

高温煅烧硫化镉光解水制氢

辛 钢*, 沈 菊, 刘 旦

(大连理工大学 化学学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 沉淀法制备的硫化镉经不同温度煅烧处理获得不同相的硫化镉光催化剂, 采用 X 射线衍射、紫外-可见漫反射光谱表征催化剂的结构和性质. 以制备的硫化镉粉体作为光催化剂, 在存在空穴牺牲剂的条件下进行光解水制氢实验, 研究了硫化镉晶体的相组成、牺牲剂种类和助催化剂的担载量对其光解水活性的影响. 结果表明, 400 °C 下焙烧的硫化镉具有最好的催化活性, 乳酸作为牺牲剂更有利于硫化镉光解水制氢, 助催化剂(铂)的担载量为 0.1% 时, 硫化镉具有最高的光催化活性.

关键词: 硫化镉; 光解水; 制氢

中图分类号: O644.15 **文献标志码:** A

0 引言

随着全球经济的飞速发展, 化石能源日趋枯竭, 以氢能为代表的新能源科学与技术逐渐成为研究的焦点. 氢能作为一种清洁的可再生能源, 具有燃烧值高、储量丰富、无臭无毒、使用安全等优点, 极有可能替代汽油为未来交通工具提供动力^[1,2]. 氢气的制备技术中, 太阳光分解水制取氢气是理想的方法之一. 1972 年 Fujishima 等报道利用 TiO₂ 半导体电极可以实现光分解水产生氢气和氧气^[3]. 因此随后的几十年中, 光解水制氢催化剂的研究一直受到人们的关注. 在已知的光解水制氢催化剂中, CdS 是一种高效率可见光响应的催化剂, 其带隙宽度为 2.4 eV, 能有效地利用可见光实现光解水制氢. 但由于 CdS 的光腐蚀严重, 限制了其作为光催化剂的应用, 在光解水研究中, 通常采取多种措施抑制光腐蚀的发生. 例如, 在光催化反应体系中加入牺牲剂, 使其与光生空穴反应减少空穴数量, 抑制空穴氧化反应的发生. CdS 作为光催化剂分解水制氢时, 可通过加入 Na₂S 和 Na₂SO₃ 溶液作为空穴清除剂使光催化反应得以持续进行. 牺牲剂 S²⁻ 与 2 个空穴生成 S, 为了防止 S 附着于 CdS 表面产生副作用, 加入

SO₃²⁻ 溶液, S 被溶解为 S₂O₃²⁻, 从而抑制了 CdS 的光腐蚀^[4~7]. 在 CdS 颗粒表面担载贵金属, 也能够加速光生电子与空穴的分离, 促进制氢反应的发生^[8~11]. Uchihara 等^[9] 研究了 Pt-CdS 的光催化制氢活性, 发现 Pt-CdS 表面势垒低于溶液与 CdS 之间的表面势垒, 同时, 通过比较半导体电极的光电流和载 Pt 量之间的关系, 证实光生电子-空穴得到了有效分离, 从而揭示了 CdS 的光解水制氢效率提高的原因. 此外, CdS 与其他化合物复合^[12~17] 也能促进制氢反应的发生. Fujii 等^[15] 用沉淀法、溶胶-凝胶法制备了 CdS-TiO₂ 光催化剂, 发现 CdS-TiO₂ 复合催化剂的活性与粒子状态、晶型有密切关系.

CdS 的光催化反应活性与多种因素相关, 包括 CdS 的制备工艺, 相组成, 光催化反应中的牺牲剂、助催化剂的选择等. 本文用沉淀法制备 CdS, 经不同温度煅烧制备一系列不同结构的 CdS, 在室温下沉淀反应制备的 CdS 为立方相, 经加热后相结构发生转变, 逐渐变为六方相结构. 在可见光照射下进行光催化分解水制氢的实验, 考察 CdS 的相组成、光解水制氢反应中牺牲剂种类和助催化剂(Pt)的担载量对光解水制氢活性的影响.

收稿日期: 2010-08-06; 修回日期: 2011-11-29.

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目; 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DUT10LK30).

作者简介: 辛 钢* (1973-), 男, 博士, 讲师, E-mail: gxin@dlut.edu.cn.

1 实验部分

1.1 实验仪器与材料

实验仪器为 X 射线衍射仪 (DX-2000, 丹东)、紫外-可见分光光度计 (UV-550, Jasco)、电子分析天平 (FA2004, 沈阳龙腾电子有限公司)、磁力搅拌器 (85-1A, 巩义市予华仪器有限责任公司)。

硝酸镉、乳酸、硫化钠、无水亚硫酸钠均为分析纯, 分别购于恒信化工厂、天津光复精细化工研究所、国药集团化学试剂有限公司、沈阳光复精细化工研究所。

1.2 实验方法

(1) CdS 的制备与表征

将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 Na_2S 溶液按 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2S 物质的量比为 1 : 1 混合均匀, 充分搅拌 2 h, 生成黄色沉淀, 静置过夜后, 抽滤、水洗、烘干, 获得黄色的 CdS 粉末。将 1 g CdS 放入氧化铝瓷舟中, 置入管式炉, 在氩气氛下快速升温至 400 °C 煅烧 1 h, 并持续通入氩气, 降温至室温。用同样的方法, 分别在 500、600 °C 下进行热处理。未经热处理和经不同温度热处理之后的样品分别标记为 CdS、CdS-400、CdS-500、CdS-600。

采用 X 射线衍射仪 (Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线, 40 kV, 30 mA) 分析样品的晶体结构。采用紫外-可见分光光度计测量催化剂在 300~700 nm 波长的漫反射吸收光谱。

(2) CdS 光催化分解水制氢反应

光催化分解水制氢反应装置如图 1 所示。分别以体积分数为 10% 的乳酸和 0.1 mol/L Na_2S -0.35 mol/L Na_2SO_3 为牺牲剂, 加入去离子水 100 mL 作为反应体系, 取 CdS 光催化剂 0.1 g 分散于上述溶液中, 剧烈搅拌并通入氮气 30 min,

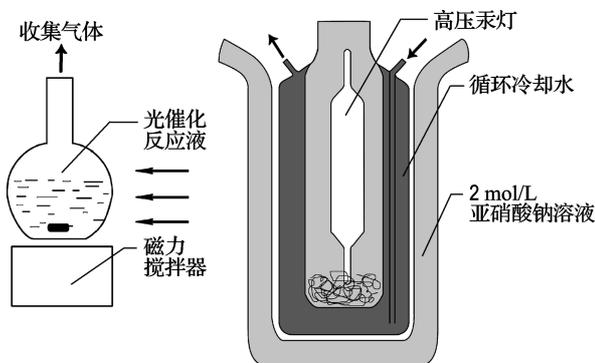


图 1 光催化分解水装置示意图

Fig. 1 Scheme of the reactor for photocatalytic water splitting

用鼓泡法排除氧气。再加入氯铂酸溶液, 以光沉积的方法将单质铂担载在 CdS 表面, 进行光解水制氢反应。反应中使用的光源为 300 W 高压汞灯 (上海亚明), 经循环冷却水和 2 mol/L 亚硝酸钠溶液滤去红外和紫外区域的光线, 用辐照计 (FZ-A, 北京师范大学光电仪器厂) 测得反应烧瓶所在处光强为 0.09 kW/m^2 。连续 5 h 光照反应, 以排水集气法收集产生的氢气, 每隔 1 h 测定产生氢气的体积。

2 结果和讨论

2.1 XRD 谱图分析

图 2 为 CdS、CdS-400、CdS-500、CdS-600 的 XRD 结果。由图 2 可以看出, 随着煅烧温度的提高, CdS 的晶型发生明显变化。未经热处理的 CdS 粉末的 XRD 图谱中, 在 2θ 为 26.5°、44.0°、52.0° 处出现的 3 个较强的衍射峰, 为立方相 CdS 的特征峰, 分别对应 (111)、(220)、(311) 晶面。当煅烧温度升高到 400 °C, 部分立方相 CdS 开始转化为六方相。CdS-400 和 CdS-500 为立方相和六方相的混合相。CdS-600 已完全转化为六方相。 2θ 为 24.6°、26.6°、28.3°、36.8°、43.9°、48.1°、52.1° 分别对应六方相 CdS 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 晶面。另外, 随着煅烧温度的升高, CdS 的衍射峰锐化, 表明 CdS 的结晶度提高。

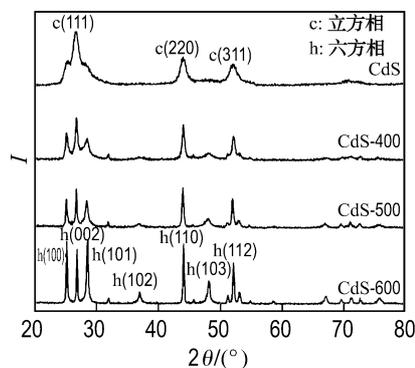


图 2 不同温度煅烧 CdS 的 XRD 结果
Fig. 2 XRD patterns of CdS heated at various temperatures

2.2 紫外-可见漫反射光谱分析

图 3 为不同温度煅烧 CdS 的 UV-Vis 光谱图。由图可见, 未经热处理 CdS 吸收边波长约为 560 nm。400 °C 煅烧 1 h 后的 CdS-400 吸收发生明显红移, 对应的吸收边波长拓展到 600 nm 左右。但随着煅烧温度的升高, CdS 样品的吸收发生蓝移, CdS-500 和 CdS-600 的吸收边波长分别在

550 和 540 nm 附近. 据此可看出煅烧温度过高, CdS 的吸收边波长逐渐向短波长方向移动, 不利于对可见光的吸收. 不同温度煅烧 CdS 的吸收边波长不同, 说明 CdS 相组成明显影响其吸收范围. 未经热处理 CdS 和 CdS-600 分别为立方相和六方相结构, 单一相结构的 CdS 吸收边波长为 540~560 nm, CdS-400 为立方相和六方相混合相, 其吸收边波长约为 600 nm, 结果表明混合相 CdS 的吸收发生明显红移, 可以吸收更多的可见光线. 此外, 煅烧 CdS 的紫外-可见漫反射谱图存在拖尾现象, 可能是热处理 CdS 产生的晶体缺陷, 导致其在可见光区域存在部分吸收.

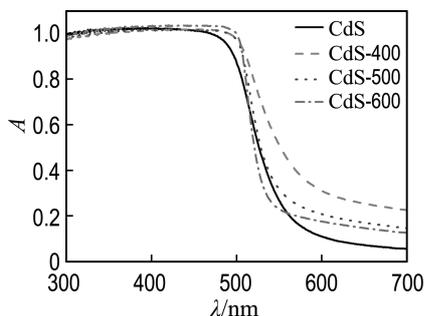


图3 不同温度煅烧 CdS 的紫外-可见漫反射谱图

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of CdS heated at various temperatures

2.3 光催化制氢实验结果及分析

(1) 牺牲剂对催化剂光催化活性的影响

图4 是不同温度煅烧 CdS 的光催化产氢体积与反应时间的关系. 图4(a)是以体积分数 10% 乳酸作为牺牲剂的实验结果, 可以看出 CdS-400 光催化产氢活性最好, 随着热处理温度的升高, 产氢量反而下降. CdS-400 反应 5 h 的产气总量为 5.70 mL, 比未经热处理的 CdS 和 CdS-500、CdS-600 分别多 49%、40%、56%. 图4(b)是以 0.1 mol/L Na_2S -0.35 mol/L Na_2SO_3 溶液作为牺牲剂的实验结果, CdS-400 反应 5 h 的产气总量为 4.85 mL, 比未经热处理的 CdS 和 CdS-500、CdS-600 分别多 38%、48%、46%. CdS-400 同样具有最好的光催化效果, 这与以乳酸做牺牲剂的结果相一致. 实验结果表明, 400 °C 下煅烧得到的 CdS-400 光催化活性最高. 根据 TiO_2 光解水制氢的研究结果, 混合相的 TiO_2 (锐钛矿相-金红石相) 能有效地促进晶体中两相之间电子与空穴的分离, 具有较好的光催化活性^[18], 本文推测 CdS 的光催化活性可能与其相组成有关, 混合相的

CdS(立方相-六方相) 具有较好的光催化活性, 但六方相与立方相需达到合适的比例. 混合相的 CdS 晶粒中存在两相结构, 其光电性能有所差异, 因此可以形成类似于 P/N 结构造的异质结结构, 促进光生电子和空穴的分离, 从而提高光催化产氢的催化活性. 另一方面, 尽管 XRD 结果表明高温煅烧的 CdS 结晶度有所提高, 但是紫外-可见漫反射谱图中的拖尾现象证明该试样存在明显晶体缺陷, 这不利于光生电子和空穴的迁移. 所以过高的煅烧温度反使 CdS-500、CdS-600 的光催化活性降低.

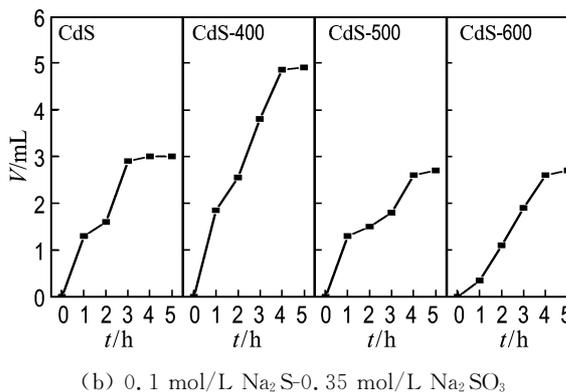
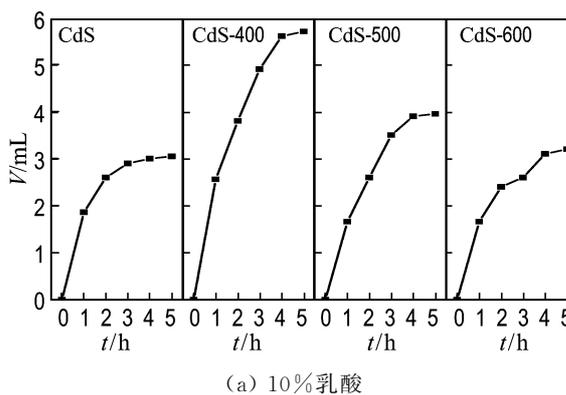


图4 不同温度煅烧 CdS 光催化产氢量

Fig. 4 Amounts of H_2 evolved over the CdS photocatalyst heated at various temperatures

图5 为以 CdS-400 作为光催化剂, 分别以乳酸和 Na_2S - Na_2SO_3 做牺牲剂的产氢量比较. 如图所示, CdS-400 以乳酸做牺牲剂的光催化活性高于用 Na_2S - Na_2SO_3 做牺牲剂的, 前者反应 5 h 后的产气总量为 5.70 mL, 比后者多 15%. 在光催化反应体系中加入牺牲剂是提高催化剂的光催化效率的有效途径之一, 牺牲剂作为电子给体与空穴进行不可逆反应, 实现电子-空穴的分离, 从而提高光催化反应的表现量子效率. S^{2-} - SO_3^{2-} 常被用作牺牲剂来抑制 CdS 的光腐蚀. CdS 在受到光

子的激活下,电子发生跃迁形成空穴;牺牲剂 S^{2-} 与空穴生成 S,为了防止 S 附着于 CdS 表面产生副作用,加入 SO_3^{2-} ,S 被溶解为 $S_2O_3^{2-}$,从而抑制了 CdS 的光腐蚀.乳酸作为一种有机化合物也是良好的空穴消除剂. Harada 等报道了以 Pt-CdS 为催化剂,乳酸作为牺牲剂能用于光催化制氢^[19].本实验结果证明,以乳酸作为空穴牺牲剂的光催化反应体系有利于制氢反应的进行,以乳酸为牺牲剂反应的产气量大于以 $Na_2S-Na_2SO_3$ 做牺牲剂的反应.其原因是,乳酸光分解产生丙酮酸和氢气,丙酮酸进一步分解为甲酸和 CO_2 ,甲酸可以作为电子给体消耗光生空穴,同时,这些有机酸化合物本身含有氢质子,也可能成为氢气的来源,从而提高制氢效率.

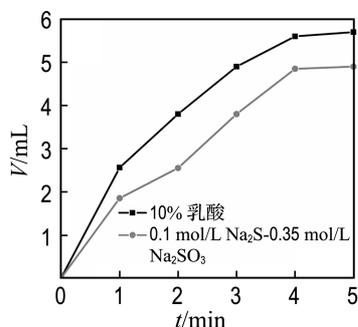


图5 0.1%Pt-CdS-400 光催化产氢量
Fig.5 Amounts of H_2 evolved over the 0.1% Pt-CdS-400 photocatalyst

(2)助催化剂的量对 CdS 光催化活性的影响
在 CdS 的光催化分解水制氢的实验中,选用 CdS-400 作为光催化剂,加入不同量的氯铂酸,比较助催化剂的量对 CdS 光催化活性的影响.

图6为不同载铂量的 CdS-400 每小时平均产气量 $q(H_2)$.载 Pt 量为 0.1%时,CdS 具有最好

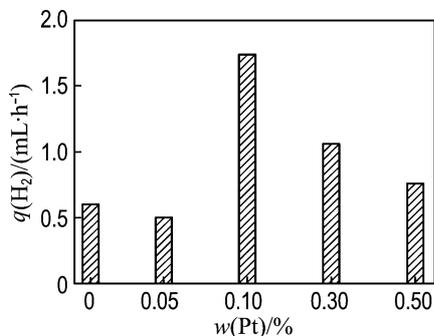


图6 不同载铂量 CdS-400 的产气量
Fig.6 Amounts of H_2 evolved over CdS-400 photocatalyst loaded various amount of Pt

的催化效果.当 Pt 的担载量逐渐增大时,产氢量反而减少.Pt 作为助催化剂与 CdS 半导体具有不同的 Fermi 能级,当 Pt 和 n 型半导体接触时,在金属-半导体界面上形成 Schottky 能垒,从而抑制了电子-空穴对的再结合,有利于光催化反应的进行^[20].实验中采用的光沉积法可以将 Pt 颗粒均匀地担载在 CdS 表面,颗粒直径通常较小,有利于光解水制氢.但担载 Pt 过多会增加助催化剂的粒径和表面状态,不利于光生电子与空穴的分离,降低光解水制氢效率.

3 结 论

本文高温煅烧制备了一系列不同相的 CdS,并用光催化制氢反应评价了催化剂的活性.实验结果表明 CdS 的相组成影响其光催化活性,400 $^{\circ}C$ 下煅烧得到的 CdS-400 样品为立方相与六方相的混合相,具有最佳的光催化活性.采用乳酸作为牺牲剂的光解水反应比 $Na_2S-Na_2SO_3$ 作为牺牲剂反应的产氢量提高 15%.当助催化剂 Pt 的担载量为 0.1%时,CdS-400 催化剂光解水产氢量最大,为 1.7 mL/h.

参考文献:

- [1] MASAYA M, KITANO M, TAKEUCHI M, *et al.* Photocatalysis for new energy production [J]. **Catalysis Today**, 2007, **122**(1-2):51-61
- [2] 朱俊生. 中国新能源和可再生能源发展状况 [J]. 可再生能源, 2003(2):3-8
- [3] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. **Nature**, 1972, **238**(5358):37-38
- [4] HUANG C, LINKOUS C A, ADEBIYI O, *et al.* Hydrogen production via photolytic oxidation of aqueous sodium sulfite solutions [J]. **Environment Science Technology**, 2010, **44**(13):5283-5288
- [5] WILLNER I, GOREN Z. Photodecomposition of formic acid by cadmium sulfide semiconductor particles [J]. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, 1986(2):172-173
- [6] ZHANG Wei, WANG Ya-bo, WANG Zhan, *et al.* Highly efficient and noble metal-free NiS/CdS photocatalysts for H_2 evolution from lactic acid sacrificial solution under visible light [J]. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, 2010, **46**(40):7631-7633
- [7] SABATÉ J, CERVERA-MARCH S, SIMARRO R, *et al.* A comparative study of semiconductor photocatalysts for hydrogen production by visible

- light using different sacrificial substrates in aqueous media [J]. **International Journal of Hydrogen Energy**, 1990, **15**(2):115-124
- [8] SILVA L A, RYU S Y, CHOI J, *et al.* Photocatalytic hydrogen production with visible light over Pt-interlinked hybrid composites of cubic-phase and hexagonal-phase CdS [J]. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2008, **112**(32):12069-12073
- [9] UCHIHARA T, MATSUMURA M, YAMAMOTO A, *et al.* Effect of platinum loading on the photocatalytic activity and luminescence of cadmium sulfide powder [J]. **The Journal of Physical Chemistry**, 1989, **93**(15):5870-5874
- [10] BUEHLER N, MEIER K, REBER J F. Photochemical hydrogen production with cadmium sulfide suspensions [J]. **The Journal of Physical Chemistry**, 1984, **88**(15):3261-3268
- [11] SATHISH M, VISWANATHAN B, VISWANATH R P. Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting [J]. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2006, **31**(7):891-898
- [12] MEISSNER D, LAUERMAN I, MEMMING R, *et al.* Photoelectro-chemistry of cadmium sulfide 2. Influence of surface-state charging [J]. **The Journal of Physical Chemistry**, 1988, **92**(12):3484-3488
- [13] SOBCZYNSKI A, BARD A J, CAMPION A, *et al.* Photoassisted hydrogen generation: platinum and cadmium sulfide supported on separate particles [J]. **The Journal of Physical Chemistry**, 1987, **91**(12):3316-3320
- [14] SHEN L M, BAO N Z, PREVELIGE P E, *et al.* *Escherichia coli* bacteria-templated synthesis of nanoporous cadmium sulfide hollow microrods for efficient photocatalytic hydrogen production [J]. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2010, **114**(6):2551-2559
- [15] FUJII H, OHTAKI M, EGUCHI K, *et al.* Preparation and photocatalytic activities of a semiconductor composite of CdS embedded in a TiO₂ gel as a stable oxide semiconducting matrix [J]. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 1998, **129**(1):61-68
- [16] JING D W, GUO L J. A novel method for the preparation of a highly stable and active CdS photocatalyst with a special surface nanostructure [J]. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2006, **110**(23):11139-11145
- [17] XU Z, YAN H, LI C, *et al.* Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as cocatalyst under visible light irradiation [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2008, **130**(23):7176-7177
- [18] HURUM D C, AGRIOS A G, GRAY K A, *et al.* Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR [J]. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2003, **107**(19):4545-4549
- [19] HARADA H, SAKATA T, UEDA T. Effect of semiconductor on photocatalytic decomposition of lactic acid [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 1985, **107**(6):1773-1774
- [20] LINSEBIGLER A L, LU G, YATES J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results [J]. **Chemical Reviews**, 1995, **95**(3):735-758

Photocatalytic water splitting into hydrogen over CdS heated at high temperatures

XIN Gang*, SHEN Ju, LIU Dan

(School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: CdS photocatalysts with different phases are synthesized by the precipitation and calcination at various temperatures. The samples are characterized by XRD and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. Photocatalytic water splitting is performed with the hole sacrificial reagent using synthesized CdS powder as catalysts. The aim of this work is to examine the influence of sacrificial reagents, cocatalyst and phase of CdS on the photocatalytic activity of water splitting into hydrogen. The research results indicate that CdS calcinated at 400 °C shows the best catalytic activity and the CdS loaded 0.1% Pt is advantageous for the photocatalytic water splitting into hydrogen in lactic acid solution.

Key words: CdS; photocatalytic water splitting; preparation of hydrogen