

Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄/CdS 光催化材料的 制备及其 CO₂ 还原性能

刘 彭, 吴仕淼, 吴昀峰, 张 宁

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 利用光催化技术将 CO₂ 转化为燃料有望解决能源危机和温室效应。Zn_{1-2x}(CuGa)_xGa₂S₄ 具有可见光响应及较高的导带电势, 从热力学角度上看是较为理想的 CO₂ 还原材料, 但是其光催化 CO₂ 还原活性仍然较低, 亟待从动力学角度提高其活性。本研究采用 Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄ 与不同比例的 CdS 纳米颗粒复合, 制备了 Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄/CdS 异质结半导体材料。通过材料表征证明 CdS 在 Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄ 微米颗粒上均匀生长并形成了全固态 Z 型异质结的复合结构。这种结构有效抑制了电子空穴对的复合, 保持了较高的还原电势, 有利于提高光催化性能。在溶液体系中, 所制备的 Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄/CdS 能够有效地将 CO₂ 光催化还原为 CO。研究表明, 当 Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄ 与 CdS 的摩尔比为 2 : 1 时, 样品的光催化活性达到最优, 是 Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄ 材料的 1.7 倍, CdS 材料的 1.6 倍。本工作通过构造异质结构, 提高了 Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄ 半导体材料的光催化 CO₂ 还原活性, 对人工光合成材料的设计与制备具有较大的参考价值。

关 键 词: 光催化; Z 型异质结; 二氧化碳还原; 硫化物

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Synthesis of Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄/CdS Photocatalyst for CO₂ Reduction

LIU Peng, WU Shimiao, WU Yunfeng, ZHANG Ning

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Conversion of CO₂ into fuels by photocatalysis is promising in solving the energy crisis and the greenhouse effect. Among various photocatalytic materials, Zn_{1-2x}(CuGa)_xGa₂S₄ materials possess visible light response and high conduction band potential, which are ideal CO₂ reduction materials from thermodynamics aspect. However, their photocatalytic CO₂ reduction activity is still low which is urgent to improve its activity in terms of kinetics. In this study, Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄ was synthesized and composited with CdS nanoparticles with different proportions to form Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄/CdS heterojunction photocatalysts. A series of characterizations suggest that CdS is uniformly grown on surface of Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄ microcrystals to form Z-scheme type all-solid heterojunction composite materials. Such a structure effectively suppresses the recombination of electron-hole pairs and improves the photocatalytic performance. In the solution CO₂ reduction system, the as-prepared Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄/CdS can effectively reduce CO₂ into CO under visible light irradiation. The optimal molar ratio of Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga₂S₄ and

收稿日期: 2021-07-29; 收到修改稿日期: 2021-08-17; 网络出版日期: 2021-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(22072183); 长沙市自然科学基金(kq2014119)

National Natural Science Foundation of China (22072183); Changsha Municipal Natural Science Foundation (kq2014119)

作者简介: 刘 彭(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: 203112101@csu.edu.cn

LIU Peng (1999-), male, Master candidate. E-mail: 203112101@csu.edu.cn

通信作者: 张 宁, 副教授. E-mail: nzhang@csu.edu.cn

ZHANG Ning, associate professor. E-mail: nzhang@csu.edu.cn

CdS in composite materials is 2 : 1, whose photocatalytic performance is 1.7 times of that of $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ and 1.6 times of that of CdS. This work constructs all solid Z-scheme type $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ heterojunction materials with enhanced photocatalytic activity for CO_2 reduction, which is promising for designing novel photocatalysts in the field of artificial photosynthesis.

Key words: photocatalysis; Z-scheme heterojunction; carbon dioxide reduction; sulfide

随着社会的发展和人口数量的迅速增长, 人类对化石能源的需求急剧增加^[1]。化石燃料的消耗会释放出大量的温室气体^[2-3], 其中, 二氧化碳(CO_2)是最主要的温室气体, 其排放量占有温室气体排放量的 80% 左右。因此, 为了缓解温室效应, 通过碳捕获、利用和储存技术来减轻二氧化碳排放成为世界性的研究课题^[4]。目前, 利用光催化技术将二氧化碳转化为 CO 、 CH_4 等各类燃料和高附加值化学品极具研究价值^[5-7]。光催化还原 CO_2 技术利用光能激发半导体光催化材料产生电子空穴对, 从而诱发光催化氧化还原反应, 实现 CO_2 的活化与还原^[8-9]。因此, 开发合适的 CO_2 活化和转化的光催化剂是提高 CO_2 还原效率的重要任务之一。

TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Zn_2GeO_4 、 $\text{Nb}_2(\text{TiO}_4)_5$ 等氧化物材料表现出光催化二氧化碳还原活性^[10-11], 然而大部分氧化物的导带电势较低, 活性受限。相比氧化物光催化材料, 一些金属硫化物材料例如 ZnS 、 CdS 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 、 In_2S_3 、 CuGaS_2 等材料具有可见光响应和较高的导带位置, 在光催化二氧化碳还原领域引起了广泛关注^[12-14]。其中, $\text{Zn}_{1-2x}(\text{CuGa})_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ 具有较负的导带电势(最高可达 -2.02 eV (vs. NHE), $\text{pH}=7$), 因而具有较强的光催化还原能力, 在热力学上有利于 CO_2 还原反应^[15]。然而, $\text{Zn}_{1-2x}(\text{CuGa})_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ 半导体活性位点较少, 电子空穴的传导效率较低, 光催化 CO_2 还原活性仍比较低。因此, 亟待从动力学角度对材料进行改性, 以提高其光催化 CO_2 还原效率。

构造异质结光催化材料可以有效促进电子与空穴的传递与转移, 进而提高光催化反应效率^[16]。常见的异质结半导体光催化剂复合类型有 II 型和 Z 型^[17-18]。其中, Z 型异质结方案具有高效的电荷-载流子迁移路径并能保持较高的氧化还原电势^[19-21]。例如, Hiroaki 等^[22]构建了 CdS-Au-TiO_2 的 Z 型纳米异质结, TiO_2 与 CdS 以 Au 作为介质进行电荷交换, 抑制了电子空穴对的复合, 提升了其光催化活性。He 等^[23]构建了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 全固态 Z 型异质结光催化剂, 该结构有效提升了其 CO_2 还原活性, CO 转化速率最高可达 $57.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。对于 $\text{Zn}_{1-2x}(\text{CuGa})_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ 材料, 目前还鲜有构建异质结促进其光催化 CO_2 还原性能的报道。

本研究工作制备了不同比例的 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 与 CdS 纳米颗粒复合的异质结光催化材料。在该结构中, CdS 纳米颗粒在 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 材料上均匀生长并形成了全固态 Z 型异质结的复合结构。构造的异质结有效抑制了电子空穴对的复合, 保持了较高的还原电势。在溶液体系中, 所制备的 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ 能有效将 CO_2 光催化还原为 CO 。

1 实验方法

1.1 样品制备

实验所用试剂均为分析纯。四水合硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、九水合硫化钠($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、碳酸氢钾(KHCO_3)、亚硫酸钾(K_2SO_3)购自国药集团化学试剂有限公司。硫化亚铜(Cu_2S)、硫化镓(Ga_2S_3)、硫化锌(ZnS)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。实验用水均为去离子水。

采用固相法制备 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$: 分别称取质量比为 1 : 0.613 : 6.954 的 ZnS 、 Cu_2S 、 Ga_2S_3 , 加入适量酒精充分混合并研磨约 1 h。将混合均匀的粉末样品装入石英安瓿管, 密封并抽真空。将石英安瓿管置于管式炉中, 在 1073 K 下煅烧约 8 h, 即可得到 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 材料。

采用沉淀法制备 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ 复合材料: 将质量比分别为 1 : 0.294、1 : 0.587、1 : 1.174 的 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 与 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 混合均匀, 并加入 200 mL 去离子水超声分散约 10 min, 再缓慢滴加 Na_2S 溶液, 磁力搅拌 4 h。采用抽滤法对样品进行过滤, 然后将过滤得到的样品粉末置于 333 K 的电热干燥箱中干燥 24 h, 即可得到摩尔比依次为 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1 的 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ 粉末。

采用共沉淀法制备 CdS 纳米颗粒: 将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 200 mL 去离子水混合后, 超声分散约 10 min, 再缓慢滴加 Na_2S 溶液, 磁力搅拌 4 h。采用抽滤法对样品进行过滤, 将过滤得到的粉末置于 333 K 的电热干燥箱中干燥 24 h, 即可得到 CdS 粉末。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射分析仪(XRD, MinFlex 600D)分析样品的晶体结构。通过扫描电子显微镜(SEM, FEI Helios 600i)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20d)观察样品的形貌结构。通过 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi)分析样品成分。通过紫外-可见光漫反射测试仪(UV-Vis, UV-2600 CH)分析样品的光吸收及能带结构。通过时间分辨光致发光光谱(TRPL, Hitachi F-7000)分析样品的荧光寿命。

1.3 光催化性能测试

在封闭式气体循环系统(上海博奔 Online-3)中测试光催化二氧化碳还原性能。将 0.1 g 催化剂、5 g $KHCO_3$ 和 3.1652 g K_2SO_3 分散在装有 200 mL 去离子水的光催化反应容器中。待反应器密封后, 缓慢抽取反应器中吸附的气体, 并使系统保持在高真空状态下。待气体抽取完成后, 往气体循环系统内注入高纯度 CO_2 (99.99%), 直至气体悬浮液达到饱和。在光照作用下, 循环系统内气压会逐渐升压至接近 1 个大气压(约 95 kPa)。光源为 300 W 氙灯(北京中教金源公司), 配有 L_{42} 截止滤波器(日本 HOYA 公司)。使用气相色谱仪(GC-2014)对反应系统中的 CO 进行采样和测量。使用在线气相色谱(Shimadzu, GC-2014-C)测定反应过程中 H_2 的产量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

不同 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 与 CdS 比例的样品的 XRD 图谱如图 1 所示, 由图可见实验合成的 $Zn_{1-x}(CuGa)_xGa_2S_4$ ($x=0.3$) 材料具有四方相结构, 其 (111)、(112)、(220)、(312) 晶面衍射峰分别与 JCPDS 80-0020, JCPDS 45-0891, JCPDS 46-1195 卡片匹配, 对应前驱物质 Cu_2S 、 ZnS 、 Ga_2S_3 ^[15]。该结果表明合

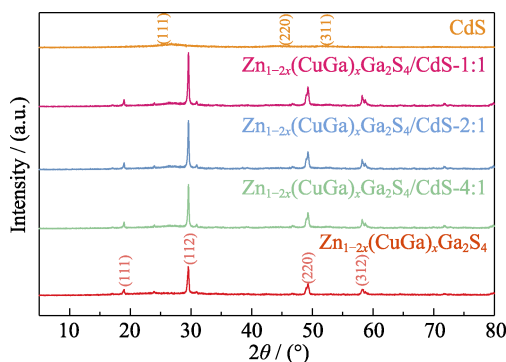


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared products

成的材料纯度较高, 无其他杂质。实验合成的 CdS 具有立方相结构, 其(111)、(220)、(311)晶面衍射峰与 JCPDS 75-0581 卡片基本吻合, 无其他杂峰, 表明制备的 CdS 纯度较高。形成 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ 复合物后, CdS 衍射峰的强度随 CdS 比例增加而提升。

2.2 SEM 和 TEM 结果分析

图 2(a)为 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ -2:1 的 SEM 照片, 从图中可以看出 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ -2:1 颗粒呈微米级。图 2(b)是 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ -2:1 的放大 SEM 照片, 可以看出 CdS 颗粒生长在 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 的表面上, 形成了复合结构。图 2(c)为 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ -2:1 的 TEM 照片, 从图中也可以看出 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ -2:1 颗粒呈微米级, 与 SEM 结果一致。图 2(d)为 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ -2:1 材料的放大 TEM 照片, 从图中可以看出 CdS 是直径为 10 nm 左右的纳米小颗粒, 并紧密附着在 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 表面。图 2(e)是 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ -2:1 的 HRTEM 照片, 从图中可以看到两组规则的晶格条纹, 分别对应 CdS 的 (111) 晶面和 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 的 (220) 晶面^[15]。

通过 X 射线能谱仪(EDS)对 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ -2:1 复合物进行线扫描元素分析, 其结果如图 3 所示。从图中可以看出 Ga、S、Zn、Cu 元素均匀分布在 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 微米颗粒上。而 Cd 元素仅出现在纳米小颗粒处。对 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ -2:1 复合物作面扫描元素分析发现, 各元素分布较为均匀。

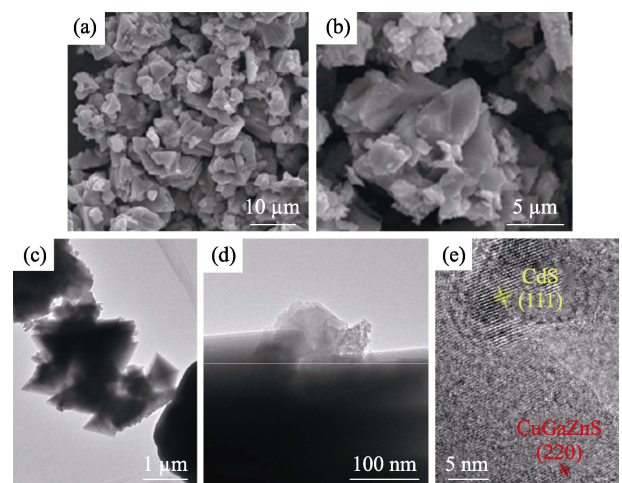


图 2 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ -2:1 的(a,b)SEM 照片, (c,d)TEM 照片和(e)HRTEM 照片

Fig. 2 (a,b) SEM images, (c,d) TEM images, (e) HRTEM image of $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ -2:1

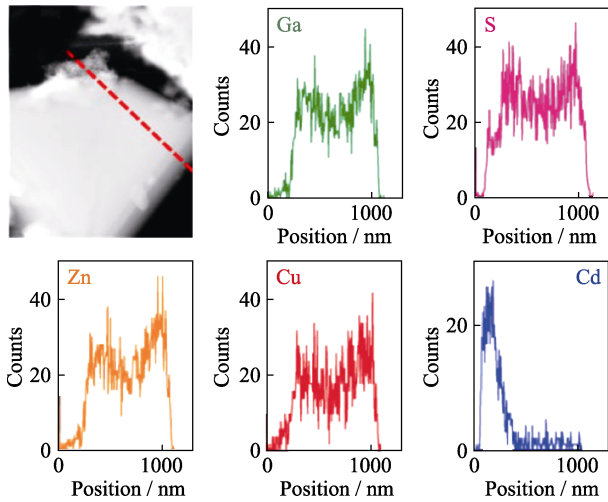


图 3 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}-2:1$ 的 EDS 线扫描元素分析
Fig. 3 EDS elemental line scanning analyses of $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}-2:1$

2.3 XPS 结果分析

为了验证光催化剂价态变化, 采用 X 射线光电子能谱技术(XPS)对 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 、CdS、 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}-2:1$ 材料进行测试分析, 其结果如图 4 所示(在 284.8 eV 处进行不定碳校准)。Cu2p XPS 光谱(图 4(a))在 952.4 和 932.5 eV 附近出现两个峰, 对应 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 中的 Cu^+ 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 轨道^[24]。 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}-2:1$ 结合能更高, 可以认为当 CdS 在 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 上生长后 Cu 原子的电子密度有一定程度升高^[25-26]。

CdS 的 Cd3d XPS 光谱(图 4(b))在 411.9 和 405.1 eV 处出现两个峰, 对应 $\text{Cd}3d_{3/2}$ 和 $\text{Cd}3d_{5/2}$ 轨道^[25]。 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}-2:1$ 的 Cd3d 轨道能相对于 CdS 有所降低, 表明 CdS 在 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 上生长后 Cd 的电子云密度降低。图 4(c)为 S2p 的 XPS 光谱, $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}-2:1$ 在 163.2、161.9、160.6 eV 处出现了三个峰, 分别对应 $\text{S}2p_{3/2}$ 、 $\text{S}2p_{1/2}$ 、Ga3s 轨道^[26]。相对于 CdS, $\text{S}2p_{3/2}$ 和 $\text{S}2p_{1/2}$ 轨道均略微向更低的结合能移动。以上结果表明, 两相复合结构有成键作用, 而非简单的物理混合。图 4(d)为 Ga3d 的 XPS 光谱, 在 20.4 eV 处出现一个峰, 对应 $\text{Ga}3d_{5/2}$ 轨道^[27]。由于结合能没有发生变化, 表明 Ga 的状态基本一致。Zn2p 的 XPS 光谱复合前后没有明显变化, 表明 Zn 的状态不变^[27]。

2.4 能带结构分析

为了探索 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ 复合物的能带结构, 对样品进行紫外-可见光漫反射测试(UV-Vis), 其结果如图 5(a)所示。 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 吸收限约为 480 nm, CdS 吸收限约为 500 nm, 表明 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 、CdS 均为可见光响应型催化剂。根据式(1):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{(n/2)} \quad (n = 4) \quad (1)$$

计算材料的禁带宽度 E_g ^[28], 其结果如图 5(b)所示。 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 的禁带宽度为 2.69 eV, CdS 禁带宽度为 2.30 eV。CdS 比 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 具有更强的光吸收能力。

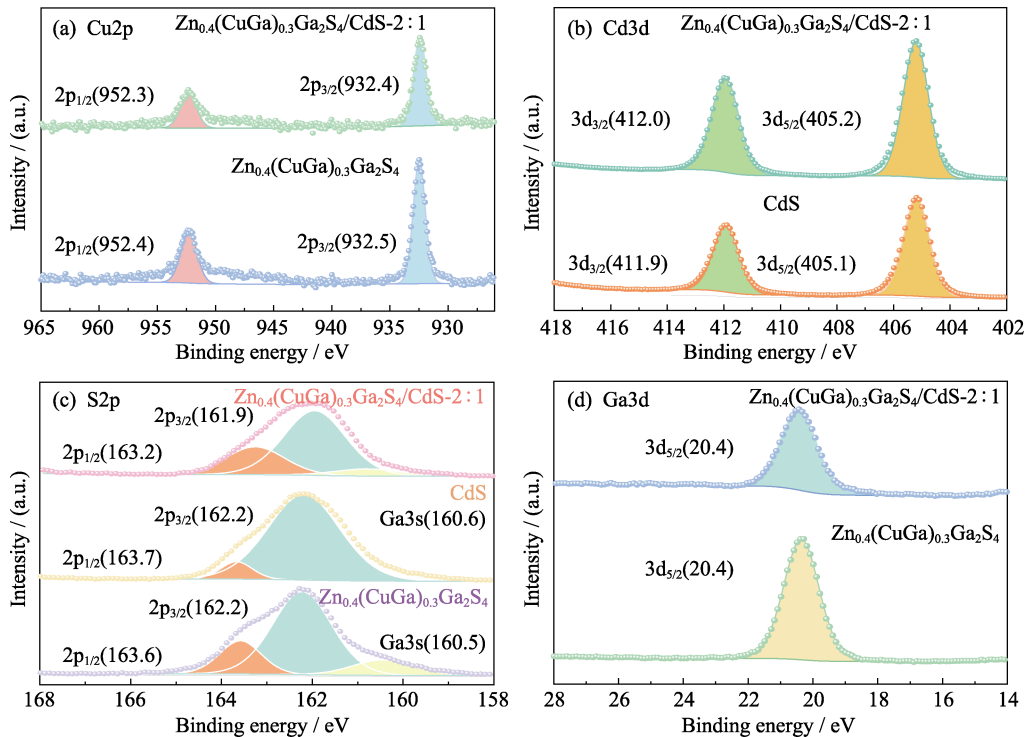


图 4 样品 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}-2:1$ 、 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 和 CdS 的(a)Cu2p, (b)Cd3d, (c)S2p, (d)Ga3d 的 XPS 图谱
Fig. 4 (a) Cu2p, (b) Cd3d, (c) S2p, (d) Ga3d XPS spectra of $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}-2:1$, $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ and CdS

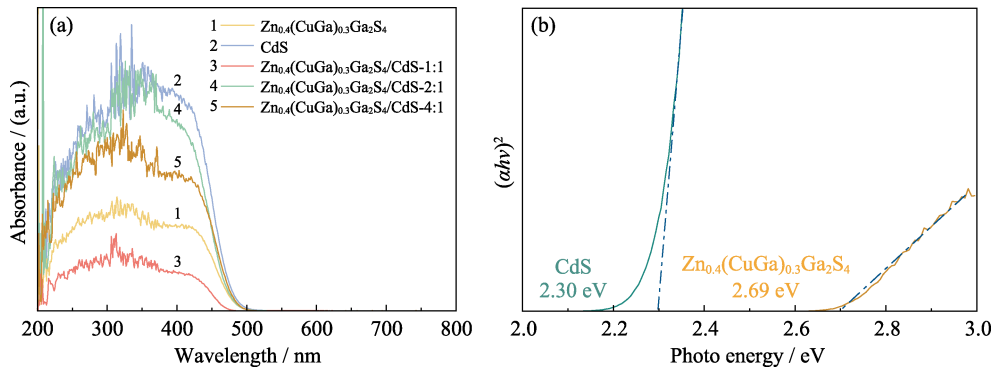


图 5 样品的 UV-Vis 图谱(a)及带隙能量计算图(b)

Fig. 5 UV-Vis adsorption spectra (a) and band gap energy calculation diagram (b) of samples

为了研究 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 和 CdS 的价带(VB)的相对位置, 利用 XPS 的 VB 谱对 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 和 CdS 进行测试。如图 6 所示, $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 和 CdS 的 VB 相对位置依次为 0.72、1.50 eV。CdS 与 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 的 VB 位置差距为 0.78 eV。Simon 等^[29]测得 CdS 的导带(CB)位置为 -0.85 eV(vs. NHE, pH=7)。由此可以推测得到 CdS 和 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 的 VB 和 CB 位置分别为 (1.45, -0.85 eV) 和 (0.67, -2.02 eV)(vs. NHE, pH=7)。 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 和 CdS 的 VB 位置均高于 CO 和 H_2 的还原电位(-0.51 , -0.41 V(vs. NHE, pH=7)), 说明两者均可以还原出 CO 和 H_2 。

根据上述结果, 绘制了 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ 能带结构示意图。如图 7 所示, 在光照射下, 半导体 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 和 CdS 都被光激发, 在 CB 和 VB 中分别产生电子和空穴。由于 CdS 材料 CB 的位置与 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 材料的 VB 接近(1.52 eV), 来自 CdS 的 CB 上的光生电子将更容易转移到 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 的 VB 上, 并在 CdS 的 VB 上留下光生空穴。光生电子将留在具有更高还原电位的 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 上, 而光生空穴留在具有更高氧化电位的 CdS 上。此时, CO_2 被还原为 CO, 而牺牲

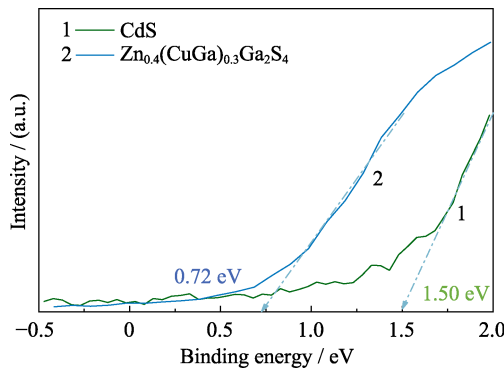


图 6 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 和 CdS 的 VB-XPS 图谱

Fig. 6 VB-XPS spectra of $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ and CdS

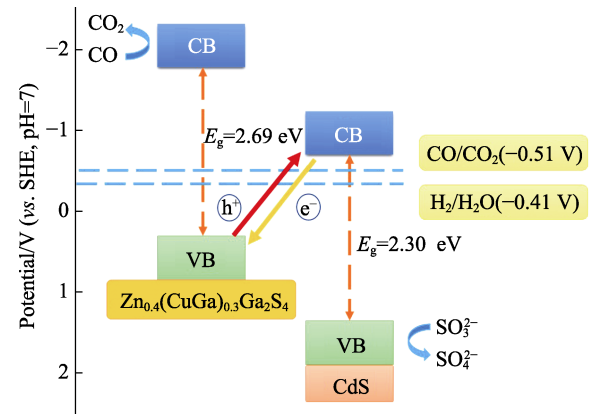


图 7 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 和 CdS 的能带结构示意图

Fig. 7 Scheme of relatively energy band position for $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ and CdS

剂如 K_2SO_3 失去电子, 被氧化为 K_2SO_4 。该 Z 型异质结构有效抑制了光生电子与空穴的复合, 提高了光电子转移效率, 同时又能保持较高的还原电势。

2.5 TRPL 结果分析

为了考察样品的光生电子寿命, 采用时间分辨光致发光光谱(TRPL)对 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ 、 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 和 CdS 催化剂进行了研究。如图 8 所示, 采用拟合函数式(2):

$$y = A_1 e^{-x/\tau_1} + A_2 e^{-x/\tau_2} + y_0 \quad (2)$$

对载流子寿命(τ)进行拟合^[30]。 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ 、 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 和 CdS 的荧光寿命依次为 2.498、1.252、0.798 ns。 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ 复合材料的荧光寿命是 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4$ 材料的 2 倍, CdS 材料的 3 倍, 由此可见制备的 Z 型异质结 $Zn_{0.4}(CuGa)_{0.3}Ga_2S_4/CdS$ 的光生电子和空穴寿命明显得到延长。

2.6 光催化结果分析

光催化剂分散在 $KHCO_3$ 与 K_2SO_3 溶液中, CO_2 气体在密封系统中循环, 测试结果如图 9 所示。图 9(a)为 CO 产量与时间的动力学曲线, 各样品的 CO 产量均

与时间呈正相关关系。纯 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 在光照 4 h 后反应速率明显变缓。 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ 复合材料随 CdS 摩尔比例的变化而显示出不同的光催化性能水平,并在一定程度上提高了产物的稳定性。如图 9(b)所示,当 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ 摩尔比为 4:1、2:1、1:1 时,CO 的产生速率依次为 0.495、0.637、0.235 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 和 CdS 材料的 CO 产生速率依次为 0.367、0.404 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此,当 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ 摩尔比为 2:1 时,其 CO 产生速率达到最高,是 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 的 1.7 倍, CdS 的 1.6 倍。当 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ 摩尔比为 1:1 时, CdS 在 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 半导体材料上过度生长,完全覆盖表面,抑制了 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 半导体材料的光催化活性。图 9(c)为 H_2 产量与时间的动力学曲线,各样品的 H_2 产量同样与时间呈正相关关系。不同比例的 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ 复合材料产氢性能趋势与 CO 性能趋势基本一致。如图 9(d)所示, $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ 摩尔比为 4:1、2:1、1:1 时, H_2 产生速率依次为 442.12、514.38、

142.14 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 和 CdS 材料的产氢速率分别为 340.92、375.43 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ -2:1 复合材料产氢性能最优,产氢速率是 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 的 1.5 倍,是 CdS 的 1.4 倍。

为了证明 CO_2 还原反应中产物 CO 来源于 CO_2 , 我们通过改变实验条件来调控光催化反应。 CO_2 有

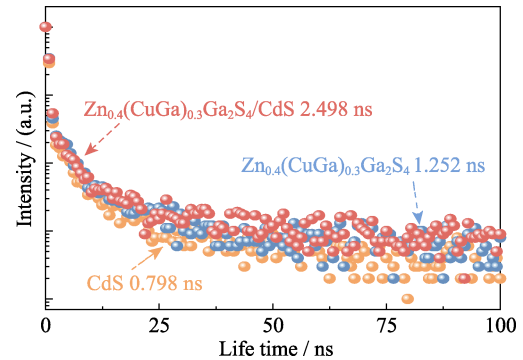


图 8 样品 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ -2:1、 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 和 CdS 的时间分辨光致发光光谱

Fig. 8 TRPL spectra of samples $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ -2:1, $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ and CdS

Colorful figures are available on website

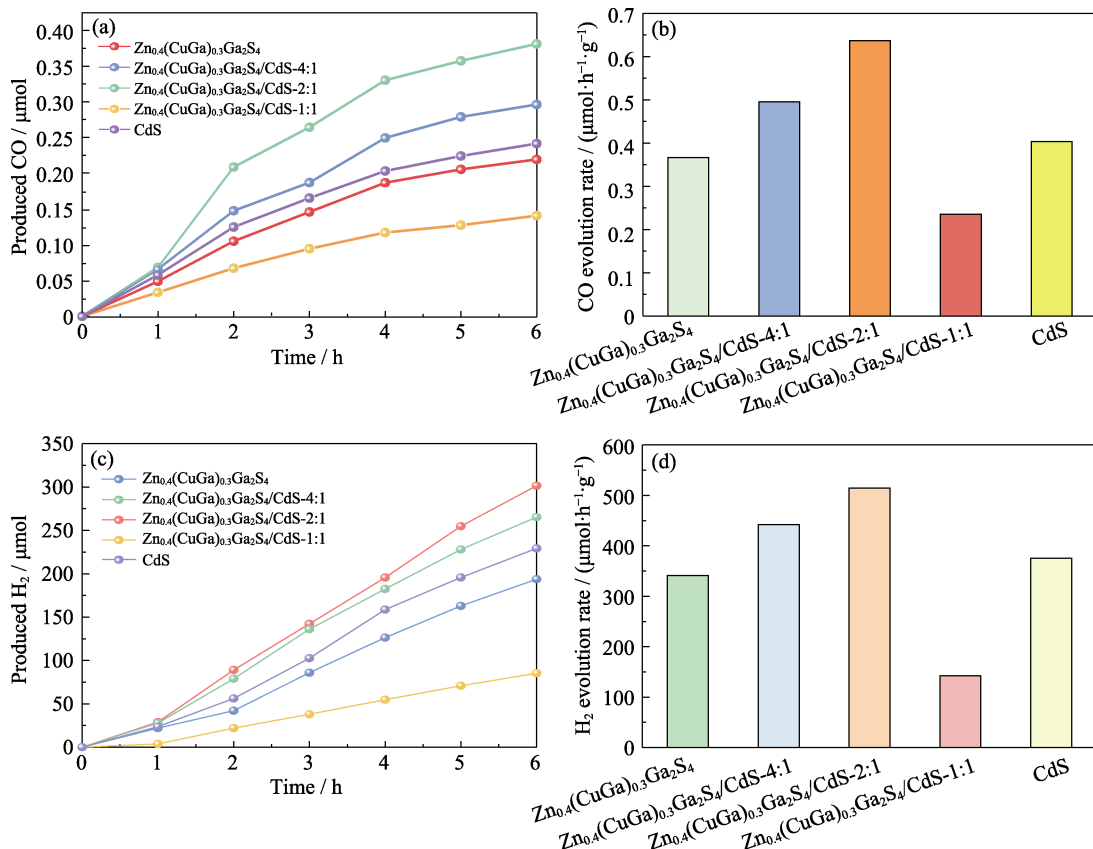


图 9 样品 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ -4:1、 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ -2:1、 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ -1:1、 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 和 CdS 的(a)CO 动力学曲线, (b)CO 产率柱状图, (c) H_2 动力学曲线和(d) H_2 产率柱状图

Fig. 9 (a) CO evolution vs. irradiation time, (b) CO evolution rate, (c) H_2 evolution vs. irradiation time, and (d) H_2 evolution rate over $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ -4:1, $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ -2:1, $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ -1:1, $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$, and CdS

Colorful figures are available on website

可能来源于循环系统内的 CO_2 气体悬浮液或 CO_2 气体氛围, 将系统的 CO_2 气体替换为氩气(Ar)进行实验。其中, 存在 KHCO_3 的样品 CO 产率为 $0.113 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 远低于同时存在 KHCO_3 与 CO_2 环境下的产率。由此可见 KHCO_3 在光照下会分解产生少量 CO_2 , 而 CO_2 又被光催化还原为 CO , 故而体系产生了少量 CO 。而不存在 KHCO_3 的样品 CO 产率为 0, 可见反应体系中不存在碳源, 没有产生任何 CO 。上述结果表明样品的光催化产物 CO 来源于 CO_2 。

3 结论

采用沉淀法合成了 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ 异质结复合材料。表征分析表明, CdS 纳米颗粒成功在 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 表面生长, 并形成了全固态 Z 型异质结构。这种异质结构可有效抑制光生电子空穴对的迁移和分离, 提升载流子寿命。 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ 复合材料在可见光下光催化 CO_2 还原结果表明, 复合一定比例范围的 CdS 并形成异质结后, 可以有效改善 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 材料的光催化活性。当 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 与 CdS 摩尔比为 2:1 时, 样品的 CO_2 还原活性达到最优, 其 CO 产率为 $0.637 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, H_2 产率为 $514.38 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 是 $\text{Zn}_{0.4}(\text{CuGa})_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 的 1.7 倍, CdS 材料的 1.6 倍。本研究对异质结半导体光催化剂的设计、制备及其 CO_2 还原活性具有促进作用, 有利于促进人工光合成材料的发展。

参考文献:

- [1] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, 2012, **488(7411)**: 294–303.
- [2] 霍景沛, 林冲, 陈桂煌等. 光催化二氧化碳还原催化体系研究进展. 化学推进剂与高分子材料, 2020, **18(3)**: 8–14.
- [3] LI K, PENG B S, PENG T Y. Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO_2 conversion to solar fuels. *ACS Catal.*, 2016, **6**: 7485–7527.
- [4] 赵志强, 张贺, 焦畅, 等. 全球 CCUS 技术和应用现状分析. 现代化工, 2021, **41(4)**: 5–10.
- [5] 王冰, 赵美明, 周勇, 等. 光催化还原二氧化碳制备太阳燃料研究进展及挑战. 中国科学: 技术科学, 2017, **47(3)**: 286–296.
- [6] MIKKELSEN M, JØRGENSEN M, KREBS F C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy and Environmental Science*, 2010, **3(1)**: 43–81.
- [7] ARAI T, SATO S, KAJINO T, et al. Solar CO_2 reduction using H_2O by a semiconductor/metal-complex hybrid photocatalyst: enhanced efficiency and demonstration of a wireless system using SrTiO_3 photoanodes. *Energy and Environmental Science*, 2013, **6(4)**: 1274–1282.
- [8] HASHIMOTO K, IRIE H, FUJISHIMA A. TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, **44(12)**: 8269–8285.
- [9] LONG R, LI Y, SONG L, et al. Coupling solar energy into reactions: materials design for surface plasmon-mediated catalysis. *Small*, 2015, **11(32)**: 3873–3889.

- [10] HUANG H, ZHOU J, ZHOU J, et al. Structure-retentive synthesis of a highly ordered mesoporous $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{N}$ -doped graphene nanocomposite with superior interfacial contacts and improved visible-light photocatalysis. *Catalysis Science & Technology*, 2019, **9(13)**: 3373–3379.
- [11] ZHANG H, CHEN Y, ZHU X, et al. Mn^{2+} -doped Zn_2GeO_4 for photocatalysis hydrogen generation. *International Journal of Energy Research*, 2019, **43(9)**: 5013–5019.
- [12] ZHANG J, LI W, LI Y, et al. Self-optimizing bifunctional $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ with coexistence of light-reduced CuO for highly efficient photocatalytic H_2 generation under visible-light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **217**: 30–36.
- [13] MANZI A, SIMON T, SONNLEITNER C, et al. Light-induced cation exchange for copper sulfide based CO_2 reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137(44)**: 14007–14010.
- [14] ZHAO M, HUANG F, LIN H, et al. CuGaS_2 - ZnS p-n nanoheterostructures: a promising visible light photo-catalyst for water-splitting hydrogen production. *Nanoscale*, 2016, **8(37)**: 16670–16676.
- [15] KAGA H, KUDO A. Cosubstituting effects of copper(I) and gallium (III) for ZnGa_2S_4 with defect chalcopyrite structure on photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Journal of Catalysis*, 2014, **310**: 31–36.
- [16] 王宗鹏, 林志萍, 申士杰, 等. 异质结光催化材料的新进展. 催化学报, 2021, **42(5)**: 710–730.
- [17] 董虹星, 刘秋平, 贺跃辉. BiVO_4 基纳米异质结光催化材料的研究进展. 材料导报, 2018, **32(10)**: 3358–3367.
- [18] SARKAR D, GHOSH C K, MUKHERJEE S, et al. Three dimensional $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ type-II (p-n) nanoheterojunctions for superior photocatalytic activity. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, **5(2)**: 331–337.
- [19] WANG H, ZHANG L, CHEN Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43(15)**: 5234–5244.
- [20] PANMAND R P, SETHI Y A, DEOKAR R S, et al. *In situ* fabrication of highly crystalline CdS decorated Bi_2S_3 nanowires (nano-heterostructure) for visible light photocatalyst application. *RSC Advances*, 2016, **6**: 23508–23517.
- [21] GUO F, SHI W, LI M, et al. 2D/2D Z-scheme heterojunction of $\text{CuInS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity towards the degradation of tetracycline. *Separation and Purification Technology*, 2019, **210**: 608–615.
- [22] TADA H, MITSUI T, KIYONAGA T, et al. All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO_2 three-component nanojunction system. *Nature Materials*, 2006, **5(10)**: 782–786.
- [23] HE Y, ZHANG L, TENG B, et al. New application of Z-scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite in converting CO_2 to fuel. *Environmental Science & Technology*, 2014, **49(1)**: 649–656.
- [24] ZHOU Q, KANG S Z, LI X, et al. One-pot hydrothermal preparation of wurtzite CuGaS_2 and its application as a photoluminescent probe for trace detection of l-noradrenaline. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, **465**: 124–129.
- [25] LIANG Q, JIANG G, ZHAO Z, et al. CdS -decorated triptycene-based polymer: durable photocatalysts for hydrogen production under visible-light irradiation. *Catalysis Science & Technology*, 2015, **5(6)**: 3368–3374.
- [26] WU S, PANG H, ZHOU W, et al. Stabilizing CuGaS_2 by crystalline CdS through an interfacial Z-scheme charge transfer for enhanced photocatalytic CO_2 reduction under visible light. *Nanoscale*, 2020, **12(16)**: 8693–8700.
- [27] MA F, ZHAO G, LI C, et al. Fabrication of CdS/BNNs nanocomposites with broadband solar absorption for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *CrystEngComm*, 2016, **18(4)**: 631–637.
- [28] ZHENG Z, ZHANG N, WANG T, et al. $\text{Ag}_{1.69}\text{Sb}_{2.27}\text{O}_{6.25}$ coupled carbon nitride photocatalyst with high redox potential for efficient multifunctional environmental applications. *Applied Surface Science*, 2019, **487(1)**: 82–90.
- [29] SIMON T, BOUCHONVILLE N, BERR M J, et al. Redox shuttle mechanism enhances photocatalytic H_2 generation on Ni-decorated CdS nanorods. *Nature Materials*, 2014, **13(11)**: 1013–1018.
- [30] 吴唯, 周勇, 刘尚军, 等. InAs 量子点低温盖层对其发光特性的影响. 半导体光电, 2020, **41(1)**: 89–92.