

B 掺杂 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 光催化剂制氢性能研究

诸葛福瑜^{1,2}, 靳治良¹, 吕功焯^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用浸渍法制备了 B 掺杂的 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 光催化剂, 考察了不同 B 掺杂量的 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂在可见光光照下的放氢活性和稳定性. 实验结果表明, B 掺杂可以显著提高催化剂的活性和稳定性. B 的掺杂量对催化剂的活性有显著影响, 最佳掺杂量为 2%. 在利用 XRD、PL、XPS、UV-Vis 等手段对催化剂表征的基础上, 结合光催化性能测定结果与催化剂表征结果, 初步探讨了 B 掺杂对 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 光催化剂性能的影响机制. 结果表明, B 掺杂显著地增强了 $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂的紫外-可见漫反射和荧光光谱强度. XPS 结果表明, 催化剂中的 B 物种不是以简单氧化物的形式存在, 而可能是通过某种化学反应与 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 光催化剂作用, 使催化剂的性能得以改善.

关键词: $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$; B 掺杂; 光催化; 制氢

中图分类号: O643. 32

文献标识码: A

环境污染和能源短缺是人类社会在 21 世纪面临的严重问题. 要解决环境和能源问题必须寻找新的洁净能源. 氢能做为洁净的可再生能源具有燃烧值高, 无污染, 储存运输方便等优点. 氢可以来自化石原料, 也可以来自于可再生资源. 利用太阳能分解水制备氢是最为洁净的制氢路线之一. 已有文献报道某些半导体是具有较高活性的光催化还原水制氢的催化剂^[1], 其中最具有代表性的是氧化物催化剂和硫化物催化剂, 如 TiO_2 和 CdS ^[2].

研究表明, 以 TiO_2 为代表的氧化物催化剂活性高、稳定性好. 但这些催化剂只能吸收太阳光谱中约 5% 的紫外光, 而在可见光区活性比较低. 硫化物催化剂对可见光有比较好的响应, CdS ($E_g = 2.4$ eV) 能隙较窄, 初始活性高, 但稳定性较差, 反应过程中会发生光腐蚀^[3]. ZnS 虽然带隙较宽 ($E_g = 3.7$ eV), 但其导带电势较负, 因而具有较强的还原能力^[4]. 通过两种或多种硫化物复合生成固溶体可有效地提高催化剂的活性^[5]. 早在 80 年代, Bard 等^[6-7] 就将 CdS 和 ZnS 这两种具有不同能带的半导体复合, 在一定程度上提高了系统的电荷分离效率和其在可见光区的光催化活性.

近年来, 在氧化物半导体中引入第三主族元素 B 引起了人们的广泛兴趣. 通过 B 掺杂 TiO_2 来调控

TiO_2 的价带位置^[8], 使催化剂能够吸收可见光, 提高了可见光分解污染物的光量子效率. 研究发现含 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 的 Pt/TiO_2 光催化剂能催化光分解水制氢的反应^[9]. 这些研究表明, B 的掺杂对提高半导体光催化剂的性能有显著的作用. 本文研究了经 B 改性后的 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂光催化分解水制氢反应. 发现当用 Na_2S 做为电子给体时, 制备的 $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂在可见光 ($\lambda > 420$ nm) 区域表现出较未掺杂催化剂明显高的活性和稳定性. 此项工作对于提高硫化物催化剂的放氢活性和稳定性, 实现光催化分解水和直接转化太阳能为化学能具有重要的现实意义, 并且对于构建新型的光催化反应体系及认识光催化反应过程中无机离子的行为也具有一定的理论意义.

1 实验部分

1.1 药品与试剂

乙酸镉、乙酸锌、硼酸、硫化钠、六偏磷酸钠均为分析纯.

1.2 催化剂制备

$\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂采用沉淀法制备. 取 0.01 mol $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 蒸馏水中, 形成溶液

收稿日期: 2006-06-19; 修回日期: 2006-07-15.

基金项目: 973 资助项目 (No. G200000264).

作者简介: 诸葛福瑜, 女, 生于 1982 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, E-mail: gxlu@lzb.ac.cn, Tel/Fax: 0931-4968178.

A. 另称取 1.333 g (5×10^{-3} mol) 的 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1.098 g (5×10^{-3} mol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于 500 mL 水中, 并在此溶液中加入 6.117 g (0.01 mol) $(\text{NaPO}_3)_6$, 形成溶液 B, 置于冰水浴中, 在搅拌条件下将 A 溶液缓慢滴加到 B 溶液中, 持续搅拌 24 h 后, 暗处静置、陈化 24 h. 将制得的悬浮液离心, 沉淀用蒸馏水洗涤数次, 而后在 110 °C 烘箱中干燥 24 h, 研磨后, 得到 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 粉体催化剂. 催化剂 B/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 用浸渍法制备: 将 0.25 g $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂和 100 mL 水分别与 7.2 mg、14.4 mg、28.8 mg、43.2 mg H_3BO_3 混合, 搅拌 12 h, 在 110 °C 烘箱中干燥后研磨, 制得 B 含量 (B/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 质量比) 为 0.5%、1%、2%、3% 的催化剂 B/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$.

1.3 催化剂的表征

利用 X 射线粉末衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、荧光光谱 (PL) 和紫外-可见漫反射谱 (UV-Vis DRS) 等手段对催化剂进行了表征. XRD 谱图是用 D/max RB X 射线衍射仪摄谱, 采用 Cu 靶, 管压为 40 kV, 管流为 60 mA, 扫描速度为 $0.12^\circ/\text{s}$, 步宽为 0.02° . XPS 是在 ESCALAB-210 XPS 电子能谱仪摄谱, 采用 Mg 靶, 通能为 30 eV, 步进为 80 meV, $\text{C}1\text{s} = 285.0$ eV 校正的条件下得到的. UV-Vis 漫反射谱测试采用的是用 U-3010 紫外-可见漫反射光谱仪. 荧光光谱测试采用的是 F-4500 型荧光光谱仪, 激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm.

1.4 光催化产氢性能的评价

光催化反应是在一个容积为 140 mL 的配有橡胶塞的密闭石英反应器中进行, 所用光源为 300 W 碘钨灯 (用滤光片滤掉 420 nm 以下的紫外光, 光源与反应器光照面距离约为 25 cm), 侧面光照. 将 20 mg 催化剂, 70 mL 水及 10 mL Na_2S ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 混合物放入石英瓶中, 反应前超声 1 min 以分散催化剂, 再用高纯氩气置换 40 min 除去反应体系中的氧. 反应过程中, 用磁力搅拌器搅拌使催化剂保持悬浮状态. 每隔一定时间抽取 0.5 mL 气相样品在 GC-8800 气相色谱仪上分析产生的氢气体积. 催化剂反应 10 h 后再用高纯氩气置换 40 min, 继续反应并进行产氢量的测定.

2 结果与讨论

2.1 B 对 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 结构与组成的影响

已知 CdS 的溶度积为 1.4×10^{-29} , ZnS 的溶度

积为 1×10^{-23} [10]. 在同 S^{2-} 反应时, 由于 CdS 的溶度积相对较小, Cd^{2+} 比 Zn^{2+} 的沉淀速度要快. 因此, 在 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂表面 Zn^{2+} 分布应多于 Cd^{2+} , 内部分布 Cd^{2+} 多于 Zn^{2+} . 从 XPS 对催化剂表面的分析结果得知, $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂的表面原子比值 Cd/Zn 为 0.87, 这与前面的讨论相吻合. 然而, B 改性后催化剂表面的原子比值 Cd/Zn 增加至 1.42. 可见, B 物种的存在导致了催化剂表面的原子分布改变.

图 1 是 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 和 B 含量为 2% 的 B/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂的 XRD 图. 将 XRD 衍射峰与 JCPDS

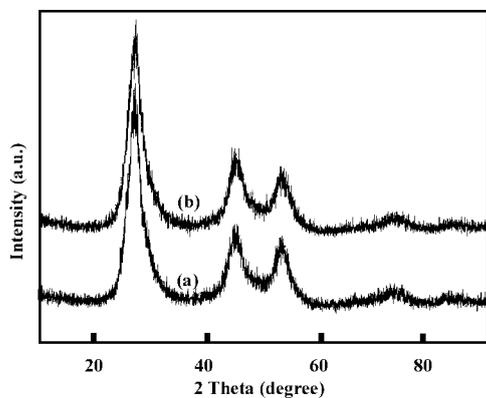


图 1 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ (a) 和 B/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ (b) 光催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ and (b) 2% B/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$

卡标准谱图相对照, 没有发现 CdS、ZnS 各自的特征衍射峰. 可知在 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 和 B/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂中 CdS、ZnS 并不是以简单的复合形式存在, 而是以镉锌硫化物固溶体形态存在. 另外, 从图中并没有观测到 B 物种的晶体衍射峰. 我们推测 B 物种是以某种形式比较均匀地弥散在 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 纳米微晶中. 将衍射图 (a) 和 (b) 进行对比, 发现 B 改性前后的 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂没有发生相变. 因此, B 物种的引入未导致 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 纳米微晶的晶相发生变化.

根据希勒公式 ($D = 0.89\lambda/\beta\cos\theta$) 可得到催化剂的平均粒径: $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 纳米粒子的平均粒径约为 3.4 nm, B/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 纳米粒子的平均粒径约为 3.4 nm. B 改性前后催化剂的粒径也没有发生明显变化.

由以上可知, 催化剂 B/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化性能的改善并不是由于 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 在 B 改性后其自身发生晶相变化或粒径变化所致.

2.2 B 对 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 产氢活性和光学性质的影响

催化剂产氢活性结果如图 2 所示. 对于 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 和 $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂, 反应初期产氢速率

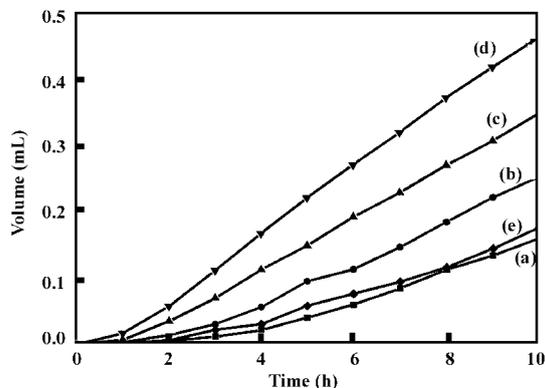


图 2 不同 B 含量的 $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂的放氢曲线
Fig. 2 Amount of hydrogen produced by various catalysts under the irradiation with visible light

($\lambda \geq 420 \text{ nm}$), pH 12

(a) $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$, (b) 0.5% $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$,
(c) 1% $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$, (d) 2% $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$,
(e) 3% $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$

都比较低, 在 10 ~ 30 min 范围内, 几乎检测不到氢气. 而在 30 min 之后, 催化剂表现出明显的放氢活性. 通常文献将这种现象归结为光催化剂的诱导期. 在许多的光催化反应中都存在这种诱导期. 有文献报道, 在硫化物光催化剂中, 催化剂表面可能发生了某些还原作用, 比如当用可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 激发 $\text{ZnS} \cdot \text{CdS}$ 催化剂时, 催化剂价带上的电子跃迁至导带, 电子会选择性地被 Cd^{2+} 所捕获从而在催化剂的表面形成金属 Cd 核. 由于催化剂表面存在的 Cd 核能产生较低的电势, 可做为产氢的活性中心^[11]. 金属 Cd 核的形成需要一段时间, 也就导致诱导期出现.

当诱导期结束之后, $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 和 $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 都可以稳定产氢. 从图 2 中的结果可知, B 的掺杂可以比较显著地提高催化剂的活性, 而且随着 B 的掺杂量增加, 放氢的活性也随之增加, 而当 B 的掺杂量增加到一定程度时, B 的掺杂效应反而会降低, 此时与未掺杂的催化剂相比, 催化剂的活性没有发生明显的变化. 通过比较, 掺杂量为 2% B 的催化剂的活性最高, 较未掺杂的 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂活性提高了约 3 倍.

B 的掺杂也使催化剂对可见光的吸收性能发生了变化. 从图 3 的紫外-可见漫反射谱图中可以看

到, 2% B 改性显著地增强了 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂对可见光的吸收. 这无疑是 $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂的放氢活性高于 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂的主要原因之一.

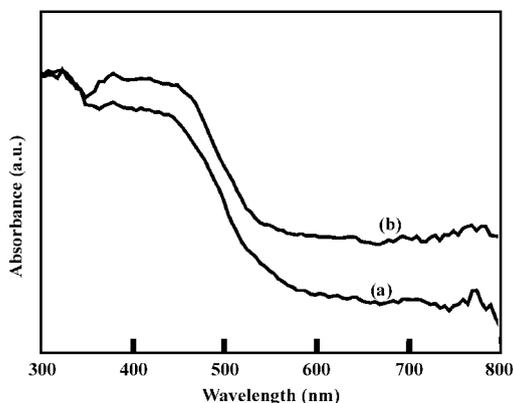


图 3 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ (a) 和 $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ (b)
光催化剂的紫外-可见漫反射谱图

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of (a) $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$
and (b) 2% $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{ZnS}$

从图 4 荧光光谱图可以看出 B 改性后 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂的荧光光谱强度得到明显地增强, 说

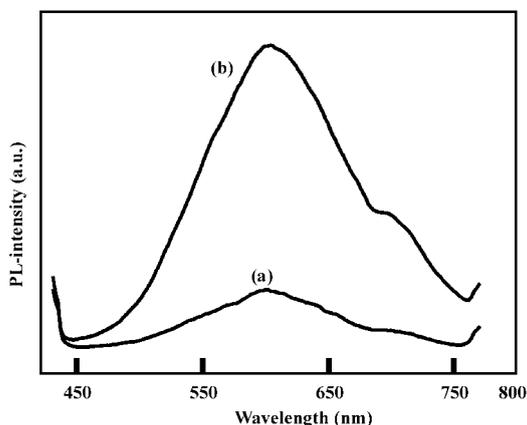


图 4 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ (a) 和 $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ (b)
光催化剂的 PL 光谱图

Fig. 4 PL spectra of (a) $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ and
(b) 2% $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$

明 $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂的非辐射跃迁要明显少于 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 的. 非辐射跃迁的效率不仅能影响催化剂的荧光光谱强度, 而且能够影响催化剂的催化活性. 如果非辐射跃迁在催化剂中占据主导地位, 那么光催化反应中的电子和空穴数目将会减少, 催化剂的催化效率降低^[12]. 因此, 非辐射跃迁效率越低, 荧光强度越高, 催化剂的催化效率和稳定性越高.

从荧光光谱图中看到的 600 nm 处的发射峰为

催化剂的表面态发光^[13~14]. 一般认为, CdS 在形成沉淀时会伴随着一定的 S 缺陷^[10], 也就是 S 空位, Zn^{2+} 的存在能够修饰 CdS 的表面, 消除或是减少催化剂表面的 S 空位和缺陷^[10], 从而提高了催化剂的放氢效率. 前面已述, B 物种的存在导致了催化剂表面的原子分布改变. 这被认为能够更有效地修饰 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 催化剂的表面, 抑制催化剂中电子和空穴非辐射跃迁的复合, 是催化剂的荧光强度得到增强的原因. 因此, B/ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 催化剂的放氢活性和稳定性高于 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 的.

2.3 pH 值对 B/ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 产氢活性的影响

pH 对光催化反应有明显影响. 在本实验中, 用 CH_3COOH 和 $NaOH$ 溶液调节反应体系的 pH 值, 考察了 B 含量为 2% 的 B/ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 催化剂在不同 pH 值条件下的前 10 个小时的平均放氢速率. 结果如图 5 所示, 在 pH 值为 8~12 的范围里, 放氢速

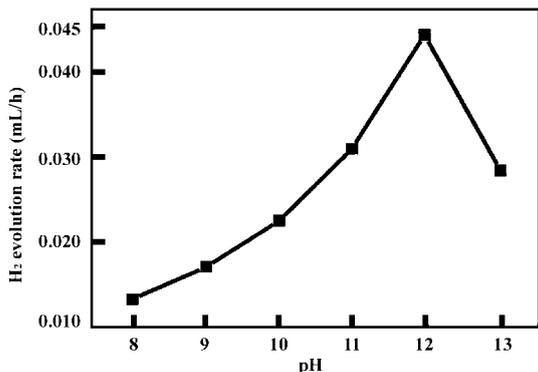


图 5 B/ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 光催化剂不同 pH 值的放氢速率

Fig. 5 Effect of the pH on the rate of photocatalytic hydrogen evolution over 2% B/ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$

率随着 pH 值的升高而升高. 在本文所研究的反应体系中, 以 S^{2-} 作为空穴牺牲剂的反应体系中存在着下列平衡: $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$, $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$. 在酸性条件下, S^{2-} 的水解会产生 H_2S , 而碱性的增强会在一定程度上抑制的 S^{2-} 生成硫化氢的过程. H_2S 的二级电离常数 $pK_a = 11.96$, 当 pH 值低于 12 时, H_2S 气体的产生和其浓度是不可控制的, 因此在此 pH 值以下, 放氢速率相对都较低^[15]. 当 pH 值大于 12 时, 由于溶液中 H^+ 浓度过低, 产氢速率下降.

2.4 B 掺杂对 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 稳定性的影响

从图 6 的结果可以发现, B 的掺杂可以明显提高 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 催化剂的稳定性. 在一个反应周期内 (10 h), $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 的产氢量为 0.16 mL, 而后随

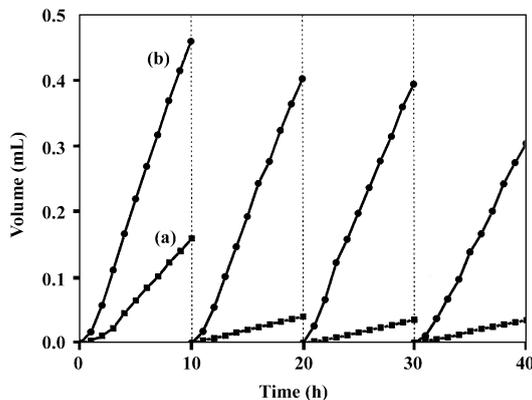


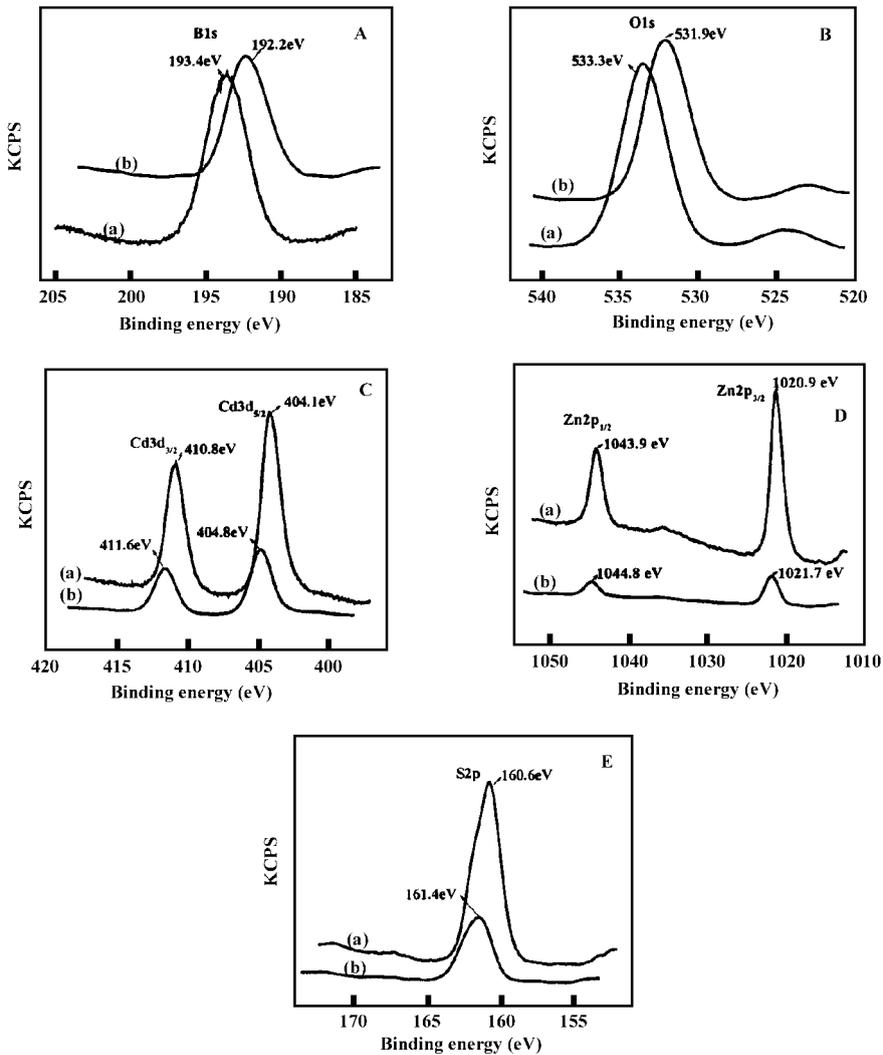
图 6 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ (a) 和 B/ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ (b) 的放氢曲线 ($\lambda > 420$ nm, pH = 12)

Fig. 6 Time courses of hydrogen evolution over (a) $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ and (b) 2% B/ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ under visible light ($\lambda > 420$ nm) irradiation, pH 12

着反应的进行, 催化剂的稳定性很快下降, 第二至第四个反应周期中 (10 h 内) 产氢量都为 0.04 mL. 与之相比, B/ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 催化剂的放氢效率和稳定性较 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 均有明显提高: 第一个反应周期 (10 h) 的产氢量为 0.46 mL, 第二和第三个反应周期 (10 h) 的产氢量都约为 0.4 mL, 第四个 10 h 的产氢量为 0.3 mL.

2.5 B 掺杂机理推测

B 原子在成键时, 价电子层为未充满的缺电子状态 ($2S^2 2P_x^2 2P_y^2 2P_z^0$), 所以 B 有很强的继续接受电子的能力. B 可以成为电子的浅势捕获阱, 捕获的载流子容易释放出来, 从而延长了光生电子-空穴的寿命, 提高了催化剂的光催化活性和稳定性. 通过比较 B 掺杂前后的 B 的化学状态, 发现掺杂入催化剂的 B 与 H_3BO_3 中 B 的化学状态不同, 掺杂 B 前后的 XPS 谱图如图 7 所示. 相对于硼酸, 催化剂中 B 物种的 B1s 和 O1s 的电子结合能分别由 193.4 eV 和 533.3 eV 负移至 192.2 eV 和 531.9 eV. 另外, B_2O_3 中 B1s 的电子结合能为 198.4 eV, 表明在催化剂中 B 周围的化学环境不是简单的 B-O. 在掺杂之后, B1s 和 O1s 的电子结合能分别发生了负移, 而 $Cd3d_{5/2}$ 、 $Zn2p_{3/2}$ 、 $S2p$ 电子结合能均正移了 0.8 eV. 由于 B 原子在成键时还有很强的继续接受电子的能力, 我们推测 B/ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 催化剂中的 B 有可能与 S、Cd、Zn 之间发生相互作用: S 的电子向 B 偏移, 相应地 Cd、Zn 的电子也会因 S 的电子偏移而发生偏移. B 与 S 之间的这种作用, 一方面会使 B、O 附近电子云密度相对增大, 电子

图7 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ (a)和 $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ (b)光催化剂的XPS谱图Fig. 7 XPS spectra of (a) $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ and (b) 2% $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$. (A) B1s, (B) O1s, (C) Cd 3d_{5/2} and Cd 3d_{3/2}, (D) Zn 2p_{1/2} and Zn 2p_{3/2}, (E) S2p

结合能发生负移. 另一方面, 这种作用会使 S、Cd、Zn 附近电子云密度减小, 电子结合能正移. Cd、Zn 和 S 电子结合能都发生了正移, 周围电子密度相对降低, 轨道能量升高, 而由 Cd、Zn 轨道构成的导带^[16]和由 S 的轨道构成价带的能量也会升高^[17]. 一方面, 导带位置升高, 其还原能力增强, 放氢效率会提高; 另一方面, 价带位置升高, 其氧化能力减弱, 催化剂的光阳极腐蚀会减弱, 从而催化剂的稳定性得到提高.

以上为我们根据 B 原子的成键性质和 XPS 谱图结果做出的推测, 有待进一步证实. 本文及后续报道将会全面地研究 B 掺杂对 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 光催化剂析氢性能的影响及作用机理. 因此, 目前我们认为 B 掺杂提高了催化剂活性和稳定性的主要原因

为已得到证实的结果: (1) 紫外-可见漫反射谱的结果表明, B 掺杂显著地增强了 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂对可见光的吸收. 这是催化剂活性提高的原因之一. (2) XPS 表面原子分析和荧光光谱结果表明, B 掺杂改变了催化剂表面的原子分布, 更有效地修饰了 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂的表面, 抑制了催化剂中电子和空穴非辐射跃迁的复合. 这不仅能提高催化剂的活性还能增强其稳定性.

3 结 论

综上所述, 我们可以得出以下几点结论.

(1) 我们用浸渍法制备了不同含量 B 掺杂的催化剂 $\text{B}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$. 掺杂前后催化剂的物相和粒径没有发生明显的改变, 表面原子比值 Cd/Zn 发生了

改变.

(2) B 的掺杂量对催化剂活性有明显的影响. 掺杂量为 2% B 的催化剂的活性最高, 较未掺杂的 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂活性提高了约 3 倍. 同时, B 的掺杂能够显著地提高 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂的光照稳定性.

(3) 适量的 B 掺杂显著地增强了 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂对可见光的吸收能力, 这是催化剂活性提高的原因之一. B 掺杂也增强了 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂的荧光光谱强度, 有效地修饰了 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 催化剂的表面, 抑制了催化剂中电子和空穴非辐射跃迁的复合. 这不仅能提高催化剂的活性还能增强其稳定性.

(4) 通过 XPS 图谱, 我们推测 B 与 S、Cd、Zn 之间发生了相互作用. 这种作用一方面可导致导带位置升高, 其还原能力增强, 放氢效率会提高; 另一方面, 价带位置升高, 其氧化能力减弱, 催化剂的光阳极腐蚀会减弱, 从而使催化剂的稳定性得到提高.

参考文献:

- [1] Kudo A, Kato H, Tsuji I. *Chem. Lett.* [J], 2004, **33**: 1 534 ~ 1 539
- [2] Ashokkumar M. *Int. J. Hydrogen Energy.* [J], 1998, **23**: 427 ~ 438
- [3] Reber J F, Rusele M. *J. Phys. Chem.* [J], 1986, **90**:

824 ~ 834

- [4] Reber J, Meier F K. *J. Phys. Chem.* [J], 1984, **88**: 5 903 ~ 5 913
- [5] Kudo A, Kato H, Tsuji I. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2005, **44**: 3 565 ~ 3 568
- [6] Kakuta N, Park K H, Finlayson M F, *et al.* *J. Phys. Chem.* [J], 1985, **89**: 732 ~ 734
- [7] Ueno A, Kakuta N, Park K H, *et al.* *J. Phys. Chem.* [J], 1985, **89**: 3 828 ~ 3 833
- [8] Zhao W, Man W H, Chen C C, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2004, **126**: 4 782 ~ 4 783
- [9] Jin Z L, Lu G X. *Energy & Fuels.* [J], 2005, **19**: 1 126 ~ 1 132
- [10] Youn H C, Baral S, Fendler J H. *J. Phys. Chem.* [J], 1988, **92**: 6 320 ~ 6 327
- [11] Finlayson M F, Wheeler B L, Kakuta N, *et al.* *J. Phys. Chem.* [J], 1985, **89**: 5 676 ~ 5 681
- [12] Kato H, Kudo A. *J. Photochem. Photobiol. A* [J], 2001, **145**: 129 ~ 133
- [13] Brus L. *J. Phys. Chem.* [J], 1986, **90**: 2 555 ~ 2 560
- [14] Jung K Y, Park S B, Ihm S K. *Appl. Catal. B-Environ.* [J], 2004, **51**: 239 ~ 245
- [15] Bessekhouad Y, Trari M, Doumerc J P. *Int. J. Hydrogen Energy.* [J], 2003, **28**: 43 ~ 48
- [16] Uchihara T, Matsumura M, Ono J, Tsubomura H. *J. Phys. Chem.* [J], 1990, **94**: 415 ~ 418
- [17] Kisch H, Weiß H. *Adv. Funct. Mater.* [J], 2002, **12**: 483 ~ 487

Photocatalytic Properties of B-doped $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$

Photocatalyst for Hydrogen Generation

ZHUGE Fu-yu^{1,2}, JIN Zhi-liang¹, LV Gong-xuan^{1*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate school of the Chinese academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: In this paper, a novel photocatalyst, B/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$, was prepared by impregnation of H_3BO_3 coupled with catalyst $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$. Photocatalytic activity and stability for hydrogen production of B/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ under visible light irradiation have been studied. It was found that $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ catalyst doped with 2% boron showed a maximum rate of hydrogen evolution. The activity of hydrogen evolution from aqueous sodium sulfite solution under visible light irradiation and long-term stability were improved. The catalysts were characterized using XRD、XPS、PL、UV-Vis techniques and the possible reaction mechanism was discussed. The diffuse reflectance and photoluminescence spectral intensity of the B-doped $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ were enhanced greatly. B species did not exist in the form of oxide in the catalyst. There was interaction between B and $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ catalyst, which improved photocatalytic properties.

Key words: $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$; B-doping; Photocatalysis; Hydrogen production