

文章编号: 1001-3555(2012)03-0265-11

高分子修饰 Pt/ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂表面官能团调变与光催化制氢活性关系的研究

周 鹏^{1,2}, 赵成坚³, 董文平³, 吕功煊²

(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;

3. 中国航天医学工程研究所, 北京 100094)

摘 要: 用丙烯酸酯和环氧树脂将亲水性的-OH 和芳香性的苯环修饰到 Pt/ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂表面, 在不同气氛下进行热处理, 得到了表面修饰并热处理后的 Pt/ZnS-CdS/SiO₂ 光催化剂, 考察催化剂的可见光催化分解水产氢活性. 结果表明修饰并热处理后催化剂活性不同程度的下降. XRD 结果表明, 修饰前后 ZnS 和 CdS 的特征衍射峰没有改变, 但空气热处理致使催化剂晶型由立方晶型的 CdS 和六方晶型的 ZnS 向六方晶型的 CdS 和 α -ZnS 的转变, 氢气气氛热处理致使催化剂的晶型向六方结构的固溶体 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 转变, 未修饰的催化剂在空气和氢气中热处理后晶型发生了同样的转变. HRTEM 结果表明表面修饰后催化剂平均粒径由 18 nm 减小为 6 nm, 仍以 ZnS 为外层, CdS 为内层的核壳结构形态存在. 紫外可见漫反射 (UV-Vis DRS) 结果表明, 经修饰和热处理后的光催化剂在 450 ~ 800 nm 区间的光吸收增加, 在空气中 773 K 煅烧后的催化剂的吸收限由 480 nm 红移至 520 nm, 而在氢气中于 773 K 煅烧后吸收限则由 480 nm 蓝移至 420 nm. 修饰后催化剂的羟基吸收强度增大, 出现了苯环的特征吸收峰, 这些官能团经热处理后发生了显著变化. 红外光谱 (IR) 结果表明空气热处理导致部分含氧官能团发生了脱离, 羟基吸收增强; 氢气热处理导致 C—O 和 C—O—C 的吸收峰增强, 同时催化剂表面发生碳化. 热重差热分析 (TG-DTA) 与红外结果均证实了这种变化. 产氢活性下降可能归结为表面羟基减少导致的在反应体系中的分散性和光生电荷的分离效率降低; 催化剂表面的含氧官能团占据了催化活性位并且降低了颗粒在水溶液中的分散性.

关键词: Pt/ZnS-CdS/SiO₂; 高分子修饰; 表面官能团; 光催化; 制氢

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

利用太阳能光催化分解水制氢是太阳能转化与储存的有效途径之一^[1-36]. 可见光占太阳能光谱的 43%, 研制高效稳定的可见光催化剂对提高太阳能的转化效率有重要意义. 在已报道的光催化剂中, CdS 带隙 ($E_g = 2.4$ eV) 较窄, ZnS 带隙 ($E_g = 3.7$ eV) 较宽, 但其导带电势较 CdS 更负^[37-39]. 研究表明, CdS 与 ZnS 形成的复合催化剂表现出较单一硫化物催化剂更为优异的性能, Bard 等^[40,41] 将这种现象归结为电荷分离效率的提高. 将硫化物半导体负载于高比面积的载体上, 利用载体与活性组分之间的强相互作用, 减少纳米粒子的团聚, 可进一步增加催化剂的反应活性, 通过调变负载活性组分的组成和结构, 还可以调控复合材料的光、电催化性能. 研究表明, 不同载体承载 CdS-ZnS 复

合催化剂的光催化产氢性能也存在着差异^[40,41].

光催化剂表面羟基对催化反应有显著影响, Kesselman 等^[42] 研究发现, TiO₂ 催化剂的表面羟基在光催化反应中会直接和光生空穴发生反应生成羟基自由基 (OH·), 促进电子-空穴对的分离, 提高催化剂的活性. Okamoto 等^[43] 发现, TiO₂ 的表面羟基可以改变反应物的吸附形态, 影响其在光催化降解苯酚反应中的活性. 徐建等^[44] 研究了表面羟基对 Pd/ZnO 复合材料光催化降解罗丹明 B 性能的影响, 发现表面羟基的存在能够有效地提高其光催化活性. 尽管如此, 对催化剂表面羟基在光催化分解水中的作用仍不完全清楚^[45].

Bard 等^[40,41] 早在 80 年代就提出 ZnS-CdS/SiO₂ 光催化剂具有以 ZnS 为外层, CdS 为内层的表面结

收稿日期: 2012-04-04; 修回日期: 2012-05-10.

基金项目: 2007CB613305, 2009CB22003, 和 2009AA05Z117, 21173242 中科院太阳能行动计划 KGXC2-YW-390-1 和 KGCV2-YW-390-3 资助.

作者简介: 周鹏, 男, 24 岁, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: gxlu@ns.1zb.ac.ce.

构. 我们曾系统地研究了硫源、pH 值和硫化物的担载量对复合型 ZnS-CdS/SiO₂ 光催化剂表面结构及产氢活性的影响^[46]. 为进一步了解催化剂表面物种对催化反应的影响, 我们采用丙烯酸酯和环氧树脂对 Pt/ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂表面进行修饰, 分别将亲水性的 -OH 和芳香性的苯环修饰到催化剂表面, 研究了不同的表面物种对催化剂制氢活性影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 (TEOS)、盐酸、无水乙醇、氨水 (28%)、氯铂酸、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. 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; 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 ($h\nu = 1\,253.6\text{ eV}$) 为激发源, 用 C_{1s} 的结合能 285.0 eV 进行荷电校正. 红外光谱在 Nexus 870 型红外光谱仪 (Nicolet 公司, 美国) 上测定, KBr 压片; 热分析 (TG/DTG/DTA) 在 STA 449C 热分析仪上进行, 升温速率 10°C/min. 紫外可见漫反射光谱采用岛津 UV-3600 测定, 波长范围 200 ~ 800 nm, 以 BaSO₄ 为参比.

1.2 SiO₂ 载体的制备

SiO₂ 参照文献中报道的方法^[47] 合成, 具体步骤如下: 量取无水乙醇溶液 61.75 mL、蒸馏水 24.75 mL 和 28% 的氨水溶液 9 mL, 混合均匀, 在搅拌下迅速将 4.5 mL 的正硅酸乙酯 (TEOS) 加至上述混合溶液中, 在室温下搅拌 8 h, 过滤, 并在 353 K 下烘干, 研磨得实心球状载体 SiO₂.

1.3 ZnS-CdS/SiO₂ 的制备

催化剂参照文献^[46] 方法制备. 分别称取 6.90×10^{-3} mol 的 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 和 Cd(NO₃)₂ · 4H₂O 溶解到 50 mL 蒸馏水中, 然后加入 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, 373 K 下干燥 8 h, 研磨, 得到 ZnS-CdS/SiO₂ 光催化剂.

1.4 Pt/ZnS-CdS/SiO₂ 制备

将 0.5 g 的 ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂分散到 80 mL 的无水乙醇水溶液中, 再加入 0.74 mg/mL 的氯铂酸溶液 6.76 mL (Pt 质量分数为 1%), 超声分散 (200 W, 25 kHz) 得到分散液. 将该分散液转移至 130 mL 带平面窗口的石英反应瓶中, 再超声分散 15 min, 高纯 Ar 气吹扫 40 min, 然后在搅拌下置于 250 W 的高压汞灯下光催化还原 10 h, 产物离心分离, 依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤, 313 K 干燥, 研磨备用.

1.5 Pt/ZnS-CdS/SiO₂ 的表面修饰

将 0.5 g 的 1% Pt/ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂加至 30 mL 的称量瓶中, 量取少量丙酮溶液, 并向溶液中分别加入少量的改性丙烯酸酯胶粘剂或 (和) 环氧树脂, 搅匀, 然后将混合溶液倒入以上含有催化剂的称量瓶中, 超声分散 15 min, 在室温下搅拌 10 h, 将产物在 313 K 干燥, 研磨备用. 将所得样品记为 Pt/Z-C/SiO₂-Poly, 分为四等份, 分别在 573 K 和 773 K 的空气气氛中和氢气气氛中热处理 1 h, 将最后所得的样品标记形式为 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-H. 将未经修饰的催化剂在 773 K 下分别在空气气氛中和氢气气氛中热处理 1 h 以便对照.

1.6 光催化分解水产氢实验

光催化反应在一个约 120 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 玻璃容器中进行. 将 0.33 g 的 CdS-ZnS/SiO₂ 催化剂分散到 80 mL 的 0.1 M Na₂S 水溶液中. 反应前用超声波处理 5 min 分散催化剂, 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 ($\lambda = 380 \sim 780\text{ nm}$) 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 Agilent 6820 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 催化剂的结构分析

图 1 为几种 Pt/Z-C/SiO₂ 复合光催化剂的 XRD 表征结果, 从图中可以看出 Pt/Z-C/SiO₂、Pt/Z-C/SiO₂-Poly、Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-H 和 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-O 这 4 种复合半导体催化剂颗粒的

晶型结构一致. 样品在 2θ 为 26.97° 、 44.77° 和 52.47° 处出现了 3 个较宽的衍射峰, 26.97° 处的衍射峰可归属为立方结构 CdS 的 (111) 晶面和六方结构 ZnS 的 (100) 晶面叠加衍射峰, 而 44.77° 和 52.47° 处的峰则可分别归属于 CdS 和 ZnS 的衍射峰, 这表明 ZnS 和 CdS 在催化剂表面能形成杂化结构, 以较为稳定的状态存在, 这与我们之前报道的实验结果一致^[46], 高分子的修饰并没有改变催化剂的晶型结构. 从图 1 中还可以观察到样品 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-H 和 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-O 在 18.05° 处出现了一个衍射峰, 该衍射峰可归属于六方结构 α -ZnS 的 (102) 晶面, 这种晶型的生成可能是由于样品受到加热煅烧处理的结果, 在空气中升温至 773 K 处理后该结构的衍射峰变得更为尖锐. 图 2 为 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O 和 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-H 的 XRD 谱图, 从图中可以很明显的看出, 与图 1 中的四个样品相比, 这两种样品的晶型结构发生了显著变化, 其中, Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O 的 XRD 谱图出现了典型正交晶相结构 ZnSO₄ (JCPDC, NO. 020274) 的衍射峰、六方结构的 α -ZnS (JCPDC, NO. 010677) 的衍射峰和六方晶型结构 CdS (JCPDC, NO. 411049) 的衍射峰, 而 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-H 的 XRD 谱图中则出现了可归属于固溶体六方结构 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 的衍射峰 (JCPDC, NO. 892943). 未经修饰的催化剂分别在空气中和氢气中于 773 K 下热处理后晶型也发生了同样的变化. 对比六种样品的 XRD 谱图可以发现, 在 573 K 处理 Pt/Z-C/SiO₂-Poly 后, 氧化气氛中和还原气氛处理均未导致催化剂的晶型结果发生明显变化, 而在空气中 773 K 下处理 Pt/Z-C/SiO₂-Poly 复合光催化剂则有正交晶相结构 ZnSO₄、六方晶型的 CdS 和六方结构的 α -ZnS 生成; 在还原气氛下处理 Pt/Z-C/SiO₂-Poly 催化剂有固溶体六方结构的 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 晶型的生成.

我们还利用透射电镜 (TEM) 对 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O 催化剂的形貌和微观结构进行了表征. 图 3 a 为 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O 催化剂的 TEM 照片及电子衍射图. 从图中可以清楚地看到复合半导体催化剂中, 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较好, 为多晶与非晶的杂化结构. 另外, 从图 3 a 中可以看到黑色的斑点散布于催化剂上, 说明 Pt 单质已经还原沉积到了复合半导体颗粒上.

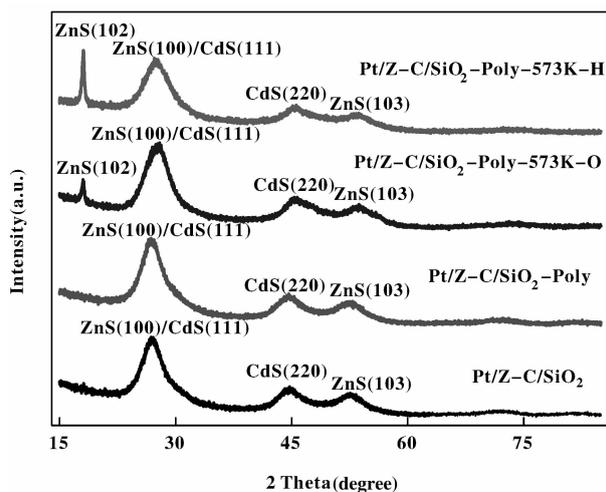


图 1 Pt/Z-C/SiO₂ 复合光催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Pt/Z-C/SiO₂ hybrid photocatalysts

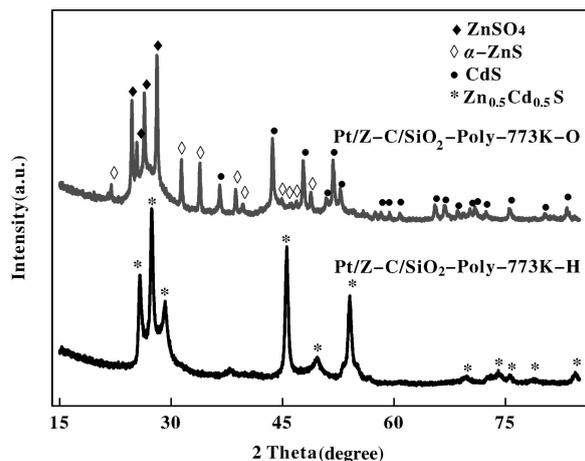


图 2 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773K-O 和 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773K-H 复合光催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773K-O and Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773K-H hybrid photocatalysts

比较图 3 a 和图 3 c 发现, 图 3 c 中的颗粒平均直径大小为 18 nm, 而图 3 a 中的颗粒平均直径大小减小为 6 nm. 高分子的表面修饰明显改善了催化剂颗粒的分散程度, 减轻了团聚. 从 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O 的高分辨透射电镜 (HRTEM, 图 3 b) 照片中可以很明显的观测到 CdS 和 ZnS 的晶格条纹. 其中, 间距为 0.359、0.336、0.245 和 0.316 nm 的条纹分别与立方结构 CdS 的 (100)、(002)、(102) 和 (101) 晶面间距吻合, 而间距为 0.291 和 0.190 nm 的条纹则分别对应于六方结构 α -ZnS 的 (101) 和 (110) 晶面间距, 且形成包覆结构. 这表明, Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O 催化剂与我们之前报道的未

经高分子修饰的催化剂颗粒的形貌结构一致^[46], 活性组分 CdS 和 ZnS 有效地负载在无定型的 SiO₂ 载体上, 形成以 CdS 为核, ZnS 为壳的表面结构. 从图 3 b 中还观察到了正交晶相结构 ZnSO₄ 的晶格条纹, 间距为 0.177 和 0.229 nm 的条纹分别对应

于正交晶相结构 ZnSO₄ 的 (222) 和 (311) 晶面间距. 这表明, 该催化剂表面存在有 ZnSO₄ 颗粒, 与 XRD 表征结果相一致. 另外, 在图 3 a 和 b 中, 都可以看到颗粒的边缘出现了胶状物质, 表明高分子已经修饰到了催化剂的表面上.

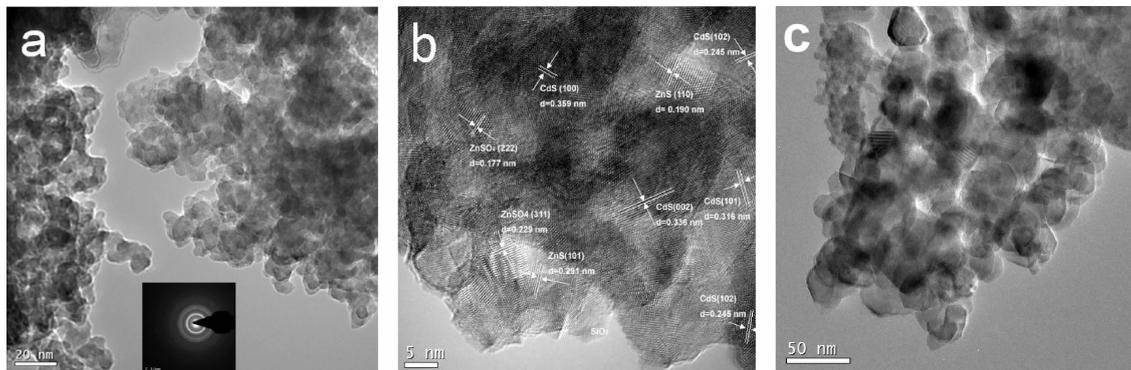


图 3 样品 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773K-O (a, b) 和 Z-C/SiO₂(c) 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images and SAED of Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773K-O (a, b) and Z-C/SiO₂ (c)

我们对样品 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O 做了 XPS 表征, S_{2p} 的 XPS 谱图如图 4 所示, 催化剂中 S_{2p} 的电子结合能为 168.82 eV, 可归属于 ZnSO₄ 中 S_{2p} 的峰. 这与 XRD 和 HRTEM 表征结果一致. 图中没有出现 CdS 中 S_{2p} 的峰, 这可能是因为 CdS 被表面 ZnSO₄ 覆盖所致. 由于 ZnS 的溶解度较 CdS 小, 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^[46]. 当催化剂在空气中热处理后, 最外层的 ZnS 与 O₂ 接触, 发生氧化反应生成了 ZnSO₄, 而内层的 CdS 则由于未与 O₂ 接触而没有发生化学反应.

2.2 催化剂的光响应性能

为了考察这些催化剂的吸光性能, 我们对样品进行了紫外可见漫反射表征. 由图 5 可知, 复合半导体 Pt/Z-C/SiO₂-Poly 光催化剂对 <550 nm 的光均有吸收, 表明硫化物半导体复合材料对紫外-可见光具有较好的吸光性能. 由图 5 a 和 b 可知, 表面进行高分子修饰后的复合半导体材料的吸收限并没有发生变化, 但是在 450 ~ 800 nm 处的光吸收率有所增加, 说明复合半导体表面进行高分子修饰后提高了样品的吸光性能. 由图 5 c 和 d 可以看出, 在空气中煅烧后高分子修饰的复合半导体在可见光范围内的光吸收率都有所增加, 其中 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-O 的吸收限没有发生变化, 而 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O 的吸收限由 480 nm 红移至 520 nm. 从图 5 e 和 f 可以看出, 在氢气中煅烧后高分子修饰的复合半导体在整个波长范围内的光吸收率进一步得到了提高, 样品的吸收限发生了不同程度的蓝移. 其中 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-H 的吸收限只是略微发生蓝移, 而 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-H 吸收限由 480 nm 明显蓝移至 420 nm. 这种吸收限发生的红/蓝移现象很可能是由于高温煅烧后催化剂表面官能团发生了变化所造成的, 李越湘等也提出过半导体催化剂表面官能团与其紫外-可见吸收性能有关^[48]. 为了解释催化剂表面官能团与吸光性能之间的关系, 我们对样品做了红外分析.

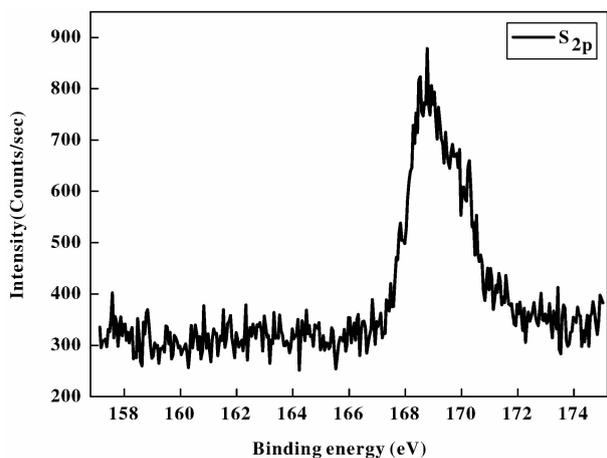


图 4 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773K-O 中 S(2p) 的 XPS 谱图

Fig. 4 S(2p) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra

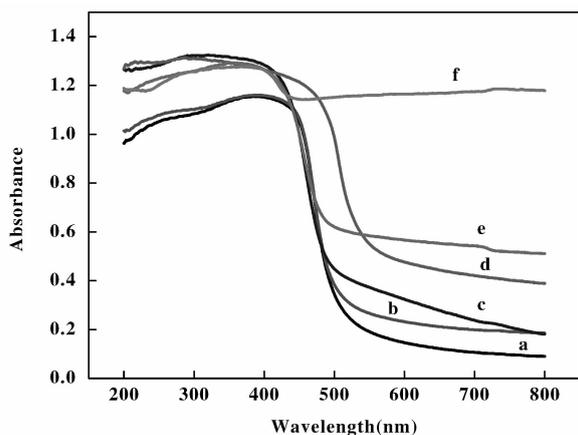


图5 Pt/Z-C/SiO₂-Poly 系复合半导体材料的 UV-Vis DRS 图

Fig. 5 The UV-Vis diffuse reflectance spectra of Pt/Z-C/SiO₂-Poly series catalyst materials

(a) Pt/Z-C/SiO₂; (b) Pt/Z-C/SiO₂-Poly; (c) Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-O; (d) Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O; (e) Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-H; (f) Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-H

2.3 催化剂表面官能团的分析

图6为Pt/Z-C/SiO₂经过高分子表面修饰及在空气和H₂中不同温度煅烧后催化剂的红外光谱图。从图中可以看到Pt/Z-C/SiO₂和Pt/Z-C/SiO₂-Poly在3403 cm⁻¹ (-OH, H₂O)、1622 cm⁻¹ (H₂O/C=C)和1102 cm⁻¹ (C-O)处有着共同的特征吸收峰。样品中对应的-OH吸收峰比CdS中对应的吸收峰(3449 cm⁻¹)向低波数位移,这可能是CdS和ZnS以及CdS和SiO₂之间存在较强的相互作用力所导致的,这与文献[46]中报道的结果一致。Pt/Z-C/SiO₂-Poly在2925 cm⁻¹处出现了一弱的-CH₂伸缩振动峰、在1508 cm⁻¹处出现了微弱的苯环骨架振动峰、在3403 cm⁻¹和1622 cm⁻¹处的吸收峰强度有所增强,这表明表面修饰已将-OH和苯环这两种官能团修饰到Pt/Z-C/SiO₂催化剂表面。相对Pt/Z-C/SiO₂-Poly催化剂,Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-O和Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O催化剂在3416 cm⁻¹处和1626 cm⁻¹处的吸收峰强度都有增强,这可能是由于催化剂吸附了水分子所导致。煅烧温度提高至773 K后,催化剂表面发生了氧化反应,生成了正交晶相结构的ZnSO₄,颗粒表面吸附的水分子减少,因而-OH吸收峰强度有所减弱。对比图5中的结果发现复合半导体催化剂表面羟基量增大使得催化剂的吸光率得到提高,并使吸收限发生了红移,这与文献[48]中报道结果类似。从图6中还可以看出

Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-O和Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O催化剂在1102 cm⁻¹处的C-O伸缩振动峰强度明显减弱,说明在空气中煅烧后,催化剂表面的部分含氧官能团消失。另外Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-O和Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O在2925 cm⁻¹处-CH₂的伸缩振动峰和1508 cm⁻¹处的苯环骨架振动峰强度都明显减弱,这表明在空气中煅烧后,催化剂表面的高聚物已经不同程度地氧化脱离。值得注意的是Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O样品在990 cm⁻¹和910 cm⁻¹处出现了烯烃的碳氢弯曲振动峰,这可能是因为高温下表面高聚物发生了裂解反应,裂解产物依然存留在催化剂表面。这些物种与催化剂表面的羟基官能团形成共轭,提高了光吸收性能,使得催化剂的吸收限发生明显红移(见图5)。从Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-H催化剂的红外光谱图中可以看出,相对于Pt/Z-C/SiO₂-Poly催化剂,该样品在3403 cm⁻¹ (-OH, H₂O)、1622 cm⁻¹ (H₂O/C=C)处的吸收峰强度有所减小,表明表面羟基量有所减小,这同时也导致该样品的吸收限发生蓝移(见图5)。Pt/Z-C/SiO₂-Poly样品在1156 cm⁻¹和1213 cm⁻¹处出现了C-O-C的吸收峰,说明在氢气气氛中煅烧后,表面含氧官能团的量增大。Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-H催化剂的表面官能团很少,该催化剂的吸收限发生明显蓝移,这是因为在氢气中于773 K下煅烧后催化剂表面部分物种发生碳化所致。

为了进一步分析随焙烧温度的升高催化剂表面

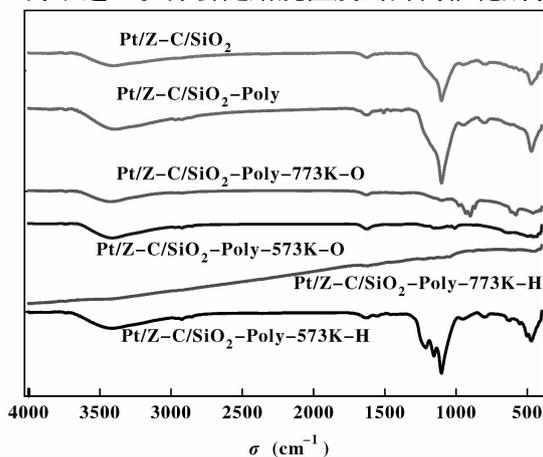


图6 不同温度和气氛下加热处理后Pt/Z-C/SiO₂-Poly的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of Pt/Z-C/SiO₂-Poly composites heated in H₂ and air at different temperature

官能团发生的变化,我们对高分子修饰后的样品进行了热分析.图7给出了Pt/Z-C/SiO₂-Poly在N₂中和空气中的TG/DTG和TG/DTA曲线.从图中可以看出,在空气气氛下,Pt/Z-C/SiO₂-Poly在773 K以下有不断失重的现象发生.TG/DTG曲线按照DTG的失重峰(Td)能够分为两个阶段.第一阶段是从室温升至573 K,可以观察到有10%的质量损失,这是由于催化剂表面的-CO官能团的氧化脱离造成的.通过对比Pt/Z-C/SiO₂-Poly和Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-O样品的红外光谱图也可以发现-CO官能团减少,这一阶段对应的是DTA曲线的放热峰.第二阶段是从573 K至773 K,质量损失约为2%,这是由于样品表面吸附水的脱附造成的.通过比较Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-O和Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O样品的红外光谱图也可以发现后者的-OH吸收峰强度的减小.在这一阶段,可以在DTA曲线上观察到753 K的吸热峰,这和水分子脱附放热过程相

一致.当温度升到773 K以上后,该催化剂出现了增重的现象,这是因为样品在高温下与空气接触,发生了氧化反应,生成了相应的硫酸盐所致.从样品Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O的XRD、TEM和XPS表征结果可以看出,Pt/Z-C/SiO₂-Poly在空气中于773 K下热处理后,表面已经生成了少量的硫酸铈,与热分析结果相一致.在N₂气氛下,Pt/Z-C/SiO₂-Poly在773 K以下也有失重的现象发生,但是TG/DTG曲线按照DTG的失重峰(Td)计只有一个失重过程,从室温升至573 K,只观察到有8%的质量损失,而从573 K升温到773 K的过程中失重现象并不是很明显.比较Pt/Z-C/SiO₂-Poly和Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-H的红外光谱图可以推断出质量的损失是由于表面羟基基团的消除所致.在此过程中,催化剂表面没有发生-CO官能团的氧化脱离,因此在N₂中的质量损失没有在空气处理的样品中的多.

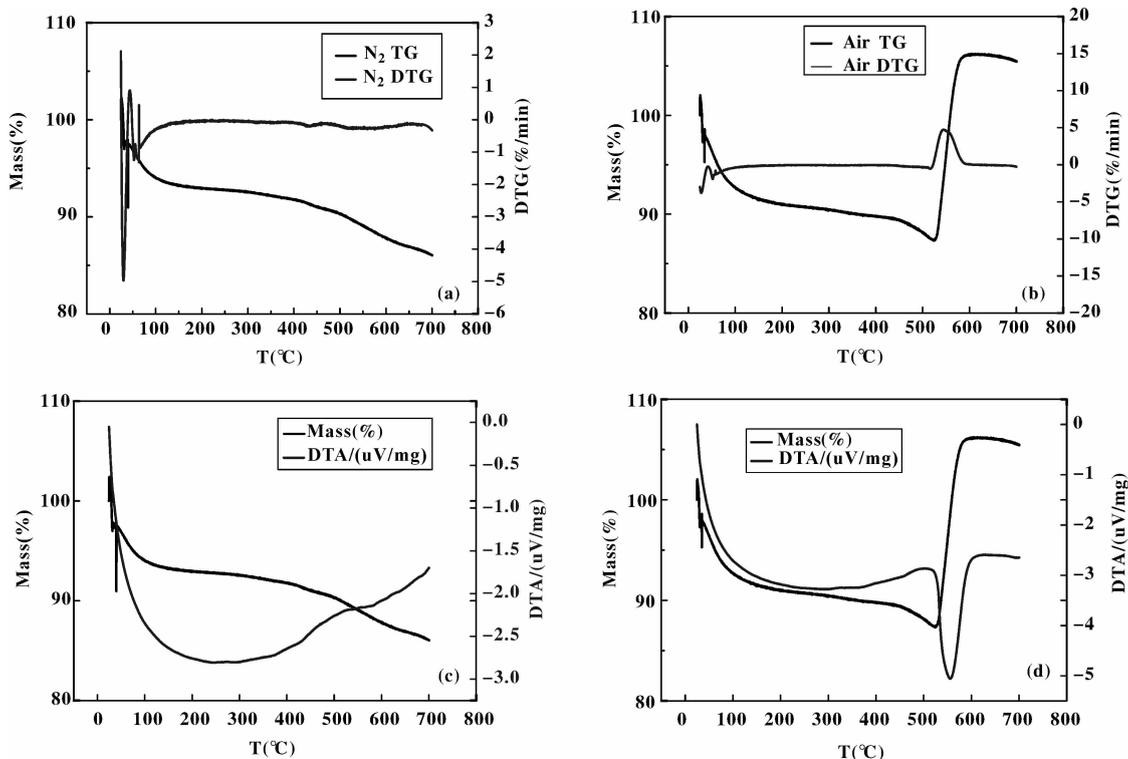


图7 不同气氛下Pt/Z-C/SiO₂-Poly的热分析谱图

Fig.7 The analysis curves of Pt/Z-C/SiO₂-Poly composites

(a) TG/DTG N₂ (b) TG/DTG air (c) TG/DTA N₂ (d) TG/DTA air

2.4 催化剂的光催化产氢性能

图8给出了不同温度和气氛下加热处理的Pt/Z-C/SiO₂-Poly可见光催化产氢活性曲线.从图中可

以看出,Pt/Z-C/SiO₂的产氢活性为最高,达到了0.237 mL/h,比起在SiO₂上负载相同含量硫化物的Z-C/SiO₂催化剂(0.0384 mL/h)^[46],产氢速率增大

了6倍. 少量 Pt(1%) 的担载即能明显提高 Z-C/SiO₂ 催化剂的光催化活性, 这是因为负载的贵金属铂不仅降低了放氢过电位, 并且作为一种电子俘获阱, 有效地阻止了半导体上光生电子空穴对的再结合, 提高了光催化效率^[49]. 当 Pt/Z-C/SiO₂ 表面经过高分子修饰后, 产氢活性有所下降至 0.16 mL/h. 尽管高分子的修饰能够提高半导体颗粒的吸光性能, 但同时也会覆盖催化剂部分表面, 占据了产氢活性位, 导致产氢活性的下降. 修饰后的催化剂在空气气氛中分别于 573 K 和 773 K 下煅烧后, 产氢活性进一步下降至 0.046 mL/h 和 0.0254 mL/h. 作为对照, 未经表面修饰的催化剂在 773 K 的空气气氛中热处理后产氢速率为 0.213 mL/h, 略低于没有经过表面修饰和热处理催化剂的活性, 这说明在空气中热处理引起晶型的改变和表面少量 ZnSO₄ 的生成只能略微降低催化剂的产氢活性, 而经煅烧后催化剂活性的改变主要是由于表面官能团的调变而引起的. 在反应的前 4 h, Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-O 的产氢速率略低于 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O, 这可以归结为于热处理在 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O 颗粒表面生成的共轭结构使得催化剂能够更好的响应可见光, 紫外可见漫反射 (UV-Vis DRS) 数据证明了这一点. 但是, 随着反应的进行, Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-O 的催化活性逐渐高于 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-773 K-O. 这可能是因为 Pt/Z-C/SiO₂-Poly-573 K-O 的表面含有更多的羟基官能团, 使得催化剂在水溶液中更好地分散, 并且表面羟基可以提供一个极性的环境, 有利于电子和空穴的分离, 从而提高其产氢活性. 在光催化反应中, 表面羟基可以作为活性中心而改变反应物的吸附形态并影响反应物分子的催化反应^[43,50], 这方面也有了相关的报道. 将 Pt/Z-C/SiO₂-Poly 在氢气气氛下于 573 K 下煅烧后, 催化剂的产氢速率进一步减小, 为 0.001 mL/h. 这可能是因为 Pt/Z-C/SiO₂-Poly 在氢气气氛中煅烧后, 表面含氧官能团增多, 从而影响到半导体在水溶液中的分散性, 降低光催化产氢性能. 含氧官能团的脱离, 使得硫化物在水溶液中更好的分散, 有利于提高催化剂的活性, 这在文献^[51]中也有所报道. 而在氢气气氛下继续升高温度煅烧至 773 K, 该催化剂在可见光照射下已经不能分解水产氢. 这说明 ZnS-CdS/SiO₂ 光催化剂的产氢活性与这种以 ZnS 为外层, CdS 为内层的复合半导体表面结构是分不开的^[46], 固溶体结构的 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 不利于光

催化分解水产氢反应. 未经表面修饰的 Pt/Z-C/SiO₂ 催化剂在 773 K 的氢气气氛中热处理后也没有催化活性, 也证明了以上结论.

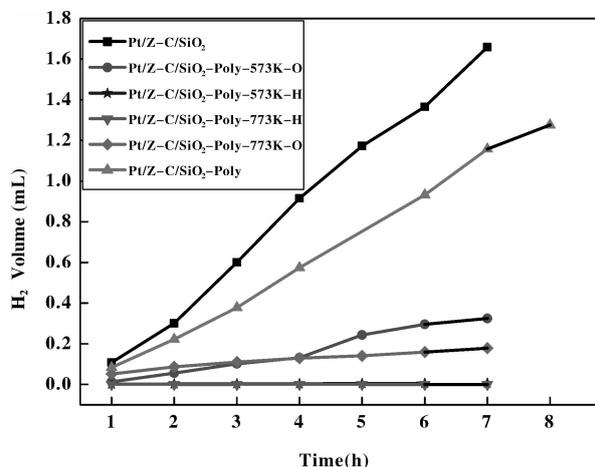


图8 不同温度和气氛下加热处理 Pt/Z-C/SiO₂-Poly 的可见光催化产氢活性曲线

Fig. 8 Photocatalytic activities for hydrogen evolution over Pt/Z-C/SiO₂-Poly composites heated in H₂ and air at different temperature

3 结 论

将高分子修饰 Pt/CdS-ZnS/SiO₂ 光催化剂, 并且通过在不同的气氛下煅烧对催化剂表面官能团进行了调变. 高分子的修饰尽管能提高半导体颗粒的吸光性能, 但是会覆盖催化剂部分表面, 占据部分产氢活性位, 因而导致产氢活性的下降. 表面官能团能够影响催化剂在水溶液中的分散性和光生电荷的分离效率而对催化剂的光催化产氢性能产生影响. 其中, 催化剂表面的羟基官能团能使催化剂在水溶液更好的分散, 并且提供极性环境、促进电子空穴的分离, 从而促进光催化产氢反应的进行; 催化剂表面含氧官能团则会抑制催化剂在水溶液中的分散, 占据产氢活性位, 从而抑制光催化分解水产氢反应.

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**: 37-38
- [2] Zhang Ai-ping (张爱平), Zhang Jin-zhi (张进治). Study on synthesis and photocatalytic activity of Cu, Ag, Au doped BiVO₄ photocatalysts (Cu, Ag, Au 掺杂

- BiVO₄可见光催化剂的制备及其性能研究[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2010, **24**(1): 51–56
- [3] Guo Wei(郭蔚), Gong Ye(龚叶), Hu Jiang-man(胡江曼), *et al.* Microwave assisted preparation of TiO₂/PS composite material in ionic liquids and study on its photo-catalytic activity (微波助离子液体中 TiO₂/聚苯乙烯复合材料的制备与光催化性能研究)[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2010, **24**(1): 57–63
- [4] Shi Wen-jing(史文晶), Huang Xin(黄欣), Shi Jian-wei(施建伟), *et al.* Photodegradation of acetaldehyde on TiO₂/Mn-ZSM-5 composite catalyst assisted by ozone (TiO₂/Mn-ZSM-5 复合催化剂的光催化-臭氧耦合降解乙醛)[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2010, **24**(1): 64–70
- [5] Linsebigler A L, Lu Q L, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 735–758
- [6] Liu Xing(刘兴), Li Yue-xiang(李越湘). Studies on high efficient and stable reaction system for photocatalytic hydrogen evolution with multilayer-Eosin Y-sensitized TiO₂ via Al³⁺ coupling (高效稳定的 Al³⁺ 偶联多层 Eosin Y 敏化 TiO₂ 光催化制氢体系研究)[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2010, **24**(1): 71–76
- [7] Wu Yu-qi(吴玉琪), Jin Zhi-liang(靳治良), Li Yue-xiang(李越湘), *et al.* Recent development of semiconductor photocatalysts for hydrogen generation(半导体光催化剂制氢研究新进展)[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2010, **24**(2): 171–194
- [8] Wei Cui(魏翠), Ding Tian-ying(丁天英), Chen Bing-bing(陈冰冰), *et al.* Behavior of different silver species in the photocatalytic decomposition of NO over Ag/H-ZSM-5 catalyst (银在光催化分解 NO 反应中的光催化行为研究)[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2010, **24**(3): 268–273
- [9] Fang Shu-mei(方舒玫), Ou Yan(欧延), Lin Jing-dong(林敬东). Preparation of Cu/Sr₃Ti₂O₇ and its photocatalytic activity of water-splitting for hydrogen evolution(Cu/Sr₃Ti₂O₇ 的制备及其光催化分解水制氢活性)[J]. *Acta Phys. -Chim. Sin.* (物理化学学报), 2007, **23**(4): 601–604
- [10] Wang Xi-tao(王希涛), Zhong Shun-he(钟顺和), Qin Chun-hong(秦春红), *et al.* Preparation and structure study of supported composite sulfide ZnS-CdS/SiO₂ (ZnS-CdS/SiO₂ 复合效应对光吸收及光催化性能的影响)[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2010, **24**(4): 358–362
- [11] Tang Yu-chao(唐玉朝), Huang Xian-huai(黄显怀), Li Wei-hua(李卫华). Studies on the structures and light absorbance of nitrogen-doped titanium dioxides photocatalyst (N 掺杂 TiO₂ 光催化剂的微结构与吸光特性研究)[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2010, **24**(4): 363–371
- [12] Zhao Feng-wei(赵凤伟), Song Han(宋寒), Shang Jing(尚静), *et al.* The photocurrent and visible-light photocatalytic properties of CuPcTs sensitized TiO₂ film (TiO₂-CuPcTs 敏化薄膜光电流及可见光光催化性能)[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2010, **24**(4): 372–377
- [13] Wu Yu-qi(吴玉琪), Lv Gong-xuan(吕功焯), Li Shu-ben(李树本). Fabrication of NiO photocatalytic active center over TiO₂ and photocatalytic properties for H₂ production(TiO₂ 表面 NiO 光催化活性中心的构建及其光催化析氢性能研究)[J]. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2010, **26**(3): 476–482
- [14] Li Jin-lian(李金莲), Li Jin-huan(李金环). Preparation of the mesoporous TiO₂ with H₃PW₁₂O₄₀ and photocatalytic reactivity (H₃PW₁₂O₄₀ 掺杂 TiO₂ 介孔材料的制备及光催化性能)[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2010, **24**(5): 469–473
- [15] Wang Qing(汪青), Shang Jing(尚静), Zhao Feng-wei(赵凤伟), *et al.* Visible-light photocatalytic degradation of Rhodamine B over MWCNTs-TiO₂ composite device (多壁碳纳米管负载 TiO₂ 复合器件可见光光催化降解 RhB)[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2010, **24**(6): 537–541
- [16] Zhang Gui-qin(张桂琴), Bi Xian-jun(毕先钧). Microwave assisted preparation of Fe-doped nano-particle TiO₂ in ionic liquid and its photo-catalytic activity (离子液体介质中微波辅助制备铁掺杂纳米 TiO₂ 及光催化活性)[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2010, **24**(6): 542–548
- [17] Li Yue-xiang(李越湘), Xie Yan-zhao(谢艳招), Peng Shao-qin(彭邵琴), *et al.* Photocatalytic hydrogen generation using glucose and sucrose as electron donors over Pt/TiO₂ (以葡萄糖和蔗糖为电子给体在 Pt/TiO₂ 上光催化制氢)[J]. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2007, **28**(1): 156–158
- [18] Ma Zhan-ying(马占营), Yao Bing-hua(姚秉华), Liu Min(柳敏), *et al.* Synthesis of hollow BiVO₄ nanospheres with monoclinic scheelite structure and their photocatalytic property (单斜晶型钒酸铋空心纳米球的制备及其光催化性能)[J]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子

- 催化), 2010, **24**(6): 549–555
- [19] Zhang Xiao-jie(张晓杰), Li Shu-ben(李树本), Lv Gong-xuan(吕功煊). Photocatalytic hydrogen generation via dye sensitization(染料敏化光催化还原水制氢)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2010, **24**(6): 569–578
- [20] Yu Xiao-lin(于晓琳), Chen Wei(陈威), Li Cao-long(李曹龙), *et al.* Photocatalytic water splitting on Bi_{0.5}VO₄ solid solution oxide prepared by hydrothermal pretreatment(水热预处理合成 Bi_{0.5}VO₄ 及其光解水性能研究)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(1): 78–83
- [21] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(1): 69–96
- [22] Hong Yi-juan(洪益娟), Zhang Qin-hui(张钦辉), Yu Jian-guo(于建国). Study of photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O vapor on CuO_x/TiO₂(CuO_x/TiO₂光催化水蒸气还原 CO₂反应研究)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(1): 84–89
- [23] Peng Shao-qin(彭绍琴), Zhang Qing-zhu(张庆祝), Li Yue-xiang(李越湘). Preparation of Sm₂Ti₂S₂O₅ by coprecipitation-gas solid reaction method and its performance for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation(共沉淀-气固法合成 Sm₂Ti₂S₂O₅ 催化剂及可见光制氢性能)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(2): 147–151
- [24] Zhang Zhi-hong(张志红), Zhao Xiu-feng(赵秀峰), Zhang Li-zhong(张立忠). Preparation and photocatalytic performance of (Phen)₂.5HPW/WO₃ composite hollow microspheres((Phen)₂.5HPW/WO₃ 复合空心微球的制备及光催化性能)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(2): 152–156
- [25] Min Shi-xiong(敏世雄), Lv Gong-xuan(吕功煊). The research progress of new 2-D carbon grapheme for photocatalytic hydrogen production(新型二维碳材料-石墨烯在光催化分解水制氢中的研究进展)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(2): 166–179
- [26] Kudo, A. Photocatalyst materials for water splitting[J]. *Catal. Surv. Asia.*, 2003, **7**(1): 31–38
- [27] Yin Bo(因博), Liu Xiao-jun(刘小军), Wang Ji-tong(王际童). Study on preparation of TiO₂/PSAC composite photocatalyst and degradation of methyl orange(沥青基球状活性炭负载 TiO₂ 制备光催化剂及降解甲基橙的研究)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(3): 254–261
- [28] Li Feng(李峰), Jiang Wen-qiang(蒋文强), Liu Hui(刘慧), *et al.* Study of GM(1, 1) model on kinetics of aniline photodegradation reaction by TiO₂(基于 GM(1, 1) 的 TiO₂ 光催化降解苯胺的动力学研究)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(4): 336–340
- [29] Niu Jin-fen(钮金芬), Yao Bing-hua(姚秉华), Liu Ting-ting(刘婷婷). Preparation and photocatalytic activity study of meso-tetrakis(4-hydroxyphenyl) porphyrin(MTHPP)/TiO₂ composites(四羟基苯基金属卟啉(MTHPP)/TiO₂ 的合成及其光催化活性的研究)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(5): 435–441
- [30] Wu Yu-qi(吴玉琪), Lv Gong-xuan(吕功煊), Li Shu-ben(李树本). The preparation, optimization and photocatalytic properties of CoO_x-modified TiO₂ photocatalysts for hydrogen generation from photocatalytic water splitting(CoO_x 改性 TiO₂ 光催化剂的制备、优化及其光催化分解水析氢性能研究)[J]. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2005, **21**(3): 309–314
- [31] Liu Shao-you(刘少友), Tang Wen-hua(唐文华), Fen Qing-ge(冯庆革), *et al.* Correlation of microstructure and visible light catalytic property in Al-doped titanium dioxide power materials(Al-TiO₂ 粉体材料的微结构与可见光催化性能的关联)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(5): 442–448
- [32] Song Hai-nan(宋海南), Li Guo-xi(李国喜), Zhou Jian-qing(周建庆), *et al.* Preparation of Fe₃O₄/TiO₂ magnetic catalyst and application in swage treatment(Fe₃O₄/TiO₂ 磁性催化剂的制备及在污水处理中的应用)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(6): 557–562
- [33] Zhang Chuan-zhao(张传照), Chen Wei(陈威), Li Cao-long(李曹龙), *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt(Cu)-CdS/titanate nanotube(Pt(Cu)-CdS/钛酸纳米管光催化转化 CO₂ 和 H₂O 的研究)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(6): 563–568
- [34] Fang Yi-wen(方奕文), Yu Lin(余林), Ye Fei(叶飞), *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic performance of Ag-modified TiO₂ catalysts for the degradation of gas-phase toluene(Ag 改性 TiO₂ 催化剂的制备、表征及其甲苯气相光催化降解性能)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(6): 569–573
- [35] Fu Ning(付宁), Lv Gong-xuan(吕功煊). Photosensitization of heteropoly blue for TiO₂ under visible light irradiation(杂多蓝在可见光照射下对 TiO₂ 的光敏作用

- 研究)[J]. *Acta Chim. Sinica.* (化学学报), 2007, **65** (14): 1 325 - 1 332
- [36] Han Shi-tong (韩世同), Xi Hai-ling (习海玲), Shi Rui-xue (史瑞雪). Prospect and progress in the semiconductor photocatalysis (半导体光催化研究进展与展望)[J]. *Chinese J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**(5): 339 - 349
- [37] Reber J, Meier F K. Photochemical production of hydrogen with zinc-sulfide suspensions[J]. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(24): 5 903 - 5 913
- [38] Deng Zhan-qiang (邓战强), Qi Jun-jie (齐俊杰), Zhang Yue (张跃). Synthesis, structure and growth mechanism of ZnS nanowires with high aspect ratio (大长径比 ZnS 纳米线的制备、结构和生长机理)[J]. *Acta Phys. -Chim. Sin.* (物理化学学报), 2008, **24**(2): 193 - 196
- [39] Tsuji I, Kato H, Kudo A. Visible-light-induced H₂ evolution from an aqueous solution containing sulfide and sulfite over a ZnS-CuInS₂-AgInS₂ solid-solution photocatalyst[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**(23): 3 565 - 3 568
- [40] Kakuta N, Park K H, Finlayson M F, *et al.* Photoassisted hydrogen production using visible light and coprecipitated ZnS-CdS without a noble metal [J]. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**(5): 732 - 734
- [41] Ueno A, Kakuta N, Park K H, *et al.* Silica-supported ZnS · CdS mixed semiconductor catalysts for photogeneration of hydrogen [J]. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89** (18): 3 828 - 3 833
- [42] Kesselman J M, Weres O, Lewis N S, *et al.* Electrochemical production of hydroxyl radical at polycrystalline Nb-doped TiO₂ electrodes and estimation of the partitioning between hydroxyl radical and direct Hole oxidation pathways[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**(14): 2 637 - 2 643
- [43] Okamoto K, Yamamoto Y, Tanaka H, *et al.* Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, **58**(7): 2 015 - 2 022
- [44] Xu Jian (徐建), Zhu Li-na (朱丽娜), Wu Li-min (吴立敏), *et al.* Effect of surface hydroxyl on the photodegradation efficiency of Pd/ZnO composites (表面羟基对 Pd/ZnO 复合材料光催化性能的影响)[J]. *J. East. China. Univ. Sci. Technol.* (华东理工大学学报), 2010, **36**(3): 372 - 377
- [45] Lin Hua-xiang (林华香), Wang Xu-xu (王绪绪), Fu Xian-zhi (付贤智). Properties and distribution of the surface hydroxyl groups of TiO₂ (TiO₂ 表面羟基及其性质)[J]. *Prog. Chem.* (化学进展), 2007, **19**(5): 665 - 670
- [46] Zhou Peng (周鹏), Lv Gong-xuan (吕功煊). The surface structure and properties of visible light driven ZnS-CdS/SiO₂ photocatalysts for hydrogen generation (可见光还原水制氢 ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂表面结构与性能的研究)[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25**(4): 328 - 335
- [47] Zhang T R, Zhang Q, Ge J P, *et al.* A self-templated route to hollow silica microspheres[J]. *J. Phys. Chem.*, 2009, **113**(8): 3 168 - 3 175
- [48] Li Y X, L, Ma G F, Peng S Q, *et al.* Photocatalytic H₂ evolution over basic zincoxysulfide (ZnS (1-x-0.5y) O (x) (OH) (y)) under visible light irradiation[J]. *Appl. Catal. A*, 2009, **363**(1-2): 180 - 187
- [49] Du Juan (杜鹃), Li Yue-xiang (李越湘), Peng Shao-qin (彭绍琴), *et al.* Preparation of nanocrystalline CdS by hydrothermal or solvent thermal process and its photocatalytic performance (用水热、溶剂热方法制备纳米 CdS 粒子及其光催化性能)[J]. *J. Funct. Mater.* (功能材料), 2005, **36**(10): 1 603 - 1 606
- [50] Augugliaro V, Palmisano L, Soalfani A, *et al.* Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium-dioxide dispersions [J]. *Toxicol. Environ. Chem.*, 1988, **16** (2): 89 - 109
- [51] Li Q, Guo B D, Yu J G, *et al.* Highly efficient visible-light driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(28): 10 878 - 10 884

Studies on Photocatalytic Hydrogen Production Relating to the Surface Functional Groups' Modulation of Polymer-modified Pt/ZnS-CdS/SiO₂

ZHOU Peng^{1,2}, ZHAO Cheng-jian³, DONG Wen-ping³, LV Gong-xuan¹

- (1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*
2. *The College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;*
3. *Institute of Space Medico-Engineering of China, Beijing 100094, China*)

Abstract: The hydrophilic -OH group and aromatic benzene ring were modified to the surface of Pt/ZnS-CdS/SiO₂ photocatalyst using acrylate and epoxy resin. Then the particles were calcined in the atmosphere and in the hydrogen at different temperatures. The photocatalytic hydrogen-producing activities of the obtained photocatalysts were investigated. The results showed that modification and heat treatment resulted in activity decrease by different degrees. The XRD results showed that the characteristic peaks of ZnS and CdS were not changed after modification, but the change from cubic-type CdS and hexagonal-type ZnS into hexagonal-type CdS and α -ZnS after heat treatment in the air were observed. In addition, the hexagonal structure solid solution Zn_{0.5}Cd_{0.5}S was formed during hydrogen treatment. The heat treatment of unmodified catalysts both in the air and in the hydrogen led to the same phase transformation. HRTEM results showed that the catalyst's average diameter reduced from 18 nm to 6 nm after surface modification, while the structure of a CdS core and ZnS shell in photocatalyst was remained. UV-Vis DRS results showed that the light absorption of the photocatalysts were enhanced after modification and heat treatment in the range of 450 to 800 nm. The absorption edge of the catalyst red shifted from 480 nm to 520 nm after heat treatment at 773 K in the air, while it blue shifted from 480 nm to 420 nm after treatment in the hydrogen. The hydroxyl absorption was enhanced after modification, and the characteristic absorption of benzene ring appeared. IR results showed that these functional groups had significant changed after heat treatment. Some hydroxyl absorption was enhanced when the catalyst was underwent heat treatment in the air, while the absorption of C - O and C - O - C were enhanced in the hydrogen. These changes were also confirmed by TG-DTA results. The decrease of hydrogen-producing activity may be attributed to the decrease of catalyst's dispersion and the decrease of separation efficiency of photogenerated charges, both of which were caused by the reduce of the surface hydroxyl groups.

Key words: Pt/ZnS-CdS/SiO₂; polymer-modification; surface functional groups; photocatalytic; hydrogen generation