

$\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ /孪晶 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 同质异质结光催化产氢性能

刘恩周¹, 王辰轩¹, 孙 涛¹, 胡晓云², 樊 君¹

(1. 西北大学化工学院, 西安 710069; 2. 西北大学物理学院, 西安 710127)

摘 要: 采用水热法制备了孪晶 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ (T-MCS) 固溶体, 随后借助原位水热法获得 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ /T-MCS 纳米异质结光催化剂。结果表明: $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 固溶体是六方纤锌矿 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ (WZ-MCS) 及立方闪锌矿 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ (ZB-MCS) 交替形成的孪晶同质结; 引入 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 可增强体系光响应能力, 提高表面载流子数量, 其中 3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ /T-MCS 异质结在 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 混合溶液中的产氢速率可达 $132.9 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ (300 W 氙灯, $\lambda > 420 \text{ nm}$), 分别是 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 和 T-MCS 的 332.2 倍和 1.9 倍。能带结构分析发现, WZ-MCS 和 ZB-MCS 形成的 II 型同质结可实现 T-MCS 体相载流子的快速分离, T-MCS 与 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 之间形成的 S-scheme 异质结不仅促进了二者界面电荷迁移, 而且保留了 T-MCS 价带空穴与 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 导带电子强的氧化还原能力, 本工作构建的同质异质结可有效提高体系的产氢动力学。

关键词: 光催化产氢; 孪晶结构; II 型同质结; 异质结; 电荷转移

中图分类号: O649.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0004-10

网络出版时间: 2022-12-02



Photocatalytic Hydrogen Production Performance of $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ /Twinned $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ Homojunction/Heterojunction System

LIU Enzhou¹, WANG Chenxuan¹, SUN Tao¹, HU Xiaoyun², FAN Jun¹

(1. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. School of Physics, Northwest University, Xi'an 526020, China)

Abstract: Twinned $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ (T-MCS) solid solution was prepared by a hydrothermal method, and then $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ /T-MCS heterojunction was fabricated by an *in-situ* hydrothermal method. The results show that $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ solid solutions is a twinned homojunction consisting of wurtzite $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ (WZ-MCS) and zinc-blende $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ (ZB-MCS) alternately. The introduction of $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ can enhance the light harvesting ability of the system and increase the number of the surface charge carriers, the H_2 production rate of 3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ /T-MCS reaches $132.9 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ in $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ mixture solution (300 W Xe lamp, $\lambda > 420 \text{ nm}$), which is 332.2 and 1.9 times greater than those of $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ and T-MCS, respectively. According to the results by energy band structure analysis, the type-II twinned homojunction between WZ-MCS and ZB-MCS can improve the bulk phase charge separation, the S-scheme heterojunction between T-MCS and $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ can accelerate the interfacial charge transfer, and the REDOX capacity of the holes in T-MCS valence band and electrons in $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ conduction band is retained, therefore resulting in a faster H_2 production.

Keywords: photocatalytic H_2 production; twin structure; type-II homojunction; heterojunction; charge transfer

光催化分解水产氢是获取“绿氢”的有效途径之一, 可以实现太阳能向氢能直接转换, 当前开

发高效光催化剂仍是研究核心^[1-3]。在众多材料中, 硫化物固溶体可以通过调控金属比例来连续调节半

收稿日期: 2022-07-19。 修订日期: 2022-08-05。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21676213、11974276、22078261);

陕西省自然科学基金基础研究计划(2020JM-422); 陕西省重点科技创新团队(2022TD-33)。

第一作者: 刘恩周(1984—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 樊 君(1959—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-07-19. Revised date: 2022-08-05.

First author: LIU Enzhou (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liuenzhou@nwu.edu.cn

Correspondent author: FAN Jun (1959—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fanjun@nwu.edu.cn

导体的禁带宽度和导价带位置,在兼顾光吸收范围的同时保持较高的析氢电势,通常具有优异的可见光催化活性,受到人们的广泛关注^[4-6]。2010 年 Ikeue 等^[7]通过水热法合成了 $\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($0 < x < 1$, MCS) 固溶体材料,其光催化分解水产氢速率远高于纯 CdS 和 MnS。此后,研究人员通过负载助剂^[8-9]、构建半导体/半导体异质结^[10-11]等抑制 MCS 固溶体的光生载流子复合等,有效提高了 MCS 的催化活性。然而,构建异质结仅能促进光生载流子的表界面分离,载流子的体相复合未能得到有效解决^[12-14]。

2011 年 Liu 等^[15]制备了李晶硫化锌镉(T-CZS)光催化剂,这种由立方闪锌矿硫化锌镉(ZB-CZS)和六方纤锌矿硫化锌镉(WZ-CZS)交替生长形成的李晶固溶体材料,其内部无晶格失配,具有较低的界面能和较高的稳定性,具有良好的产氢活性。研究表明,2 种晶型间导价带电势的微弱差异使电子(e^-)和空穴(h^+)分别向 ZB-CZS 导带和 WZ-CZS 的价带定向迁移,形成体相 II 型同质结,不仅抑制了 T-CZS 载流子体相复合,而且几乎不会削弱载流子的氧化还原能力^[16-17]。受上述研究启发,由于 MCS 同样拥有闪锌矿和纤锌矿这 2 种晶型结构^[18],若在 MCS 固溶体中构建李晶结构(T-MCS),有望获得更高的析氢速率。

2019 年 Fu 等^[19]通过研究 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结中载流子迁移,从内建电场、能带弯曲和静电相互作用角度提出了在热力学和动力学上更具优势的 S-scheme 异质结,其可保留复合体系中具有较强氧化

还原能力的空穴和电子,有利于提高催化活性^[20-21]。目前构建高效 S-scheme 异质结已经成为光催化领域的研究热点^[22-24]。近年来, $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 半导体材料在超级电容器等领域得到广泛关注,由于其氧化还原电位较低等,在光催化领域鲜有报道^[25-26],鉴于 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 与 T-MCS 之间匹配的能带结构等,二者复合若形成 S-scheme 异质结,不仅有望解决 T-MCS 表面载流子复合问题,而且可保留具有较强氧化还原能力的光生载流子,有利于开发高效产氢体系,同时拓展 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 的研究范围。

基于上述分析,本工作设计制备了 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ 同质异质结复合材料,研究了样品的晶相组成、微观结构、能带结构、光电性质等,结合样品的光催化产氢活性,分析了复合材料中载流子的体相和表界面传输路径。结果表明,这种体相 II 型同质结和界面 S-scheme 异质结驱动的载流子传输路径,协同提高了复合材料的光生电荷分离效率,显著增强了 MCS 的光催化活性。

1 实验

以福晨化学试剂有限公司的 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、上海麦克林生化科技有限公司的硫代乙酰胺(TAA)和天津大茂试剂厂的 NaOH 为原料(均为分析纯),首先采用水热法制备得到 T-MCS,随后采用原位水热法制备得到 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ 同质异质结,样品的制备过程如图 1 所示。

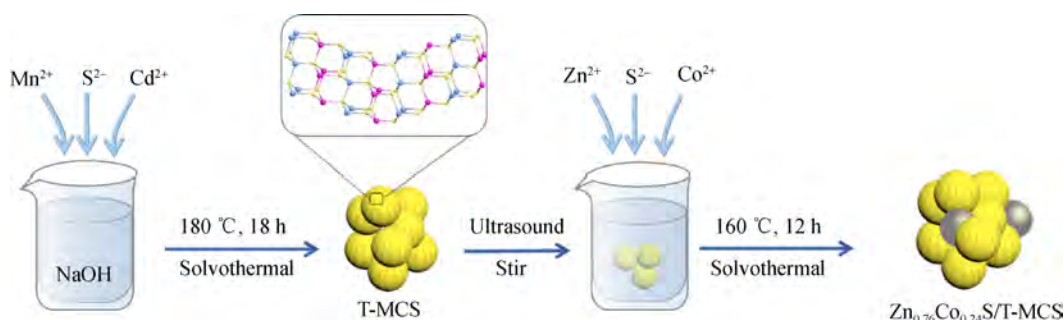


图 1 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ 制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fabrication processes for $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$

1.1 李晶 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的制备

将 1 mmol $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 置于 60 mL 水中,搅拌溶解后加入 8 mmol NaOH;持续搅拌 30 min 后加入 4 mmol TAA,当溶液颜色变亮黄色,将其密封于水热合成反应罐中,180 °C 反应 18 h,冷却后离心、洗涤、

干燥可得李晶 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ (T-MCS)。

1.2 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{李晶 Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的制备

称取 100 mg T-MCS 分散于 60 mL 水中,超声 30 min 后在分散液中加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH (摩尔比 0.76:0.24:4);持续搅拌 30 min 后加入与上述硝酸锌及硝酸钴物质的量之和相等的

TAA, 搅拌均匀后将混合液密封于水热合成反应罐中, 160 °C 反应 12 h; 冷却后离心、洗涤、干燥可得 $y\%$ $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ 复合材料, 其中: y 为 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 的理论质量分数($y=1、3、5$ 和 7)。

1.3 表征

用 SmartLAB SE 型 X 射线衍射仪分析样品的晶相组成。用 Tecnai G2F20 型透射电子显微镜观察样品表面形貌。AXIS NOVA 型 X 射线光电子能谱仪分析样品元素组成及表面价态。用 Hitachi-F7000 型荧光光谱仪分析样品的荧光发射特性。用 UV-3600 研究样品的紫外-可见光吸收性能。用 CHI660E 型电化学工作站分析样品的光电化学特性, 包括瞬态光电流密度、电化学阻抗谱(EIS)和 Mott-Schottky (MS)曲线, 其中: Pt 丝为对电极, SCE 为参比电极, 催化剂在 FTO 导电玻璃表面成膜后得到工作电极。电解液为 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液($\text{pH}=7.0$), 光源为 300 W 氙灯(安装 420 nm 滤光片)。瞬态光电流响应测试偏压为 0.5 V, EIS 测试频率范围为 $0.01\sim 10^5$ Hz, Mott-Schottky 曲线测试电压范围为 $-2.0\sim 2.0$ (vs. SCE)。

1.4 催化剂产氢活性测试

采用 Labsolar-IIIAG 光解水制氢系统测试样品的催化活性。将 10 mg 催化剂样品置于反应器内, 同时加入 100 mL 0.35 mol/L Na_2S /0.25 mol/L Na_2SO_3 的混合溶液, 密封后通过抽真空排除系统中的空气。光源为 300 W 氙灯(安装 420 nm 滤光片), 采用循环冷却水使反应液温度维持 25 °C。反应过程借助六通阀每隔 30 min 在线取样, 通过气相色谱(GC-7900, TCD)对氢气产量进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 微观结构表征

图 2 为样品的 XRD 谱。由图 2 可见, T-MCS 的 XRD 衍射峰与 CdS 的标准卡片(JCPDS 06-0314)一一对应, 由于 Mn^{2+} (0.80 Å)的离子半径小于 Cd^{2+} (0.97 Å), Mn^{2+} 替换 Cd^{2+} 使样品衍射峰相较于 CdS 向大角度偏移, 表明成功合成了 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 固溶体材料^[27]。此外, $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 样品的 XRD 谱中 28.6°、33.2°、47.6°、56.5°、59.3°、69.6°和 77.0°处的衍射峰分别对应于 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)和(331)晶面(JCPDS 47-1656), 且无其他衍射峰, 表明 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 纯度较高^[25]。通过对比观察 3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ 复合样品的 XRD 谱, 发现峰形与 T-MCS 基本一致, 未观察到

$\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 的衍射峰, 这与其含量较低有关。

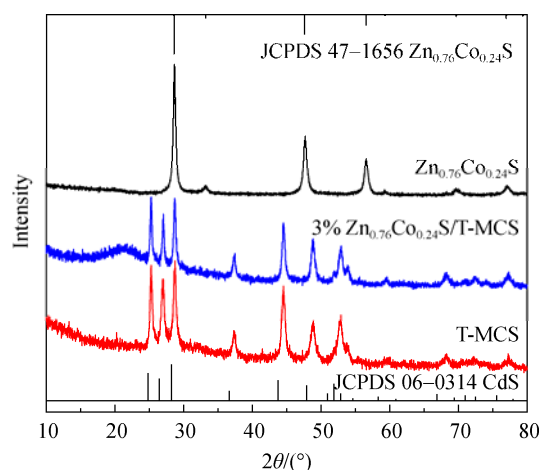


图 2 T-MCS、 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 和 3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ 样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of T-MCS, $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$, and 3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ samples

图 3 为 T-MCS、 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 和 3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ 样品的 TEM 和 HRTEM 照片。由图 3a~图 3b 可以看出, T-MCS 纳米颗粒的平均直径约为 40 nm, $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 的平均粒径约为 30 nm, 两者均具有良好的分散性。图 3c 为复合材料的微观形貌, 部分样品表面呈现明暗相间的条纹, 这是 T-MCS 的表面缺陷引起的^[15]。通过 HRTEM 进一步观察样品, 如图 3d 所示, T-MCS 具有特殊的“之”字状晶格条纹, 其晶格间距为 0.336 nm, 分别对应于六方纤锌矿(WZ)的(001)晶面和立方闪锌矿(ZB)的(111)晶面, 表明 T-MCS 中存在 WZ 和 ZB 2 种晶型, 且二者相互转换时具有良好的界面接触^[8,16,28]。图 3e 中 0.311 nm 的晶格间距对应于 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 纳米颗粒的(111)晶面。从图 3f 可以看到, 样品中 T-MCS 和 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 连接在一起, 表明通过原位水热法可使二者形成良好的界面接触, 有利于光生载流子的传输。

借助 XPS 对各样品表面的元素组成及价态进行了分析。图 4a 中 3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ 的 XPS 总谱中包含 S、Mn、Cd、Zn 和 Co 的信号峰, 与其化学组成一致。图 4b~图 4f 为对应元素的高分辨谱, 图 4b 中 163.12 (163.11) eV 和 161.84 (161.83) eV 处的信号源于 S^{2-} 的 $\text{S } 2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 轨道, 归属于 Mn—S 和 Cd—S 键。图 4c 中位于 652.36 (652.39) eV 和 641.20 (641.27) eV 的结合能对应于 Mn^{2+} 的 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道, 图 4d 中 411.71 (411.88) eV 和 404.96 (405.15) eV 处的信号对应于 Cd^{2+} 的 $\text{Cd } 3d_{3/2}$

和 $3d_{5/2}$ 轨道^[27,29]。对比发现复合材料中 Mn 2p 和 Cd 3d 的结合能稍大。此外, 复合材料中 Zn^{2+} 的 Zn 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 的信号分别为 1 021.70 eV 和 1 044.79 eV (图 4e), Co^{2+} 的 Co 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 的信号分别为 778.96 eV 和 780.65 eV (图 4f), 相比于 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 单体, 二者的结合能稍小^[30-31]。上述结果表明 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 和 T-MCS 之间形成了较强的相互作用, 发生了界面电子转移^[32]。

2.2 产氢性能

通过光解水制氢实验检测了催化剂的性能, 如图 5a 所示, 所有样品的产氢量均随时间线性增加, 表明稳定性良好。各样品反应 2 h 的产氢速率对比如图 5b 所示, 其中 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 的速率仅为 0.4 mmol/(g·h), 单体 T-MCS 为 68.1 mmol/(g·h), 而复合样品的产氢速率随着 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 含量增加而提高, 其中 3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ /T-MCS 达到最大值, 为 132.9 mmol/(g·h), 分别是单体 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 和 T-MCS 的 332.2 倍和 1.9 倍, 表明异质结的形成会显著提高体系的催化活性。此外, 进一步增加 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 含量, 复合材料的产氢速率反而降低, 这是由于过多的 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 会影响 T-MCS

的光吸收, 遮挡 T-MCS 的反应活性位点。如图 5c 所示, 循环 3 次后催化剂的活性仍然保持在 90% 以上, 表明其具有良好的稳定性。此外, 在不同单色光照射下测量了样品的量子效率(AQE), 其中 365 nm 单色光照射下样品的量子效率约为 22.3%。

2.3 光电性能测试

图 6a 为样品的 UV-Vis 漫反射吸收光谱, 可以看到具有良好的紫外及可见光响应性能, T-MCS 的吸收边约为 520 nm, $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 则在 200~800 nm 区间均具有优异的光吸收性能, 复合材料的光吸收能力随着 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 含量的增加而逐渐增强。通过 Tauc 曲线可以得到样品的带隙宽度(E_g), 从图 6b 可见, T-MCS 的 E_g 约为 2.51 eV, 此外, 不同 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 含量的复合材料其 Tauc 曲线斜率与纯 T-MCS 的几乎完全重合, 表明引入 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 并没有改变 T-MCS 的 E_g , 意味着在原位水热过程中 Zn^{2+} 与 Co^{2+} 没有掺杂进入 T-MCS 晶体内, 而是以 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 单体的形式存于 T-MCS 表面, 这与 TEM 观察的结果一致^[33-34]。此外, $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 的 E_g 约为 0.9 eV。

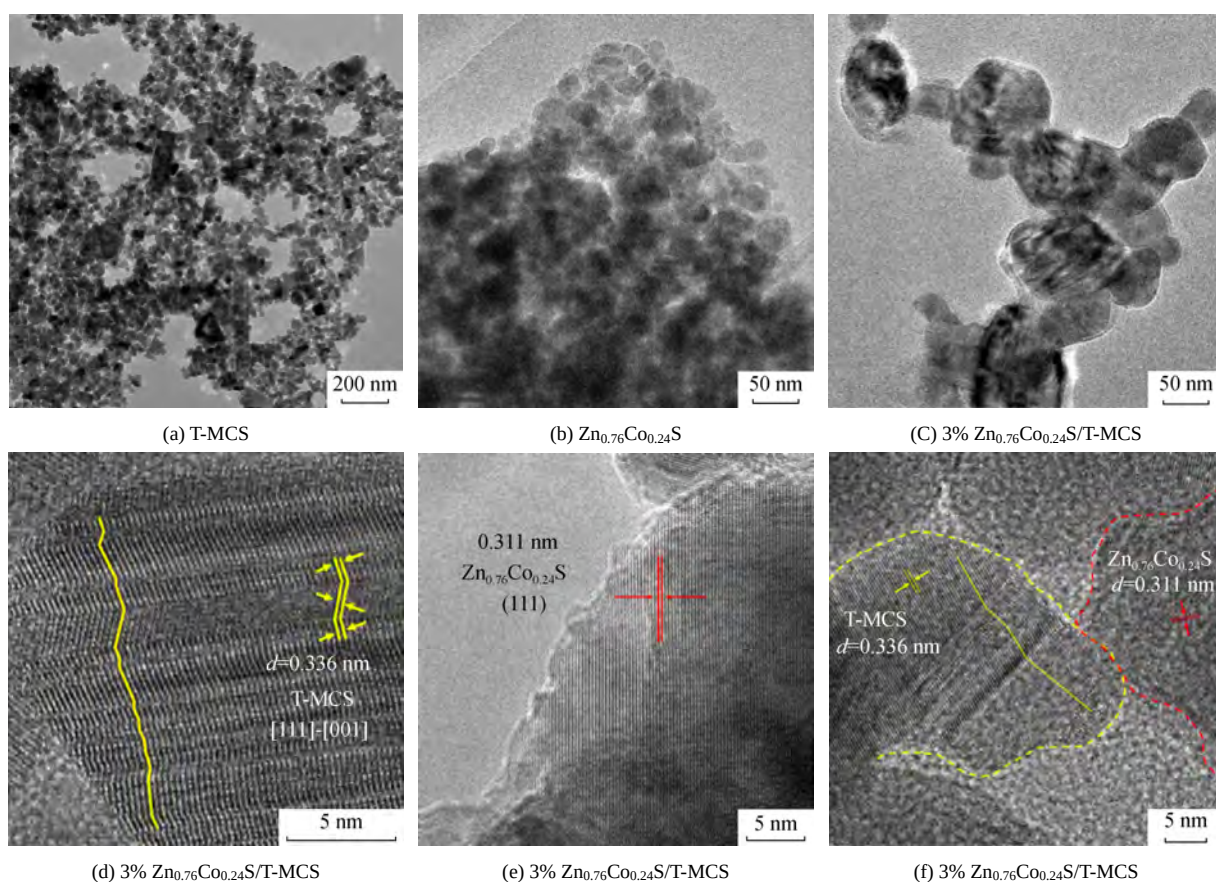


图 3 样品的 TEM 及 HRTEM 照片

Fig. 3 TEM and HRTEM images of samples

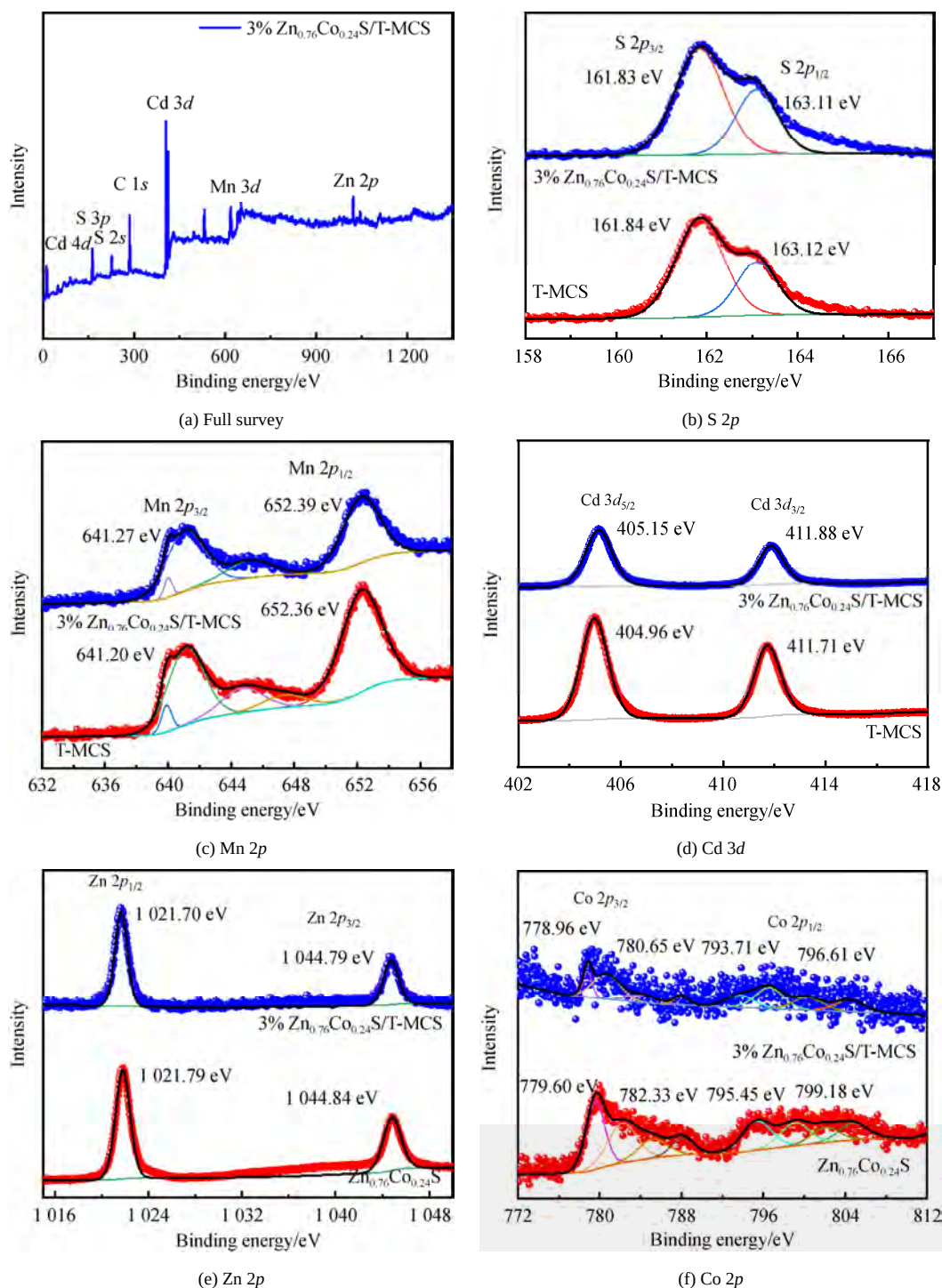


图 4 3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ 的 XPS 总谱及各元素高分辨 XPS 谱

Fig. 4 Full survey XPS spectra of 3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ and high resolution XPS spectra of elements

借助瞬态光电流响应和电化学阻抗谱(EIS)分析了样品的光电响应能力。以 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 为电解液,在可见光($\lambda > 420\text{nm}$)照射下,由图 7a 可见,3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ 复合样品的光电流密度为 $38.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,远高于 T-MCS ($13.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)和 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ ($0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$),说明 T-MCS 在负载 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 后能产生更多的光生载流子。图 7b 为

样品的 EIS 曲线, $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 阻抗曲线的半径较大,而 T-MCS 稍小,3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ 复合样品的最小,表明复合材料的电阻最低,有利于光生载流子的转移^[35]。

样品的产氢活性不仅受光吸收影响,而且与载流子的分离紧密相关,利用光致发光(PL)光谱可进一步研究载流子复合情况。图 7c 为各样品的 PL 谱,

T-MCS 在 652 nm 左右具有强的荧光发射,这源于 e^- 和 h^+ 在催化剂表面发生辐射复合。而 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 的荧光强度明显低于 T-MCS,这是由于 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 产生的光生载流子比较少(见图 8a, 瞬态光电流测试), 因此复合的载流子也相对较少^[36]。当 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 负载于 T-MCS 表面后, 复合材料的荧光信号强度明显低于纯 T-MCS, 这种荧光猝灭

效应表明 T-MCS 表面光生载流子的复合得到有效抑制^[37]。图 7d 和图 7e 为不同扫描速率下的电位和电流密度之间的曲线, 其拟合曲线如图 7f 所示, 可以看到 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{T-MCS}$ 的 C_{dl} 为 $17.0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, 大于纯 T-MCS 的 $16.6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, 这意味着复合材料具有更高的电化活性表面积, 有利于析氢反应的进行。

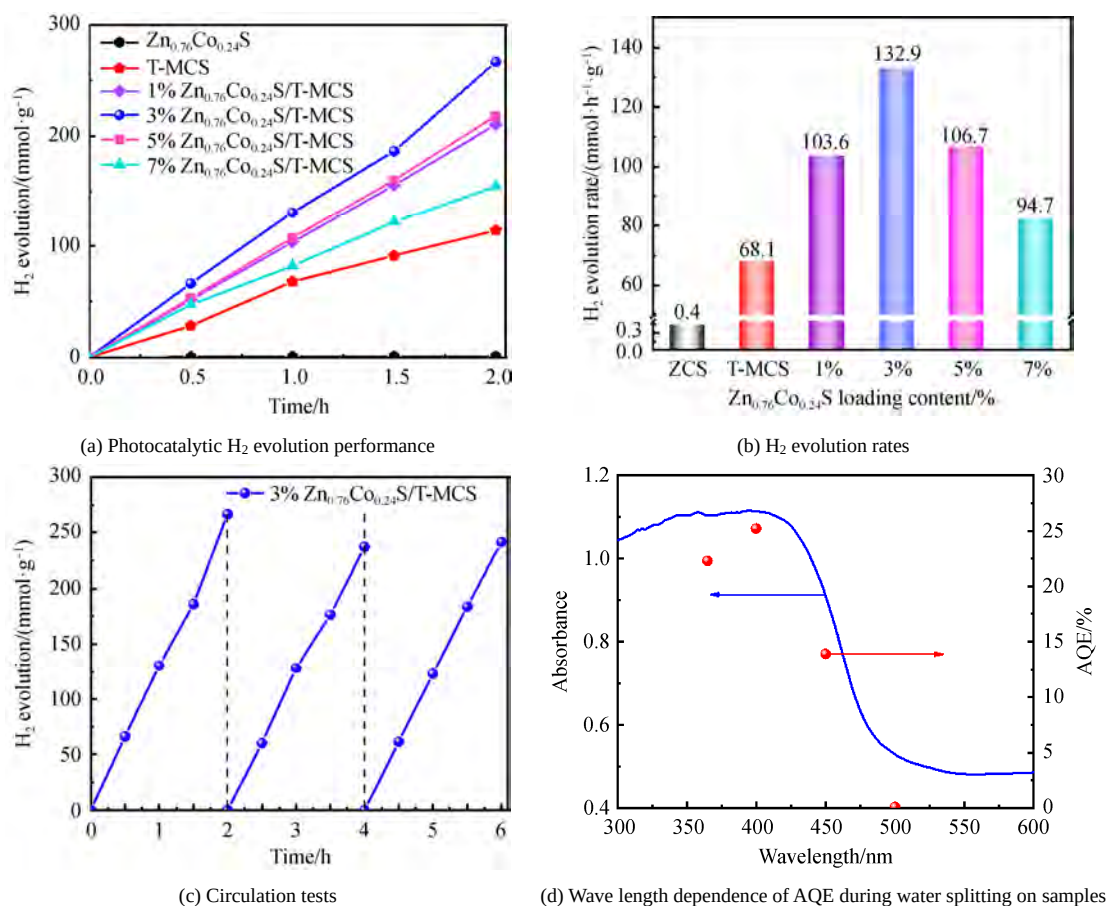


图 5 样品的产氢性能图及量子效率与波长依赖关系

Fig. 5 H_2 evolution performance and wavelength dependence of AQE during water splitting on samples

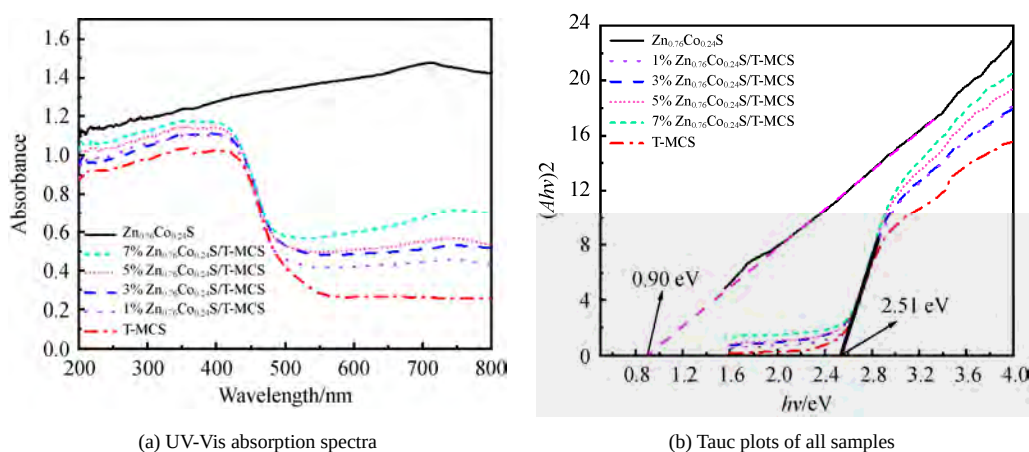


图 6 样品的光吸收性能及能带结构

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra and Tauc plots of all samples

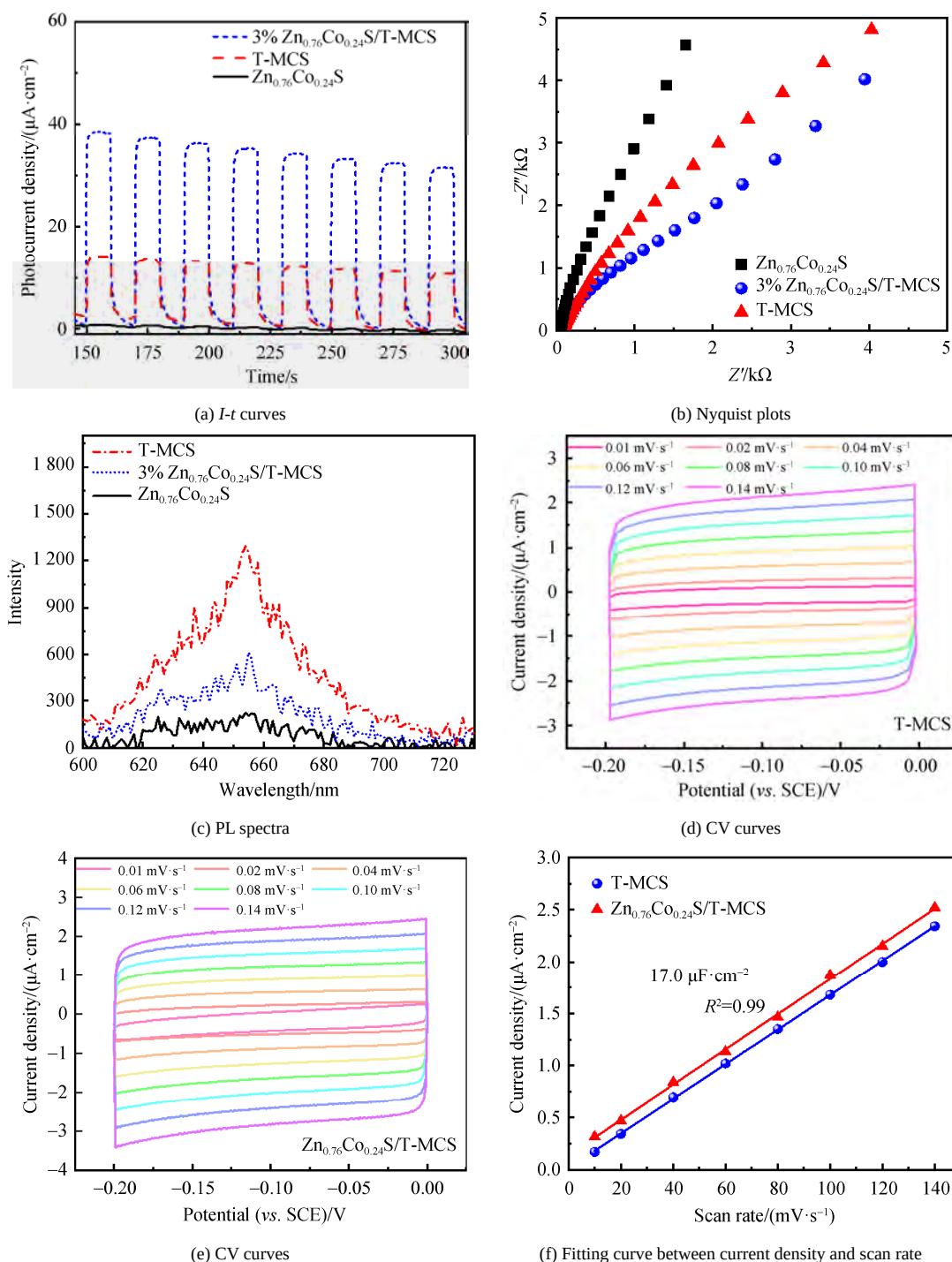


图 7 样品的光电性能

Fig. 7 Photoelectric performance of samples

2.4 光催化性能增强机制

采用 Mott-Schottky 曲线测定了 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 和 T-MCS 半导体的类型及平带电位, 如图 8 所示, 二者的 M-S 曲线斜率均为正, 说明两者均为 n 型半导体^[38], 且 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 和 T-MCS 平带电位分别为 -1.56 和 -0.79 V (vs. SCE), 由于导带位置相比平带电位略负(0.1 V), 并根据标准氢电极换算公式 $E_{\text{NHE}} =$

$E_{\text{SCE}} + 0.24$, 可得 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 和 T-MCS 的导带位置分别为 -1.42 V 和 -0.65 V (vs. NHE)。此外, 根据公式 $E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{g}}$ 可得 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 和 T-MCS 的价带位置分别为 -0.52 V 和 1.86 V (vs. NHE)。

基于 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 和 T-MCS 的能带结构, 提出了两者之间可能的载流子转移路径^[20–21]。如图 9a 所示, T-MCS 能带结构由交错的 WZ-MCS 和

ZB-MCS 组成, 由于 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 的 Fermi 能级(近似为 E_f 平带电位)位置较高, 如图 9b 所示, 两者相互接触时 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 上的电子会自发的向 T-MCS 迁移, 直至两者的 Fermi 能级达到平衡(与 XPS 分析

结果一致), 此时会在接触界面形成一个由 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 指向 T-MCS 的界面内建电场, 由于电子移动引起接触位置 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 能带向上弯曲, T-MCS 的能带向下弯曲, 形成了 S-scheme 异质结^[39]。

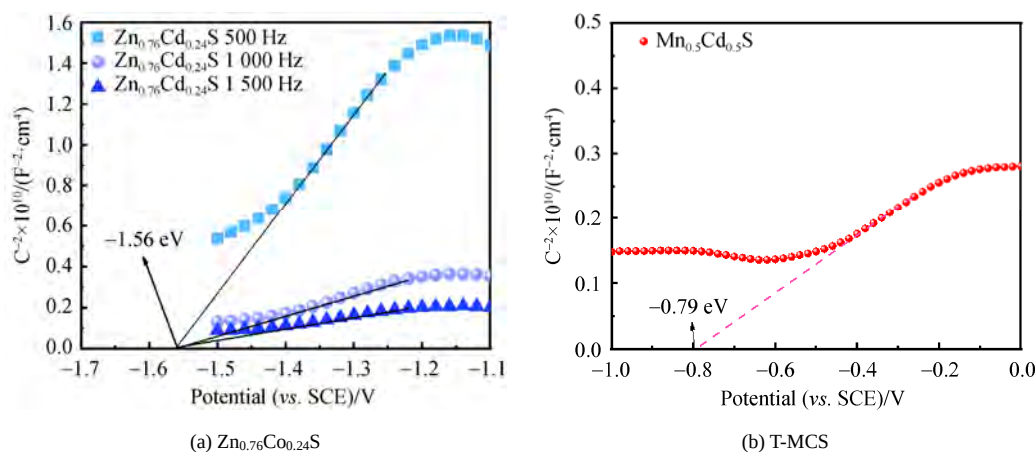


图 8 样品的 Mott-Schottky 曲线
Fig. 8 Mott-Schottky plots of samples

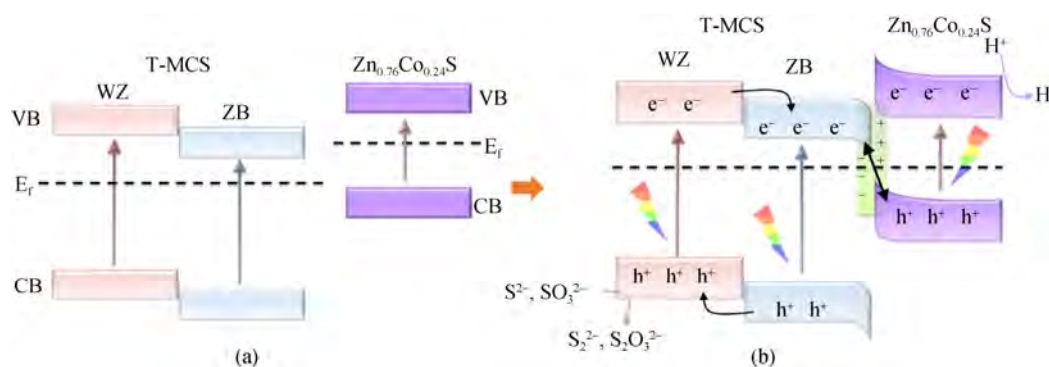


图 9 (a) T-MCS 和 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 的能带结构; (b) $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ /T-MCS 同质-异质结中载流子转移路径

Fig. 9 Schematic diagram of (a) the band gap structure of $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ and T-MCS; (b) Charge transfer in $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ /T-MCS home-heterojunction

Liu^[15,40-41]等发现, WZ-MCS 和 ZB-MCS 组成的 T-MCS 会在体相存在 II 型同质结, 光照时, WZ-MCS 导带上的 e^- 会转移至 ZB-MCS 导带, 而 ZB-MCS 的 h^+ 将倾向于富集在 WZ-MCS 价带(图 9b)。这种同质结分布在孪晶颗粒的体相, 具有较低的界面电阻, 能有效抑制载流子的体相复合。此外, 由于 2 种晶型之间导价带差异较小(通常小于 0.1 V), 相比于传统 II 型异质结, II 型同质结中载流子氧化还原电位仅有微弱降低。与此同时, T-MCS 与 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 之间形成了 S-scheme 异质结, 借助 Coulombic 力和带边弯曲, T-MCS 的导带电子快速与 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 的价带空穴相结合^[11], 一方面保留了 T-MCS 价带氧化能力较强的 h^+ , 与牺牲剂发生氧化反应, 另一方面保留了 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 导带还原

能力较强的 e^- , 与 H^+ 发生还原反应生成 H_2 , 从而有效提高了体系的表面催化动力学。

3 结论

通过原位水热法制备了 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ /T-MCS 同质异质结, 其具有良好的可见光捕获能力和较低的界面电荷转移电阻, 提高了体系的载流子数量。同时, T-MCS 中 WZ-MCS 和 ZB-MCS 形成的 II 型孪晶同质结实现了体相载流子的快速分离, T-MCS 与 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 之间形成的 S-scheme 异质结有效促进了界面电荷迁移, 从而保留了 T-MCS 价带空穴与 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 导带电子的强氧化还原能力, 同质结与异质结之间的协同作用有效的提高了体系的产氢活性。3% $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ /T-MCS 样品在 0.35 mol/L

$\text{Na}_2\text{S}/0.25 \text{ mmol/L}$ Na_2SO_3 混合溶液中光催化分解水析氢速率可达 $132.9 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ (300 W 氙灯, $\lambda > 420 \text{ nm}$), 分别是 $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ 和 T-MCS 的 332.2 倍和 1.9 倍。

参考文献:

- [1] KIM J H, HANSORA D, SHARMA P, et al. Toward practical solar hydrogen production—an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(7): 1908–1971.
- [2] GUO Q, ZHOU C Y, MA Z, et al. Fundamentals of TiO_2 photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(50): 1901997.
- [3] LEE K M, LAI C W, NGAI K S, et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review[J]. *Water Res*, 2016, 88: 428–448.
- [4] 薛文华, 白雪, 樊君, 等. 硫化锌镉固溶体光催化分解水产氢研究现状[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(12): 2227–2239.
XUE Wenhua, BAI Xue, FAN Jun, et al. *Chin J Inorg Chem*(in Chinese), 2020, 36(12): 2227–2239.
- [5] CHANDRASEKARAN S, YAO L, DENG L B, et al. Recent advances in metal sulfides: from controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(15): 4178–4280.
- [6] 单雯妍, 白雪峰. 多元金属硫化物光催化剂的制备及应用[J]. *化学与粘合*, 2009 (5): 35–38.
SHAN Wenyan, BAI Xuefeng. *Chem Adhes*(in Chinese), 2009 (5): 35–38.
- [7] IKEUE K, SHIIBA S, MACHIDA M. Novel visible-light-driven photocatalyst based on Mn–Cd–S for efficient H_2 evolution[J]. *J Mater Chem*, 2010, 22(3): 743–745.
- [8] LIU X L, LIANG X Z, WANG P, et al. Highly efficient and noble metal-free NiS modified $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ solid solutions with enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 203: 282–288.
- [9] XIONG M H, QIN Y, CHAI B, et al. Unveiling the role of Mn–Cd–S solid solution and MnS in $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ photocatalysts and decorating with CoP nanoplates for enhanced photocatalytic H_2 evolution[J]. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131069.
- [10] WANG Y P, HAO X Q, ZHANG L J, et al. Rational design of all-solid-state 0D/2D $\text{Mn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}/\text{CeO}_2$ direct Z-scheme for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Energy Fuel*, 2020, 34(2): 2599–2611.
- [11] JIANG G P, ZHENG C Y, YAN T, et al. $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{S}/\text{MoO}_3$ composites with an S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Dalton T*, 2021, 50(15): 5360–5369.
- [12] PENG H, HUANG C Y, ZHENG X G, et al. Efficient solar-light photocatalytic H_2 evolution of $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ coupling with S, N-codoped carbon[J]. *J Ind Eng Chem*, 2022, 106: 225–232.
- [13] ZHAI H S, LIU X L, WANG P, et al. Enhanced photocatalytic H_2 production of $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ solid solution through loading transition metal sulfides XS (X= Mo, Cu, Pd) cocatalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 430: 515–522.
- [14] YANG X X, GUO Y, LOU Y B, et al. O-MoS₂/Mn_{0.5}Cd_{0.5}S composites with enhanced activity for visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Catal Sci Technol*, 2020, 10(15): 5298–5305.
- [15] LIU M C, WANG L Z, LU G Q, et al. Twins in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ solid solution: Highly efficient photocatalyst for hydrogen generation from water[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(4): 1372–1378.
- [16] LIU M C, JING D W, ZHOU Z H, et al. Twin-induced one-dimensional homojunctions yield high quantum efficiency for solar hydrogen generation[J]. *Nat Commun*, 2013, 4, 2278.
- [17] DU H, LIANG K, YUAN C Z, et al. Bare $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ZB/WZ heterophase nanojunctions for visible light photocatalytic hydrogen production with high efficiency[J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2016, 8(37): 24550–24558.
- [18] LI H, WANG Z Q, HE Y H, et al. Rational synthesis of $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ for enhanced photocatalytic H_2 evolution: Effects of S precursors and the feed ratio of Mn/Cd on its structure and performance[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2019, 535: 469–480.
- [19] FU J W, XU Q L, LOW J X, et al. Ultrathin 2D/2D $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ step-scheme H_2 -production photocatalyst[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 243: 556–565.
- [20] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543–1559.
- [21] ZHANG L Y, ZHANG J J, YU H G, et al. Emerging S - scheme Photocatalyst[J]. *Adv Mater*, 2021, 34, 2107668.
- [22] XU F Y, MENG K, CHENG B, et al. Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ hybrids for CO_2 photoreduction[J]. *Nat Commun*, 2020, 11, 4613.
- [23] LI X B, KANG B B, DONG F, et al. Enhanced photocatalytic degradation and $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ production performance of S-pCN/ $\text{WO}_{2.72}\text{S}$ -scheme heterojunction with appropriate surface oxygen vacancies[J]. *Nano Energy*, 2021, 81: 105671.
- [24] ZHANG B, HU X Y, LIU E Z, et al. Novel S-scheme 2D/2D $\text{BiOBr}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity[J]. *Chin J Catal*, 2021, 42(9): 1519–1529.
- [25] YIN X J, SUN W W, LV L P, et al. Boosting lithium-ion storage performance by synergistically coupling $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ with N-/S-doped carbon and carbon nanofiber[J]. *Chem Eng J*, 2018, 346: 376–387.
- [26] YANG Y, HUANG W, LI S, et al. Surfactant-dependent flower-and grass-like $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{Co}_3\text{S}_4$ for high-performance all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(45): 22830–22839.
- [27] LI L, LIU G N, QI S P, et al. Highly efficient colloidal $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanorod solid solution for photocatalytic hydrogen generation[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(46): 23683–23689.

- [28] JIANG X W, GONG H S, LIU Q W, et al. *In situ* construction of $\text{NiSe}/\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ composites for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 268: 118439.
- [29] 陈颖, 翟勃银, 梁宇宁, 等. 混合配体 Cd-MOF 的合成及其光催化降解性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(4): 433–439.
- CHEN Ying, ZHAI Boyin, LIANG Yuning, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(4): 433–439.
- [30] 黄飞, 李祺, 罗森, 等. $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{MIL-125}$ 复合纳米材料的制备及光催化活性[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(6): 1167–1175.
- HUANG Fei, LI Qi, LUO Sen, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(6): 1167–1175.
- [31] WANG H, CHEN Z, LIU Y, et al. Hierarchically porous-structured $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}@ \text{C-CNT}$ nanocomposites with high-rate cycling performance for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(44): 23221–23227.
- [32] WANG C X, ZHANG W, FAN J, et al. S-scheme bimetallic sulfide $\text{ZnCo}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction for photocatalytic H_2 evolution[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(21): 30194–30202.
- [33] ZHAO H, GUO L, XING C, et al. A homojunction–heterojunction–homojunction scaffold boosts photocatalytic H_2 evolution over $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{CoO}$ hybrids[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(4): 1955–1965.
- [34] XIE X, XUE W H, HU X Y, et al. Synthesis of a $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction photocatalyst for efficient photocatalytic H_2 evolution[J]. *Colloid Surface A*, 2022, 635: 128103.
- [35] JIA J, SUN W J, ZHANG Q Q, et al. Inter-plane heterojunctions within 2D/2D $\text{FeSe}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet semiconductors for photocatalytic hydrogen generation[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 261: 118249.
- [36] 周煜, 袁普, 相钰婧, 等. 可见光响应的 Fe-TiO_2 增强光催化合成氨活性[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(9): 1976–1984.
- ZHOU Yu, YUAN Pu, XIANG Yujing, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(9): 1976–1984.
- [37] HE F, MENG A Y, CHENG B, et al. Enhanced photocatalytic H_2 -production activity of WO_3/TiO_2 step-scheme heterojunction by graphene modification[J]. *Chin J Catal*, 2020, 41(1): 9–20.
- [38] DENG H Z, FEI X G, YANG Y, et al. S-scheme heterojunction based on p-type ZnMn_2O_4 and n-type ZnO with improved photocatalytic CO_2 reduction activity[J]. *Chem Eng J*, 2021, 409: 127377.
- [39] REN D D, ZHANG W N, DING Y N, et al. *In situ* fabrication of robust cocatalyst-free $\text{CdS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 2D–2D step-scheme heterojunctions for highly active H_2 evolution[J]. *Solar Rrl*, 2020, 4(8): 1900423.
- [40] WANG C X, MA X Y, FU Z Y, et al. Highly efficient photocatalytic H_2 evolution over $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$: Bulk twinned homojunctions and interfacial heterojunctions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 592: 66–76.
- [41] WANG Z, LI M X, LI J Y, et al. NiS_x modified $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ twinned homojunctions for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10, 107375.