

醇热法合成花状空壳 $ZnIn_2S_4$ 可见光催化剂及 光解水产氢性能研究

张 鹏¹, 李 熙², 曹艳凤¹, 曹锋雷¹, 朱 建^{1*}

(1. 上海师范大学 生命与环境科学学院, 上海 200234; 2. 华东师范大学 化学系, 上海 200062)

摘 要: 采用低温醇热法制备了具有空壳花状多级结构的 $ZnIn_2S_4$ 可见光光催化剂. 通过 X 射线粉末衍射(XRD)、紫外漫反射(DRS)、场发射扫描电镜(FESEM)、透射电镜(TEM)等对催化剂结构和形貌进行了系统表征. 考察了不同陈化温度、陈化时间对催化剂光解水产氢性能的影响. 结果表明: 在不同醇热条件下合成的 $Pt/ZnIn_2S_4$ 均具有光解水产氢性能. 其中 1% $Pt/ZnIn_2S_4-110-24$ 样品具有最好产氢活性, 可能与其独特的花状外壳和空腔结构有关.

关键词: 光解水; $ZnIn_2S_4$; 醇热法; 空壳

中图分类号: O 643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5137(2012)02-0148-07

0 引 言

随着全球能源紧缺和环境污染等问题的出现, 新型能源的开发和利用成为当今的时代主题. 氢能源因其储量丰富、清洁、高效、便于运输等特点在新能源开发中备受关注. 其中利用自然界丰富的太阳能通过光催化分解水制氢是获得廉价氢气最有前途的方法之一, 已成为各国科学家的研究热点^[1]. 1972年 Fujishima 和 Honda 报道了利用 TiO_2 单晶电极光解水产氢的工作, 成为利用光能制氢的标志性工作^[2]. 近几十年来, 国际上对光催化制氢的理论和技术进行了广泛研究, 致力于提高光催化产氢的效率, 已取得较大进展. 目前的研究主要集中在如何进一步提高产氢效率和提高太阳光利用率.

在太阳能光谱中, 紫外光仅占 5%, 可见光占 43%. 实现可见光条件下高效、稳定地光解水产氢是太阳能光催化分解水制氢的关键. 但目前广泛使用的半导体光催化剂主要是过渡金属氧化物和硫化物^[3], 其中以 TiO_2 基光催化剂报道最多. 但一般 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV, 只能吸收紫外光, 在可见光下没有光催化活性, 只能通过进一步离子或非金属修饰提高其可见光活性. 金属硫化物的能隙较窄, 可有效吸收可见光, 但仍存在稳定性问题. 以 CdS 为例, 其禁带宽度为 2.4 eV, 能有效利用可见光产氢, 但易发生光腐蚀^[4]. 要实现可见光下分解水制氢, 催化剂必需具有较窄的能隙、合适的导带电位和光学稳定性. 三元硫化物 AB_mC_n ($A = Cu, Ag, Zn, Cd$ etc.; $B = Al, Ga, In$; $C = S, Se, Te$; m, n : Arabic numerals) 因其具有独特的光学性质而被广泛研究. 其中 $ZnIn_2S_4$ 是一种较稳定的新型硫化物催化剂, 克服了传统硫化物催化剂易光腐蚀的缺点, 如何进一步提高该催化剂的光催化活性成为研究重点^[5-10].

本文作者通过低温醇热法合成了具有花状空壳结构的 $ZnIn_2S_4$ 光催化剂, 研究了催化剂形貌结构对产氢性能的影响. 该材料具有的花状外壳和空腔结构, 能有效增加催化剂对可见光的吸收, 提高

收稿日期: 2010-03-14

基金项目: 国家自然科学基金(20907032); 上海市科委(10QA1405300)

作者简介: 张 鹏(1984-), 男, 上海师范大学生命与环境科学学院硕士研究生; 朱 建(1977-), 男, 上海师范大学生命与环境科学学院副教授.

* 通信作者

$\text{Pt}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 光催化剂的产氢活性. 同时, 经 4 次反应催化剂活性未明显下降, 高于传统 CdS 光催化剂.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

称取 0.29 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.76 g $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 及 0.60 g 硫脲于 50 mL 烧杯中, 再加入 40 mL 乙醇. 搅拌 30 min 后, 将溶液转入到 50 mL 水热釜, 密封后置于烘箱中. 经过 $80 \sim 160^\circ\text{C}$ 6 ~ 48 h 陈化后, 取出水热釜. 样品经离心分离后用去离子水、乙醇各洗涤 3 次. 经 80°C 真空干燥 4 h, 得到黄色的 ZnIn_2S_4 样品. 不同陈化温度 (T) 和时间 (t) 制备样品标记为 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 - \text{T} - \text{t}$.

ZnIn_2S_4 样品负载铂. 称取 0.10 g ZnIn_2S_4 于 250 mL 烧杯中, 再加入 25 mL 甲醇和 75 mL 蒸馏水搅拌均匀. 然后分别移取不同体积的氯铂酸溶液 (1 g 氯铂酸溶于 50 mL 去离子水中) 滴加到烧杯中. 室温下, 可见光照射 0.5 h. 取出样品离心并用去离子水洗涤数次后于 80°C 下干燥 6 h, 制得不同含量的铂负载 $\text{Pt}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 样品.

1.2 催化剂表征

采用 Rigaku 公司 Dmax-3C 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行样品的物相分析 ($\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 40 ~ 60 mA). 用 NOVA 4000 型气体吸附分析仪在液氮温度 (-196°C) 下测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线, 并采用 BET 方法计算样品的比表面积. 用 Hitachi S4800 型扫描电子显微镜 (FESEM) 和 JEM2010 型透射电子显微镜 (TEM) 进行形貌和结构分析. 紫外可见漫反射 (UV-Vis DRS) 在 Shimadzu UV-2450 型分光光度计上进行, 测试波长 200 ~ 800 nm, 以高纯 BaSO_4 为标准试剂.

1.3 光催化产氢性能测试

在光解水制氢装置 (北京畅拓公司) 上, 选择复合体系牺牲剂 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ ($c(\text{Na}_2\text{S}) = 0.5 \text{ mol/L}$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.5 \text{ mol/L}$) 按照体积比 1:1 各取 50 mL 加入反应器中, 加入催化剂 0.050 g, 采用 300 W Xe 灯 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 为可见光源, 用磁力搅拌. 整个反应体系温度用恒温水域控制在 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 每小时取一次样, 用气相色谱仪 (Shimadzu, HP-1 柱, 高纯 N_2 做载气) TCD 检测收集到的气体的组分与含量.

2 结果与讨论

2.1 不同制备条件对样品形貌结构的影响

图 1 为在不同温度下陈化 24 h 合成 ZnIn_2S_4 样品的 XRD 图谱. 在 80°C 陈化温度下, ZnIn_2S_4 物相峰弥散, 样品结晶度较低. 经 110°C 陈化后, ZnIn_2S_4 的特征峰显著增强, 在 27.2° 出现立方相的特征峰 (JCPDS 48-1778). 继续增加陈化温度至 160°C , 样品结晶度继续提高, 但出现 ZnS 的物相峰 (JCPDS 36-1450), 表明样品由 ZnIn_2S_4 和 ZnS 组成. 图 2 为在不同陈化温度下合成 ZnIn_2S_4 样品的 SEM 电镜照片. 由图 1 可见, 80°C 时样品主要由堆积的块状固体组成; 随温度升高 (110°C 时), 晶粒逐渐长大 (XRD 可知), 形成具有空腔结构的微米级花球. 图 2b 插图为样品的 TEM 照片, 进一步显示样品具有的空壳结构. 160°C 时, 样品仍然保持纳米片组成的空心球结构, 但外壁明显变厚.

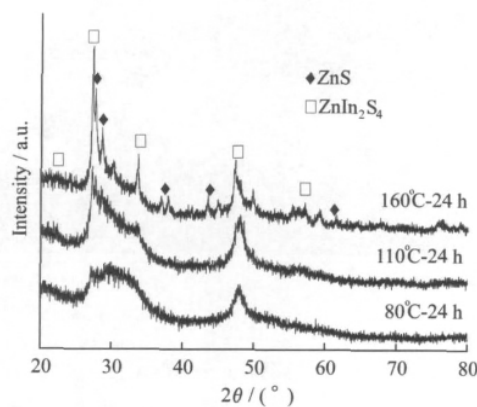


图 1 不同陈化温度合成 ZnIn_2S_4 样品的 XRD 谱

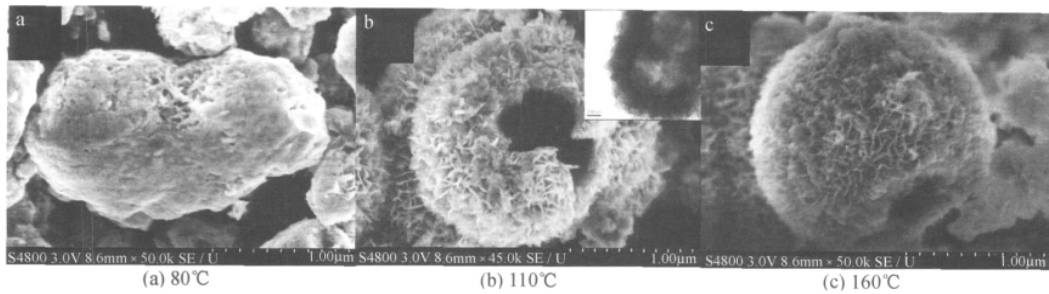


图2 不同陈化温度合成 ZnIn_2S_4 样品的电镜照片

由于 110°C 条件下所制备微米级花球 ZnIn_2S_4 样品具有较高的结晶度及纯度. 进一步研究了该温度下 ZnIn_2S_4 花球的形成过程. 图3为 110°C 下不同陈化时间所得 ZnIn_2S_4 样品的 XRD 图谱. 随陈化时间的增加, 样品的 XRD 谱的衍射峰位置基本一致, 表明不同陈化时间对 ZnIn_2S_4 样品的晶相结构影响较小. 但随陈化时间的延长, 样品衍射峰增强, 表明晶粒逐渐长大, 结晶度不断增加. 图4为在 110°C 不同陈化时间合成 ZnIn_2S_4 样品的 FESEM 照片. 陈化 6 h 时, 样品以实心球形貌为主, 且球体外表面较光滑. 随陈化时间延长, 外表面逐渐有纳米片形成, 至 8 h 时外表面已全部为堆积得纳米片. 延长陈化时间至 24 h, 球体逐渐变成由纳米片堆积的具有空腔的花状球(图2b). 相比于 8 h 时样品, 外表面结构变化不大, 但其内部则出现空壳结构. 通过 XRD 分析可知, 在样品形貌变化的同时, 其结晶度也逐渐增加, 表明形貌的变化和晶粒的生长存在一定关系. 这种生长过程经常被用于制备空壳状 TiO_2 , 但在 ZnIn_2S_4 中报道较少, 属于由奥斯特瓦尔德(Ostwald)熟化诱导形成的空壳结构^[11]. 当陈化 48 h 后, 随晶粒持续生长, 花球的壳层逐渐增厚, 空腔逐渐缩小. 由此可见 110°C 陈化 24 h 为制备具有空腔结构 ZnIn_2S_4 花球样品最佳条件.

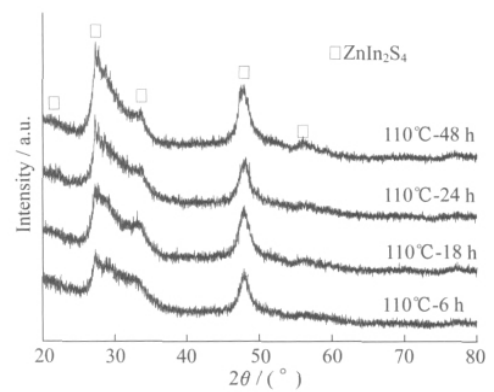


图3 不同陈化时间合成 ZnIn_2S_4 样品的 XRD 谱

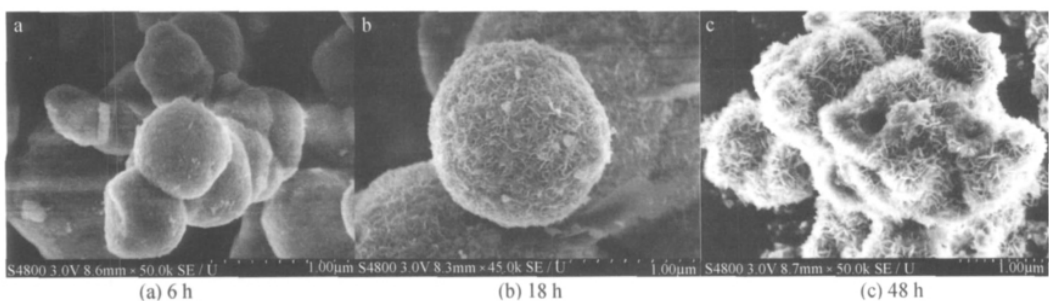


图4 不同陈化时间合成 ZnIn_2S_4 样品的电镜照片

不同条件所制备 ZnIn_2S_4 样品的结构参数列于表1. 由表1可见, 不同制备条件样品的孔径接近. 固定陈化时间为 24 h 时, 随处理温度的增加, 样品比表面积先增加再逐渐减小. 110°C 条件下所得样品具有最高的比表面积和较大的孔容, 可能与其表面具有的纳米片状结构有关. 在 110°C 条件下, 随陈化时间的增加, 样品比表面积也呈现先增再减小的趋势, 前者和纳米片状结构的形成有关, 后者可能由于晶粒的增加导致比表面积减小.

图5为不同陈化时间合成 ZnIn_2S_4 样品的 UV-Vis 图. 所合成 ZnIn_2S_4 在 $400 \sim 550 \text{ nm}$ 的可见光区

有明显吸收, 表明催化剂能够在可见光激发下进行光催化反应. 随醇热时间延长, 可见光响应区增加. 但醇热 24 h 样品与醇热 48 h 样品的光吸收接近, 表明醇热 24 h 候继续增加醇热时间对样品的光吸收影响较小. 由 XRD 数据可见, 样品的结晶度仅略有增加, 不能解释光吸收的变化. 而电镜照片则显示出样品表面形貌可能对光吸收有较大影响. 从 6 ~ 18 h 到 24 ~ 48 h 样品外表面片层结构还不明显, 24 ~ 48 h 样品表面出现明显的片层堆积. 这种垂直于球形表面的片状结构能产生对光的多次反射效应, 导致光吸收增强^[12].

表1 不同条件所制样品的结构参数

样品	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p / nm
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4 - 80 - 24$	33	0.04	3.6
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4 - 110 - 24$	65	0.11	3.9
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4 - 160 - 24$	51	0.10	4.1
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4 - 110 - 6$	36	0.06	3.8
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4 - 110 - 18$	48	0.11	3.9
$\text{ZnIn}_2\text{S}_4 - 110 - 48$	43	0.10	4.1

2.2 光解水产氢性能

2.2.1 载铂量对 ZnIn_2S_4 光解水产氢性能的影响

图6为载铂量对 ZnIn_2S_4 光解水产氢性能的影响. 纯 ZnIn_2S_4 样品的产氢量很小, 仅 $51 \mu\text{mol/g}$. 随载铂量的增加, 氢气产量也逐渐增加. 当载铂量为 1% 时, 氢气产量最大. 继续增加载铂量 (大于 1% 时), 产氢量随着载铂量的增加而有所减少. 在 ZnIn_2S_4 表面上, 铂主要充当电子的捕获中心, 可抑制光生电子和空穴的复合^[13]. 当铂的掺杂量低于最佳值时, 其催化活性随捕获中心数量的增加而增加. 而当掺杂量超过最佳值时, 随铂掺杂量的增加, 掺杂金属可能成为电子-空穴对的复合中心, 增大电子与空穴的复合几率, 导致光催化活性降低^[14].

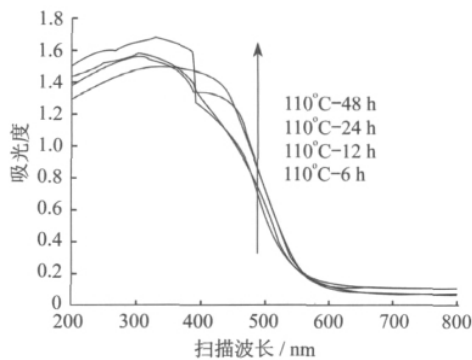
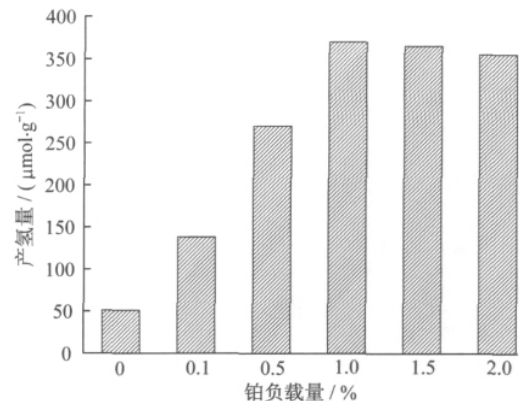
图5 不同陈化时间合成 ZnIn_2S_4 样品的 UV-Vis 图

图6 不同载铂量对光解水产氢性能的影响

2.2.2 合成条件对 ZnIn_2S_4 光催化产氢性能的影响

图7a为不同陈化温度合成 1% Pt/ ZnIn_2S_4 样品的产氢活性. 在 80°C 陈化温度下制备的 ZnIn_2S_4 样品的活性不高, 可能与其较低的结晶度有关. 110°C 所得样品的产氢活性最高, 3 h 的产氢量为 $370 \mu\text{mol/g}$. 经 160°C 陈化后样品的产氢活性反而下降, 可能和样品出现 ZnS 杂质有关. 图7b为不同陈化时间对 1% Pt/ ZnIn_2S_4 样品产氢活性的影响. 结果表明: 陈化时间较短, 样品的结晶度和光吸收均不

高,光催化产氢性能也较低.陈化 24 h 的样品产氢性能最好.陈化 48 h 的样品晶粒变大,球形空腔缩小,造成空腔结构的微反应器效应^[15]和光的多重反射效应^[12]削弱,其光催化产氢性能有所下降.

为进一步研究样品球形空腔结构对活性的影响,比较了 1% Pt/ ZnIn₂S₄-110-24 样品在磨碎前后的光催化活性(图 8).由图 8 可见,磨碎后样品的光解水产氢活性明显低于磨碎前的样品.在光照下,光照射到磨碎的 ZnIn₂S₄ 样品表面上(图 8 b)被直接反射,光能利用率低,不利于活性的提高;而当光照射到空壳花状结构的 ZnIn₂S₄ 样品时(图 8 a),一部分光发生反射,另一部分光会穿过外表面进入内腔,在内表面发生多次反射,提高了光能利用率,促进样品产氢活性的提高.通过磨碎前后的对比实验进一步证明, ZnIn₂S₄ 样品的空壳花状结构有利于提高光解水产氢活性.

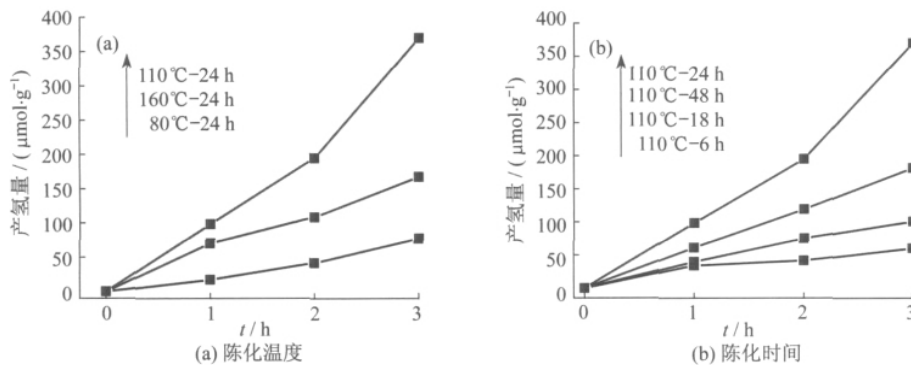


图 7 合成条件对 ZnIn₂S₄ 样品光解水产氢性能的影响

2.2.3 光催化产氢性能的稳定性及机理分析

图 9 为 1% Pt/ ZnIn₂S₄-110-24 样品光催化产氢稳定性实验结果.样品在一次反应后,抽掉反应器中的气体,再在相同的条件下继续进行下一次反应.从图 9 中可以看出,体系循环测试 4 次后,前 3 次产氢活性没有明显变化,第 4 次产氢活性开始下降,可能是体系中的牺牲剂不足导致.为说明上述现象,在第 5 次反应中向反应液加入少量 Na₂S-Na₂SO₃ 溶液,提高体系牺牲剂浓度,活性有所提高.表明牺牲剂的浓度对样品的光解水制氢活性有一定影响.继续增加反应次数(第 6 次),发现活性仍然下降.同时发现即使是在第 7 次反应补充 Na₂S-Na₂SO₃ 溶液,活性依然下降明显,进一步的第 8 次活性延续下降趋势,说明样品本身发生光腐蚀.由此可见,相对传统硫化物 CdS 而言(2 次反应即出现明显失活)^[16],合成的 ZnIn₂S₄ 样品的稳定性有所提高,但仍然会产生因发生光腐蚀而导致的失活现象.

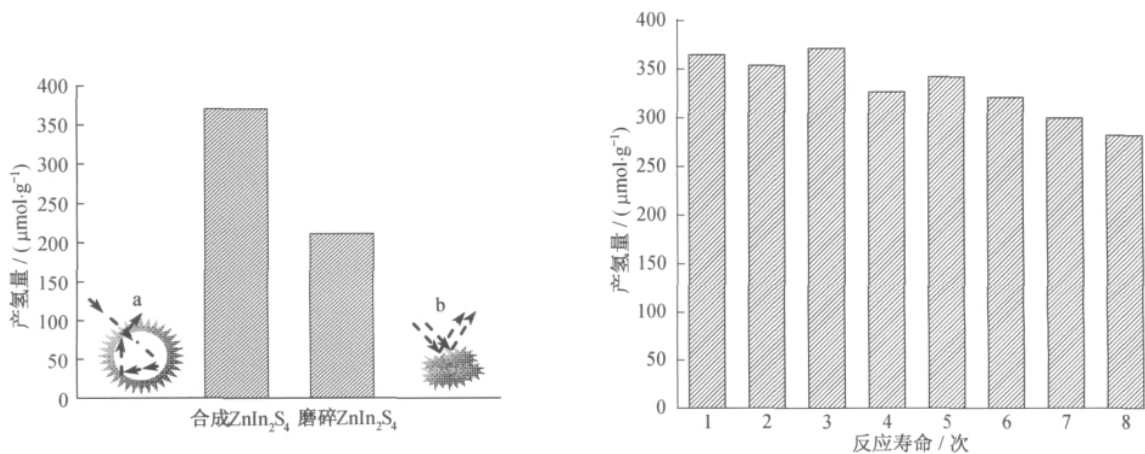


图 8 ZnIn₂S₄ 不同结构下光解水产氢的比较

图 9 ZnIn₂S₄ 光解水产氢的稳定性实验

光解水的过程一般是: (1) 载流子的产生; (2) 载流子的分离和迁移; (3) 载流子同水的反应^[17]. 在实验光解水系统中, 反应过程可归结为以下几个过程(图10): ZnIn₂S₄ 光激发后, 在导带处产生光生电子, 这些电子可以用来还原水生成 H₂, 对应于反应式(1)(2); 于此同时, 在价带处产生光生空穴, SO₃²⁻ 和 S²⁻ 分别被氧化为 SO₄²⁻ 和 S₂²⁻, 对应于反应式(3)(4); 根据反应式(5)(6), 在 SO₃²⁻ 反应中, SO₃²⁻ 消耗后又产生 S²⁻, S²⁻ 在反应前后可被有效抑制. 反应中氢气的下降取决于 SO₃²⁻ 和 S²⁻ 离子的大量消耗. 而且产生的 S₂O₃²⁻ 为无色, 不影响催化剂的光吸收. 反应溶液中大量 S²⁻ 离子的存在, 抑制了硫化物的光腐蚀, 较好的提高了催化剂的稳定性. 同时, 金属铂的负载, 也能抑制光生电子和空穴的复合, 提高催化剂的活性^[18-19].

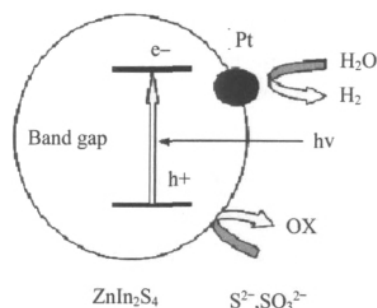
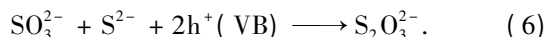
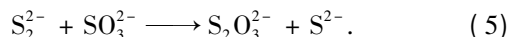
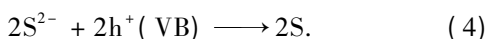
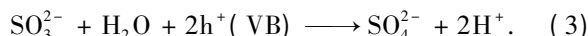
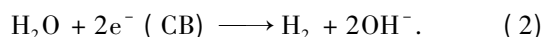
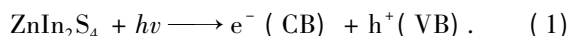


图10 ZnIn₂S₄ 光解水产氢的机理

3 结论

采用醇热法合成了花状空壳结构 ZnIn₂S₄ 光催化剂, 考察了其在 Na₂S - Na₂SO₃ 复合水溶液中的光催化产氢性能. 研究表明: 陈化温度为 110℃, 陈化时间为 24 h 时, 能合成出空壳花状多级结构的 ZnIn₂S₄ 微米球. 比较不同相貌结构 1% Pt/ZnIn₂S₄ 样品发现, 1% Pt/ZnIn₂S₄ - 110 - 24 样品具有最佳的光解水产氢活性, 可能与其独特的花状外壳和空腔结构有关.

参考文献:

- [1] 王健康, 刘树法, 陈芳. 制氢催化剂研究进展[J]. 分子催化, 2005, 19(6): 511 - 516.
- [2] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238 (5358): 37 - 38.
- [3] 钱丽苹, 刘奎仁, 魏绪钧. 半导体光解水制氢的研究[J]. 材料与冶金学报, 2003, 2(1): 10 - 15.
- [4] SHANGGUAN W F, YOSHIDA A. Synthesis and photocatalytic properties of CdS intercalated metal oxides [J]. Sol Energy Sol Cells, 2001, 69(2): 189 - 194.
- [5] 温福宇, 杨金辉, 宗旭, 等. 太阳能光催化制氢研究进展[J]. 化学进展, 2009, 11(21): 2286 - 2302.
- [6] HU X L, YU J C, GONG J M, et al. Rapid mass production of hierarchically porous ZnIn₂S₄ submicrospheres via a microwave-solvothermal process [J]. Cryst Growth Des, 2007, 7(12): 2444 - 2448.
- [7] LEI Z B, YOU W S, LIU M Y, et al. Photocatalytic water reduction under visible light on a novel ZnIn₂S₄ catalyst synthesized by hydrothermal method [J]. Chem Commun, 2003(17): 2142 - 2143.
- [8] SEOW S, OTSUKA R, OKUNO H, et al. Thermoelectric properties of sintered polycrystalline ZnIn₂S₄ [J]. J Mater Res, 1999, 14(11): 4176 - 4181.
- [9] HU J Q, DENG B, ZHANG W X, et al. Synthesis and characterization of CdIn₂S₄ nanorods by converting CdS nanorods via the hydrothermal route [J]. Inorg Chem, 2001, 40(13): 3130 - 3133.
- [10] SRIRAM, M A, MCMICHAEL P H, et al. Chemical synthesis of the high-pressure cubic-spinel phase of ZnIn₂S₄ [J]. J Mater Sci, 1998, 33(17): 4333 - 4339.
- [11] LIU B, ZENG H C. Symmetric and asymmetric Ostwald Ripening in the fabrication of homogeneous core-shell semiconductors [J]. Small, 2005, 1(5): 566 - 571.

- [12] LI H X ,BIAN Z F ,ZHU J ,et al. Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity [J]. *J Am Chem Soc* 2007 ,129(27) : 8406 – 8407.
- [13] LI Y X ,LU G X ,LI S B. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinumized TiO₂ [J]. *Appl Catal A: Gen* 2001 214: 179 – 185.
- [14] IKUMA Y ,BESSHO H. Effect of Pt concentration on the production of hydrogen by a TiO₂ photocatalyst [J]. *Int J Energy* , 2007 32(14) : 2689 – 2692.
- [15] ZHAO Y ,JIANG L. Hollow micro/nanomaterials with multilevel interior structures [J]. *Adv Mater* 2009 21(36) : 3621 – 3638.
- [16] HUO Y N ,YANG X L ,ZHU J ,et al. Highly Active and Stable CdS – TiO₂ Visible Photocatalyst Prepared by in-situ Sulfurization under Supercritical Conditions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011 ,106(1 – 2) : 69 – 75.
- [17] NAVARRO R M ,SANCHEZ-SANCHEZ M C ,ALVAREZ-GALVAN M C. Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities [J]. *Energy Environ Sci* 2009 2(1) : 35 – 54.
- [18] BAO N Z ,SHEN L M ,TAKATA T ,et al. Self-templated synthesis of nanoporous CdS nanostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen production under visible light [J]. *Chem Mater* 2008 20(1) : 110 – 117.
- [19] ZHANG W ,ZHONG Z Y ,WANG Y S ,et al. Doped solid solution: (Zn_{0.95} Cu_{0.05})_{1-x} Cd_x S nanocrystals with high activity for H₂ evolution from aqueous solutions under visible light [J]. *J Phys Chem C* 2008 ,112(45) : 17635 – 17642.

Alcoholthermal synthesis of hollow structured flower-like ZnIn₂S₄ in photocatalytic water splitting

ZHANG Peng¹ , LI Xi² , CAO Yan-feng¹ , CAO Feng-lei¹ , ZHU Jian^{1*}

(1. College of Life and Environment Sciences ,Shanghai Normal University ,Shanghai 200234 ,China;

2. Department of Chemistry ,East China Normal University ,Shanghai 200062 ,China)

Abstract: Hollow structured flower-like ZnIn₂S₄ visible-light photocatalysts were synthesized by an alcoholthermal method. The structure and morphology of the catalysts were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) ,UV-visible diffuse reflectance spectrum (UV-Vis DRS) ,nitrogen adsorption-desorption analysis (BET) ,field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM) . All the prepared catalysts with different solvothermal temperatures and time demonstrated visible-light photocatalytic activities in water splitting. The 1% Pt/ZnIn₂S₄ - 110 - 24 sample showed the best activity in water splitting reaction ,this is possible due to its unique flower-like morphology and hollow structure.

Key words: photocatalytic water splitting; ZnIn₂S₄; alcoholthermal method; hollow-shell

(责任编辑: 郁 慧)