

文章编号: 1001-3555(2021)02-0141-10

不同形貌 ZnS 基纳米复合材料的制备及光催化性能

王春艳¹, 武文慧², 史晓敏³, 赵莹莹¹, 王倩倩^{1*}

(1. 山西医科大学 汾阳学院, 山西 汾阳 032200; 2. 中国科学院 成都有机化学研究所, 四川 成都 610041;

3. 山西师范大学, 山西 临汾 041004)

摘要: 采用常规溶剂热合成方法, 分别以正丁胺($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), 己二胺($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$)和二乙烯三胺($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) 3 种有机胺为模板合成了 3 种 ZnS 基纳米复合物: (a) $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$; (b) $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$; (c) $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$. 用 TEM、XRD、UV-Vis 分别对其形貌、结构、光学性质进行表征, 并通过光催化无水乙醇产氢反应研究了 3 种复合物的光催化性能. 结果表明: 3 种复合物均由无机 ZnS 与有机胺模板通过配位键相结合而形成, 在 3 种不同形貌的复合物中, 具有一维纳米网状结构的 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 粒径最小、结晶度最大、结构分散度最高, 比表面积最大, 在紫外光区吸光能力最强, 光能利用率最高, 而表现出最强的光催化产氢能力, 产氢速率为 $5884.3 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; 具有二维纳米片状结构的 $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ 、 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 产氢速率分别为 4572.0、4619.5 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. 这些结果证实了有机无机复合材料 $\text{ZnS} \cdot (\text{L})_x$ 由于兼具 ZnS 与有机胺的多重性质而表现出优异的光催化产氢性能, 为今后开发高效的光催化产氢材料提供了一定的基础经验.

关键词: ZnS; 半导体; 纳米复合材料; 光催化产氢; 无水乙醇

中图分类号: O643

文献标识码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.02.005

纳米材料是指三维空间尺度至少有一维处于纳米量级的新一代材料, 纳米材料所具有的突出的表面效应、量子尺寸效应、体积效应、宏观量子隧道效应、结构多样可变等多种优异效应使其得到了广泛的研究并成为当今新材料研究领域中最富有活力的研究对象^[1-3], 其在半导体芯片、癌症诊断、光学新材料和生物分子追踪等领域都取得了飞速迅猛的发展^[4-5]. 在光学新材料领域, 半导体材料纳米化, 不仅能改变其吸收波长与荧光发射光谱, 还能产生光学非线性响应、增强氧化还原能力, 使其拥有更优异的光电催化活性^[6].

毋庸置疑, 如果一种半导体催化剂同时具备以下特点: 1. 较大的光谱响应范围(例如紫外区扩展到可见光区); 2. 光生空穴-电子对分离迁移速率很好, 并有效地转移到目标反应活性位点; 3. 种类丰富、结构灵活, 表面电子结构具备可调节性; 4. 大量高效的催化活性位点; 5. 稳定性高、生产成本低廉等, 它会被当做一种理想的光催化剂而应用广泛^[7]. 大多数的单一组分半导体(无机半导体如 TiO_2 、多酸盐、硫化物、氮化物与磷化物催化剂等^[8-11]、有

机共轭聚合物如 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[12]) 很难同时满足这些严苛的要求, 因此人们通过元素直接反应、离子交换反应、微乳液法、溶剂热法等多种方法^[13-15]设计合成了大量的新型半导体纳米材料来构建高效、稳健的光催化剂. 主要包括合成半导体固溶体^[16]、离子掺杂^[17]和半导体复合^[18]、助催化剂协同作用等, 其中通过半导体复合的方法来改善材料的粒径、形貌、结构、光谱性质以提高其光催化活性的研究层出不穷, 半导体纳米复合材料是通过半导体与合适的其他组分复合得到的, 因而它在具备两组分各自的性质同时还兼具两者通过化学键形成的新的复合物自身的优异的理化性质, 例如更丰富的半导体复合物种类、更加灵活可控的形貌与结构、价带电势更正导带电势更负的宽带隙、具有更高的载流子分离效率以及更多的催化活性位点等^[19-22].

半导体光催化产氢技术是近年来兴起的一种解决环境污染、燃料资源匮乏的有效手段, 是半导体材料研究的前沿与热点^[23-24]. 目前用于光催化制氢的半导体复合材料中与半导体进行复合的组分主要包括: ① 半导体^[25-26]: 田宇等^[27]通过微波辅助

收稿日期: 2020-07-30; 修回日期: 2020-12-07.

作者简介: 王春艳(1963-), 女, 学士, 副教授, 从事半导体纳米材料、基础有机化学等方面的研究. E-mail: Wangchy666@163.com (WANG Chun-Yan(1963-), female, Master, Associate Professor, Mainly engaged in semiconductor nano materials and basic organic chemistry research. E-mail: Wangchy666@163.com).

* 通讯联系人, E-mail: 1033590038@qq.com.

水热两步法制备的花球状异质结构复合材料 $\text{ZnS}/\text{ZnO}/\text{ZnWO}_4$ 具有优异的产氢能力, 其光催化制氢速率为 $376.9 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; ② 碳材料(如碳量子点、富勒烯、碳纳米管、石墨烯等)^[28-30]: Chang 等^[31]通过气相沉积法制备的 FG (Flower-like graphene)-ZnS 纳米材料光催化产氢速率为 $11\ 600 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, Zhang 等^[32]用共沉淀水热还原法制备的 $\text{RGO-Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$ 纳米复合材料光催化产氢速率为 $1824 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; ③ 导电聚合物(例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等)^[33-35]: Wang 等^[36]通过两步溶剂热法制备的 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米材料光催化产氢速率为 $9285.7 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; ④ 金属纳米结构(包括等离子共振金属等)^[37-38].

此外, 基于 II-VI 半导体的一类新型有机无机纳米复合材料 $\text{MQ}-(\text{L})_x$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{Q}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{L}=\text{有机胺}$: 甲胺、乙二胺、正丁胺、己二胺、二乙烯三胺等; $x=1$ 或 0.5) 成功吸引了研究者的注意力^[39-41], 其无机组分具备优良的电磁性能、光学性能、硬度和热稳定性, 有机组分种类多样、结构灵活可控、易加工, 两组分结合产生的有机无机复合材料兼具二者优异的理化性质. 以 ZnS 基有机胺纳米复合材料为例: 首先, 这些杂化体以无机半导体 ZnS 原子层作为骨架, 有机胺通过 N 原子与 ZnS 原子层的特定面以配位键相连而插入 ZnS 的夹层中, 起到连接和导向的作用, 从而形成具有独特且完美的周期性晶体结构的复合体 $\text{ZnS}-(\text{L})_x$, 表现出很强的量子限域效应. 其次, 可无限延伸的无机组分 ZnS 原子层具有有效的电子-空穴传导途径, 从而使得这类杂化体有了更高的传导效率. 最后, 尤为重要是可以改变无机物的晶体结构、维度以及作为配体的有机胺种类来调控杂化体的电磁性和光学特性等^[42-44]. 以上杂化体的特性都是任意单一组分很难具备的, 因而 $\text{MQ}-(\text{L})_x$ 杂化体可作为一种潜在的新型半导体光催化纳米复合材料.

由于该类纳米复合材料热稳定性较差, 已报道的研究结果并不丰富, 其中报道较多的是其作为制备各种高催化效率的单一无机半导体的前体(如以 $\text{ZnS}-(\text{en})_{0.5}$ 为前体在高温下制备各种形貌尺寸结构的 ZnS)^[45-46], 而运用各种方法制备多个不同形貌、结构的该类复合材料的报道却是寥寥无几, 对于其结构、性能的表征尤其是光催化活性的研究更是屈指可数^[47]. 鉴于此, 运用简单的合成方法, 以不同的有机胺源、硫源、无机锌源为原料, 制备多

种不同形貌、结构的该类有机无机复合材料并对其结构性能进行一定的研究, 对于该类材料相关资料信息的丰富完善具有重要的意义, 并为具有高效催化效率的半导体光催化纳米材料的可控合成提供一定的参考价值. 运用溶剂热法合成了 3 种不同形貌的 ZnS 基有机无机纳米复合材料, 用 TEM、XRD、UV-Vis 对其形貌、结构、光学性质进行了表征, 并通过 3 种纳米复合催化剂的助催化剂光催化无水乙醇制氢的反应来评价其光催化性能.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司); 硫脲(AR, 天津市天大化学试剂厂); 正丁胺(AR, 天大化学试剂厂); 二乙烯三胺(AR, 天大化学试剂厂); 己二胺(AR, 天大化学试剂厂); 无水乙醇(AR, 国药集团); 2% 氯铂酸(AR, 上海吉至生化科技有限公司). 实验所需的其它试剂均为分析纯.

透射电子显微镜(日本, JEOL, JEM-2010); X 射线粉末衍射仪(德国, Bruker, AXS D8-Advance); 紫外-可见漫反射分光光度计(美国, SHIMADZU, UV-3600); 300 W 汞灯(北京中科环试仪器有限公司); 光反应器(北京中教金源科技有限公司); 气相色谱仪(北京北分瑞利分析仪器有限公司, SP-2100).

1.2 ZnS 基纳米复合催化剂的制备和表征

1.2.1 不同形貌 ZnS 基纳米复合催化剂的制备 称取 $6.15 \text{ g Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 58.5 mL ^[48] 正丁胺($n\text{-BA}$)中配制溶液 A_1 , 称取 4.26 g 硫脲溶于 30 mL 蒸馏水配制溶液 B; 将 A_1 加入 B 中充分反应, 然后将其溶液转移至圆底烧瓶中, 回流 13 h 后进行抽滤(用蒸馏水洗涤 4 次, 最后一次用乙醇洗涤), 抽滤结束后将滤饼置于烧杯烘干 6 h ; 烘干后用研磨泵研磨成粉末并保存至离心管中, 制得 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 催化剂.

称取等量的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 82.03 mL 己二胺(HMD)中配制溶液 A_2 . 等量的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 64.5 mL 二乙烯三胺(DETA)中配制溶液 A_3 . 之后重复上述步骤分别加入溶液 B 回流, 烘干, 研磨保存至离心管, 分别制得 $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ 和 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 催化剂.

1.2.2 TEM、XRD、UV-Vis 表征 TEM 表征: 催化剂的形貌、尺寸等采用 JEM-2100F 透射电子显微镜表征, 加速电压为 200 kV. 所有的样品在分析前均按下述方法处理: 取少量样品放入无水乙醇中, 经超声波分散约 5 min 后滴在镀有碳膜的铜网上, 待测.

XRD 表征: 催化剂的晶相结构用 Bruker, AXS D8-Advance X-ray diffraction (XRD) 仪测定, 扫描范围 $2\theta = 3^\circ \sim 70^\circ$, Cu 靶 $K\alpha$ 射线源, $\lambda = 0.15406$ nm, 工作电压为 40 kV. 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$, 步长为 0.02° .

UV-vis 表征: 催化剂的紫外-吸收光谱分析在 Shimadzu UV-3600 型分光光度计上进行, 扫描范围为 200~800 nm.

1.3 光催化无水乙醇产氢过程

3 种催化剂光催化产氢性能的测试所采用的光反应装置是北京中教金源科技有限公司生产的仪器.

将 0.1 g 催化剂 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$, 240 mL 无水乙醇加到反应器中, 同时加入适量的氯铂酸(光催化过程中原位在催化剂表面负载 Pt 质量分数 2%). 反应体系通 Ar 气 30 min 以排空装置中的氧气, 为了保证催化剂良好地分散于反应溶液, 实验过程中采用磁力搅拌装置持续搅拌. 通冷却水使得反应体系保持恒温状态. 实验所用光源为 300 W 汞灯, 反应 9 h. 氢气生成量的分析所用仪器为北京北分瑞利

分析仪器有限公司生产的 SP-2100 型气相色谱仪, 仪器参数: 检测器为 TCD、载气为 Ar、色谱柱为 0.5 nm 分子筛柱, 并用外标法(带校正因子)对氢气生成量进行校正^[49].

对催化剂 $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ 和 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 做以上相应的分析.

2 结果与讨论

2.1 不同形貌 ZnS 基纳米复合催化剂的 TEM 表征

图 1 是 3 种 ZnS 基纳米复合催化剂的 TEM 图, $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 的 TEM 图如图 1 (a) 所示, 该样品显示了较多一维的网状纳米结构. 这可能是由于正丁胺首先与 Zn^{2+} 配位后, 具有较长的碳链, 一定程度上阻止了 Zn^{2+} 与 S^{2-} 的快速反应, 抑制了 ZnS 纳米颗粒的瞬间生成, 减少了其无规则聚集的可能性, 便于其一维组装. 由图 1 (b) 可见, $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ 催化剂的纳米片状结构均匀而规整. 与 $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ 相比, $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 的电镜照片见图 1 (c), 显示出尺寸更大结构更加规整的纳米片状结构. 3 者中 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 颗粒粒径最小, 结构分散度最高, 由粒径与比表面积的关系可知其比表面积最大; $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ 与 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 形貌规整且拥有更大的粒径, 其中 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 粒径最大, 形貌最为规整, 比表面积最小.

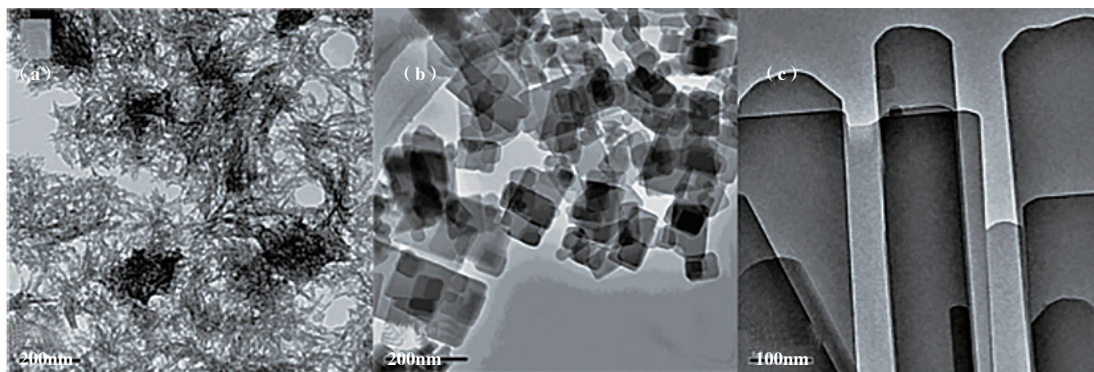


图1 不同形貌ZnS基纳米复合催化剂的TEM谱图

Fig.1 TEM spectra of ZnS-based nanocomposite catalysts with different Morphologies

(a) $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$; (b) $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$; (c) $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$

由 3 种 ZnS 基纳米复合催化剂的 TEM 表征可知, 单齿类有机胺为模板剂合成的 ZnS 基纳米复合催化剂不具备二维纳米结构, 而二齿类有机胺为模板剂则合成二维纳米片状结构的复合催化剂, 二乙烯三胺有 3 个胺基, 其中一个为仲胺基很难配位,

所以实际上仍为二齿结构, 说明二齿类有机胺中两个氨基的存在是纳米线组装为纳米片的关键因素, 3 种有机成分为 3 种杂化材料的结构导向剂. 这个结果也揭示了二齿类有机胺的两个氨基并没有与 ZnS 中的 Zn 原子形成螯合配位结构, 而是通过氨

基与 ZnS 形成了反式配位^[50], 为纳米线组装成纳米片奠定了基础.

2.2 不同形貌 ZnS 基纳米复合催化剂的 XRD 表征

对制备所得 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 、 $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ 、 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 3 种复合催化剂进行 XRD 表征, 并与六方 ZnS 标准谱图对照, 结果见图 2, 2θ 角范围为 $3^\circ \sim 70^\circ$. 3 者的 XRD 图中均出现了峰形尖锐约 10° 的最高峰衍射峰, 证明 3 种 ZnS 基纳米复合材料的成功制备且结晶度较高, 主要成分均为 $\text{ZnS} \cdot (\text{L})_{1/2}$, 是由有机胺分子处于两个 ZnS 层的夹层中形成. 与文献中报道的 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_{1/2}$ 特征衍射峰一致^[51-53]; 在 28° 、 48° 附近出现的衍射峰与六方 ZnS 标准谱图 (JCPDS, NO: 04-012-6799) 的特征衍射峰峰位相符, 3 者峰位的不同是由于模板剂有机组分不同而使得晶胞参数发生改变. 从 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x \rightarrow \text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x \rightarrow \text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$, 衍射峰依次右移, 说明 θ 变大, λ 不变, 由布拉格定律 $2d \sin \theta = n\lambda$ 可得, 晶面间距 d 依次变小, 这极可能与晶格受到间隙原子的作用应力逐渐增大而发生了靠近有关. 根据谢乐公式, 由于 B 衍射峰半高宽度依次减小, θ 变大, $\cos \theta$ 减小, 则晶粒尺寸 D 依次增大, 且结晶度依次减小, $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 的结晶度相对最小.

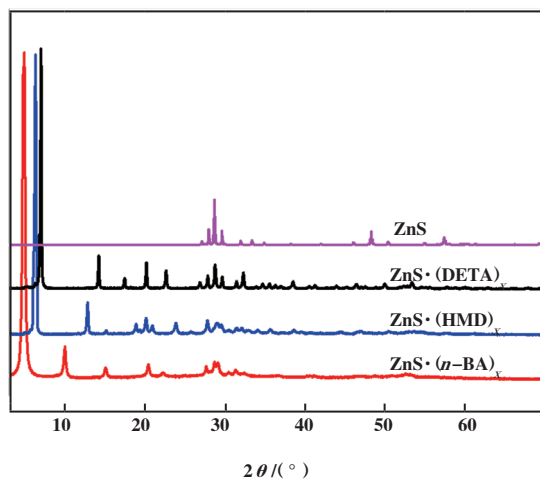


图2 不同形貌 ZnS 基纳米复合催化剂的 XRD 谱图

Fig.2 XRD spectra of ZnS-based nanocomposite catalysts with different morphologies

2.3 不同形貌 ZnS 基纳米复合催化剂的光吸收特性

光催化剂是半导体纳米材料最广泛的用途之一, 催化剂吸收光是半导体光催化过程中的第一个重要环节, 因此对其光吸收性质的研究是必不可

少的, 图 3 是 3 种不同形貌的 ZnS 基纳米复合材料催化剂的 Uv-Vis 图像. 如图所示, 3 种催化剂均在 200~350 nm 波长范围内对紫外光有较强吸收, $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 、 $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ 、 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 的最大吸收波长均在 250 nm 左右, 可视 3 种复合材料中金属原子与配体之间发生的电子跃迁或者堆积层之间的电子跃迁; $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 在 285 nm 处出现明显的吸收肩峰, 可能是 3 种杂化的复合材料本身的电子跃迁^[47]. 其他条件确定时, 纳米材料结构分散度越高, 其吸收峰强度越强. 3 者中 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 的分散度最好, 因此其吸收峰最高. 对比六方纤锌矿 ZnS 的紫外光吸收谱图^[51,54], 3 者的紫外吸收峰均出现了一定程度的蓝移, 分子轨道理论认为: 纳米粒子尺寸越小, 由于纳米材料的量子尺寸效应, 会使其最高电子占有轨道 (HOMO) 与最低空轨道 (LOMO) 之间的能级差相应变大, 光谱会发生蓝移; 同时, 纳米材料的内部应力将增加, 导致能带结构发生改变, 加大了电子波函数的重叠, 结构能级间距变小, HOMO-LOMO 能级差减小, 光谱将发生红移. 两种因素共同作用, 最终导致样品吸收带变窄, 吸收边发生蓝移, 且 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 蓝移程度最小、禁带宽度最小.

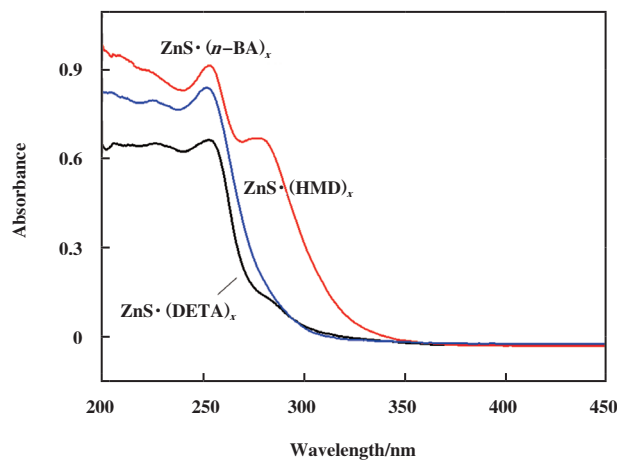


图3 不同形貌 ZnS 基纳米复合催化剂的 Uv-vis 谱图

Fig.3 Uv-Vis spectra of ZnS-based nanocomposite catalysts with different morphologies

2.4 ZnS 基纳米复合催化剂光催化无水乙醇产氢情况

光催化过程分为 3 个步骤: 光激发、光生载流子分离和化学反应, 根据光催化过程中 3 个步骤相应的光催化剂活性的影响因素, 提高其光催化活性的主要方式有: 对半导体的能带和

结构进行调控和调变、构筑双半导体复合光催化剂体系和修饰助催化剂等. 对于一个有效的光催化反应, 负载在主体光催化剂表面的助催化剂常常是必不可少的. 助催化剂具有促进载流子转移和降低反应活化能的核心作用, 因此负载量很小(通常为 1%~2%)的助催化剂即可大大提高主体光催化剂的活性. 光催化制氢反应常用的助催化剂有贵金属^[55-57]、氧化物^[58-60]、硫化物^[61-63]和复合物等^[64-66], 其中 Pt 作为氢气的电子选择性非常强的助催化剂常被应用于光催化产氢反应中.

用常规溶剂热法以 3 种有机胺化合物作为模板剂成功合成 3 种不同形貌的 ZnS 基纳米复合材料催化剂, 3 者均为具有不同的禁带宽度和结构的有机无机复合材料. 为了研究 3 种复合材料的光催化活性, 选取光催化无水乙醇产氢反应作为模型反应, 以 3 种复合材料为催化剂, 通过添加 H_2PtCl_6 使 Pt 助剂原位负载于 3 种催化剂表面, Pt 助剂的负载量为 2%, 为经验负载量. 在 1.3 小节的实验条件下, 产氢活性结果见图 4. 从图中可以看出, $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 光催化剂的光解乙醇产氢活性显著高于后两者, 其平均产氢速率 $\bar{v} = 5884.3 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 约是 $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ ($\bar{v} = 4572.0 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 1.287 倍, 是 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ ($\bar{v} = 4619.5 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 1.274 倍.

半导体光催化剂光催化活性的影响因素众多, 常见的有外因如光源、pH 值、T、反应底物原始浓度等, 内因如半导体光催化剂的能带位置及禁带宽度、光生电子和空穴的分离和捕获能力、粒径大小及比表面积、晶型结构及结晶化程度、晶体表面内部缺陷等^[67]. 光催化反应过程中 3 种催化剂处于的光催化环境即外因保证一致, 则影响其产氢活性的因素为内因, 如禁带宽度、粒径大小及比表面积、晶型结构及结晶度等.

决定半导体光催化能力的本质因素之一为半导体的能带位置. 一般来说, 禁带宽度($E_g = 1240 / \lambda \text{ eV}$)越小, 对光的吸收利用越好, 3 者中 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 具有最小的禁带宽度, 对光的吸收能力最强, 进而其表面光生载流子的浓度最大, 且载流子的迁移效率更高, 同时复合中心减少, 有利于电子-空穴对的分离, 增大其光催化效率. 众所周知, 载流子迁移效率的提高是提高光催化效率的关键节点, 可通过两种方式实现: 减少复合中心或者添加外

电场. 而且 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 具有的一维纳米网状结构缩短了光生载流子的产生位置与光催化反应活性位点的距离; $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ 与 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 作为二维纳米片状材料的光催化剂, 会造成样品聚集活性位点减少, 从而使反应活性相对降低. $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 晶粒尺寸最小、结晶度最高, 晶体结构完整度高、体相缺陷较小, 对光生电子或者空穴的陷阱就会减少, 从而降低二者复合的概率, 进而显著改善光生载流子分离和传输的效率, 因而具有高的催化活性.

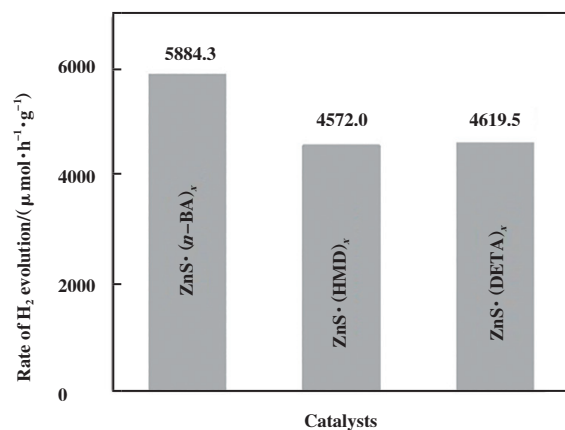


图4 不同形貌ZnS基纳米复合催化剂的光催化无水乙醇产氢活性图

Fig.4 Activity diagram of hydrogen production in photocatalytic reaction of anhydrous ethanol catalyzed by ZnS-based nanocomposite catalysts with different morphology

光催化反应是一类由半导体光催化剂中光生电子与空穴引起的氧化还原反应, 催化反应开始的前提是反应物分子向催化剂的表面进行扩散, 当其它影响因素相同时, 扩散主要与半导体催化剂的表面积有着直接的联系. 在反应物充足的条件下, 比表面积是反应基质吸附量的重要决定因素, 在其他条件相同时, 随着 ZnS 基纳米复合材料颗粒尺寸的减小, 比表面积增大, 暴露在催化剂表面的原子增多, 可以提供更多的活性位点, 催化剂表面吸附反应物和吸收光的效率也就越高, 并且其表面活性位置会增多, 是由于催化剂表面与颗粒内部的键态和电子态具有很大差异, 表面原子的配位不全所引起的; 单齿类 $n\text{-BA}$ 与 Zn^{2+} 的配位相对二齿类 HMD、DETA 本身存在配位不全的现象, 会使得表面活性位置增多程度更大. 因此, 3 者中 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 禁带宽度小、粒径小、结晶度高, 具有高比表

面积及相对较少的光生电子-空穴的复合中心,其对于反应物乙醇的吸附量大,且光生电子与空穴的复合能力速率最低,使得其催化活性最大.另外 $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ 与 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 各种参数相近,具有相近的光催化活性.

催化剂的稳定性是催化剂性能的重要考察指标之一,为了验证该类 ZnS 基纳米复合催化剂的稳定性,我们选用光催化产氢活性最高的 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 测定其光催化分解乙醇产氢循环周期图.可以看出,光催化反应的周期为 4 h, 4 个反应周期的平均产氢速率分别为 $6846.7/5308.2/4265.3/3964.7 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 4 个反应周期内,产氢速率比较稳定,多次反应后产氢速率有所下降,但与普通的 ZnS 纳米材料相比, $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 催化剂光腐蚀程度要轻微得多.反应到第四个周期时,其产氢速率仍能达到第一个周期的 57.91%, 总体稳定性较好.这可能与 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 结晶度高,晶面缺陷较少有关.

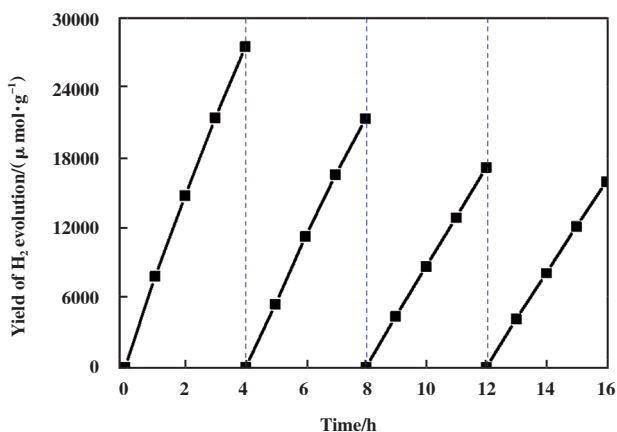


图5 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 催化无水乙醇光催化反应的产氢周期图

Fig.5 Hydrogen production cycle diagram of $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ photocatalytic reaction of anhydrous ethanol

3 结论

通过使用不同的模板剂采用水热法成功合成了 3 种不同形貌的 ZnS 基纳米复合催化剂 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 、 $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ 、 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$, 分别用 TEM、XRD、UV-Vis 对其形貌、结构、光学性质进行表征. TEM 结果表明具有一维纳米网状结构的 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 粒径最小, 结构分散度最高, 由粒径与比表面积的关系推测其比表面积最大. 具有二维

纳米片状结构的 $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ 与 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 形貌规整且拥有更大的粒径, 其中 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 粒径略大于 $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$, 形貌最为规整, 比表面积最小. XRD 结果表明, 3 者的结构均为 ZnS 基有机无机复合材料, 而非简单的 ZnS 吸附模板有机溶剂的情况, 且 3 者的 XRD 图中均出现了六方纤锌矿 ZnS 对应的衍射峰. 由于其特征衍射峰所对应衍射角最大、衍射峰半高宽度最大, 由布拉格定律及谢乐公式可知, $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 具有晶面间距最小、晶粒尺寸最大的晶体结构特征. UV-Vis 结果表明 3 者均在紫外光区有强吸收, 在量子尺寸效应、电子波函数重叠程度的变化二者共同作用下, 相较于纯六方纤锌矿 ZnS 体材料, 3 者谱图均出现明显的蓝移, 其中 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 蓝移程度最小、禁带宽度最小、光吸收能力最强, 光能利用率最高. 通过加 H_2PtCl_6 助催化剂使 Pt 负载于 3 种 ZnS 基纳米复合催化剂, 成功实现了 3 种材料作为光催化剂光解无水乙醇产氢, 且产氢速率均保持在较高的水平, 分别为: $(\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x) = 5884.3 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, $(\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x) = 4572.0 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, $(\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x) = 4619.5 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中网状纳米结构的 $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 复合材料由于其粒径小、结构分散度高、比表面积大、光能利用率高, 而具有最高的光催化产氢活性, 分别为 $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ 、 $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ 的 1.287、1.274 倍. 结合其产氢周期结果可知, $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ 复合材料是一种催化效率高、催化性能稳定的具有优异催化性能的光催化产氢材料, 本研究结果将有望为 ZnS 基纳米复合材料在光催化制氢领域中的应用提供一定的经验借鉴.

参考文献:

- [1] Glover D J, Giger L, Kim S S, *et al.* Geometrical assembly of ultrastable protein templates for nanomaterials[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 11771.
- [2] Argueta-Figueroa L, Mart í nez-Alvarez O, Santos-Cruz J, *et al.* Nanomaterials made of non-toxic metallic sulfides: A systematic review of their potential biomedical applications[J]. *Mater Sci Eng: C*, 2017, 76: 1305-1315.
- [3] Ahmed S F, Khalid M, Rashmi W, *et al.* Recent progress in solar thermal energy storage using nanomaterials[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 67: 450-460.

- [4] Willner I, Willner B. Biomolecule-based nanomaterials and nanostructures[J]. *Nano Lett*, 2010, **10**(10): 3805–3815.
- [5] Qian J, Li X, Wei M, *et al.* Bio-molecule-conjugated fluorescent organically modified silica nanoparticles as optical probes for cancer cell imaging[J]. *Optics Express*, 2008, **16**(24): 19568–19578.
- [6] Zlotnik S, Tobaldi D M, Seabra P, *et al.* Alkali niobate and tantalate perovskites as alternative photocatalysts[J]. *Chemphyschem*, 2016, **17**(21): 3570–3575.
- [7] a. Linic S, Christopher P, Ingram D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy[J]. *Nat Mater*, 2011, **10**(12): 911–921.
b. Jin Xing-zhi(金兴智), Shao Yi-liang(邵怡亮), Zheng Yi(郑毅), *et al.* Progress in modification of strontium titanate photocatalyst(钛酸锶光催化剂的改性研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(6): 559–568.
c. Li Hui-peng(李会鹏), Sun Xin-yu(孙新宇), Zhao Hua(赵华), *et al.* Preparation and application of inverse opal photocatalyst(反蛋白石结构光催化剂的制备与应用进展)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(1): 65–75.
- [8] a. Zlotnik S, Tobaldi D M, Seabra P, *et al.* Alkali niobate and tantalate perovskites as alternative photocatalysts[J]. *Chemphyschem*, 2016, **17**(21): 3570–3575.
b. Wang Yu-ying(王玉莹), Chen Jian-biao(陈建彪), Zhang Xu-qiang(张旭强), *et al.* Effects of different linear diamines on the performance of photocatalysts for hydrogen production of sensitized graphene(不同直链二胺对敏化石墨烯制氢光催化剂性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(1): 1–7.
c. Wang Meng(王蒙), Ma Jian-tai(马建泰), Lu Gong-xuan(吕功煊). The inhibition of hydrogen and oxygen recombination reverse reaction on cocatalyst surface in photocatalytic overall water splitting for hydrogen evolution(光催化全分解水制氢中助催化剂表面氢氧复合反应的抑制)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(5): 461–485.
- [9] Wang P, Chen P R, Kostka A, *et al.* Control of phase coexistence in calcium tantalate composite photocatalysts for highly efficient hydrogen production[J]. *Chem Mater*, 2013, **25**: 4739–4745.
- [10] Li Cao-long(李曹龙), Lei Zi-qiang(雷自强), Wang Qi-zhao(王其召), *et al.* Synthesis of TiO₂(B) nanobelts photocatalyst for water splitting to H₂(TiO₂(B) 纳米带光催化剂的制备及分解水产氢性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(4): 382–389.
- [11] Qi Zhong(齐中), Wang Xi(王熙), Li Lai-sheng(李来胜), *et al.* Development of TiO₂/MoS₂ by hydrothermal method for photocatalytic hydrogen generation under solar light(基于水热法制备的TiO₂/MoS₂复合光催化剂及其光催化制氢活性)[J]. *Environ Chem*(环境化学), 2016, **35**(5): 1027–1034.
- [12] Song Z, Lin T, Lin L, *et al.* Invisible security ink based on water-soluble graphitic carbon nitride quantum dots[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, **55**(8): 2773–2777.
- [13] Hu J, Bando Y, Liu Z, *et al.* Epitaxial heterostructures: Side-to-side Si-ZnS, Si-ZnSe biaxial nanowires, and sandwichlike ZnS-Si-ZnS triaxial nanowires[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**(37): 11306–11313.
- [14] Xu J F, Ji W, Lin J Y, *et al.* Preparation of ZnS nanoparticles by ultrasonic radiation method[J]. *Appl Phys A*, 1998, **66**(6): 639–641.
- [15] Zeng Gui-yu(曾贵玉), Nie Fu-de(聂福德), Yin Li-sha(尹莉莎), *et al.* Study on preparation of nanometer ZnS particles in emulsions(硫化锌纳米粒子的乳液合成)[J]. *Chem Res Appl*(化学研究与应用), 2001, **13**(4): 442–444.
- [16] Zhang G S, Zhang W, Minakata D, *et al.* Efficient photocatalytic H₂ production using visible-light irradiation and (CuAg)_xIn_{2x}Zn_{2(1-2x)}S₂ photocatalysts with tunable band gaps[J]. *Inter J Ener Res*, 2014, **38**(12): 1513–1521.
- [17] Markovskaya D V, Lyubina T P, Kozlova E A, *et al.* Effect of doping a cadmium sulfide-zinc sulfide solid solution with copper ions on its physicochemical properties and catalytic activity in hydrogen recovery from aqueous solutions under the action of visible radiation[J]. *Kinetics and Catalysis*, 2014, **55**(4): 528–533.
- [18] Yue S, Wei B W, Guo X D, *et al.* Novel Ag₂S/ZnS/carbon nanofiber ternary nanocomposite for highly efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Catal Commun*, 2016, **76**: 37–41.
- [19] Zhang Fu-qing(张富青). Design of hollow CeO₂-based photocatalyst and its activity enhancement mechanism(中空氧化铈基光催化剂的设计及其催化增强机制研究)[D]. Wuhan(武汉): Wuhan University of Science and Technology(武汉科技大学), 2019.
- [20] Chen J, Qiu F, Xu W, *et al.* Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2015, **495**:

- 131–140.
- [21] Feng Wen-hui(冯文辉). Study on construction and photocatalytic performance of graphene/plasmonic metal-involved composites(含石墨烯或等离子金属的复合光催化材料的构建及其性能研究)[D]. Fuzhou(福州): Fuzhou University(福州大学), 2017.
- [22] Fresno F, Portela R, Suarez S, *et al.* Photocatalytic materials: Recent achievements and near future trends[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(9): 2863–2884.
- [23] Zhang K, Guo L J. Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production[J]. *Catal Sci & Technol*, 2013, **3**(7): 1672–1690.
- [24] Ma Rui(马瑞). Photocatalytic reforming of biomass for hydrogen production by anatase rutile mixed phase TiO₂(锐钛矿-金红石混相 TiO₂ 光催化重整生物质制氢研究)[D]. Dalian(大连): Dalian Ocean University(大连海洋大学), 2019.
- [25] Moniz S J A, Shevlin S A, Martin D J, *et al.* Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting - a critical review[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, **8**(3), 731–759.
- [26] Wang H L, Zhang L S, Chen Z G, *et al.* Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(15): 5234–5244.
- [27] Tian Yu(田宇), Li Li(李莉), Xin Zi-chan(辛籽潺), *et al.* Multimode photodegradation and photocatalytic hydrogen production of flower globular-like heterostructure composite ZnS/ZnO/ZnWO₄(花球状异质结构复合材料 ZnS/ZnO/ZnWO₄ 多模式光降解与光解水制氢)[J]. *Chin J Inorg Chem*(无机化学学报), 2019, **35**(3): 493–504.
- [28] Qian J, Peng Z, Peng M, *et al.* Carbon fibers@semiconductors nanostructures core-shell composites: Facile strategy for highly efficient solar-driven photocatalysts[J]. *J Catal*, 2017, **353**: 325–334.
- [29] Xiang Quan-jun, Yu Jia-guo, Jaroniec M. Graphene-based semiconductor photocatalysts[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**(2): 782–796.
- [30] Yang M Q, Zhang N, Pagliaro M, *et al.* Artificial photosynthesis over graphene-semiconductor composites. Are we getting better?[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(24): 8240–8254.
- [31] Chang C J, Wei Y H, Huang K P. Photocatalytic hydrogen production by flower-like graphene supported ZnS composite photocatalysts[J]. *Inter J Hydrogen Energy*, 2017, **4**(219): 1–9.
- [32] Zhang J, Yu J G, Jaroniec M, *et al.* Noble metal-free reduced graphene oxide-Zn₃Cd_{1-x}S nanocomposite with enhanced solar photocatalytic H₂-production performance[J]. *Nano Lett*, 2012, **12**(9): 4584–4589.
- [33] Hoshino K, Inui M, Kitamura T, *et al.* Fixation of dinitrogen to a mesoscale solid salt using a titanium oxide/conducting polymer system[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, **39**(14): 2509–2512.
- [34] Xiong P, Chen Q, He M Y, *et al.* Cobalt ferrite-polyaniline heteroarchitecture: A magnetically recyclable photocatalyst with highly enhanced performances[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(34): 17485–17493.
- [35] Yang Yu-cheng, Wen Jun-wei, Wei Jian-hong, *et al.* Polypyrrole-decorated Ag-TiO₂ nanofibers exhibiting enhanced photocatalytic activity under visible-light illumination[J]. *ACS Appl Mater & Inter*, 2013, **5**(13): 6201–6207.
- [36] Wang X X, Chen J, Guan X J, *et al.* Enhanced efficiency and stability for visible light driven water splitting hydrogen production over Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/g-C₃N₄ composite photocatalyst[J]. *Inter J Hydrogen Energy*, 2015, **40**(24): 7546–7552.
- [37] Dutta S K, Mehetor S K, Pradhan N. Metal semiconductor heterostructures for photocatalytic conversion of light energy[J]. *J Phys Chem Lett*, 2015, **6**(6): 936–944.
- [38] Zhou X M, Liu G, Yu J G, *et al.* Surface plasmon resonance-mediated photocatalysis by noble metal-based composites under visible light[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(40): 21337–21354.
- [39] Hernández-Gordillo A, Tzompantzi F, Gómez R, *et al.* Enhanced photoreduction of Cr(VI) using ZnS(en)_{0.5} hybrid semiconductor[J]. *Catal Commun*, 2012, **19**: 51–55.
- [40] Katsumata H, Ando H, Suzuki T, *et al.* Highly efficient photocatalytic hydrogen production over PdS@CdS+ZnS(en)_{0.5} photocatalyst under visible light irradiation[J]. *Indus & Eng Chem Res*, 2015, **54**(13): 3532–3535.
- [41] Hernández-Gordillo A, García-Mendoza C, Álvarez-Lemus M A, *et al.* Photocatalytic reduction of Cr(VI) by using stacked ZnS layers of ZnS(en)_x complex[J]. *J Environ Chem Eng*, 2015, **3**(4): 3048–3054.
- [42] Ki W, Li Jing. A semiconductor bulk material that emits direct white light[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(26): 8114–8115.

- [43] Huang X Y, Li J, Zhang Y, *et al.* From 1D chain to 3D network: Tuning hybrid II-VI nanostructures and their optical properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125** (23): 7049–7055.
- [44] Huang X Y, Li J. From single to multiple atomic layers: A unique approach to the systematic tuning of structures and properties of inorganic-organic hybrid nanostructured semiconductors[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(11): 3157–3162.
- [45] Yu S H, Yoshimura M. Shape and phase control of ZnS nanocrystals: Template fabrication of Wurtzite ZnS single-crystal nanosheets and ZnO flake-like dendrites from a lamellar molecular precursor $\text{ZnS} \cdot (\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{0.5}$ [J]. *Adv Mater*, 2002, **14** (4): 296–300.
- [46] Xu Liang, Hu Zeng-wen, Wang Le-le, *et al.* Unconventional chemical graphitization and functionalization of graphene oxide toward nanocomposites by degradation of $\text{ZnSe}[\text{DETA}]_{0.5}$ hybrid nanobelts[J]. *Sci Chin Mater*, 2020, **63**(10): 1878–1888.
- [47] Feng W H, Fang Z B, Wang B, *et al.* Grain boundary engineering in organic-inorganic hybrid semiconductor $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ for visible-light photocatalytic hydrogen production[J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**(4): 1387–1393.
- [48] Feng Shou-ai(冯守爱). Self-assembly of ZnS nanocrystals and the investigation of photocatalytic properties (ZnS 纳米晶体自组装及其光催化性能的研究) [D]. Beijing (北京): Chinese Academy of Sciences(中国科学院), 2008.
- [49] Wang Li(王丽), Wang Jian(王剑), Zhao Jiang-hong(赵江红), *et al.* Improved efficiency of water splitting for hydrogen evolution on MWCNTs/CdS composites(碳纳米管增强 CdS 纳米复合材料及其光解水产氢性能的研究)[J]. *Mater Rev*(材料导报(纳米与新材料专辑)), 2010, **2010**(2): 177–179, 191.
- [50] Yang J, Xue C, Yu S H, *et al.* General synthesis of semiconductor chalcogenidenanorods by using the monodentate ligand *n*-butylamine as a shape controller [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, **114**(24): 4891–4894.
- [51] Yao Wei-tang, Yu Shu-hong, Pan Long, *et al.* Flexible wurtzite-type ZnS nanobelts with quantum-size effects: A diethylenetriamine-assisted solvothermal approach[J]. *Small*, 2005, **1**(3): 320–325.
- [52] Dai J, Jiang Z J, Li W G. Solvothermal preparation of inorganic-organic hybrid compound of $[(\text{ZnS})_2(\text{en})]^\infty$ and its application in photocatalytic degradation[J]. *Mater Lett*, 2002, **55**: 383–387.
- [53] Wang C M, Cheng Y, Wang Y S, *et al.* Formation and structure characterization of flower-like ZnS microspheres[J]. *Chin J Struct Chem*, 2008, **27**(4): 445–450.
- [54] Trindade T, O'Brien P, Pickett N L. Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, properties, and perspectives[J]. *Chem Mater*, 2001, **13**: 3843–3858.
- [55] Lee J, Choi W. Photocatalytic reactivity of surface platinumized TiO_2 : Substrate specificity and the effect of Pt oxidation state[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(15): 7399–7406.
- [56] Zhang F X, Maeda K, Takata T, *et al.* Investigation of cocatalysts on silver-modified $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ photocatalyst for water reduction and oxidation under visible light irradiation[J]. *Catal Today*, 2012, **185**: 253–258.
- [57] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Mater Sci Eng: C*, 2009, **38**: 253–278.
- [58] Arai T, Horiguchi M, Yanagida M, *et al.* Reaction mechanism and activity of WO_3 -catalyzed photodegradation of organic substances promoted by a CuO cocatalyst[J]. *J Phys Chem: C*, 2009, **113**(16): 6602–6609.
- [59] Lalitha K, Sadanandam G, Kumari V D, *et al.* Highly stabilized and finely dispersed $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$: A promising visible sensitive photocatalyst for continuous production of hydrogen from glycerol: Water mixtures[J]. *J Phys Chem: C*, 2010, **114**(50): 22181–22189.
- [60] Inoue Y. Photocatalytic water splitting by RuO_2 -loaded metal oxides and nitrides with d0- and d10-related electronic configurations[J]. *Energy Environ Sci*, 2009, **2**(4): 364–386.
- [61] Zong X, Yan H J, Wu G P, *et al.* Enhancement of photocatalytic H_2 evolution on CdS by loading MoS_2 as cocatalyst under visible light irradiation[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(23): 7176–7177.
- [62] Zong X, Han J F, Ma G J, *et al.* Photocatalytic H_2 evolution on CdS loaded with WS_2 as cocatalyst under visible light irradiation[J]. *J Phys Chem: C*, 2011, **115**(24): 12202–12208.
- [63] Zhang W, Wang Y, Wang Z, *et al.* Highly efficient and noble metal-free NiS/CdS photocatalysts for H_2 evolution from lactic acid sacrificial solution under visible light[J]. *Chem Commun*, 2010, **46**(40): 7631–7633.
- [64] Townsend T K, Browning N D, Osterloh F E. Overall

- photocatalytic water splitting with $\text{NiO}_x\text{-SrTiO}_3$ -a revised mechanism[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**(11): 9543–9550.
- [65] Maeda K, Sakamoto N, Ikeda T, *et al.* Preparation of core-shell-structured nanoparticles (with a noble-metal or metal oxide core and a chromia shell) and their application in water splitting by means of visible light[J]. *Chemistry*, 2010, **16**(26): 7750–7759.
- [66] Maeda K, Teramura K, Lu Daling, *et al.* Photocatalyst releasing hydrogen from water[J]. *Nature*, 2006, **440** (7082): 295.
- [67] Lin Cai-fang(林彩芳), Chen Xiao-ping(陈小平), Chen Shu(陈 澍), *et al.* Preparation of NiS-modified $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ by a hydrothermal method and its use for the efficient photocatalytic H_2 evolution(水热法制备 $\text{NiS/Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 及其高效光催化产氢性能)[J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2015, **31**(1): 153–158.

Preparation and Photocatalytic Properties of ZnS-based Nanocomposite Catalysts with Different Morphologies

WANG Chun-yan¹, WU Wen-hui², SHI Xiao-min³, ZHAO Ying-ying¹, WANG Qian-qian^{1*}

(1. *Fenyang College of Shanxi Medical University, Fenyang 032200, China;*

2. *Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;*

3. *Shanxi Normal University, Linfen 041004, China*)

Abstract : Three ZnS based nanocomposites : (a) $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$; (b) $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$; (c) $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ were synthesized by conventional solvothermal synthesis using *n*-butylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), hexanediamine ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$) and diethylenetriamine ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) as templates. Their morphology, structure and optical properties were characterized by TEM, XRD and UV-Vis. The photocatalytic properties of the three complexes were studied by photocatalytic hydrogen production from anhydrous ethanol. The results show that the three complexes are formed by the combination of inorganic ZnS and organic amine templates through coordination bonds. Among the three complexes with different morphologies, $\text{ZnS} \cdot (n\text{-BA})_x$ with one-dimensional nano network structure, has the smallest particle size, the largest crystallinity, the highest structure dispersion, the largest specific surface product, the strongest light absorption capacity in the ultraviolet region, the highest utilization rate of light energy, and the strongest photocatalysis ability. Hydrogen production rate was $5884.3 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; The hydrogen production rate of $\text{ZnS} \cdot (\text{HMD})_x$ and $\text{ZnS} \cdot (\text{DETA})_x$ with two-dimensional nanosheets were $4572.0 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ and $4619.5 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. These results confirm that the organic-inorganic composite $\text{ZnS} \cdot (\text{L})_x$ exhibits excellent photocatalytic hydrogen production performance due to its multiple properties of ZnS and organic amines, which provides some basic experience for the development of efficient photocatalytic hydrogen production materials in the future.

Key words : ZnS; nanocomposite materials; photocatalytic hydrogen production; anhydrous ethanol