

Ni/ZnIn₂S₄ 的控制合成及其性能研究

王雨薇 龙琴艳 朱良宇 戴卓轩 朱明晖 陈峰*

(宁德师范学院新能源与材料学院 福建宁德 352000)

摘要: 能源危机和环境问题成为威胁人类可持续发展的两大挑战, 开发新型清洁能源势在必行, 这使得光催化产氢技术受到广泛关注。ZnIn₂S₄ 作为一种三元金属硫化物半导体, 其优点是具有光电特性、有适宜的带隙宽度可响应可见光, 它被认为是很有发展潜力的光催化剂。但 ZnIn₂S₄ 仍具有光催化剂普遍存在的问题, 如高光生载流子复合率、低电子利用率, 限制其光催化产氢性能。为解决上述问题, 本文采用非贵金属 Ni 对 ZnIn₂S₄ 材料进行修饰, 提高 ZnIn₂S₄ 的光电催化产生氢性能。用水热法制备 ZnIn₂S₄ 纳米花薄片, 以 Ni(NO₃)₂ 为原料, 用光沉积法, 以 ZnIn₂S₄ 为前驱体, 将 Ni 非贵金属负载在纳米片状 ZnIn₂S₄ 催化剂上; 以氙灯为可见光光源, 对不同比例的 Ni 负载量 (0 wt.%、0.25 wt.%、0.5 wt.%、1 wt.%、2 wt.%) 进行系统表征研究。研究结果表明, Ni 的最佳负载量下的 ZnIn₂S₄ 比纯的 ZnIn₂S₄ 产氢速率更高, 其中 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 光催化性能最佳, 产氢速率为 5.33 mmol · g⁻¹ · h⁻¹, 是单纯 ZnIn₂S₄ 的 6.8 倍, 展现出优异的产氢性能。

关键词: 光催化; Ni/ZnIn₂S₄; 产氢; 助催化剂

1. 引言

由于人类社会的飞速发展, 煤、石油等不可再生能源的大量消耗所引起的能源危机与环境问题日趋严峻。光催化技术可直接以太阳光为驱动力实现污染物降解、分解水制氢以及 CO₂ 转化等, 被认为是应对能源和环境双重挑战的理想途径^[1]。

在目前所开发的系列光催化剂中, ZnIn₂S₄ 作为一种层状三元金属硫化物由于其制备方法简单和对可见光响应强的特点被认为是一种理想的光催化剂。ZnIn₂S₄ 具有可调节的禁带宽度 (2.06–2.88 eV), 与常规的金属硫化物 CdS、ZnS 等相比, 其带隙较 ZnS 窄, 对可见光的响应能力较强, 具有较好的稳定性; 相对于其它三元金属硫化物如 CuGaS、ZnIn₂S₆ 更易于获得。因此, ZnIn₂S₄ 以其特殊的结构, 以及低成本、低毒、易合成等优点而广泛受到国内外学者的关注^[2]。依据目前对 ZnIn₂S₄ 的研究表明, ZnIn₂S₄ 还存在光生电子-空穴对复合率高、载流子的迁移阻力较大以及 ZnIn₂S₄ 样品稳定性不高等原因, 限制了其实际应用。

针对半导体光催化剂常用的改性技术包括元素掺杂、构建异质结、负载贵金属助催化剂等。一般来说, 在半导体光催化剂中, 助催化剂对提高半导体光催化剂的活性和稳定性起着重要作用: (1) 助催化剂的修饰能有效促进半导体材料界面间的光载流子的分离与迁移; (2) 助催化剂可以降低光催化反应的过电势; (3) 助催化剂对抑制半导体材料的光侵蚀起到促进作用, 因此改善了半导体材料的催化稳定性。最常见的贵金属助催化剂有 Pt、Pd、Au 等, 其函数较高, 与一般的光催化剂相比较, 分别为 ~5.65、~5.55、~5.10, 所以其具有很强的捕获电子能力, 例如 Li 等人^[3] 研究了其对污染物的利用原位光还原法把 Pt 沉积在 ZnIn₂S₄ 上从而合成了 Pt/ZnIn₂S₄, 研究其对污染物的吸附性能和催化活性^[3]。然而, 大规模生产应用因贵金属助催化剂的高成本使其望而却步。

开发廉价高效的非贵金属助催化剂对于促进光催化领域的应

用意义重大。其中, 过渡金属 Fe、Co、Ni 和 Cu 等被广泛应用于光催化污染物降解、分解水制氢、CO₂ 还原以及固氮。Ni 被认为是一种有效的促进光催化分解水产氢助催化剂。Kudo 等在 La 掺杂的 NaTaO₃ 表面负载助催化剂 Ni, 显著降低了光催化分解水过电位, 有效的提高了水分解产氢、产氧活性。在 270 nm 波长光照下其全解水量子效率高达 56%^[4]。

基于此, 本文采用水热法制备 ZnIn₂S₄, 以 ZnIn₂S₄ 作为催化剂, 利用光沉积法把助催化剂 Ni 修饰到 ZnIn₂S₄ 上制备出 Ni/ZnIn₂S₄, 对其进行产氢性能测试, 采用了 XRD、SEM、BET、DRS、电化学等表征手段以对其形貌、晶体结构等性质进行表征, 研究 Ni/ZnIn₂S₄ 的控制合成及其性能。

2. 实验部分

2.1 水热法制备 ZnIn₂S₄

取 1 mmol ZnCl₂、2 mmol InCl₃ · 4H₂O 和 8 mmol CH₃CNSNH₂ 于烧杯内, 把 30 mL 蒸馏水加进烧杯里, 用磁力搅拌器将溶液搅拌 30 min, 然后把溶液放入反应釜内, 在电热恒温鼓风干燥箱设置温度 160℃ 进行水热反应 12 h, 自然降温后把样品倒入离心管内, 反应釜内用少量蒸馏水洗涤三次。把装有样品的离心管用天平称量使两边重量相等, 然后放入离心机设置 8000 rpm 离心 5 min, 离心后倒掉上清液, 此步骤重复 6 次。之后放入 60℃ 烘箱中烘干, 烘干后在研钵研磨成粉末状得到 ZnIn₂S₄。

2.2 Ni 非贵金属负载 ZnIn₂S₄ 助催化剂的制备

取 0.1 g ZnIn₂S₄ 于反应器中, 加入 15 mL 蒸馏水, 5 mL 甲醇, Ni(NO₃)₂ (25 μL、50 μL、100 μL、200 μL), 放在试管架上, 用磁力搅拌器转速 600, 通入 N₂ 反应器 30 min, 然后开灯光照 30 min。离心一次 5 分钟, 烘干后研钵研磨得到的样品分别用标签纸记为: 0.25 wt.% Ni/ZnIn₂S₄、0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄、1 wt.% Ni/ZnIn₂S₄、2 wt.% Ni/ZnIn₂S₄。

2.3 光催化析氢测试

光催化产氢性能的测定是采用配有 420 nm 截止滤光片的 300 w 氙气灯作为光源, 使用在线气相色谱仪对样品的析氢量进行检测。

取 0.1 g 催化剂、45 mL 水、5 mL 三乙醇胺于耐热玻璃顶部辐照型反应容器中, 超声 5 min。在磨砂接口处均匀涂抹真空脂并与玻璃封闭气体循环系统连接, 同时, 利用搅拌器对容器中样品进行持续搅拌。连接完毕后进行抽真空, 30 min 后开灯进行系统循环反应, 对样品产氢性能进行检测。

3. 结果与讨论

3.1 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析

如图 1 中所示这个图是光催化剂样品的 X-射线粉末衍射图。从图中可看出样品 21.6°、27.7°、30.4°、47.2°、52.4° 和 55.6° 处的衍射峰分别对应于 ZnIn₂S₄ 的 (006), (102), (104), (110), (116), (022) 晶面, 符合六方相结构的特点, 这说明成功制备了 ZnIn₂S₄ 样品。Ni/ZnIn₂S₄ 和纯 ZnIn₂S₄ 的谱图基本相似, 虽然峰强度有所变化, 但并没有新的衍射峰出现。这表明非贵金属助催化剂对 ZnIn₂S₄ 的六方相结构并没有产生影响, 仅在表面沉积。

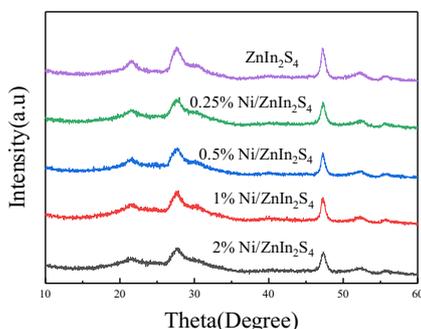


图 1 样品 ZnIn₂S₄、0.25 wt.% Ni/ZnIn₂S₄、0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄、1 wt.% Ni/ZnIn₂S₄、2 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 的 XRD 谱图

3.2 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

图 2 是 ZnIn₂S₄ 和 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 的 SEM 图片。根据图 2a 明显可以看出 ZnIn₂S₄ 呈现出纳米花球结构, 这就给 Ni 的负载提供了场所, 有利于 Ni 与 ZnIn₂S₄ 的复合。图 2b 可以看出在光还原负载 Ni 后, 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 的花状形貌均有一定程度坍塌, 但基本的层状结构还存在, 负载 Ni 后的 ZnIn₂S₄ 并没有对样品的形貌产生影响, 有表现出来纳米花球结构, 样品表面未观察到 Ni 粒子的存在, 这可能是由于修饰量过低导致的。

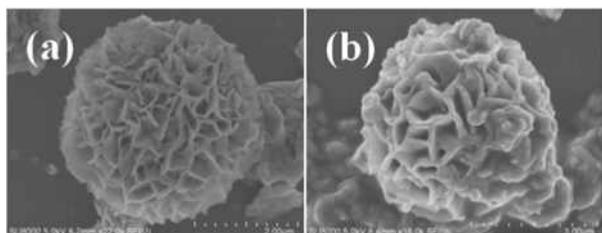


图 2 a ZnIn₂S₄ 的 SEM 图, b 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 的 SEM 图

3.3 比表面积 (BET) 分析

比表面积对光催化活性的影响非常显著, 比表面积越多就有更多的活性位点, 图 3 所示的是纯 ZnIn₂S₄ 和 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 的比表面积, 负载 Ni 后 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 的比表面积增加, 表明在 ZnIn₂S₄ 上负载 Ni 有利于通过提供更多的活性位提高光催化活性。

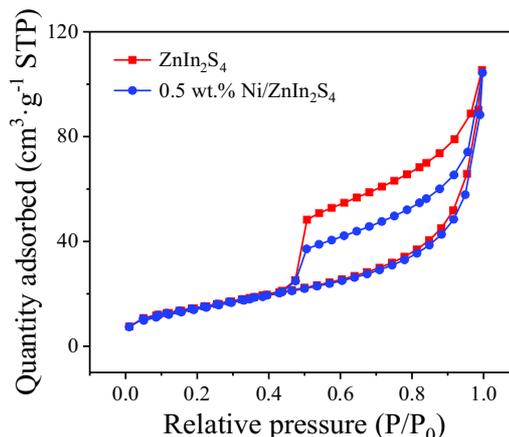


图 3 ZnIn₂S₄ 和 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 的比表面积图

3.4 漫反射光谱 (DRS) 分析

通过漫反射光谱研究并比较 ZnIn₂S₄ 和 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 的光学性质, 如图 4 所示, 图中可以看出 ZnIn₂S₄ 在紫外区的吸收度强, 但是可见光区的较弱, 通过 ZnIn₂S₄ 负载 Ni 后可见光区的吸收度增强, 表明了 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 比 ZnIn₂S₄ 的可见光区的吸收强度增强, 吸收边缘发生红移。用 Kubelka-Munk 公式估算 ZnIn₂S₄ 和 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 的带隙, 根据公式得到图 5, 从图中可知 ZnIn₂S₄ 的带隙为 2.4 eV, 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 的带隙为 2.35 eV, 这就说明 Ni 负载 ZnIn₂S₄ 上带隙减小。结果表明, Ni 负载 ZnIn₂S₄ 可以使可见光下的光吸收增强, 这可能有利于提高光催化活性。

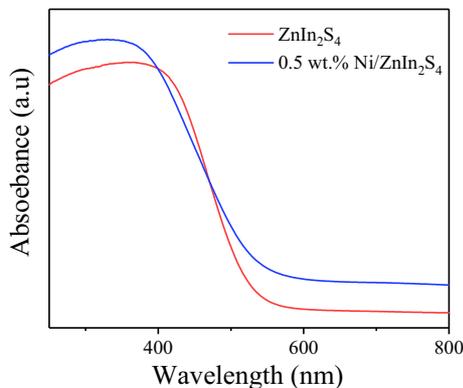


图 4 ZnIn₂S₄ 和 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 的紫外-可见 DRS 光谱图

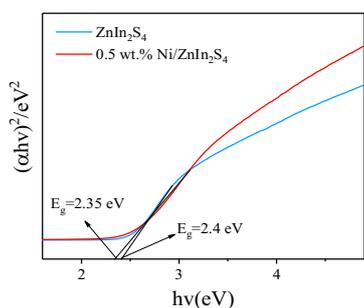


图5 ZnIn₂S₄和0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄的TAUC图

3.5 电化学分析

为研究 ZnIn₂S₄负载 Ni 后的光生载流子的分离水平, 采用了光电流分析来比较 ZnIn₂S₄和 Ni/ZnIn₂S₄的光电流相应程度, 如图 6 所示, 在可见光照射下, 可以发现, 与 ZnIn₂S₄相比, 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄表现出光电流瞬态增强, 表明了 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄可以快速转移光生电子, 这就使得 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄比 ZnIn₂S₄有更高的光催化活性。

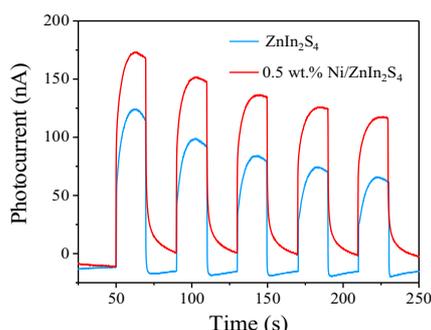


图6 ZnIn₂S₄和0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄的瞬态光电流响应

图 7 所示的是电化学阻抗谱(EIS), ZnIn₂S₄和 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄二者的比较, 可以看到 Ni 负载在 ZnIn₂S₄后的电荷转移性质改变的状况, 我们可以发现 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄的电化学阻抗谱图中的半圆比纯的 ZnIn₂S₄的半圆更小, 这就表明 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄的电荷迁移电阻比 ZnIn₂S₄的电荷迁移电阻更低, 因为 Ni 负载至 ZnIn₂S₄后提高了电子与空穴分离效率, 使传递界面电荷的加速, 这就遏制了光生载流子的复合速率, 证明了 Ni 负载在 ZnIn₂S₄后, 大幅度提升了光生载流子的分离效率, 从而增加了光催化制氢活性。

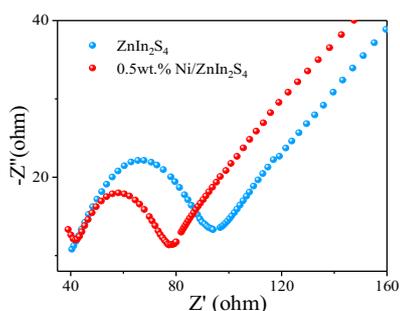


图7 ZnIn₂S₄和0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄的电化学阻抗谱

3.6 Ni/ZnIn₂S₄光催化氢性能研究

图 8 为样品的光催化产氢活性图, 从图中可知, 负载 Ni 的 ZnIn₂S₄比 ZnIn₂S₄产氢量上升, 说明 Ni 负载 ZnIn₂S₄上可以增加 ZnIn₂S₄的产氢量, 当负载 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄时其性能最佳, 最佳负载量的光催化剂的产氢速率为 5.33 mmol · g⁻¹ · h⁻¹, 是 ZnIn₂S₄的 6.8 倍, 其展现出优异的产氢性能。

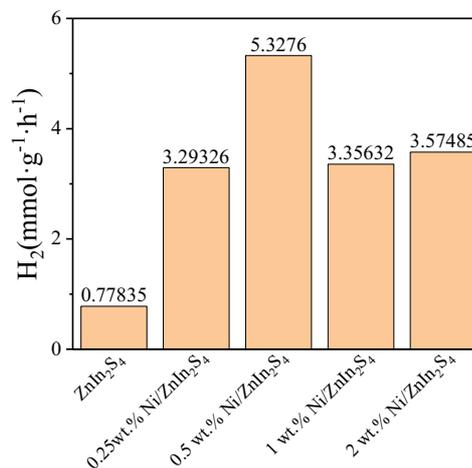


图8 样品的光催化产氢速率图

4. 结论

本文通过水热法结合光沉积法制备得到一系列 Ni/ZnIn₂S₄ 纳米材料并研究其光催化产氢性能。复合样品表现出显著提高的光催化产氢活性, 对于 0.5 wt.% Ni/ZnIn₂S₄ 复合样品, 产氢速率为 5.33 mmol · g⁻¹ · h⁻¹, 是 ZnIn₂S₄的 6.8 倍。电化学分析结果表明, 更强的光电相应以及内电阻值是其光催化性能提高的主要原因。

参考文献:

- [1]梁宏业. ZnIn₂S₄基复合光催化剂的制备及其光催化性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨师范大学, 2022.
- [2]Lei Z, You W, Liu M, et al. Photocatalytic water reduction under visible light on a novel ZnIn₂S₄ catalyst synthesized by hydrothermal method[J]. Chemical Communications, 2003, 9(17):2142-2143.
- [3]Li Y, Zhang K, Peng S, et al. Photocatalytic hydrogen generation in the presence of ethanolamines over Pt/ZnIn₂S₄ under visible light irradiation[J]. Journal of molecular catalysis A: Chemical, 2012, 363-364:354-361.
- [4]Kudo A, Kato H. Effect of lanthanide-doping into NaTaO₃ photocatalysts for efficient water splitting[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 331: 373-377.