

Pt NPs 增强 ZnO@ZnS 核-壳异质纳米棒 光催化产氢性能研究

朱泉雯^{1,2}, 任华娟³, 刘学方^{1,2}, 张军^{1,2}, 陈铭³, 侯建华^{4*}

(1.扬州市职业大学资源与环境工程学院, 江苏扬州 225000;

2.江苏省种植养殖业安全环境技术及装备工程研究中心, 江苏扬州 225009;

3.扬州大学化学化工学院, 江苏扬州 225002; 4.扬州大学环境科学与工程学院, 江苏扬州 225000)

摘要:采用原位光沉积方法将铂纳米颗粒(Pt NPs)负载在核-壳异质纳米棒 ZnO@ZnS 表面, 制备出 ZnO@ZnS/Pt 复合光催化剂。调控 Pt NPs 在 ZnO@ZnS 表面的负载量, 探究了不同质量的 Pt NPs 对光催化产氢性能的影响。结果表明, 当贵金属 Pt 的负载量为 2% (ZnO@ZnS/Pt-2) 时, 复合光催化产 H₂ 性能最好, 产氢速率为 4.52 mmol/(g·h), 是 ZnO@ZnS 的 1.8 倍, 催化剂表现出优异的催化稳定性。在此复合材料中, 贵金属 Pt 纳米颗粒作为助催化剂, Pt 对 H⁺ 具有较低的吸附能, 优先吸附 H⁺, 光生电子转移到 Pt 纳米粒子表面, H⁺ 在其表面得到光生电子, 被还原为氢气, 成功地抑制了光生电子和空穴的复合, 有效地提升了催化剂的催化性能。

关键词: ZnO@ZnS 核-壳纳米棒; Pt 助催化剂; 复合光催化剂; 光催化产氢; 产氢性能

中图分类号: O64733

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)11-0215-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.038

Synthesis of ZnO@ZnS/Pt core-shell heterogeneous nanorod photocatalyst and study on its performance in photocatalytic hydrogen production

ZHU Quan-wen^{1,2}, REN Hua-juan³, LIU Xue-fang^{1,2}, ZHANG Jun^{1,2},
CHEN Ming³, HOU Jian-hua^{4*}

(1.School of Resources and Environmental Engineering, Yangzhou Polytechnic College, Yangzhou 225000, China;

2.Jiangsu Provincial Engineering Research Center of Safety & Environment Technology and Equipment for Planting and Breeding Industry, Yangzhou 225009, China; 3.School of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China; 4.College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225000, China)

Abstract: ZnO@ZnS/Pt composite photocatalyst is synthesized through loading Pt nanoparticles on the surface of ZnO@ZnS core-shell nanorods via in-situ photo-deposition method. The loading amount of Pt nanoparticles on the surface of ZnO@ZnS is adjusted to investigate the influence on the performance of ZnO@ZnS/Pt composite photocatalyst in photocatalytic hydrogen production. Experimental results show that the hydrogen production performance of composite photocatalysis reaches the best when the composite photocatalyst with a Pt loading amount of 2% (ZnO@ZnS/Pt-2) is served. The hydrogen production rate is 4.52 mmol·g⁻¹·h⁻¹, which is 1.8 times that over ZnO@ZnS. The composite photocatalyst also shows excellent catalytic stability. Pt nanoparticles are used as cocatalyst in this composite photocatalyst. Pt needs low adsorption energy for H⁺ and adsorbs H⁺ preferentially. Photogenerated electrons are transferred to the surface of Pt nanoparticles, and H⁺ is reduced to hydrogen by electrons on its surface, which effectively inhibits the recombination of photogenerated electrons and holes, and improves the catalytic performance of the composite catalyst.

Key words: ZnO@ZnS core-shell nanorods; Pt cocatalyst; composite photocatalysts; photocatalytic hydrogen production; hydrogen production performance

氢能作为一种高效且清洁的能源是替代化石能源、实现碳中和的有效手段之一, 受到世界各国的广泛关注^[1]。绿色、先进、高效的制氢技术已经成为

当今科学研究的热点与前沿领域^[2-3]。在众多制氢技术中, 利用太阳光在催化剂的作用下催化分解水制氢是一种绿色环保的制氢技术。合成催化性能优

收稿日期: 2024-07-03; 修回日期: 2024-09-11

基金项目: 江苏省高等学校优秀科技创新团队项目(苏教科[2021]1号); 江苏省种植养殖业安全环境技术及装备工程研究中心项目(苏发改高支发[2020]1460号); 扬州市职业大学优秀青年骨干教师培养项目(2021年); 江苏高校“青蓝工程”项目(苏教师函[2021]11号)

作者简介: 朱泉雯(1982-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为环境分析、无机化学, 1040778057@qq.com; 侯建华(1984-), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为环境资源利用, 通讯联系人, jhhou@yzu.edu.cn。

异的光催化产氢催化剂是实现工业化绿色制氢技术的关键^[4-5]。

高效、高稳定性催化剂的设计与合成仍然面临着诸多挑战,光催化产氢催化剂所关联的关键科学问题仍然得不到有效解决^[6]。催化剂吸光范围窄、对可见光的利用率低、催化剂的稳定性、光生载流子的复合问题以及催化剂的简便合成等一直困扰着光催化制氢技术的发展^[7]。为了突破这些瓶颈问题,众多研究方法应用于光催化制氢催化剂的设计与合成。设计异质结构改善光生电子与空穴的复合问题^[8-11]。引入助催化剂也是一种有效的策略,可以提高催化剂的催化性能。2002年,Kudo等^[12]首次在 $\text{AgInZn}_7\text{S}_9$ 光催化产氢过程中引入Pt作为助催化剂,第一次尝试利用贵金属助催化剂提升催化剂的光催化产氢性能。常见的助催化剂为贵金属材料,如钌、钨、银、铂和金,将这些贵金属纳米材料负载在光催化表面可以有效提升催化剂的产氢效率^[13-16]。2008年,李灿院士课题组首次利用非贵金属二维材料 MoS_2 作为助催化剂就可以有效提升CdS的光催化产氢性能,助催化剂负载量仅需0.2%^[17]。

目前助催化剂对II型异质结催化剂的助催化机制尚不明确,对助催化剂的负载量、负载方式及助催化剂最佳使用量缺乏研究。因此,笔者以核-壳异质纳米棒 ZnO@ZnS 为基材,采用原位光沉积的策略在其表面负载一定量的铂纳米颗粒(Pt NPs),研究Pt NPs的负载量其对II型 ZnO@ZnS 的光催化产氢性能影响。采用多种表征方法对所制备的催化剂和对比材料进行结构表征。

1 实验部分

1.1 实验试剂

无水乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$,分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司生产;硫代乙酰胺(TAA),分析纯,麦克林试剂公司生产; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,华威瑞科公司生产;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯,阿拉丁试剂公司生产; Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;实验用水为去离子水,其他试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器

利用多晶X射线粉末衍射仪测量样品的组分和晶体结构(D8 Super Speed型,德国Bruker-AXS

公司生产)。利用X射线光电子光谱仪(XPS, Thermo Escalab 250)进行表面化学状态分析。利用扫描电子显微镜(SEM,德国Zeiss公司,Supra55)、透射电子显微镜(TEM,日本电子,JEM-2100)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)对样品的形貌进行表征。Optima 7300 DV型电感耦合等离子体光谱仪,美国PerkinElmer公司生产。利用Cary 5000光谱仪获得样品的UV-Vis光谱,测试中以 BaSO_4 为参照物。通过FLS 980荧光光谱仪测量光致发光(PL)光谱。

1.3 ZnO@ZnS/Pt 复合纳米催化剂的合成

首先在无碱性试剂条件下水热法合成ZnO纳米棒:准确称取 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.367 g,然后准确称取0.02 g CTAB,水为溶剂将两者溶解,总体积为60 mL。不添加其他任何碱性试剂,在180℃下水热24 h制备ZnO纳米棒。

合成 ZnO@ZnS 核-壳纳米棒:准确称取ZnO纳米棒20 mg,在30 mL去离子水中超声分散。以硫代乙酰胺(TAA)为硫源,称取20 mg。室温下磁力搅拌30 min,然后转移至50 mL反应釜中。在180℃下水热2 h。反应结束后,冷却到室温,用去离子水离心洗涤3次,干燥后获得核-壳纳米棒 ZnO@ZnS 。

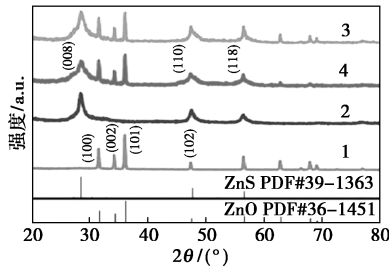
合成 ZnO@ZnS/Pt 复合纳米催化剂:首先,称取20 mg核-壳纳米棒 ZnO@ZnS ,超声分散于50 mL去离子水中,然后将不同质量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1%)溶液缓慢滴加到上述溶液中。采用300 W氙光灯(AM 1.5G)照射1 h,溶液颜色逐渐变为浅黄色,暗示有Pt NPs形成。最后,用去离子水洗涤产物数次,在真空干燥箱中55℃干燥12 h,获得最终的产品 ZnO@ZnS/Pt 。通过ICP确定Pt NPs的质量分数分别为1%、2%、3%和5%,4个样品分别命名为 ZnO@ZnS/Pt-1 、 ZnO@ZnS/Pt-2 、 ZnO@ZnS/Pt-3 和 ZnO@ZnS/Pt-5 。此外,采用相同的方法,在ZnO和ZnS纳米棒上负载2%的Pt NPs,命名为 ZnO/Pt-2 和 ZnS/Pt-2 。

1.4 光催化分解水产氢测试

光催化产氢装置为Labsolar-6A全自动玻璃系统(Beijing Perfectlight)。以 Na_2SO_3 (0.25 mol/L)和 Na_2S (0.35 mol/L)作为空穴牺牲试剂。准确称取光催化剂20 mg,超声分散在100 mL Na_2SO_3 和 Na_2S 混合溶液中。测试光源为300 W氙灯,AM 1.5G的

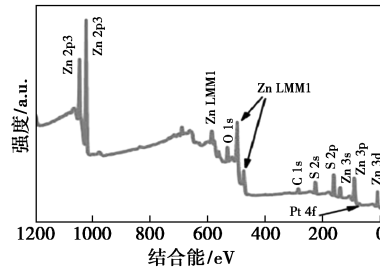
滤光片。用气相色谱仪 (GC-9790 II) 实时监测产生的氢气含量,每隔 1 h 测定 1 次氢气含量。实验温度通过循环冷却装置控制在 15℃。计算催化剂的表观量子效率 AQE:

$$AQE = [(2 \times \text{氢气分子数}) / \text{入射光子数} \times 100\% \quad (1)$$

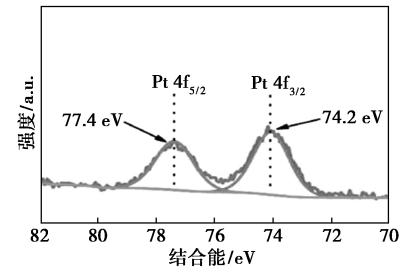


1—ZnO; 2—ZnS; 3—ZnO@ZnS;
4—ZnO@ZnS/Pt-2

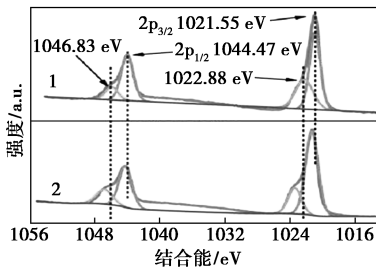
(a) X-射线衍射 (XRD) 谱图



(b) XPS 全谱

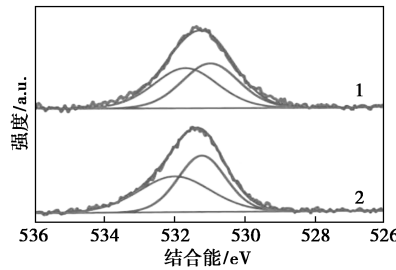


(c) Pt 4f 的 XPS 高分辨谱



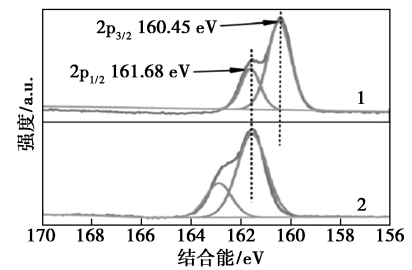
1—ZnO@ZnS; 2—ZnO@ZnS/Pt-2

(d) Zn 2p 的 XPS 高分辨谱



1—ZnO@ZnS; 2—ZnO@ZnS/Pt-2

(e) O 1s 的 XPS 高分辨谱



1—ZnO@ZnS; 2—ZnO@ZnS/Pt-2

(f) S 2p 的 XPS 高分辨谱

图 1 ZnO、ZnS 纳米棒及 ZnO@ZnS、ZnO@ZnS/Pt 核-壳纳米棒的 XRD 谱及其 XPS 能谱图

从图 1(a) 中可以看出,在 31.77、34.42° 和 36.25° 处的主要特征衍射峰对应于 ZnO 的 (100)、(002) 和 (101) 晶面,与标准卡片 PDF#36-1451 相匹配^[18]。ZnS 的 3 个特征衍射峰 28.59、47.73° 和 56.55° 对应于 (008)、(110) 和 (118) 晶面,与标准卡片 PDF#39-1363 相对应^[19]。核-壳纳米棒异质结 ZnO@ZnS 的特征衍射峰为 ZnO 和 ZnS 的结合。表面修饰 Pt NPs 后,核-壳纳米棒异质结 ZnO@ZnS 中 ZnO 和 ZnS 的特征峰并未发生明显改变,同时由于 Pt NPs 负载量较低,并未检测到其特征衍射峰。

从图 1(b) 中可以看出,XPS 全谱显示复合催化剂 ZnO@ZnS/Pt-2 中含有 Pt、Zn、O 和 S 元素。从图 1(c) 中可以看出,在 Pt 4f 高分辨谱图中,结合能分别为 77.4 eV 和 74.2 eV 的 2 个特征峰分别归属于 Pt 4f_{5/2} 和 Pt 4f_{3/2},证明复合催化剂中含有单质 Pt^[20]。从图 1(d) 中可以看出,Zn 2p_{3/2}、Zn 2p_{1/2} 峰的位置分别位于 1 021.55 eV 和 1 044.47 eV,相比于 ZnO@ZnS 材料,在修饰了 Pt NPs 后,复合催化剂中 Zn 2p 的结合能发生了正偏移,表明组分之间有

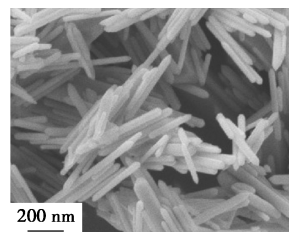
2 结果与讨论

2.1 ZnO@ZnS/Pt 复合催化剂的结构表征

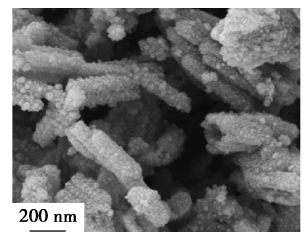
ZnO、ZnS 纳米棒及 ZnO@ZnS、ZnO@ZnS/Pt 核-壳纳米棒的 XRD 谱及 XPS 能谱图如图 1 所示。

电子转移。从图 1(e) 中可以看出,在两者的 O 1s 的高分辨谱图中,O 1s 峰主要呈现晶格氧^[21]。从图 2(f) 中可以看出,负载 Pt NPs 后,S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2} 峰的位置分别正向移动到 160.45 eV 和 161.68 eV,进一步暗示了材料表面的电子转移。通过 XPS 分析,在复合催化剂中,ZnS 和 ZnO 在两者异质界面处存在较强的化学结合力,同时由于 Pt NPs 的引入,电子会从 ZnS 流向 ZnO,形成一个内建电场,有效促进光生电子和空穴的分离与转移,达到高性能的催化效果。

所合成的各步样品的扫描电镜 (SEM) 表征结果如图 2 所示。



(a) ZnO



(b) ZnS

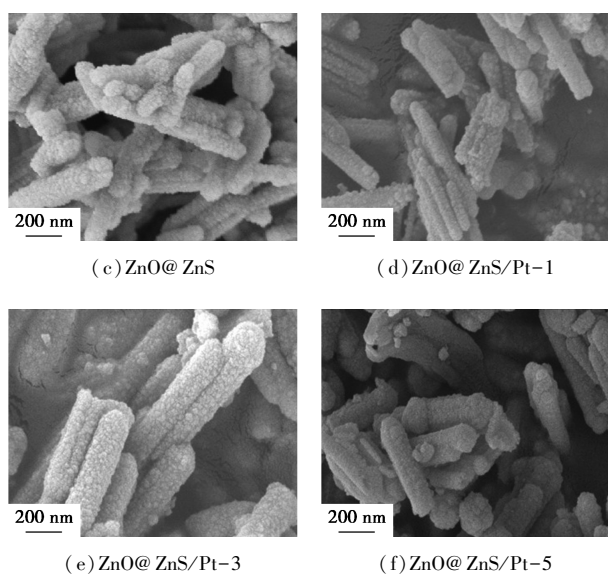
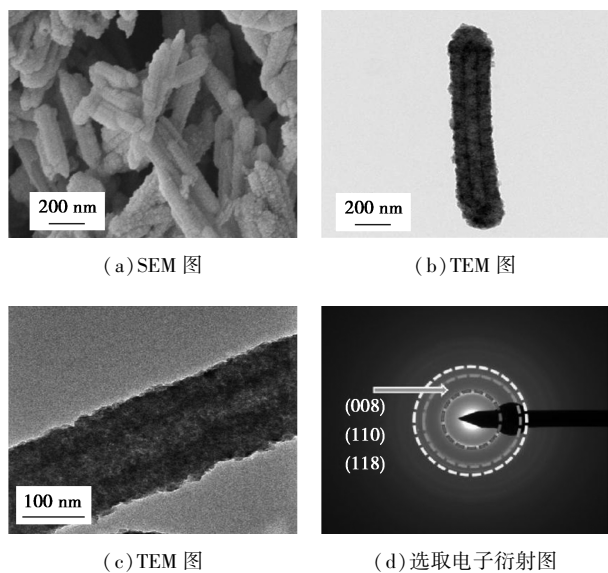


图 2 ZnO、ZnS、ZnO@ZnS、ZnO@ZnS/Pt-1、ZnO@ZnS/Pt-3 和 ZnO@ZnS/Pt-5 的 SEM 图

由图 2(a) 中可以看出, ZnO 呈纳米棒结构, 表面光滑。从图 2(b) 中可以看出, 以 TAA 为硫源, ZnO 完全硫化为 ZnS 后, 部分纳米棒发生了断裂。从图 2(c) 中可以看出, 控制硫代乙酰胺用量, 使 ZnO 部分硫化为 ZnS, 形貌仍为棒状, 直径变大, 表面变得粗糙不平。从图 2(d) ~ 图 2(f) 中可以看出, 进一步负载贵金属 Pt 纳米颗粒后, ZnO@ZnS/Pt-1、ZnO@ZnS/Pt-3 和 ZnO@ZnS/Pt-5 仍能维持原有形貌, 表面的粗糙程度增加, 空心纳米棒的聚集程度增加。

利用透射电镜(TEM)、高分辨电镜(HRTEM)、选区电子衍射和元素分布对 ZnO@ZnS/Pt-2 复合光催化剂的形貌和组成进行表征, 如图 3 所示。



(a) SEM 图 (b) TEM 图 (c) TEM 图 (d) 选取电子衍射图

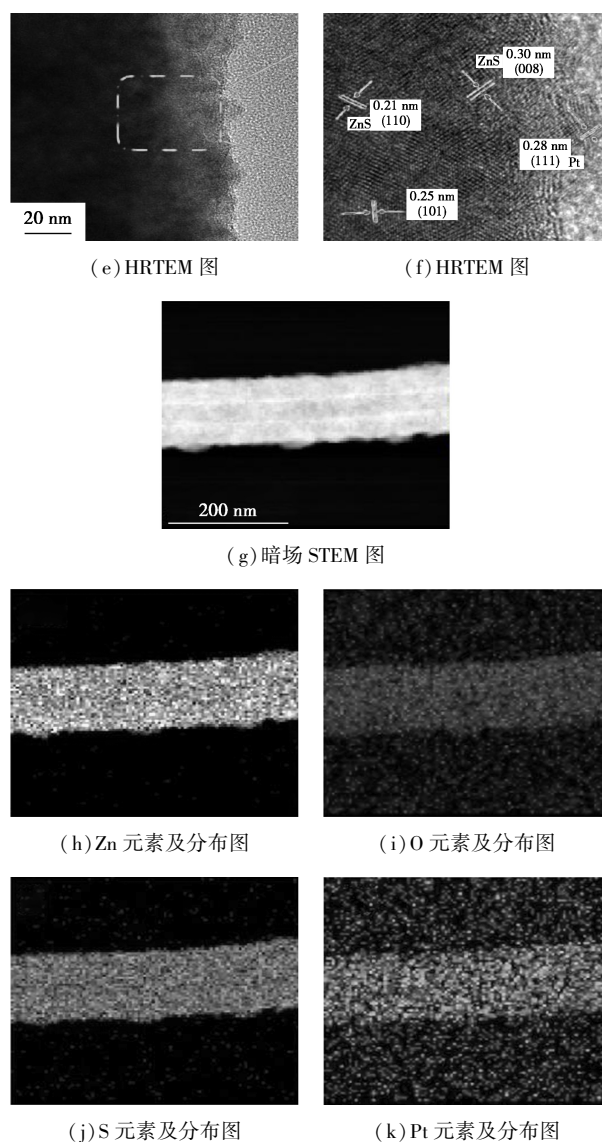
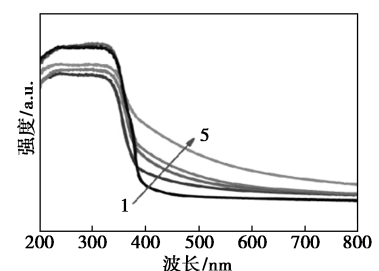


图 3 ZnO@ZnS/Pt-2 复合催化剂的形貌和元素组成表征

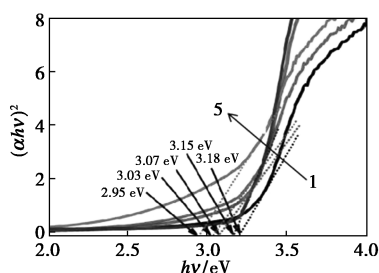
由图 3(a) ~ 图 3(c) 中可以看出, 复合光催化剂为棒状结构, 内部呈空心结构, 表面较为粗糙, 空心棒直径约为 250 nm, 长度为 1.5 μm 。表面黑色点区域即为 Pt 纳米颗粒。从图 3(d) 中可以看出, ZnO@ZnS/Pt-2 样品的选区电子衍射图中 3 个衍射环分别对应于 ZnS 和 ZnO 的不同晶面。从图 3(e)、图 3(f) 中可以看出, 晶格条纹宽度为 0.23 nm, 对应于贵金属 Pt 纳米颗粒的 (111) 晶面, 晶格间距为 0.21 nm, 匹配 ZnO 的晶面 (110), 而图中晶格间距 0.25、0.30 nm 对应于 ZnS 的 (101) 和 (008) 晶面^[22-23]。从图 4(h) ~ 图 4(k) 中可以看出, 材料由 Zn、O、S 和 Pt 四种元素组成, ZnS 包覆在 ZnO 的外面形成核-壳结构。以上分析证实成功合成了 ZnO@ZnS/Pt 复合催化剂。

2.2 ZnO@ZnS/Pt 复合催化的光学性能分析

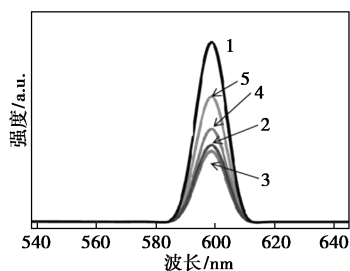
ZnO@ZnS/Pt 复合光催化剂的紫外-可见固体漫反射图谱如图 4(a) 所示。从图 4(a) 中可以看出,核-壳异质纳米棒 ZnO@ZnS 在可见光区无吸光性能,修饰微量的 Pt NPs 后,吸光范围和吸光强度显着改善。这是由于负载在 ZnO@ZnS 表面的 Pt 粒子通过 ZnO@ZnS 近场散射光促进了铂纳米粒子产生特定的光学吸收峰,导致复合材料产生可见光吸收^[24]。由 Kubelka-Munk 方程 ($\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2}$) 转化得到所合成的样品的能带图如图 4(b) 所示,其中 α , hv , E_g 和 A 分别是吸收系数、光子能量、直接带隙(eV)和常数^[25-26]。由图 4(b) 可得,催化剂 ZnO@ZnS、ZnO@ZnS/Pt-1、ZnO@ZnS/Pt-2、ZnO@ZnS/Pt-3 和 ZnO@ZnS/Pt-5 的带隙值分别为 3.17、3.14、3.06、3.02 eV 和 2.94 eV。随着 Pt NPs 修饰量的增加,复合光催化剂 ZnO@ZnS/Pt 的



(a) 紫外-可见固体漫反射图谱



(b) 带隙图



(c) 荧光图

1—ZnO@ZnS; 2—ZnO@ZnS/Pt-1; 3—ZnO@ZnS/Pt-2;

4—ZnO@ZnS/Pt-3; 5—ZnO@ZnS/Pt-5

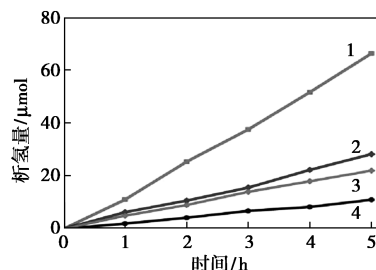
图 4 不同催化剂的紫外-可见固体漫反射图谱、带隙图及荧光图

带隙值逐渐降低,暗示其吸光范围增强,光的利用率得到提升。

从图 4(c) 中可以看出,激发波长为 300 nm 时,催化剂的荧光发射峰位于 600 nm 处。引入 Pt 纳米颗粒以后,ZnO@ZnS 的荧光发射峰强度均发生下降,表明 Pt 纳米粒子有助于光生电子与空穴的分离。相比于其他 4 个催化剂,复合催化剂 ZnO@ZnS/Pt-2 显示出最弱的荧光发射峰强度,表明其具有最佳的光催化性能。继续增加 Pt 纳米颗粒质量分数,荧光发射峰强度反而上升,这主要是由于表面过量的 Pt 纳米粒子会导致光生电子和空穴快速复合,使得荧光发射峰强度增强。

2.3 ZnO@ZnS/Pt 光催化产氢性能

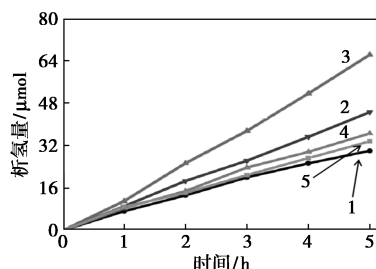
不同牺牲试剂下的 ZnO@ZnS/Pt-2 的光催化析氢性能及其析氢速度分别如图 5(a)、表 1 所示。从图 5(a)、表 1 中可以得到,模拟太阳光下,0.35 mol/L Na₂S 和 0.25 mol/L Na₂SO₃ 作牺牲试剂时负载 2% Pt 纳米颗粒的 ZnO@ZnS 光催化析 H₂ 性能最佳,产氢速率是不加牺牲试剂时的 18 倍,为 4.52 mmol/(g·h)。后续研究以 Na₂S (0.35 mol/L) 和 Na₂SO₃ (0.25 mol/L) 作牺牲试剂。



1—Na₂S (0.35 mol/L) 和 Na₂SO₃ (0.25 mol/L);

2—硫代乙酰胺; 3—甲醇; 4—无牺牲试剂

(a) 不同牺牲试剂下析氢量随时间变化关系图



1—ZnO@ZnS; 2—ZnO@ZnS/Pt-1; 3—ZnO@ZnS/Pt-2;

4—ZnO@ZnS/Pt-3; 5—ZnO@ZnS/Pt-5

(b) 不同催化剂的析氢量随时间变化关系图

图 5 不同牺牲试剂下的 ZnO@ZnS/Pt-2 的光催化析氢性能和不同样品的析氢量随时间变化关系

表 1 ZnO@ZnS/Pt-2 在不同牺牲试剂条件下的析氢速率

牺牲试剂	产氢速率/ [mmol·(g·h) ⁻¹]
Na ₂ S(0.35 mol/L) 和 Na ₂ SO ₃ (0.25 mol/L)	4.52
硫代乙酰胺	1.45
甲醇	0.97
无牺牲试剂	0.25

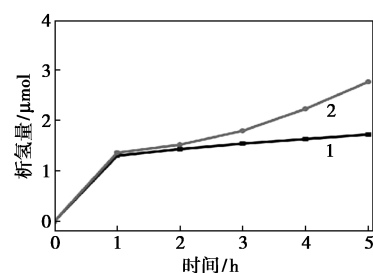
不同样品的析氢量随时间变化关系图和析氢速率分别如图 5(b) 所示。从图 5(b) 中可以看出,核-壳异质纳米棒 ZnO@ZnS 的催化性能最差,这是由于光生电子和空穴发生复合所致。当一定量的 Pt NPs 负载到异质 ZnO@ZnS 纳米棒表面形成的 ZnO@ZnS/Pt 复合催化剂的光催化制氢性能有明显提升。随着贵金属 Pt NPs 质量分数的增加,催化产 H₂ 量逐渐增加。以 ZnO@ZnS/Pt-2 为催化剂,连续工作 5 h 后,可以生成 72.28 μmol 的氢气。但是,当 Pt NPs 质量分数增加到 5% 时,ZnO@ZnS/Pt-5 的产氢性能大幅下降,这是由于 ZnO@ZnS 表面修饰过量的 Pt NPs 反而会导致电子和空穴的迅速复合,降低了复合催化剂的光催化活性。由表 2 可得,ZnO@ZnS、ZnO@ZnS/Pt-1、ZnO@ZnS/Pt-2、ZnO@ZnS/Pt-3 和 ZnO@ZnS/Pt-5 的光催化产 H₂ 速率分别为 2.4、3.35、4.52、2.83 mmol/(g·h) 和 2.66 mmol/(g·h)。复合催化剂产氢效率有明显的提升,ZnO@ZnS/Pt-2 的产氢气速率是异质纳米棒 ZnO@ZnS 产氢气速率的 1.8 倍。此外,在模拟太阳光(AM 1.5G) 照射下,对比了 ZnO@ZnS/Pt-2 与 ZnO@ZnS 表观量子效率(AQE),前者为 3.25%,而后者只有 2.56%。表明一定量的 Pt NPs 光沉积到核-壳异质纳米棒 ZnO@ZnS 表面以后,负载的 Pt NPs 可以促进光生电子和空穴的分离和转移,进一步提升 ZnO@ZnS 光催化产氢性能。

表 2 不同催化剂的析氢速率

催化剂	产氢速率/[mmol·(g·h) ⁻¹]
ZnO@ZnS	2.40
ZnO@ZnS/Pt-1	3.35
ZnO@ZnS/Pt-2	4.52
ZnO@ZnS/Pt-3	2.83
ZnO@ZnS/Pt-5	2.66

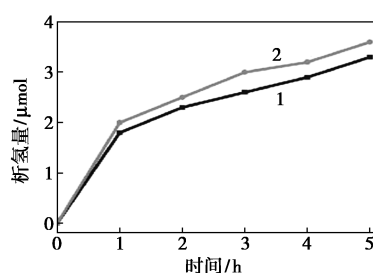
为了进一步验证 Pt NPs 的助催化作用,研究了

Pt NPs 对 ZnO 纳米棒和 ZnS 纳米棒产氢性能的影响,结果如图 6 所示。其析氢速率如表 3 所示。



1—ZnO;2—ZnO/Pt-2

(a) ZnO 负载 Pt 前后的产氢量对比图



1—ZnS;2—ZnS/Pt-2

(b) ZnS 负载 Pt 前后的产氢量对比图

图 6 ZnO 和 ZnS 负载 Pt 前后的析氢量随时间变化关系

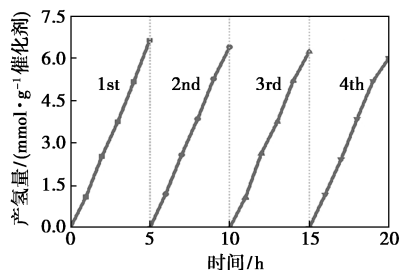
表 3 ZnO 和 ZnS 纳米棒负载 2%Pt 前后的析氢速率

催化剂	ZnO	ZnO@Pt-2	ZnS	ZnS/Pt-2
产氢速率/[mmol·(g·h) ⁻¹]	0.16	0.25	0.23	0.35

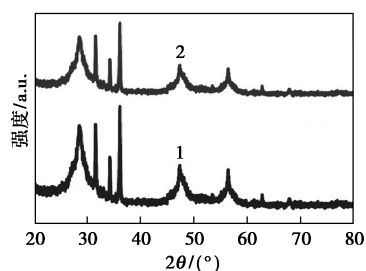
从图 6(a)、图 6(b) 中可以看出,在两者光催化剂表面负载 2%Pt NPs 后,光催化产氢气性能均有改善。从表 3 中可以看出,ZnO/Pt-2 光催化产氢速率是纯 ZnO 纳米棒的 1.6 倍,ZnS/Pt-2 光催化产氢速率是纯 ZnS 纳米棒的 1.7 倍,进一步证实了在助催化剂 Pt NPs 的协助下,2 种催化剂的产氢活性均有提升。

对复合催化剂的循环稳定性进行了测试,结果如图 7(a) 所示。从图 7(a) 中可以看出,经过 20 h (4 次循环) 的光照射,ZnO@ZnS/Pt-2 光催化剂的 H₂ 析出量没有明显下降,表明其在该实验条件下具有良好的循环稳定性。对 4 次循环的催化剂进行 XRD 表征,结果如图 7(b) 所示。其特征衍射峰的位置、峰宽和强度均没有发生明显变化,证实了催化剂晶体结构的稳定性。催化剂 4 次循环后的 SEM 和 TEM 图如图 7(c)、图 7(d) 所示。从图 7(c)、图 7(d) 中可以看出,催化剂经过 4 次循环产氢后,其微观形貌没有发生明显改变,仍显示空心

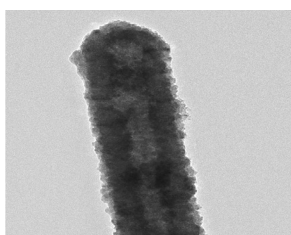
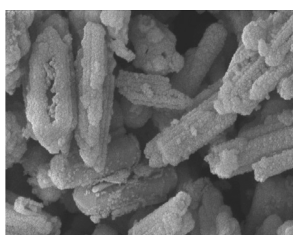
纳米棒结构。



(a) 催化剂 4 次循环产氢性能测试



1—循环前;2—循环后
(b) 催化剂循环前后 XRD 测试



(c) 催化剂循环后的 SEM 图 (d) 催化剂循环后的 TEM 图

图 7 ZnO@ZnS/Pt-2 催化剂循环产氢性能测试与结构稳定性表征

基于上述分析与测试结果并结合文献[27-28]给出的催化反应机制,复合光催化剂 ZnO@ZnS/Pt 催化析氢的可能机理如图 8 所示。ZnO 和 ZnS 两者均为 n 型半导体。在模拟太阳光照射下,ZnO 和 ZnS 两者均被光激发产生光生电子和空穴。由于 ZnS 的价带(VB)低于 ZnO 的价带(VB),因此光生电子从 ZnS 壳的 VB 转移到 ZnO 的 VB 并大量积累,两者电荷-空穴转移机理符合传统的 II 型催化反应机制。在电子-空穴对分离与转移后,一部分 H^+ 在 ZnO 的表面得到电子,被还原为氢气;另一部分 H^+ 在 Pt NPs 表面被还原为 H_2 。由于金属铂的功函数较大,对电子束缚能力较强,因此光生电子有部分转移至 Pt NPs。同时,因为 Pt 对 H^+ 较低的吸附能,优先吸附 H^+ ,并进一步得到电子生成氢气,迅速消耗了转移到 Pt NPs 表面的光生电子,有效地抑制了光生电子和空穴的复合^[12,15]。反应溶液中的 Na_2S 和 Na_2SO_3 作为空穴牺牲试剂,可以被空穴氧

化为 SO_4^{2-} 和 S_2^{2-} ,避免空穴的过多积累、转移和复合。因此,ZnO@ZnS/Pt 光催化剂产氢效率高于 ZnO@ZnS,可以稳定地产生氢气,是一种潜在的光催化产氢催化剂。

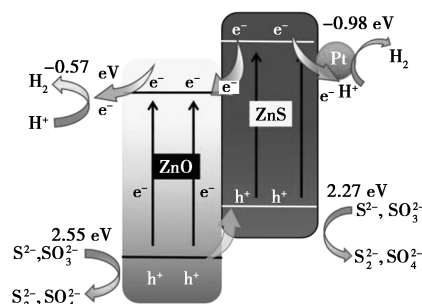


图 8 ZnO@ZnS/Pt 催化剂的光催化反应机理

3 结论

通过光沉积的方法将 Pt NPs 负载到核-壳异质纳米棒 ZnO@ZnS 表面,调节 Pt NPs 在复合催化剂中的质量分数,制备了不同 Pt NPs 质量分数的 ZnO@ZnS/Pt 光催化剂。Pt NPs 的引入,有效地抑制了光生电子和空穴的复合,进而改善了异质纳米棒 ZnO@ZnS 光催化剂的催化活性。光谱测试结果表明,光沉积的 Pt NPs 可以减小 ZnO@ZnS 的带隙,降低荧光发射光谱的强度。复合材料 ZnO@ZnS/Pt 的光催化产氢气性能明显高于异质纳米棒 ZnO@ZnS。在模拟太阳光照射下,以 Na_2S (0.35 mol/L) 和 Na_2SO_3 (0.25 mol/L) 作为牺牲试剂,复合催化剂 ZnO@ZnS/Pt-2 表现出最优的光催化析氢气性能,产氢速率是 ZnO@ZnS 产氢速率的 1.8 倍。继续增加 Pt NPs 的负载量反而会降低 ZnO@ZnS 的催化性能,因此 Pt 纳米粒子适宜的负载量也是获得优异催化性能的关键参数之一,为光催化分解水制氢提供了一条可行的实验技术途径。

参考文献

- [1] Du C,Zhang Q,Lin Z,*et al.* Half-unit-cell $ZnIn_2S_4$ monolayer with sulfur vacancies for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248: 193-201.
- [2] Feng H,Li H,Liu X,*et al.* Porphyrin-based Ti-MOFs conferred with single-atom Pt for enhanced photocatalytic hydrogen evolution and NO removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 1478-1486.
- [3] Sherryana A,Tahir M,Nabgan W. Recent advancements of layered double hydroxide heterojunction composites with engineering approach towards photocatalytic hydrogen production:A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47 (2): 862-

- 901.
- [4] Sun G, Shi J W, Mao S, *et al.* Dodecylamine coordinated tri-arm CdS nanorod wrapped in intermittent ZnS shell for greatly improved photocatalytic H₂ evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 358–367.
- [5] Wu S C, Cheng P, Han J J, *et al.* Construction of two-dimensional Ag/WS₂ hybrid membranes with self-cleaning ability by photocatalysis for efficient water filtration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 641: 258–267.
- [6] Li C, Sun T, Zhang D, *et al.* Fabrication of ternary Ag/La-black TiO_{2-x} photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for tetracycline degradation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 891: 468–466.
- [7] Shao M, Chen H, Hao S, *et al.* N-doped vanadium carbide combined with Pt as a multifunctional cocatalyst to boost photocatalytic hydrogen production [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 577: 1208–1217.
- [8] Berdyugin S, Kozlova E, Kurenkova A, *et al.* Hydrogarnet-derived Rh/TiO₂ catalysts with a low rhodium content for a photocatalytic hydrogen production [J]. *Materials Letters*, 2022, 307: 158–164.
- [9] Cheah A J, Chiu W S, Khiew P S, *et al.* Facile synthesis of a Ag/MoS₂ nanocomposite photocatalyst for enhanced visible-light driven hydrogen gas evolution [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(8): 4133–4143.
- [10] 牛杰, 王亮, 孟祥超, 等. Mo-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S@NiCo₂S₄ 掺杂-异质结体系的制备及其双功能光催化性能研究 [J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(1): 36–45.
- [11] 陆亚男, 邹晓莉, 王磊, 等. ZnIn₂S₄/g-C₃N₄/MoS₂ 三元异质结的制备及其光催化产氢性能 [J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(6): 57–64.
- [12] Kudo A, Tsuji I, Kato H. AgInZn₇S₉ solid solution photocatalyst for H₂ evolution from aqueous solutions under visible light irradiation [J]. *Chem Commun*, 2002, 17: 1958–1959.
- [13] Guo H, Niu C G, Huang D W, *et al.* Integrating the plasmonic effect and p-n heterojunction into a novel Ag/Ag₂O/PbBiO₂Br photocatalyst: Broadened light absorption and accelerated charge separation co-mediated highly efficient visible/NIR light photocatalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 349–363.
- [14] Liang Y, Li W, Wang X, *et al.* TiO₂-ZnO/Au ternary heterojunction nanocomposite: Excellent antibacterial property and visible-light photocatalytic hydrogen production efficiency [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(2): 2826–2832.
- [15] 李腾, 张利君, 李小红, 等. Cu₃P 修饰改性 CdS 光催化析氢性能研究 [J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(2): 25–34, 42.
- [16] 李艳, 李卓, 刘恩周. NiMoO₄/ZnIn₂S₄ S-scheme 异质结的制备及光催化产氢性能增强机制 [J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(2): 1–10.
- [17] Zong X, Yan H J, Wu G P, *et al.* Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as cocatalyst under visible light irradiation [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7176–7177.
- [18] Liang Y, Li W, Wang X, *et al.* TiO₂-ZnO/Au ternary heterojunction nanocomposite: Excellent antibacterial property and visible-light photocatalytic hydrogen production efficiency [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(2): 2826–2832.
- [19] Ren H J, Ye K, Chen M, *et al.* Polytype wurtzite-nH ZnS (n=2 and 8): Facile synthesis and photocatalytic hydrogen production under sacrificial reagents [J]. *New J Chem*, 2021, 45: 13119–13126.
- [20] 李星杰, 孙玮明, 邱焱, 等. 硫掺杂 g-C₃N₄ 制备及其光催化产氢性能研究 [J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(1): 70–75.
- [21] Poliukhova V, Khan S, Qiaohong Z, *et al.* ZnS/ZnO nanosheets obtained by thermal treatment of ZnS/ethylenediamine as a Z-scheme photocatalyst for H₂ generation and Cr(VI) reduction [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 575: 104–112.
- [22] Liu D, Liang H, Xu T, *et al.* Construction of ternary hollow TiO₂-ZnS@ZnO heterostructure with enhanced visible-light photoactivity [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1248: 870–879.
- [23] Liu Y, Zhu Q, Tayyab M, *et al.* Single-atom Pt loaded zinc vacancies ZnO-ZnS induced type-V electron transport for efficiency photocatalytic H₂ evolution [J]. *Solar RRL*, 2021, 5(11): 562–570.
- [24] Xiao N, Li S, Liu S, *et al.* Novel PtPd alloy nanoparticle-decorated g-C₃N₄ nanosheets with enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution under visible light irradiation [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(3): 352–361.
- [25] Yao Y, Zhang Y, Shen M, *et al.* The facile synthesis and enhanced photocatalytic properties of ZnO@ZnS modified with Ag⁰ via in-situ ion exchange [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 591: 455–463.
- [26] 薛义松, 郭恩言, 卢启芳. Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 异质结构纳米纤维的合成及光催化性能研究 [J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2022, 35(6): 58–67.
- [27] 于佳慧, 姚欣彤, 苏萍, 等. Cu₃Mo₂O₉/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S S型异质结的构筑及其光解水产氢性能研究 [J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(1): 52–61.
- [28] 苏萍, 于佳慧, 邓培新, 等. 0D/1D Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/VO₂ S型异质结的构建及其可见光催化析氢性能研究 [J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(5): 123–131. ■