

文章编号: 1001-3555(2011)04-0328-08

可见光还原水制氢 ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂 表面结构与性能的研究

周 鹏^{1,2}, 吕功焯^{2*}, 马建泰¹

(1. 兰州大学 化学与化工学院, 甘肃 兰州, 730000;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 以 H₂S 和 Na₂S 为硫源, 通过共沉淀法制备了 ZnS-CdS/SiO₂ 复合光催化剂, 利用高分辨透射电镜(HR-TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)等技术对催化剂进行了表征. 研究了 Na₂S 及 H₂S 为硫源时催化剂表面结构和可见光下光催化还原水产氢的活性的变化. 结果表明, 与 H₂S 相比, Na₂S 为硫源更有利于 ZnS-CdS 在 SiO₂ 上的负载, 且构成了以 ZnS 为外层, CdS 为内层的表面结构. 此种表面结构不仅随硫源不同变化, 也随制备时体系 pH 的变化而发生变化. ZnS-CdS 的负载量与产氢活性密切相关, 并随负载量的变化出现一最大值. 制备溶液 pH 值升高, 导致负载 ZnS-CdS 与载体之间的相互作用增强, 催化剂产氢活性增加.

关键词: ZnS-CdS; SiO₂; 表面结构; 可见光; 制氢

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

利用半导体光催化分解水制氢是太阳能光化学存储的理想途径之一^[1-25]. 在众多光催化剂中, TiO₂、SrTiO₃ 等氧化物半导体性能稳定、价廉无毒, 研究较为深入^[26-30], 但这些半导体材料带隙较宽, 仅吸收紫外光, 太阳能利用率低. 硫化物半导体也一直受到广泛的关注. 在众多硫化物中, CdS 禁带宽度小 ($E_g = 2.4 \text{ eV}$), 对可见光有很好的响应^[31-32], 若把它限域在分子筛和层状氧化物中, 不仅可利用量子尺寸效应提高催化剂产氢活性, 还可以抑制光腐蚀的发生^[33]. 将 CdS 与宽带隙硫化物半导体复合也可以有效地提高催化剂的活性和稳定性^[34-36]. ZnS 带隙 ($E_g = 3.7 \text{ eV}$) 较宽, 但其导带电势较负, 因而具有较强的还原能力^[37]. 在上世纪 80 年代, Bard 等^[38]就曾将具有不同带隙的 CdS 和 ZnS 半导体复合, 提高了催化剂的电荷分离效率, 获得了高可见光催化活性的催化剂.

近年来, 将硫化物半导体负载于高比表面积载体的研究也比较活跃. 利用载体与活性组分之间的强相互作用, 可以减少纳米粒子的团聚, 增加有效的反应活性位. 另外, 还可以通过调变负载活性组分的组成和结构, 来灵活控制复合材料的光、电和

催化等性能. 研究表明, 不同载体负载 CdS-ZnS 复合催化剂的光催化产氢性能也存在着差异^[38, 39], 催化剂的性能不仅受到载体组成和结构的影响, 而且可能和 Cd/Zn 原子比有关. 通过进一步的研究, 有望了解制备高活性硫化物催化剂的规律.

我们分别以 Na₂S 和 H₂S 为硫源, 通过共沉淀法制备了复合 ZnS-CdS/SiO₂ 光催化剂, 研究了催化剂结构对产氢活性的影响. 发现硫源、制备过程的 pH, 负载量变化可显著改变催化剂产氢活性, 制备方法、原料的差异显著影响催化剂的表面结构, 进而影响催化剂的活性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 (TEOS)、盐酸、无水乙醇、Zn(NO₃)₂ · 6H₂O、Cd(NO₃)₂ · 4H₂O、硫化钠均为分析纯, 使用前未作进一步处理. 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 表征在 FEI Tecnai F-30FEG 高分辨透射电镜上进行, 加速电压为 300 kV; X-射线衍射 (XRD) 分析在 Rigaku D/Max 2400X 射线衍射仪上进行, Cu 靶、加速电压 40 kV、电流 30 mA; X-射

收稿日期: 2011-06-25; 修回日期: 2011-08-04.

基金项目: 2007CB613305, 2009CB22003, 2009AA05Z117, 中国科学院太阳能行动计划 KGXC2-YW-390-1 和 KGCV2-YW-390-3 资助.

作者简介: 周 鹏, 男, 生于 1987 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, E-mail: gxlu@lzb.ac.cn.

线光电子能谱(XPS)分析在 VG ESCALAB—210 型光电子能谱仪上进行, Mg K α 射线($h\nu = 1253.6$ eV)为激发源, 用 C_{1s} 的结合能 285.0 eV 进行荷电校正.

1.2 溶胶-凝胶法制备 SiO₂

SiO₂ 参照文献[40]合成, 具体步骤如下: 在搅拌下将 TEOS 和无水乙醇按摩尔比 1: 2 混合, 向混合溶液中缓慢加入 3~4 滴浓盐酸(37%), 搅拌 2 h 形成透明的溶胶, 陈化形成凝胶. 在 80°C 下烘干, 研磨后, 放入马弗炉中于 300°C 下煅烧 8 h, 研磨得到载体 SiO₂.

1.3 ZnS-CdS/SiO₂ 的制备

1.3.1 采用 Na₂S 为硫源制备催化剂

按照 $m(\text{ZnS-CdS})/m(\text{SiO}_2) = x$, $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Cd}} = 1$ 的比例将计算量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解到 50 mL 蒸馏水中, 然后向其中加入 1.00 g SiO₂, 搅拌 2 h, 将 3.00 g Na₂S 溶解于 50 mL 的蒸馏水中, 加入到上述混合溶液中, 继续搅拌 24 h. 反应完成后, 将产物过滤, 用蒸馏水洗涤多次, 100 °C 下干燥 8 h, 研磨, 得到 ZnS-CdS/SiO₂ 光催化剂. 采用同样的方法, 改变 ZnS-CdS 与 SiO₂ 的质量比 x , 制备了一系列不同 (ZnS-CdS) 含量的 ZnS-CdS/SiO₂ 光催化剂, 记为 Z-C/SiO₂- x -Na₂S.

1.3.2 采用 H₂S 为硫源制备催化剂

将等摩尔量 (2.30×10^{-3} mol) 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解到 50 mL 的蒸馏水中^[39], 向其中加入 1.00 g 的 SiO₂, 搅拌 2 h, 用 NaOH 调节溶液 pH 至设定值; 量取 3.00 g Na₂S 放入三口瓶中, 再加入 50 mL 蒸馏水将其溶解^[41], 向其中滴加盐酸, 并将气体导入 50 mL 蒸馏水中, 直至无气泡生成. 然后将该 H₂S 水溶液(50 mL)加入到 $\text{Zn}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$ 混合溶液中, 搅拌反应 24 h. 反应结束后, 将产物过滤, 用蒸馏水洗涤, 100 °C 下干燥 8 h. 在不同 pH 条件下制得的催化剂表示为 Z-C/SiO₂-H₂S-pH.

1.4 光催化反应

光催化反应在一个约 140 mL 侧面带有约 10.2 cm² 平面窗口并配有隔绝空气的胶膜的 Pyrex 烧瓶中进行. 将 0.45 g 的 CdS-ZnS/SiO₂ 催化剂分散到 110 mL 的 0.1 M Na₂S 水溶液中. 反应前用超声波超声处理 5 min 以使催化剂分散, 然后用氩气置换 40 min 以除去反应液及瓶内空气. 在磁力搅拌器搅

拌下, 保持催化剂的悬浮状态, 用 300 W 的碘钨灯作为可见光光源 ($\lambda = 380 \sim 780$ nm) 从反应器侧面照射. 反应气相产物用 1 mL 的注射器通过硅橡胶密封膜间歇取样, 每次进样 0.5 mL, 在 Agilent6820 气相色谱工作站上分析产生的氢气量(TCD 检测器, 13X 分子筛填充柱, 用外标法定量, 载气为氩气).

2 结果与讨论

2.1 硫源对催化剂结构和产氢活性的影响

图1给出了分别以 Na₂S 和 H₂S 为硫源制备得

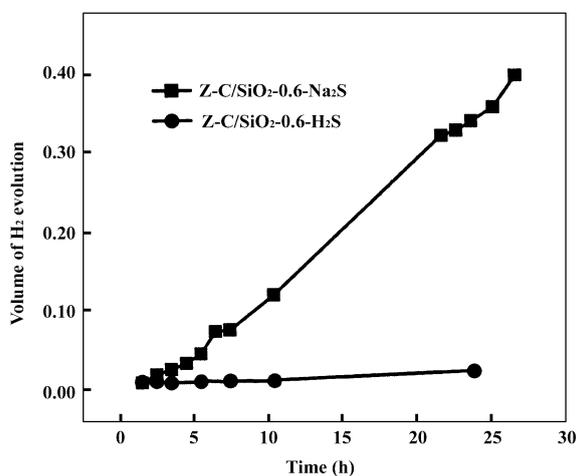


图1 不同硫源制备出的 CdS-ZnS/SiO₂ 的催化剂产氢活性变化曲线

Fig. 1 Time courses of H₂ generation over ZnS-CdS/SiO₂ photocatalysts prepared with Na₂S and H₂S

到的 ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂的催化产氢活性的考察结果. 可以看出以 Na₂S 为硫源制得的催化剂的催化活性远远高于以 H₂S 为硫源制得的催化剂, 以 H₂S 为硫源制备出的催化剂仅表现出很低的活性; 而硫化钠源制备的 ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂产氢速率达到了 0.0156 mL/h, 且在 24 h 内产氢速率基本保持不变, 表现出良好的稳定性. 该结果与以往文献的报道有着显著差异. 文献中曾报道^[27-28] 以 H₂S 为硫源制备的催化剂具有较好的催化活性, 但是结果表明, 以 H₂S 为硫源制得催化剂的活性较差. 为研究导致此差别的原因, 我们利用透射电镜(TEM)对催化剂的形貌和微观结构进行了表征, 结果表明以不同硫源制得的催化剂在结构上存在显著差别. 图 2a 为以 Na₂S 为硫源得到的催化剂的 TEM 照片及电子衍射图. 从图中可以清楚地看到 ZnS-CdS 以较小的球形颗粒负载在块状 SiO₂ 颗粒表面, 电子

衍射分析说明催化剂的结晶性较好, 为多晶与非晶的杂化结构. 从该样品的高分辨透射电镜(HR-TEM, 图2 b)照片中可以很明显地观测到 CdS 和 ZnS 的晶格条纹. 其中, 间距为 0.206 nm 和 0.336

nm 的条纹与立方结构 CdS 的(220)和(111)晶面间距吻合, 而间距为 0.327 nm 的条纹则对应于六方结构 ZnS 的(100)晶面, 且形成 ZnS 在外层、CdS 在内层, 形成核壳结构. 图2 c为以 H₂S 为硫源制

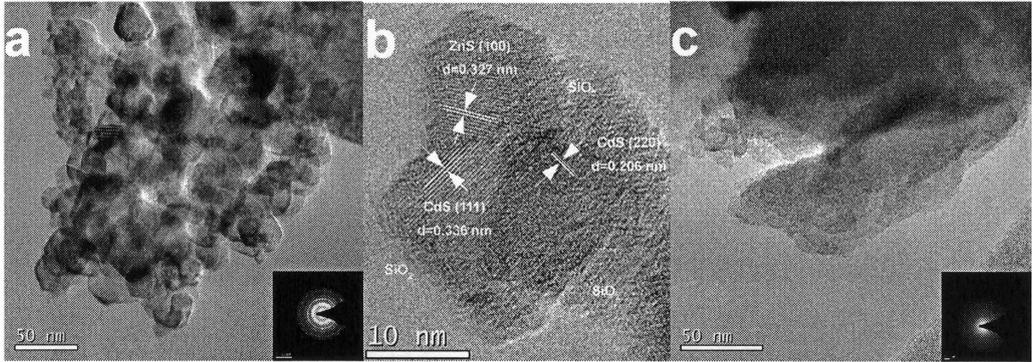


图2 样品 Z-C/SiO₂-0.6-Na₂S(a, b) 和 Z-C/SiO₂-0.6-H₂S(c) 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images and SAED of Z-C/SiO₂-0.6-Na₂S (a, b) and Z-C/SiO₂-0.6-H₂S (c)

备的催化剂的透射电镜照片, 从图中只能看到无定型块状大颗粒 SiO₂ 存在, 表面没有被任何物质覆盖, 且电子衍射出现非晶环. 以上结果表明, 当以 Na₂S 为硫源制备催化剂时, 活性组分 CdS 和 ZnS 可以有效负载在无定型 SiO₂ 载体上, 形成以 CdS 为核, ZnS 为壳的结构. 而以 H₂S 为硫源时, SiO₂ 载体上仅少量负载催化剂活性组分. 另外, 能量色散 X 射线光谱(EDX)分析检测出此样品中含 Cd 和 Zn 的信号也较弱, 该结果进一步证明, 以 H₂S 为硫源制备催化剂时载体上 CdS 和 ZnS 含量较低.

XRD(图3)结果表明不同硫源制备的复合催化

剂的 XRD 谱图中仅有一个宽衍射峰, 为无定型态 SiO₂; 图中并没有出现 CdS 和 ZnS 的特征衍射峰, 结合 HRTEM 和 EDX 分析结果知, 硫化物在 SiO₂ 上的担载量较低. Z-C/SiO₂-0.6-Na₂S 催化剂在 2 θ 为 27.10°、43.99° 和 52.18° 处出现了 3 个较宽的衍射峰, 27.10° 处的衍射峰可能为立方结构 CdS(111) 晶面和六方结构 ZnS(100) 晶面衍射峰的叠加, 而 43.99° 和 52.18° 处的则分别归属于 CdS 和 ZnS 的衍射峰, 这表明 ZnS 和 CdS 在催化剂表面形成杂化结构, 且以较为稳定的分散状态存在, 同时, 由于表面被硫化物所覆盖, 载体 SiO₂ 的衍射峰消失. 我们还对两种催化剂进行了 XPS 表征, 结果如图 4, 5 和表 1 所示. 样品 Z-C/SiO₂-0.6-Na₂S 和

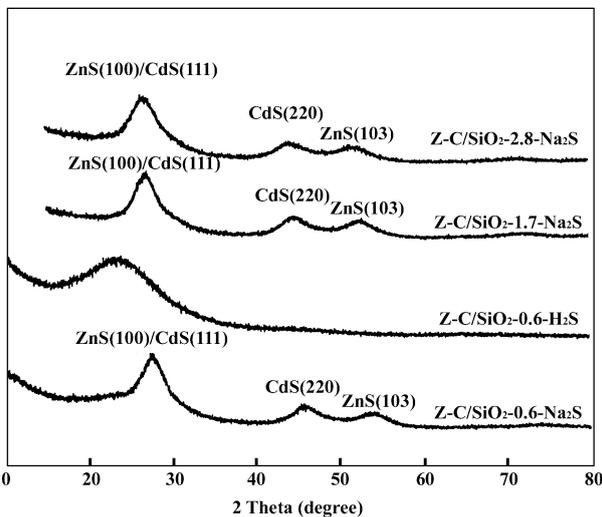


图3 CdS-ZnS/SiO₂ 复合光催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of CdS-ZnS/SiO₂ hybrid photocatalysts

剂的结构存在较大差异. 其中 Z-C/SiO₂-0.6-H₂S 催

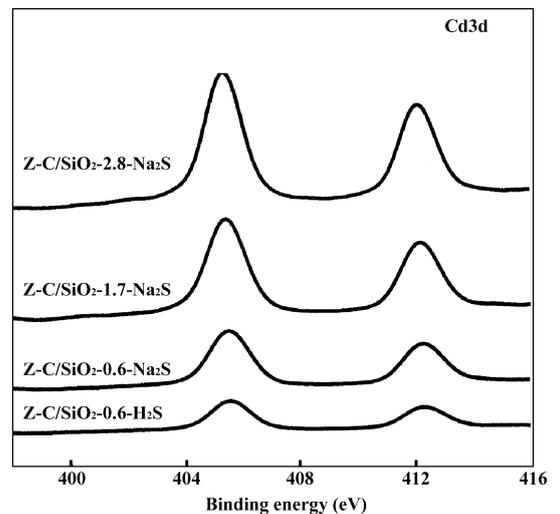


图4 CdS-ZnS/SiO₂ 中 Cd(3d) 的 XPS 谱图

Fig. 4 Cd(3d) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra

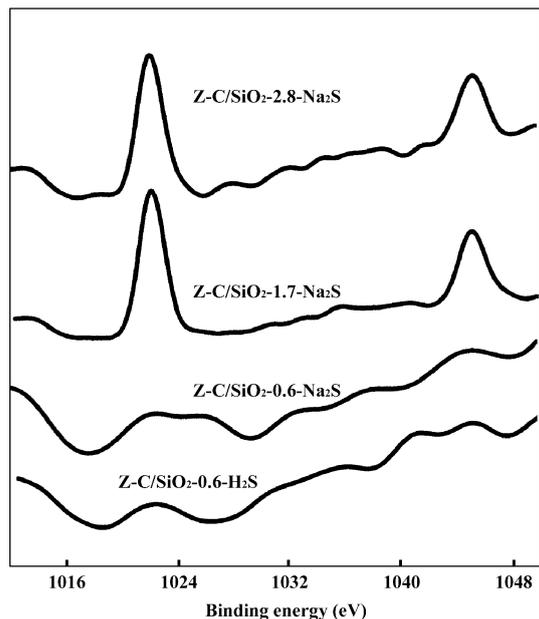


图 5 CdS-ZnS/SiO₂ 中 Zn2p 的 XPS 谱图

Fig. 5 Zn2p X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra

表 1 样品的 XPS 元素分析及 EDX 结果

Table 1 Elemental composition of samples from XPS analysis and EDX data

Samples	(Zn + Cd)/Si		Zn/Cd		Zn2p (eV)	Cd3d (eV)
	XPS	EDX	XPS	EDX		
Z-C/SiO ₂ -0.6-Na ₂ S	2.29	0.32	0.49	0.60	1022.44	405.52
Z-C/SiO ₂ -0.6-H ₂ S	0.21	0	0.35	0	1022.41	405.52
Z-C/SiO ₂ -1.7-Na ₂ S	1.53	2.905	0.54	0.37	1022.33	405.47
Z-C/SiO ₂ -2.8-Na ₂ S	2.64	3.078	0.21	1.1	1022.33	405.44
Z-C/SiO ₂ -H ₂ S-5	0.09	0.032	0	0.192	-	405.52
Z-C/SiO ₂ -H ₂ S-9	0.49	1.606	1.46	0.779	1022.28	405.52
Z-C/SiO ₂ -H ₂ S-11	1.25	1.202	1.27	0.95	1022.28	405.52

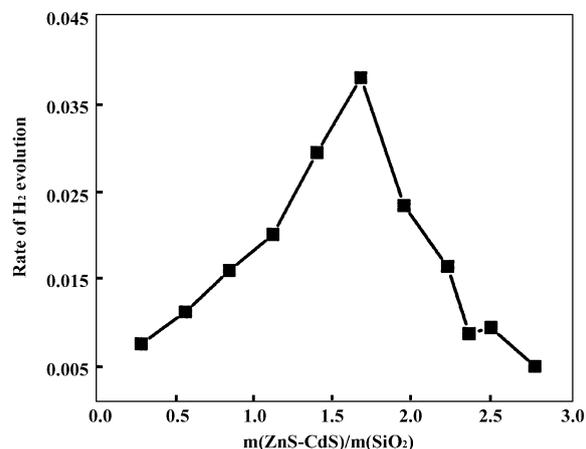


图 6 可见光照射下以 Na₂S 为硫源不同 m(CdS-ZnS)/m(SiO₂) 的催化产氢曲线

Fig. 6 Effect of m(ZnS-CdS)/m(SiO₂) on the rate of H₂ evolution

Z-C/SiO₂-0.6-H₂S 中 Cd3d 的 XPS 都出现了两个峰, 电子结合能分别为 405.52 eV 和 412.27 eV, 可归属于 Cd 中 Cd3d_{5/2} 和 Cd3d_{3/2} 峰, 而 Zn2p 的 XPS 强度较弱. 从表 1 可以看出, 以 Na₂S 为硫源所制备的催化剂的 (Zn + Cd)/Si 比值远大于 H₂S 为硫源制备催化剂的对应值, 且 Zn/Cd 值有所下降, 说明 Na₂S 为硫源时载体表面负载的硫化物的量高于 H₂S 为硫源所制备催化剂, 这些结果都与 TEM 和 XRD 分析结论一致.

2.2 硫化物担载量对催化剂结构和产氢活性的影响

在固定载体 SiO₂ 加入量 (1.00 g) 和 Cd/Zn 摩尔比 ($n_{Cd}/n_{Zn} = 1$)^[38] 的条件下, 考察了以 Na₂S 为硫源制备的 ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂的光催化产氢活性, 其 24 h 平均产氢速率变化曲线如图 6 所示. 由图 6 可以看出, 随着 ZnS-CdS 负载量的增大, 催化剂的产氢速率也逐渐增大, 当 x 增至 1.67 时, 产氢速率达到最大, 为 0.0384 mL/h; 后再增大负载

量时, 其产氢速率开始下降. 催化剂 XRD 表征 (以活性最高的 Z-C/SiO₂-1.7-Na₂S 和负载量最大的催化剂 Z-C/SiO₂-2.8-Na₂S 为例) 结果如图 3 所示. 由图可知, 在采用 Na₂S 为硫源时, 增大 ZnS-CdS 的含量对催化剂的晶型并没有产生影响, 只是随着载体表面硫化物含量的增加衍射峰位置向低角度方向略有偏移, 这可能是由于催化剂和载体之间的相互作用随着硫化物含量的增加而增强导致的, 同时这种作用也可能导致硫化物在 SiO₂ 表面得到较好的分散, 增强光催化活性. 这两种催化剂的 XPS 表征结果如图 4、5 所示, 图中 Z-C/SiO₂-1.7-Na₂S 和 Z-C/SiO₂-2.8-Na₂S 的 Cd3d_{5/2} 的电子结合能与标准值相比略有减小, 但 Cd3d_{5/2} 和 Cd3d_{3/2} 两峰结合能位置之差没有发生变化, 而且峰的对称性也比较好的, 说明 Cd 仍是以正二价的形式存在, 催化剂含量对 Cd

的存在状态没有影响. 结合能的位移则可能是由于催化剂表面 Zn 诱导所致, 表面 Zn 含量越大, 这种作用越强(见表 1), 因而, Z-C/SiO₂-2.8-Na₂S 的 Cd3d_{5/2} 电子能谱的实测值偏离标准值比 Z-C/SiO₂-1.7-Na₂S 样品的大. 图 5 中 Z-C/SiO₂-1.7-Na₂S 和 Z-C/SiO₂-2.8-Na₂S 的 Zn2p_{3/2} 结合能的实测值比起标准值也有所减小, 这同样可能是由于表面 Zn 原子受到周围大量 Cd 原子的作用造成的. 从以上表征结果可以看出, 随着催化剂含量的增加, 催化剂与载体之间的相互作用和表面金属含量的不同导致了催化剂结构发生了较大的变化, 从而影响催化剂的产氢活性. 由于 CdS 的溶度积常数为 3.6×10^{-29} , 比起 ZnS 的溶度积常数(1.2×10^{-23}) 相对更小一些, 因而 CdS 更容易在 SiO₂ 上沉积. ZnS 则有可能沉积在 CdS 上, 形成核壳包覆型结构. 当受到光激发时, 催化剂中处于外层的 ZnS 只吸收紫外光, 而使大部分可见光被内层 CdS 所吸收, 提高了光能的利用效率; 另外由于 ZnS 与 CdS 界面异质结的存在, 增强了光生载流子的分离效率, 从而增强了材料的光催化活性. 随着负载硫化物量的增加, 形成核壳结构的 ZnS-CdS 数目也增多, 产氢活性增强. 当硫化物含量达到一定值后, SiO₂ 表面已经被活性组分覆盖(这从表 1 中体相中 Zn/Cd 值的增加可以看出), 增加了 CdS 偏析的可能性, 从而使 CdS 越来越多的出现在催化剂表面. 如表 1 所示, Z-C/SiO₂-0.6-Na₂S 表面 Zn/Cd 比为 0.49、体相 Zn/Cd 比为 0.60; 而 Z-C/SiO₂-1.7-Na₂S 表面 Zn/Cd 比为 0.54、体相 Zn/Cd 比为 0.37. 这说明, 随着硫化物含量的增大, 表面硫化锌含量也逐渐增大. 继续增大硫化物的含量后, Z-C/SiO₂-2.8-Na₂S 表面 Zn/Cd 变为为 0.21, 而体相中 Zn/Cd 比则变为 1.1, 说明该催化剂是一种 CdS 包覆 ZnS 的结构. 由于表面的 CdS 既能吸收紫外光又能吸收可见光, 因此电子-空穴对仅形成于 CdS 的表面, 而在 CdS 和 ZnS 的接触界面形成电子-空穴对的数量减少、分离效率降低, 从而导致催化剂活性的减小^[28]. 因而, 我们认为 ZnS-CdS/SiO₂ 复合半导体催化剂之所以在可见光下有较好的催化活性, 可能由于下述两方面的原因: 第一, SiO₂ 的分散作用, 添加 SiO₂ 载体可以避免纳米微粒发生团聚, 使其有良好的分散性和耐腐蚀性. 这通过比较 CdS-ZnS 和 ZnS-CdS/SiO₂ 两种催化剂在可见光下的催化活性得到验证^[27]; 第二, CdS 和 ZnS 在 SiO₂ 上的负载方式. 从

在可见光照射下催化剂的产氢活性随硫化物含量的变化曲线可以看出, 并不是硫化物含量越大催化剂活性越高, 而是存在着最佳值. 当硫化物含量再增加时, 催化剂活性反而下降. 只有在 SiO₂ 表面担载满一层具有核壳结构的 ZnS-CdS 时, 催化剂的活性才能达到最高, 继续增大硫化物的含量反而会使活性降低.

2.3 溶液 pH 对催化剂结构和产氢活性的影响

图 1 中反映出的用 Na₂S 和 H₂S 作为硫源制得光催化剂活性上的差异性, 很有可能是由于反应条件下溶液中的 pH 不同造成的. 为了研究制备时 pH 变化对催化剂产氢活性的影响, 我们考察了不同 pH 的溶液中以 H₂S 为硫源制备了一系列 ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂的产氢活性, 结果如图 7 所示. 从图中

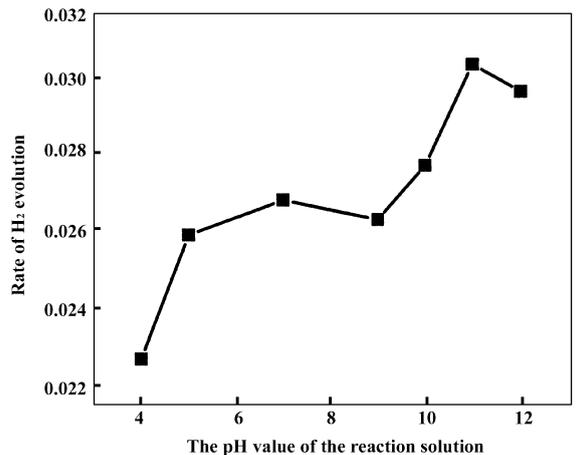


图 7 可见光照射下以 H₂S 为硫源不同 pH 下制得 CdS-ZnS/SiO₂ 的催化产氢曲线

Fig. 7 Effect of pH value on the rate of H₂ evolution

可以看出, 溶液 pH 变化对催化剂活性影响比较显著, pH 为 4 时催化剂的产氢速率是 0.0227 mL/h, pH 越大所得到的催化剂产氢活性越高, 当 pH 调至 11 时, 产氢速率为最大(0.0303 mL/h). 图 8 是在 pH 分别为 5、9、11 条件下以 H₂S 为硫源的 ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱图. 可以看出, 改变制备的 pH 值催化剂的组成和结构发生了很大变化. 当溶液 pH 为 5 时, 谱图中在 27.10° 和 43.99° 处出现了对应于 CdS 的衍射峰, 在 52.18° 处出现了对应于 ZnS 的衍射峰. 随着溶液 pH 的提高(pH = 9), CdS 和 ZnS 的衍射峰逐渐减弱, 而出现了对应于六方晶型 Cd(OH)₂ (JCPDC, NO. 730969) 的衍射峰, 这说明在制备过程中, 增大 pH 后, 在载体表面溶液中的 OH⁻ 与 Cd²⁺ 首先反应, 部分生成了 Cd(OH)₂ 晶体, 并包覆在 SiO₂ 表面. 不同 pH 条件下

制备的催化剂的 Cd3d 和 Zn2p 结合能的 XPS 表征结果见图 9、10。由于 CdS 和 Cd(OH)₂ 中 Cd3d 电

等于 2 时，则不利于正离子吸附。在加入硫源之前，溶液的 pH 为 3.45，加入 H₂S 后导致溶液 pH 下降，

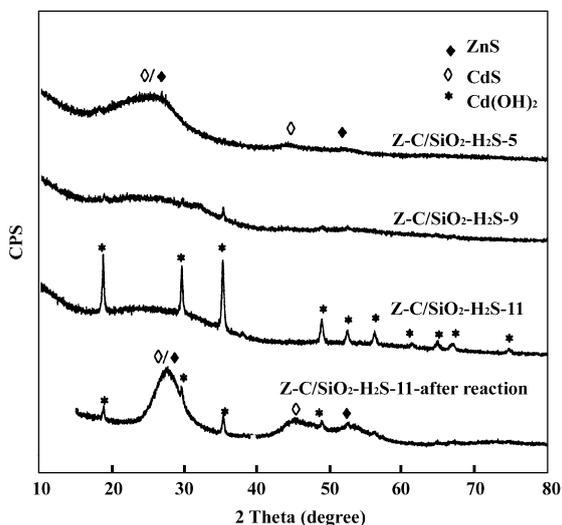


图 8 H₂S 源不同 pH 值下制备样品的 XRD 谱图

Fig. 8 XRD patterns of different CdS-ZnS/SiO₂ prepared through H₂S at different pH value

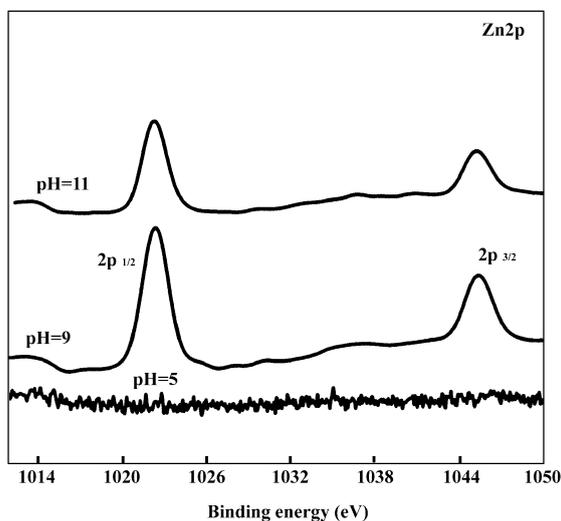


图 10 H₂S 源不同 pH 值下制备 CdS-ZnS/SiO₂ 中 Zn2p 的 XPS 谱图

Fig. 10 Zn2p X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra prepared through H₂S at different pH value

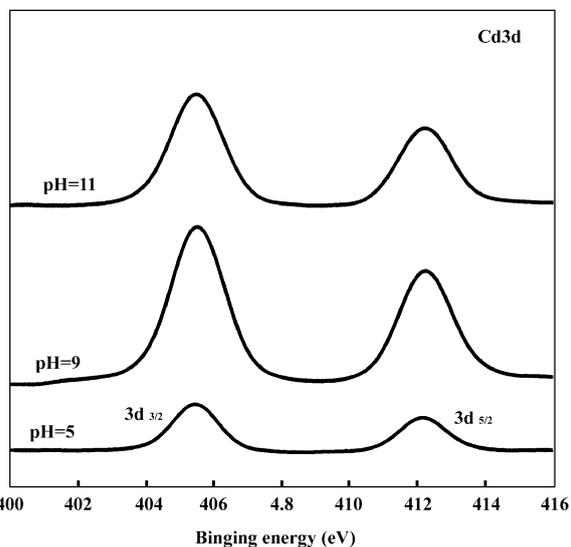


图 9 H₂S 源不同 pH 值下制备 CdS-ZnS/SiO₂ 中 Cd(3d) 的 XPS 谱图

Fig. 9 Cd(3d) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra prepared through H₂S at different pH value

子能谱标准值位置基本一致，所以从图中只能看出，催化剂中的 Cd 是以正二价的形态存在的。同样，由 Zn2p 的出峰位置也可以判定，Zn 元素也是以正二价的形态存在着的。另外，表面的 Zn、Cd 原子含量随着 pH 值的增大也在增大(见表 1)，这说明在 pH 较低时制备的催化剂中活性组分 ZnS-CdS 含量是很少的。原因可能是 SiO₂ 的等电点是 2，当溶液 pH 大于 2 时，有利于正离子吸附；小于或者

不利于 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 在 SiO₂ 表面的吸附；因而增大溶液 pH 值后，催化剂活性逐渐增大。与相同含量的以 Na₂S 为硫源制备的催化剂相比，在 pH 为 11 条件下以 H₂S 为硫源制备的 ZnS-CdS/SiO₂ 的催化活性更高，这说明，当溶液 pH 值升高后，活性组分与载体之间的相互作用的增强使得活性组分在载体上的负载量增加对催化剂的活性的增强才是催化剂活性增强的主要原因。我们对光催化测试之后的 Z-C/SiO₂-H₂S-11 催化剂进行了 XRD 测试，结果见图 8。从图中可以看出，CdS 和 ZnS 的衍射峰又重新观察到，同时也能看到 Cd(OH)₂ 的衍射峰。但由于 Cd(OH)₂ 的禁带宽度较大，不能对可见光进行响应，因而，在光催化实验过程中，该催化剂的活性组分依然是 ZnS-CdS。继续增大制备条件下溶液的 pH 至 12，催化剂活性略有下降(见图 7)，这可能是由于表面 Cd(OH)₂ 含量的增大抑制了其对可见光的响应的缘故。

3 结 论

采用共沉淀法分别以 Na₂S 和 H₂S 为硫源制备了 CdS-ZnS/SiO₂ 光催化剂。以 Na₂S 为硫源时，CdS-ZnS 可有效的负载于 SiO₂ 表面，且形成以 ZnS 为外层，以 CdS 为壳的包覆型结构，提高了电子-空穴对的分离效率和对光能的利用效率，从而使 CdS-

ZnS/SiO₂ 复合光催化剂具有较高的催化产氢活性. 以 H₂S 为硫源制备的催化剂由于溶液 pH 较低而使得担载在 SiO₂ 上的硫化物含量很低, 并与以 Na₂S 为硫源制备的催化剂在结构上存在较大差异. 在较低的 pH 值下, 硫化物不能有效担载, 催化剂活性较低; 随着 pH 增大, 催化剂与载体之间相互作用增强, 催化剂的负载量增大, 从而使催化活性增强; 当进一步增大 pH 后, 催化剂组成发生明显变化, 表面生成了非可见光响应的 Cd(OH)₂, 抑制了催化剂在可见光照射下的产氢活性.

参考文献:

- [1] Fujiahim A, Honda K, *Nature*[J], 1972, **238**: 37 - 38
- [2] Yao Hong-xia(姚红霞), Garidi(嘎日迪), Yang Bao-jun(杨保军), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2009, **23**(2): 173 - 177
- [3] Yang Jing(杨 静), Deng An-ping(邓安平), Huang Ying-ping(黄应平), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2009, **23**(2): 178 - 184
- [4] Qu Yi-chun(屈宜春), Jing Li-qiang(井立强), Lin Jing-shen(林景深), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2009, **23**(4): 357 - 361
- [5] Zhu Lei(朱 蕾), Wang Qi-Zhao(王其召), Yuan Jian(袁 坚), Shangguan Wenfeng(上官文峰). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2009, **23**(4): 362 - 365
- [6] Yang Xi-kun(杨喜昆), Hu Xian-zhi(胡显智), He Bin(何 兵), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2009, **23**(4): 366 - 371
- [7] Zhang Jin-ling(张金玲), Bao Xu-chen(鲍旭晨), Dai Xiao-dong(代晓东), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2009, **23**(6): 574 - 578
- [8] Zhan Ai-ping(张爱平), Zhang Jin-zhi(张进治). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(1): 51 - 56
- [9] Guo Wei(郭 蔚), Gong Ye(龚 叶), Hu Jiang-man(胡江曼), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(1): 57 - 63
- [10] Shi Wen-jing(史文晶), Huang Xin(黄 欣), Shi Jian-wei(施建伟), Shangguan Wenfeng(上官文峰). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(1): 64 - 70
- [11] Liu xing(刘 兴), Li Yue-xiang(李越湘). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(1): 71 - 76
- [12] Wu Yu-qi(吴玉琪), Jin Zhi-liang(靳治良), Li Yue-Xiang(李越湘), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(2): 171 - 194
- [13] Wei Cui(魏 翠), Ding Tian-ying(丁天英), Chen Bing-ging(陈冰冰), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(3): 268 - 273
- [14] Wang Xi-tao(王希涛), Zhong Shun-he(钟顺和), Qin Chun-hong(秦春红), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(4): 358 - 362
- [15] Tang Yu-chao(唐玉朝), Huang Xian-huai(黄显怀), L Wei-hua(李卫华). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(4): 363 - 371
- [16] Zhao Feng-wei(赵凤伟), Song han(宋 寒), Shang Jing(尚 静), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(4): 372 - 377
- [17] Li Jin-lian(李金莲), Li Jin-huan(李金环). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(5): 469 - 473
- [18] Wang Qing(汪 青), Shang Jing(尚 静), Zhao Feng-wei(赵凤伟), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(6): 537 - 541
- [19] Zhang Gui-qin(张桂琴), Bi Xian-jun(毕先钧). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(6): 542 - 548
- [20] Ma Zhan-ying(马占营), Yao Bing-hua(姚秉华), Liu Min(柳 敏), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(6): 549 - 555
- [21] Zhang Xiao-jie(张晓杰), Li Shu-ben(李树本), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2010, **24**(6): 569 - 578
- [22] Honh Yi-juan(洪益娟), Zhang Qin-hui(张钦辉), Yu Jian-Guo(于建国). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2011, **25**(1): 84 - 89
- [23] Li Yue-Xiang(李越湘), Xie Yan-Zhao(谢艳招), Peng Shao-Qin(彭邵琴), *et al. Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(1): 156 - 158
- [24] Wu Yu-Qi(吴玉琪), Lv Gong-Xuan(吕功煊), Li Shu-Ben(李树本). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报)[J], 2010, **26**(3): 476 - 482
- [25] Cui En-Tian(崔恩田), Lv Gong-Xuan(吕功煊). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报)[J], 2010, **26**(12): 2 143 - 2 149
- [26] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W. *Chem. Rev.*[J], 1995, **95**(1): 69 - 96
- [27] Kudo A. *Catal. Surv. Asia*[J], 2003, **7**(1): 31 - 38
- [28] Wu Yu-Qi(吴玉琪), Lv Gong-Xuan(吕功煊), Li Shu-Ben(李树本). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报)[J], 2005, **21**(3): 309 - 314

- [29] Fu Ning(付 宁), Lv Gong-Xuan(吕功煊). *Acta Chim. Sinica* (化学学报)[J], 2007, **65**(14): 1 325 - 1 332
- [30] Han Shi-Tong(韩世同), Xi Hai-Ling(刁海玲), Shi Rui-Xue(史瑞雪). *Chinese J. Chem. Phys.* (无机化学学报)[J], 2003, **16**(5): 339 - 349
- [31] Kamat P V. *J. Phys. Chem. C*[J], 2007, **111**(7): 2 834 - 2 860
- [32] Kamat P V, Dimitrijevic N M. *Sol. Energy*[J], 1990, **44**(2): 83 - 98
- [33] Hirai T, Shiojiri S, Komasaawa I. *J. Chem. Eng. Jpn.* [J], 1994, **27**(5): 590 - 597
- [34] Tsuji I, Kato H, Kudo A. *Angew. Chem. Int. Ed*[J], 2005, **44**(23): 3 565 - 3 568
- [35] Fujii H O M, Eguchi K, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1998, **129**(1): 61 - 68
- [36] Xing C J, Zhang Y J, Yan W, *et al.* *Int. J. Hydrogen Energy*[J], 2006, **31**(14): 2 018 - 2 024
- [37] Reber J F, Meier K. *J. Phys. Chem.* [J], 1984, **88**(24): 5 903 - 5 913
- [38] Kakuta N, Park K H, Finlayson M F, *et al.*, *J. Phys. Chem.* [J], 1985, **89**(5): 732 - 734
- [39] Ueno A, Kakuta N, Park K H, *et al.*, *J. Phys. Chem.* [J], 1985, **89**(18): 3 828 - 3 833
- [40] Han Lei(韩 磊). Thesis for the masterate of Northwestern Polytechnical University(西北工业大学硕士学位论文)[D]. 2005
- [41] Teng Ye-Long(滕业龙). *Arid Environmental Monitoring* (干旱环境监测)[J], 1994, **8**(1): 11 - 13

The Surface Structure and Properties of Visible Light Driven ZnS-CdS/SiO₂ Photocatalysts for Hydrogen Generation

ZHOU Peng¹, LV Gong-xuan^{1,2}, MA Jian-tai¹

- (1. The college of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lan zhou 730000, China;
2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: ZnS-CdS/SiO₂ photocatalysts were prepared by co-precipitation method using Na₂S and H₂S as sulfur source respectively. The resulting photocatalysts were characterized by HRTEM, XPS, and XRD techniques. The effects of sulfur sources on the surface structure of photocatalysts and their photocatalytic activities for H₂ production were investigated. Results showed that the ZnS-CdS can deposit efficiently on SiO₂ when Na₂S was used as a sulfur source. That catalyst exhibited a surface structure with a CdS core and ZnS shell. The surface structure and component concentration were dependent on pH values of solution. The loading amounts of ZnS-CdS showed significantly influence on the activities. When H₂S was used for preparing photocatalysts, the interaction between ZnS-CdS and SiO₂ increased with the increase of pH values of solution, which promoted the activity for hydrogen generation.

Key words: ZnS-CdS; SiO₂; surface structure; visible light; hydrogen generation