本征吸收。另外, CMO 在 600~1 400 nm 范围内表现出较强的吸收, 这是由 Cu^{2+} 的 d-d 跃迁引起的^[24]。与 MCS 相比, 由于 CMO 的加入, 1%-CMO/MCS 的吸收带边出现红移, 近红外光区域的吸收显著增强。样品的禁带宽度根据 Kubelka-Munk 公式 $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ 计算, 其中 α 为吸光度, h 为普朗克常数, n 为光的频率, A 是一个与材料有关的物理量, E_g 为带隙能量值。对于间接半导体 n 为 1/2, 对于直接半导体 n 为 2。由于 MCS 与 CMO 均为直接半导体, n 值取 2^[18,21]。计算结果如图 4(b)所示, MCS 和 CMO 的禁带宽度(E_g)分别为 2.48 和 2.34 eV。

2.4 光电及光热性能分析

光生载流子的迁移速率和复合速率是影响样品光催化性能的重要影响因素, 因此进行了 EIS 和瞬态光电流测试。如图 5(a)所示, 尽管 CMO 展现出了最小的圆弧半径, 表明 CMO 中电荷迁移阻力小, 但遗憾的是, 单相 CMO 并不具备光解水产氢能力。1%-CMO/MCS 具有比 MCS 更小的圆弧半径, 这表明复合材料中电荷迁移阻碍较小, 载流子传输速率更快^[25], 这是因为: (1) 引入了本征迁移电阻小的 CMO, 有利于材料中电荷的迁移; (2) CMO 与 MCS 间的界面处形成异质结和内电场, 进一步加速了电荷迁移。如图 5(b, c)所示, 1%-CMO/MCS 与两单相组分相比展现出更高的光电流密度和更低的荧光发射强度, 这意味着 MCS 与 CMO 复合显著促进了光生电荷的分离, 抑制了光生载流子的复合, 这有利于提高光催化活性^[26]。

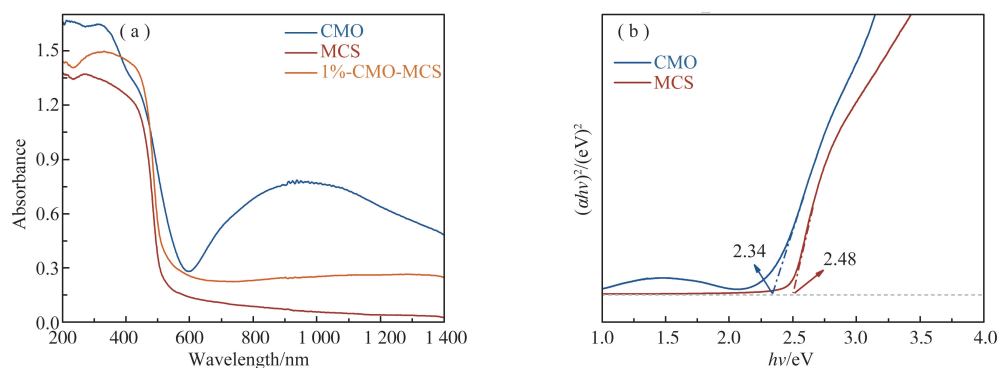


图4 MCS,CMO 和 CMO/MCS 样品的(a) UV-Vis DRS图谱与对应的(b) $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线

Fig. 4 (a) UV-Vis DRS spectra and (b) corresponding plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of MCS, CMO and 1%-CMO/MCS

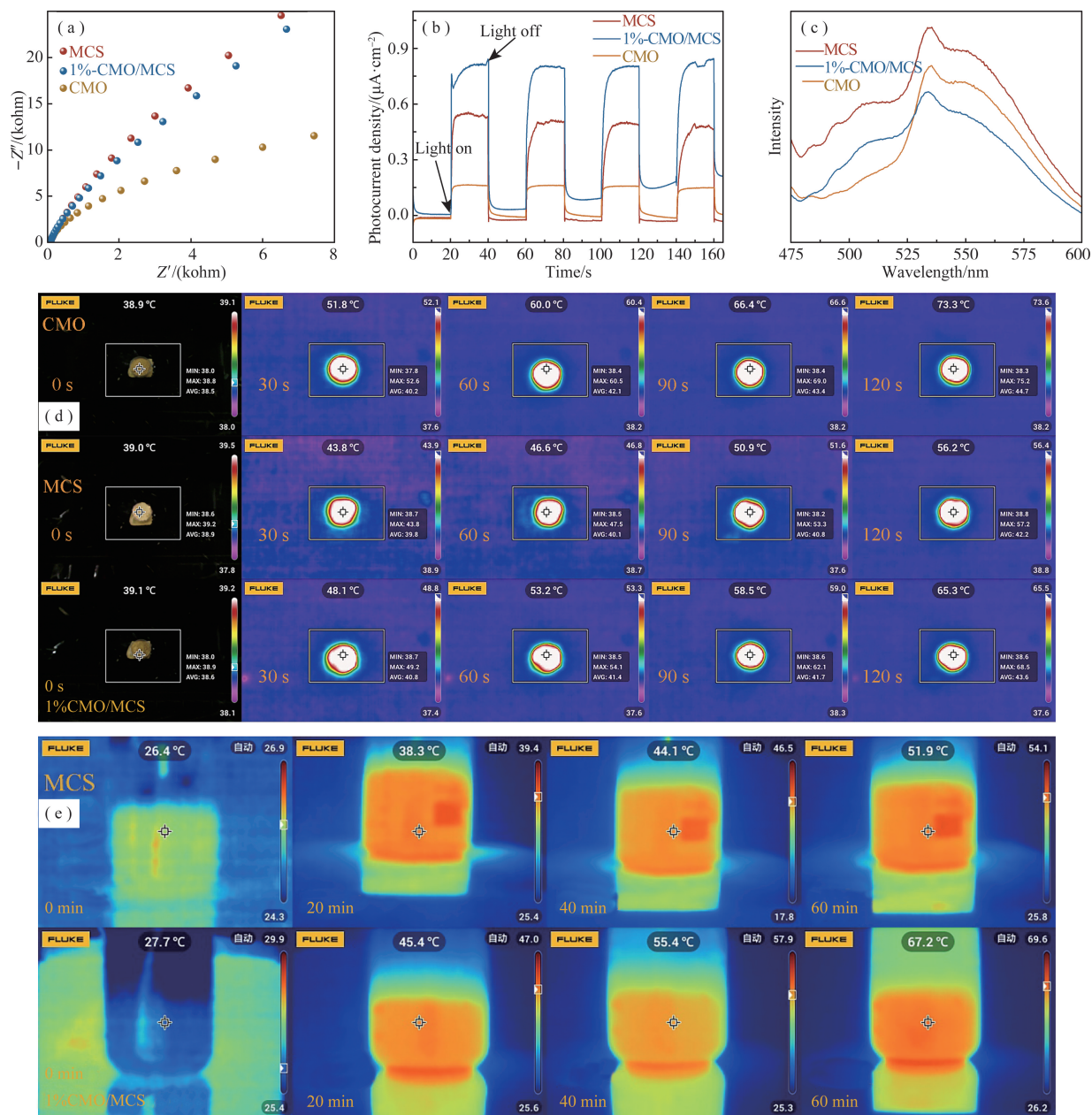


图5 MCS和1%-CMO/MCS的(a) EIS谱、(b) 光电流响应曲线、(c) PL荧光光谱;300 W氙灯照射不同时间, (d) 样品和(e) 样品悬浮液的红热成像图像

Fig. 5 (a) EIS spectra, (b) instantaneous photocurrent curves, (c) PL spectra of MCS and 1%-CMO/MCS; IR images of (d) samples and (e) sample suspension with different irradiation time under 300 W Xenon lamp

为了研究样品的光热特性,使用红外相机观察了不同时间氙灯照射下样品表面的温度。如图 5(d)所示,单相 MCS 在光照 120 s 后表面最高温度由 39.0 °C 上升至 56.2 °C,上升幅度为 17.2 °C。相比之下,纯相的 CMO 在光照 30 s 后表面温度由 38.9 °C 上升至 51.8 °C,120 s 后达到 73.3 °C,表面最高温度上升了 34.4 °C,证明 CMO 具有优异的光热转换性能,与预期一致。由于 CMO 的加入,1%-CMO/MCS 表面最高温度在 120 s 内上升了 26.2 °C,为 MCS 的 1.5 倍。由于光分解水过程是在溶液中进行的,进一步研究了催化剂悬浮液(100 mL, 0.5 g/L)在 60 min 光照下的温度变化[图 5(e)]。与 MCS 悬浮液相比,分散有 1%-CMO/MCS 的悬浮液的升温速率明显加快,60 min 内温度上升了 39.5 °C。这表明 CMO 的光热效应在溶液中依旧存在,而温度升高可以加速催化反应的进行,因此在光解水过程中,CMO/MCS 样品被近红外光照射后,CMO 的光热效应会使催化剂颗粒的温度升高,从而加快光催化反应速度,进一步提高光催化性能^[27,28]。

2.5 光解水产氢性能

图 6(a, b)展示了样品在 300 W 氙灯(> 400 nm)照射下的光催化分解水产氢性能。如图 6(a)所示,单相 CMO 在 3 h 光照下没有氢气产生,表明 CMO 不具备光催化析氢能力。MCS 与 CMO/MCS 复合样品均有氢气产生,其中 MCS 产氢量最少,这是由于单相 MCS 中光生电子-空穴快速复合限制了其析氢性能。MCS 与 CMO 耦合后氢气产量显著提高,复合样品的光催化性能随 CMO 含量的增加先增加后降低。其中 1%-CMO/MCS 具有最佳的产氢性能,产氢速率达到 $1.554 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,是单相 MCS 产氢速率($0.280 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)的 5.5 倍。从图 6(c, d)可知,四次循环后催化剂的产氢活性没有明显下降,循环前后复合样品的 XRD 图谱没有发生明显变化,表明所制备的 CMO/MCS 光催化剂具有良好的循环稳定性。

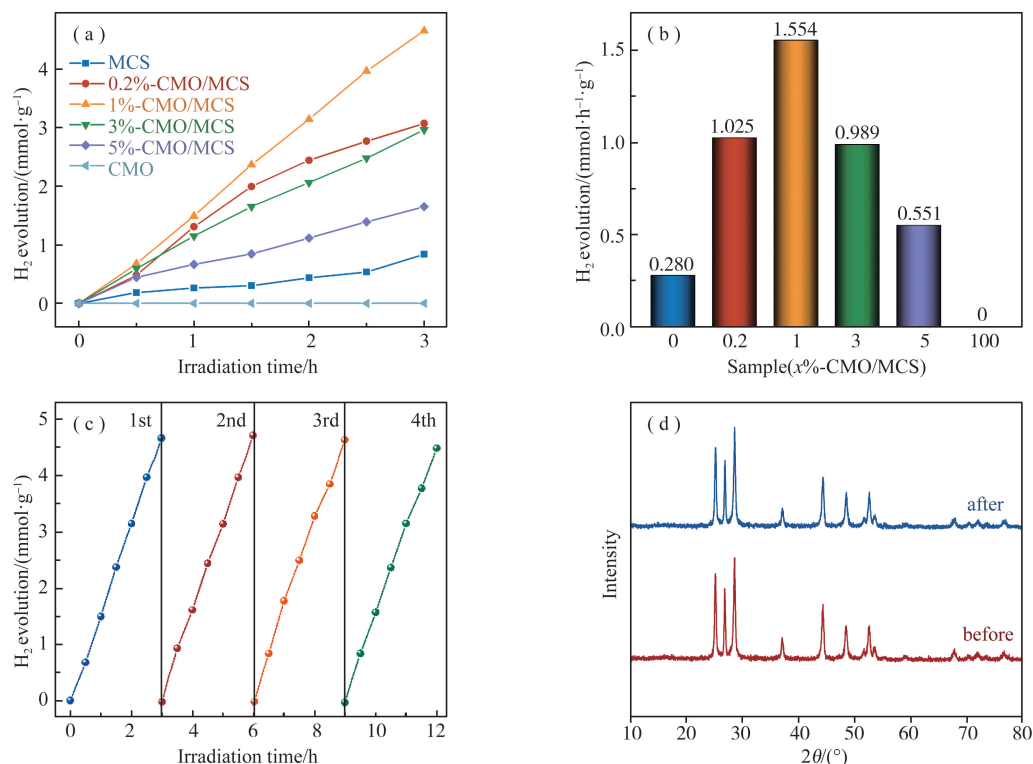


图 6 在 300 W 氙灯照射下 MCS、CMO 和 CMO/MCS 样品的(a) 光解水产氢量和(b) 产氢速率; 1%-CMO/MCS 的(c) 循环产氢曲线和(d) 循环前后的 XRD 图谱

Fig. 6 (a) Photocatalytic H₂ evolution curves and (b) the corresponding H₂ evolution rates of the MCS, CMO and CMO/MCS under 300 W Xenon lamp irradiation; (c) the cycle photocatalytic H₂ generation curves and (d) XRD patterns of 1%-CMO/MCS before and after photocatalysis

2.6 光催化机理分析

为了探究半导体类型和能带结构,测试了 MCS 和 CMO 在不同频率下的 M-S 曲线。如图 7(a, b)所

示, MCS 的 M-S 曲线表现出正斜率, 说明 MCS 为 n 型半导体; CMO 具有负斜率, 说明其为 p 型半导体, 与文献报道一致^[14,16]。此外, MCS 与 CMO 的平带电位(E_{fb})相对于饱和甘汞电极分别是 -1.62 和 1.17 V; 根据能斯特方程($E_{NHE} = E_{SCE} + 0.242$), 得到相对于标准氢电极的电位分别为 -1.38 和 1.41 V。由于 n 型半导体的导带电位(E_{CB})比平带电位负 0.2 V, p 型半导体的价带电位(E_{VB})比 E_{fb} 要正 0.2 V, 因此 MCS 的 E_{CB} 和 CMO 的 E_{VB} 分别为 -1.58 和 1.61 V^[29]。结合它们的禁带宽度[图 4(b)], 根据公式 $E_{VB} = E_{CB} + E_g$ 计算出 MCS 的 E_{VB} 和 CMO 的 E_{CB} 分别为 0.9 和 -0.73 V。图 7(c) 为 MCS 与 CMO 的能带示意图, 可以看出 MCS 的 E_{CB} 和 E_F 均高于 CMO, 满足 S 型异质结的形成条件。如图 7(d) 所示, MCS 与 CMO 接触后, 由于两者 E_F 的不同, 界面处会有电子的扩散, 最终在界面处形成方向由 MCS 指向 CMO 的内电场, 能带边缘向上或向下弯曲。当可见和近红外光照射时可能的光催化机理如图 7(e) 所示。可见光波段照射时, MCS 和 CMO 中将产生光生电子和空穴, 在内电场和能带弯曲的共同作用下, CMO 导带上的光生电子流向 MCS, 与其价带上的空穴复合。保留了处在 MCS 导带上还原能力更强的光生电子, 进一步将水中的氢离子快速还原成氢气, 而 CMO 价带留下的空穴被牺牲剂消耗。与此同时, 在近红外光照射下, 由于光热效应 CMO 颗粒的温度急剧升高, 形成局部热源, 提高了催化剂的温度, 加速催化反应进行。综上所述, 所构筑的 CMO/MCS 体系在 S 型异质结与光热效应协同作用下, 提高了光生载流子分离及迁移速率, 加速催化反应, 从而提高了材料的光催化活性。

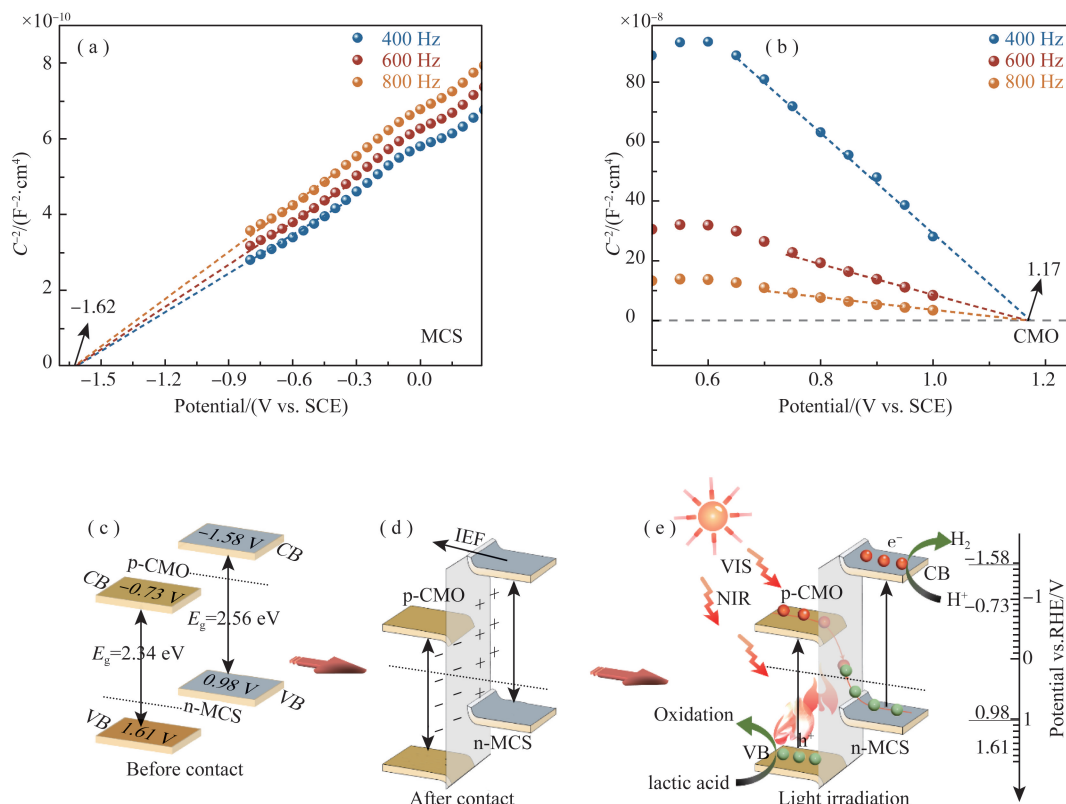


图 7 (a) MCS 和 (b) CMO 的 M-S 曲线; (c~e) CMO/MCS 光催化析氢机理示意图

Fig. 7 M-S curves of (a) MCS and (b) CMO; (c~e) mechanism diagram of photocatalytic H₂ evolution over CMO/MCS heterojunction

3 结论

采用超声辅助研磨煅烧的方法, 成功构筑了具有光热辅助的 CMO/MCS S 型异质结催化剂。在可见加红外光照射下, 1% CMO/MCS 复合样品产氢量 3 小时内达到 $4.662 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 且循环实验证明催化剂稳定性良好。CMO/MCS 复合材料光产氢活性均优于单相 MCS, 这主要有两个原因: (1) CMO 与 MCS 之间

形成的S型异质结和内界电场,加速了载流子的迁移并促进了光生电子-空穴对的分离,从而增强了样品的光催化活性;(2) CMO能够吸收低能量的近红外光光子并将其转化为热量,颗粒温度局部升高,从而促进催化剂表面氧化还原反应的进行,进一步提高了光催化活性。

参 考 文 献

- [1] SHI W, GUO F, LI M, et al. Constructing 3D sub-micrometer CoO octahedrons packed with layered MoS₂ shell for boosting photocatalytic overall water splitting activity[J]. Applied Surface Science, 2019, 473: 928-933.
- [2] WANG S, ZHANG D, SU P, et al. In-situ preparation of mossy tile-like ZnIn₂S₄/Cu₂MoS₄ S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic H₂ evolution under visible light[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 650: 825-835.
- [3] HUSSAIN M Z, VAN DER LINDEN B, YANG Z, et al. Bimetal-organic framework derived multi-heterostructured TiO₂/Cu_xO/C nanocomposites with superior photocatalytic H₂ generation performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(7): 4103-4116.
- [4] XUE W, SUN H, HU X, et al. UV-VIS-NIR-induced extraordinary H₂ evolution over W₁₈O₄₉/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S: Surface plasmon effect coupled with S-scheme charge transfer[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(2): 234-245.
- [5] LIU Y, YAN J W, LIU D M, et al. The highly efficient photocatalytic hydrogen evolution of Mn_{0.5}Cd_{0.5}S by synergistic effect of Fe₂P and P doping[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 938: 168545.
- [6] YAN J W, WANG Y, SHI L. The highly improved hydrogen evolution performance of a 0D/0D MoP-modified P-doped Mn_{0.5}Cd_{0.5}S photocatalyst[J]. Dalton Transactions, 2022, 51(26): 10279-10289.
- [7] LIU X L, LIANG X H, WANG P, et al. Highly efficient and noble metal-free NiS modified Mn_xCd_{1-x}S solid solutions with enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 282-288.
- [8] JIANG X W, LIU Q, CHENG C C, et al. In situ photodeposition of metalloid Ni₂P co-catalyst on Mn_{0.5}Cd_{0.5}S for enhanced photocatalytic H₂ evolution with visible light[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(7): 5197-5206.
- [9] MA X L, LI D J, SU P, et al. Mn_{0.2}Cd_{0.8}S modified with 3D flower-shaped Co₃(PO₄)₂ for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(13): 19453-19466.
- [10] ZHANG L Y, ZHANG J J, YU H G, et al. Emerging S-scheme photocatalyst[J]. Advanced Materials, 2022, 34(11): 2107668.
- [11] XU Q, ZHANG L, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. Chem, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [12] CHEN K Y, SHI Y X, SHU P, et al. Construction of core-shell FeS₂@ZnIn₂S₄ hollow hierarchical structure S-scheme heterojunction for boosted photothermal-assisted photocatalytic H₂ production[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140053.
- [13] YAO X, JIANG X, ZHANG D, et al. Achieving improved full-spectrum responsive 0D/3D CuWO₄/BiOBr: Yb³⁺, Er³⁺ photocatalyst with synergetic effects of up-conversion, photothermal effect and direct Z-scheme heterojunction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 64: 495-106.
- [14] LV J X, CHEN X L, CHEN S S, et al. A visible light induced ultrasensitive photoelectrochemical sensor based on Cu₃Mo₂O₉/BaTiO₃ p-n heterojunction for detecting oxytetracycline[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 842: 161-167.
- [15] YANG H, SUN Y, PEI W, et al. Insight into energy level modulation via Mn doping solid solutions for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2022, 135: 109041.
- [16] KONG D Z, YIN D, ZHANG D F, et al. Noble metal-free 0D-1D NiCoP/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S nanocomposites for highly efficient photocatalytic H₂ evolution under visible-light irradiation[J]. Nanotechnology, 2020, 31(30): 305701.
- [17] SHI C, CHEN J, LI K, et al. In-situ growth of NiS co-catalyst on MnS/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S heterojunction for boosting photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 26: 101401.
- [18] HUANG Q, TAO Z, YE L, et al. Mn_{0.2}Cd_{0.8}S nanowires modified by CoP₃ nanoparticles for highly efficient photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237: 689-698.
- [19] ZHANG L, HE W, LIU Y, et al. 3D hierarchical flower of copper molybdate Cu₃Mo₂O₉: Synthesis, nanostructure and lithium storage properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 723: 512-519.
- [20] GHOREISHIAN S M, RAJU G S R, RANJITH K S, et al. Construction of 2D/2D/2D rGO/p-C₃N₄/Cu₃Mo₂O₉ heterostructure as an efficient catalytic platform for cascade photo-degradation and photoelectrochemical activity[J]. Applied Surface Science, 2020, 511: 145469.
- [21] ZHU Z, XIA H, LI X, et al. A novel 1D/2D rod-sheet shape Cu₃Mo₂O₉/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst with enhanced photocata-

- lytic performance for ciprofloxacin[J]. *Optical Materials*, 2023, 136: 113420.
- [22] JATAV N, SHRIVASTAVA A, KUMAR DE A, et al. Experimental and molecular dynamics investigations on Z-scheme visible light Ag₃PO₄/CuWO₄ photocatalysts for antibiotic degradation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107975.
- [23] WANG X, CAO Y, JIN Z. Cuboidal Cu₂O nanoparticles dispersed granular Mn_{0.05}Cd_{0.95}S form a p-n heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(10): 14959-14970.
- [24] J Ruiz-Fuertes, M N Sanz-Ortiz, J González, et al. Optical absorption and Raman spectroscopy of CuWO₄[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 215(1): 12048.
- [25] YU L, ZHAO X, HE J, et al. High efficient and stable Z-scheme g-C₃N₄/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S photocatalyst driven by visible light for hydrogen evolution[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2022, 286: 116062.
- [26] LIU N, YU H, LIU Y, et al. A novel hierarchical S-scheme heterojunction of 0D/3D Zn_{0.5}Cd_{0.5}S nanoparticles/hollow micro-flower MoS₂ for improved photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 632: 157579.
- [27] ZHANG K, ZHANG R, XIA W, et al. Photocatalytic performance for palm-fiber-like SnS₂ nanoflakes with full solar spectrum light response[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 605: 154642.
- [28] SHI Y X, LI L L, XU Z, et al. Construction of full solar-spectrum available S-scheme heterojunction for boosted photothermal-assisted photocatalytic H₂ production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 459: 414549.
- [29] KONG D Z, FAN H H, YIN D, et al. AgFeO₂ nanoparticle/ZnIn₂S₄ microsphere p-n heterojunctions with hierarchical nanostructures for efficient visible-light-driven H₂ evolution[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(7): 2673-2683.

(责任编辑:赵海军)

(上接第 51 页)

- [7] PERERA Y S, MUWANWELLA R M H W, FERNANDO P R, et al. Evolution of 3D weaving and 3D woven fabric structures[J]. *Fashion and Textiles*, 2021, 8: 11.
- [8] POTLURI P, HOGG P, ARSHAD M, et al. Influence of fibre architecture on impact damage tolerance in 3D woven composites[J]. *Applied Composite Materials*, 2012, 19(5): 799-812.
- [9] HUANG T, WANG Y, WANG G. Review of the mechanical properties of a 3D woven composite and its applications[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, 57(8): 740-756.
- [10] 朱超,吴宁,张一帆,等. 三维角联锁机织铺层复合材料的拉伸性能与失效机制[J]. *复合材料学报*, 2021, 39(7): 3167-3177.
- [11] 王盼乐,周光明. 2.5D 与 2D 织物混杂铺设复合材料力学性能实验研究[J]. *科技信息*, 2011 (22): 463-465.
- [12] ALMEIDA J H S, BITTRICH L, SPICKENHEUER A. Improving the open-hole tension characteristics with variable-axial composite laminates: Optimization, progressive damage modeling and experimental observations[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 185: 107889.
- [13] DAVIM J, Reis P. Study of delamination in drilling carbon fiber reinforced plastics (CFRP) using design experiments[J]. *Composite Structures*, 2003, 59: 481-487.
- [14] SKET F, ENFEDAQUE A, DiAZ LÓPEZ C, et al. X-ray computed tomography analysis of damage evolution in open hole carbon fiber-reinforced laminates subjected to in-plane shear[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 133: 40-50.
- [15] SONG L, LI J, ZHAO Y, et al. Improvement of interlaminar shear strength of 2.5D fabric laminated composites with short-cut web interlayer[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2017, 37(3): 261-269.

(责任编辑:蒲锡鹏)